

가스압 소결(GPS) 조건이 질화규소의 기계적 특성에 미치는 영향

이수완, 김성호, 정용선*

선문대학교 재료공학과, 아산, 336-840

*한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

Effects of gas pressure sintering (GPS) conditions on the mechanical properties of silicon nitride

Soo-Wohn Lee, Sung-Ho Kim and Yong-Sun Chung*

Department of Materials Engineering, Sunmoon University, Asan 336-840, Korea

*Ceramic Processing Research Center (CPRC), Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 Si_3N_4 에 2 wt% Al_2O_3 와 6 wt% Y_2O_3 을 첨가한 분말을 가스압소결 방법으로 시편을 제조하였다. 이때 소결시 조건(온도, 압력, 시간) 변화에 대한 기계적 특성 변화를 비교하였다. 이때 나타난 결과에 의하면 1900°C, 3 MPa에서 1시간 동안 유지시켰을 때 최적의 조건을 갖는다는 것을 보여주었다. 이는 온도를 높여 주거나 유지 시간을 길게 하였을 때 입자 조대화에 의해 기계적 특성이 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 그러나 압력을 증가시킬 때에는 미세한 조직을 가지므로 기계적 특성은 좋아짐을 나타내지만 파괴 인성이 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 이로 인해 소결시 최적의 조건을 찾는 것이 중요함을 알 수 있었다.

Abstract Si_3N_4 powder with 2 wt% Al_2O_3 and 6 wt% Y_2O_3 additives was gas pressure sintered (GPS). Characterization of the mechanical properties was compared with sintering conditions (temperature, pressure, time). Based on experimental result, the optimal condition of gas pressure sintering was found at 1900°C, 3 MPa for 1 hour. It is assumed that mechanical properties were degraded due to the grain coarsening effects with increasing temperature or holding time. However, the grain size was decreased with increasing pressure, resulted in better strength, but lower fracture toughness. Present results suggested

that optimization of processing parameters was important for better mechanical properties of Si_3N_4 .

1. 서 론

오래 전부터 세라믹스는 내열성, 경도, 내식성 등이 우수해서 그때 그때의 시대에 적합한 방법과 용도에 이용되어 왔다.

그 중에서 질화규소계 등의 세라믹스는 rocker-arm tip, valve train, bearing 등의 구조 재료에 널리 이용되고 있다. 이는 질화규소가 경도, 탄성률, 팽창률, 파괴인성, 고온강도, 열충격저항성 등의 기계적 특성이 우수하기 때문이다[1,2].

이러한 특성을 골고루 갖추고 있기 때문에 현재 첨단 구조 세라믹스 분야에서 가장 널리 사용되며, 앞으로도 그 응용범위가 확대될 것으로 예상되는 재료이다.

하지만 일반적인 세라믹스와 마찬가지로 질화규소 세라믹스의 최종적인 물성은 원료부터 가공에 이르는 전 공정에 영향을 받으며, 특히 소결기술이 우수한 질화규소 세라믹스를 만드는데 중요하다.

따라서 본 연구에서는 $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2 \text{ wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ wt}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ 의 조성을 가지는 시편의 최적의 기계적 특성을 갖는 소결조건을 찾기 위하여 소결온도, 압력 그리고 유지 시간의 변화를 주어 그에 따른 기계적 특성을 비교하였다. 이때 사용된 소결방법은 gas pressure sintering (GPS)법을 이용하였다.

이 실험에서의 조건은 다음과 같이 변화를 주었다. 온도 변화는 3 MPa, 2 시간에서 1800°C에서 2000°C까지 변화를 주었으며, 압력과 시간은 1900°C에서 각각 3~8 MPa를 2 시간, 3 MPa에서 1~4 시간까지 변화를 주었다.

이러한 조건변화로 나타나는 강도, 경도, 파괴인성 등의 기계적 특성변화를 조사하였다. 또한 이러한 변화를 통하여 나타나는 미세 조직을 조사하였다. 이러한 조건변화를 통하여 나타나는 기계적 특성을 비교하여 최적의 소결조건을 찾는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 재료는 α 분율이 높은 Si_3N_4 (UBE E-10)분말을 사용하였으며, 평균입도는 0.1 μm 이었다. 소결조제로 첨가된 Al_2O_3 은 Leynold사의 HP-DBN grade이고, Y_2O_3 은 Hermann C. Stark Berlin사의 Fine grade powder를 사용하였다. iso propyl alcohol (IPA)를 이용하여 습식 ball milling을 250 rpm으로 24시간 동안 milling한 후 오븐에서 약 90~110°C에서 건조시켰다. 건조한 분말을 막자와 사발로 분쇄시키고 #45mesh로 sieving하였다. mold die에 분말을 충전하고 15 ton 유압식 hand press를 이용하여 1 kgf/cm²으로 hand pressing하고 2000 kg/cm²로 CIP를 행하였다. 이렇게 성형한 성형체는 gas pressure sintering (GPS)을 이용하여 소결하였다. 소결조건은 Table 1에 나타내었다.

위와 같이 소결한 시편의 미세구조 및 입자주위로 crack의 전파를 관찰하기 위하여 표면을 polishing한 후, indentation을 만든 후 plasma etching을 한 후 polishing 면을 crack부분과 damage된 부분을 조사하였다.

etching된 면을 SEM (JEOL J35)를 이용하여 미세 조직을 관찰하였다.

밀도 측정은 Archimedean method을 이용하여 측정하였다. 이때 혼합물의 이론 밀도는 Si_3N_4 , Al_2O_3 , Y_2O_3 의 각각의 이론 밀도를 이용하여 조성의 출발 원료 함량을 기준으로 mixed rule에 기준하여 계산하였다.

기계적 성질 측정은 경도, 파괴인성, 강도를 측정하였다. 경도와 파괴인성은 indentation 방법으로 측정하였다. 이때 사용된 경도기는 Swiss의 Zwick사의 2312 Hardness Tester를 사용하였고 20 kg 하중에서 15초 동안 유지하였다. 파괴인성값은 Evans와 Charles의 식에 대입하여 계산하였다[3].

Table 1
List of composition and sintering conditions

Sample	Conditions		
	$(Si_3N_4 + 2wt\% Al_2O_3 + 6wt\% Y_2O_3)$		
	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Time (min)
GPS1	1800	3	120
GPS2	1900	3	60
GPS3	1900	3	120
GPS4	1900	3	180
GPS5	1900	3	240
GPS6	1900	8	120
GPS7	2000	3	120
GPS8	1900	5	120

강도는 3점 곡강도로 측정하였으며, 측정용 시편은 사각형으로 성형 및 소결하여 제작하였다. 시편은 소결한 후 각 시편을 평면 연삭기로 연삭한 후 연삭기에서 diamond cutter로 $3 \times 3 \times 45$ mm 크기로 절단한 후 각 모서리를 45° 로 가공하여 주었다. span거

리는 25 mm, cross head speed 0.5 mm/min로 측정하였다.

위 모든 실험은 각 조성별 10회씩 측정하고 그 평균값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도변화

Fig. 1은 압력과 소결시간을 3 MPa과 2 시간으로 고정하고 소결온도에 따른 기계적 특성을 나타낸 것이다. 이때 $1800^\circ C$ 에서 상대 밀도가 86.4 %로 아주 낮아 소결이 불량한 것으로 생각되어지고, 이로 인해 다른 기계적 특성, 즉 경도, 파괴인성 등이 감소하는 것으로 나타났다.

Fig. 2는 소결온도가 증가할때의 조직사진을 나타낸 것이다. 이것은 $1900^\circ C$ 로 소결할 때 상대 밀도가 99.1 %로 이론 밀도에 접근하다가 $2000^\circ C$ 에서 95.8 %로 다시 감소하였다. 따라서 소결온도가 $1900^\circ C$ 일 때 가장 소결이 우수함을 알 수 있다. 이는 Mitomo [4] 등에 의하면 $2000^\circ C$ 에서 heterogeneity가 증가하였기 때문이라고 하였다. 하지만 곡강도는 $1800^\circ C$ 와 $1900^\circ C$ 에서는 비슷한 값을 나타내었고, $2000^\circ C$ 에서는 곡강도값이 급격히 감소하는 것을 보였다. 또한 온도가 증가할수록 입계의 액상량이 많아지는데 $1900^\circ C$ 에서 생기는 액상은 소결을 촉진시키는 역할을 한다. 하지만 $2000^\circ C$ 에서는 입계의 액상이 더욱더 증가하여 소결을 더욱더 증진시키지만 오히려 입자를 조대하게 만들기 때문에 기계적 특성이 감소하는 것으로 나타났다 [5-9].

그러나 Fig. 4에서처럼, 온도가 증가할수록 입자크기가 커지는 것으로 나타났다. 이

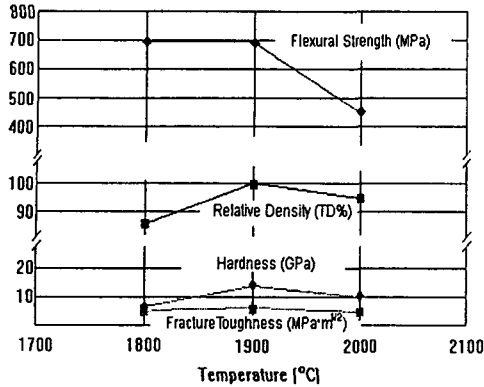


Fig. 1. Variation of mechanical properties with the temperature of sintering at 3 MPa, 2 hours.

것으로 미루어 보아 2000°C에서 파괴인성이 크게 나타날 것으로 생각되었으나, 거의 비슷한 값을 보였다. 입자가 커짐에 따라 crack deflection이 많이 일어나 파괴인성이 증가할 것으로 생각되었으나, 사진을 통하여 볼 때, crack이 입계를 따라 진행되는 것이 아니라, 입자를 가로지르기 때문에 파괴인성은 그렇게 증가하지 않았다. 또한 1800°C에서 비슷한 인성값을 갖는 것은 crack의 전파가 pore 등에 의해 영향을 받기 때문이라고 생각된다.

이러한 결과들을 통하여 보아, 조직이 미세한 조직을 갖는 시편이 기계적 특성이 우수한 것으로 나타났다. 따라서 이조건에서는 소결온도를 크게 높이는 것은 소결에 큰 도움을 주지 않는 것으로 생각되어진다. 이는 높은 소결온도로 인해 과소결이 발생되어 다른 물성을 저하시키기 때문이라고 생각된다. 또한 너무 낮은 온도는 소결이 제대로 되지 않아 물성의 저하를 일으켰다.

3.2. 압력변화

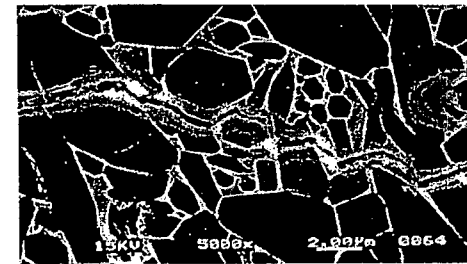
Fig. 3는 온도와 소결시간을 1900°C, 2시



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. SEM micrographs of the etched surface with the temperature at 3 MPa, 2 hours : (a) 1800°C, (b) 1900°C, (c) 2000°C.

간으로 고정하고 압력 변화에 따른 기계적 특성을 나타낸 것이다. 이때 3 MPa과 8 MPa에서는 밀도가 비슷하게 나타났지만 5 MPa에서는 밀도가 감소함을 보였다. 하지만 그렇게 큰 차이를 나타내지는 않았다. 이로 인해 경도는 밀도와 같은 경향을 나타냈다. 하지만 파괴인성은 이와 반대의 경향을 나타내는 것을 보였다. 그리고 곡강도는 가한 압력이 증가할수록 증가하는 것을 보였다.

이는 Fig. 4의 조직 사진을 보아 알 수 있듯이 압력이 증가할수록 입자들이 더 치밀해

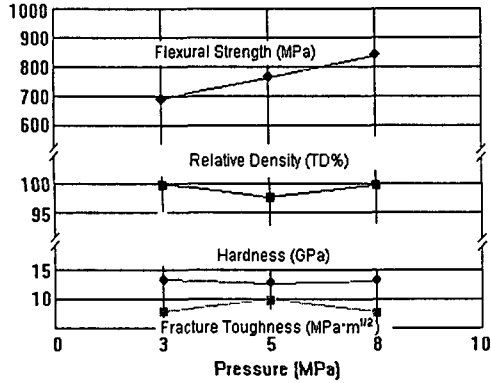
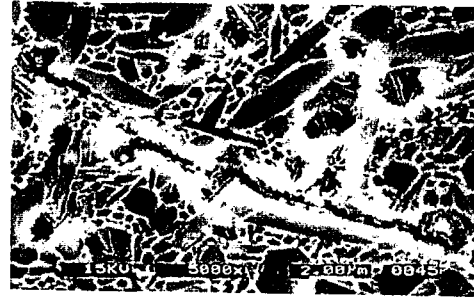


Fig. 3. Variation of mechanical properties with the pressure of sintering at 1900°C, 2 hours.

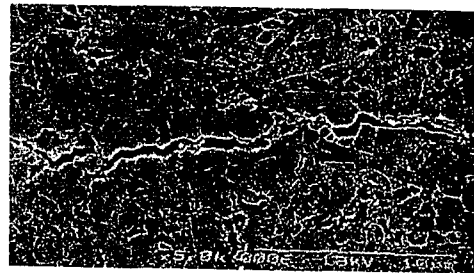
짐을 보였다. 이는 가해지는 압력이 증가할수록 입자 성장을 억제하기 때문에 입자 크기가 작아 기계적 특성이 좋아지는 것을 보였다. 하지만 입자크기가 작기 때문에 파괴인성은 감소하는 것으로 나타났다. 파괴인성은 입자크기와 관계 있는 것으로 나타났다. 이처럼 입자 성장의 억제로 인해 작아진 결정립과 입계의 사이가 결합으로서 작용하고, 이러한 미세구조의 영향으로, 즉 미세한 입자크기로 인하여 고강도를 갖는 경향을 보였다. 이와 같이 세라믹스 재료의 고인성화를 꾀하는 데는 인성과 아울러 강도와와의 관계를 고려할 필요가 있으며, 고강도, 고인성화의 어려움이 여기에 있는 것으로 고려된다.

3.3. 시간변화

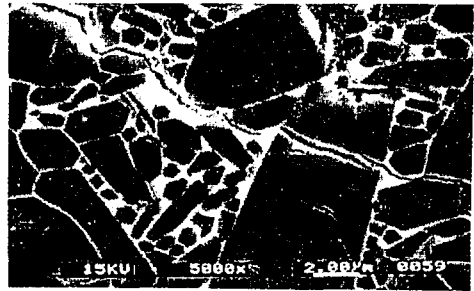
Fig. 5은 온도와 압력을 1900°C, 3 MPa로 고정하고 소결시간의 변화에 따른 기계적 특성을 나타낸 것이다. 이때는 소결시간을 3시간으로 하였을 때 소결성이 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 소결시간이 길어질수록 입자성장의 증대로 강도, 경도, 파괴인성 등의 기계적 특성이 감소하는 것으로 나타났



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. SEM micrographs of the etched surface of Si₃N₄, with various pressure at 1900°C, for 2 hours : (a) 3 MPa, (b) 5 MPa, (c) 8 MPa.

다. 하지만 일반적으로 알려졌듯이 입자크기가 크면 클수록 파괴인성이 증진되는 것으로 알려졌으나, 이 실험에서는 파괴인성 또한 감소함을 보였다. 이는 입자의 조대화로 인해 치밀화가 제대로 일어나지 않는다고 생각되어지며, 또한 heterogeneity의 증가로 파괴인성의 증진보다는 저하되는 경향을 나타내었다.

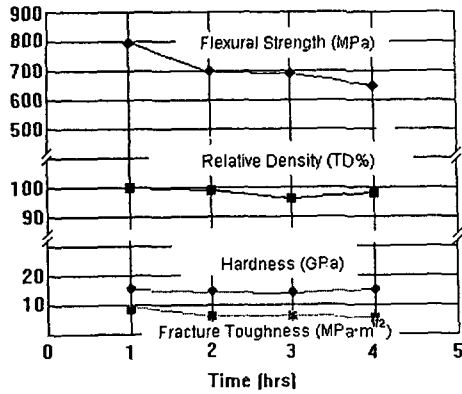


Fig. 5. Variation of mechanical properties with the time of sintering at 1900°C, 3 MPa.

그리고 밀도는 입자의 heterogeneity와 입자크기의 증대로 인하여 감소함을 보였다. 경도는 소결시간이 길어짐에 따라 입자의 크기가 커짐에 따라 감소하였으며, 또한 강도

값도 감소함을 보였다.

이는 소결시간이 길게 할수록 소결의 특성이 증가하는 것이 아니라 오히려 과소결이 일어나 강도, 파괴인성 같은 기계적 특성을 감소시키는 역할을 하는 것으로 나타났다. 위의 결과를 볼 때 소결온도를 변화시킬 때 너무 높은 온도에서 소결하였을 경우 입자의 조대화, 불균일한 입자 성장과 액상량의 증가로 인해 기계적 특성이 저하되는 것으로 나타났다. 또한 소결온도가 낮을 경우 소결이 제대로 일어나지 않아 물성의 저하를 나타내었다[10].

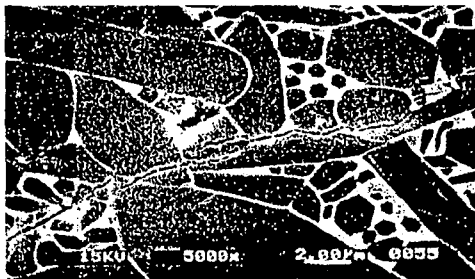
압력변화를 주었을 때는 압력이 증가함에 따라 물성이 증가함을 보였다. 이는 가해지는 압력을 높일수록 입자가 지나치게 성장하는 것을 방해하기 때문에 기계적 특성이 증가하는 것으로 나타났다. 하지만 지나치게 입자성장을 억제하여 인성증진의 효과를 가



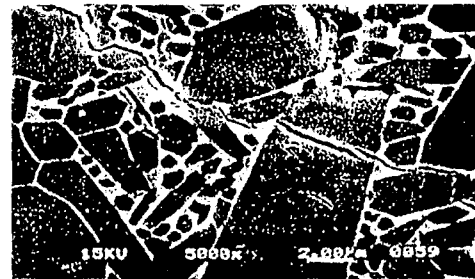
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6. SEM micrographs of the etched surface with various time at 1900°C, in 3 MPa : (a) 1 hour, (b) 2 hours, (c) 3 hours, (d) 4 hours.

지지는 못하였다.

끝으로 소결시간을 변화시켰을 때 소결시간이 증가할수록 기계적 물성이 떨어짐을 보였다. 이는 소결시간이 증가할수록 조직이 치밀화되지 않고 조대화로 인해 물성이 감소한다. 또한 입자성장이 균일하게 일어나는 것이 아니라 불균일한 성장으로 인해 감소되는 것으로 볼 수 있다.

이러한 소결조건의 변화를 토대로 볼 때 1900℃, 3 MPa에서 1시간 소결하였을 때 최적의 조건을 갖는 것으로 나타났다.

4. 결 론

위 결과를 통해 볼 때 최적의 조건은 다음과 같다.

1) 소결온도를 변화시켰을 때 최적의 조건은 1900℃, 3 MPa에서 2시간 소결시킨 것으로 나타났다.

2) 압력변화시 최적의 조건은 1900℃, 8 MPa에서 2시간 소결시켰을 때로 나타났다.

3) 소결시간에 변화를 주었을 때는 1900℃, 3 MPa에서 1시간 소결시켰을 때로 나타났다.

소결온도를 너무 높이거나, 소결시간을 길게 하거나 압력을 너무 낮게 하면, 입자의 조대화, 불균일한 성장과 액상량의 증가로 인해 오히려 기계적 특성을 감소시킨다.

따라서 위의 결과를 토대로 하였을 때, 1900℃, 3 MPa에서 1 시간 소결시켰을 때 가장 우수한 특성을 갖는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 한국과학재단의 특정 기초과제(과제번호 : 95-0300-01-01-3)에 의하여 수행된 연구의 일부이며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] C.S. Kim and D.S. Cheong, J. Kor. Ceram. Soc. 33 (1996) 321.
- [2] S. Ohama, J. Powder and Powder Metall. 43 (1996) 407.
- [3] A.G. Evans and E.A. Charles, J. Am. Ceram., Soc. 59 (1976) 371.
- [4] Mamoru Mitomo and Satoshi Uenosono, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1) (1992) 103.
- [5] D.-S. Park, H.-D. Kim, S.-Y. Lee and S. Kim, Key Engineering Materials, Vol. 89-91 (1994) pp.439-444.
- [6] K. Rundgren, N. Modig, T. Nose and H. Kubo, Key Engineering Materials, Vol. 89-91 (1994) p.625.
- [7] M. Knutson-Wedel, L.K.L. Falk and T. Ekström, Key Engineering Materials, Vol. 89-91 (1994) pp.153-158.
- [8] Mamoru Mitomo and Ken-ichi Mizuno, Yogyo-Kyokai-Shi 94 (1) (1986).
- [9] Z.S. Rak and P.J. van Tilborg, Key Engineering Materials, Vol. 89-91 (1994) pp.147-152
- [10] M. Mitomo and T. Nishimura, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., t.32 (1995) 693.