

조대 Si 입자분말을 사용한 질화반응 Si₃N₄의 치밀화 거동

이주신[†] · 문지훈 · 한병동* · 박동수* · 김해두*

경성대학교 재료공학과

*한국기계연구원 재료기술연구부

(2001년 10월 5일 접수; 2001년 12월 6일 승인)

Densification Behavior of Reaction-Bonded Silicon Nitride Prepared by Using Coarse Si Powders

Joo-Sin Lee[†], Ji-Hun Mun, Byung-Dong Han*, Dong-Soo Park* and Hai-Doo Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Kyungsoo University, Pusan 608-736, Korea

*Ceramic Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials, Kyungnam 641-010, Korea

(Received October 5, 2001; Accepted December 6, 2001)

초 록

평균입경 25 μm의 Si 조대분말에 소결조제의 조성과 양을 변화시켜 질화반응 질화규소 (RBSN) 세라믹스를 제조할 때 나타나는 치밀화 거동, 미세구조의 발달 및 기계적 특성에 대하여 고찰하였다. 6 wt% Y₂O₃ + 1 wt% Al₂O₃ (6Y1A)의 소결조제를 첨가한 경우에는 치밀화를 이루지 못하였으나, 6 wt% Y₂O₃ + 3 wt% Al₂O₃ + 2 wt% SiO₂ (6Y3A2S)와 9 wt% Y₂O₃ + 1.5 wt% Al₂O₃ + 3 wt% SiO₂ (9Y1.5A3S)의 소결조제를 첨가하여 이론밀도에 가까운 치밀화를 이루었다. 1900°C에서 소결한 6Y3A2S 시편의 경우, 960 MPa의 높은 파괴강도값과 6.5 MPa · m^{1/2}의 파괴인성값을 얻었다.

ABSTRACT

Effect of sintering additives on the densification behavior of reaction-bonded silicon nitride prepared by using coarse Si powders is discussed. Sintering additives such as 6 wt% Y₂O₃ + 1 wt% Al₂O₃ (6Y1A) did not give rise to full densification, while full densification was obtained by using the sintering additives such as 6 wt% Y₂O₃ + 3 wt% Al₂O₃ + 2 wt% SiO₂ (6Y3A2S) and 9 wt% Y₂O₃ + 1.5 wt% Al₂O₃ + 3 wt% SiO₂ (9Y1.5A3S). In the case of 6Y3A2S addition, high fracture strength of 960 MPa and the fracture toughness of 6.5 MPa · m^{1/2} were obtained.

Key words : Sintered reaction-bonded silicon nitride, Coarse Si powders, Sintering additive, Densification

1. 서 론

질화규소 세라믹스는 기계적 특성 및 열적 특성이 균형있게 우수하여 절삭공구, 노즐, 베어링 등으로 활용되고 있다. 그러나 이 재료가 가지고 있는 잠재적 우수성에 비해 실제 산업현장에서는 제한적으로 사용되고 있다. 기계적, 열적 특성들을 보다 더 향상시킬 필요도 있겠지만, 산업현장에서 제한적으로 사용되고 있는 가장 큰 이유는 경제적 측면에서 질화규소 세라믹 채용에 따른 효율보다는 제품의 가격이 매우 높기 때문이다.

따라서 질화규소 세라믹의 제조원가를 낮추기 위해 많은 노력이 이루어지고 있으며, 저가의 원료분말 사용, near-net shape 성형법에 의한 최소가공, 연속 소결공정, 경제적 가공법 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 특히 저가의

원료분말 사용에 많은 노력이 이루어지고 있는데, 이는 Si₃N₄ 분말의 가격이 매우 비싸기 때문이다. 미국 ORNL의 보고²⁾에 의하면 Si₃N₄ 분말(Ube E-10)로 질화규소 소결체를 제조할 경우 제조가격이 41.76 US\$/lb인 반면, Si 분말로 제조할 경우 2.90~4.06 US\$/lb로서 10배 이상의 차이가 남을 보고하고 있다.

Si 분말을 사용하여 Sintered RBSN(Reaction-Bonded Silicon Nitride) 세라믹스를 제조할 때, 그 출발원료 Si 분말의 입자크기가 치밀화 거동, 미세구조 발달 및 기계적 특성에 영향을 미침을 Lee *et al.*³⁾은 보고하고 있다. 그들은 출발원료의 입자크기가 2 μm, 7 μm, 25 μm인 Si 분말을 사용하여 질화반응 및 가스압 소결을 행하여 다음과 같은 결과들을 보고하였다.

1450°C의 질화반응에서는 조대분말을 사용한 경우가 Si 입자표면에 피복되어 있는 SiO₂ 양이 미세분말보다 적기 때문에 높은 질화율을 나타냈으며, 각 분말크기에 따른 native

[†]Corresponding author : leejs@star.kyungsoo.ac.kr

oxide의 함량차에 따라 각기 다른 2차 상들이 검출됨을 보고하였다. 많은 SiO₂ 양을 함유한 2 μm의 미세분말에서는 α-Y₂Si₂O₇상이, 더 적은 SiO₂ 양을 함유한 7 μm에서는 Y₁₀Si₆O₂₄N₂상이, 그리고 아주 적은 SiO₂ 양을 함유한 25 μm에서 YSiO₂N상이 석출되어 Si-Y-O-N계 상태도와 정성적으로 상응함을 보고하였다.

한편, 고온의 가스압 소결영역에서는 미세분말의 경우 온도가 증가함에 따라 질화반응과정에서 석출된 2차상 oxynitride 결정상이 용융되면서 액상의 양과 퍼짐성이 적절하여 밀도값과 강도의 증가를 나타냄을 보고하였다. 그러나 조대분말의 경우에는 액상의 양의 부족과 불균질한 본포에 의해 조대한 주상정 β 상들이 성장하며, 동시에 질화반응과정에서 석출된 제 2상이 용융되지 않는 점 등에 기인하여 밀도값의 저하를 나타냄을 보고하였다. 25 μm의 경우 1850°C, 3시간 가스압 소결조건에서 90% 정도의 낮은 소결밀도값을 나타내었으며, 소결온도를 증가시켜도 더 이상의 치밀화가 이루어지지 않았다.

이에 본 연구에서는 액상의 조성과 양을 변화시켜 평균입경 25 μm의 조대 Si 분말로 제조된 반응소결 질화규소(RBSN) 시편을 치밀화시킬 수 있는 조건들에 대하여 고찰해 보고자 한다. 평균입경 25 μm Si 분말의 가격은 평균입경 2 μm Si 분말가격의 절반에 해당되므로 경제적 효과를 클 것으로 기대되어, 평균입경 25 μm 분말을 SRBSN 제조에 사용할 수 있는 조건들을 확보하는 것은 상업적으로 매우 중요하다고 할 수 있겠다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 규소분말은 Permascand사제로 d₅₀=25 μm이며, 비표면적 0.4 m²/g(BET 측정)인 조대분말이다. 또한 Fe 0.07 wt%, Al 0.07 wt%, Ca 0.01 wt%, C 0.10 wt%, O 0.2~1.0 wt%(산소함량은 입자크기분포에 의존)의 불순물 함량을 가지는 고순도분말이다(제조회사 제공). 본 연구에서 사용한 25 μm Si 분말의 산소함량은 산소/질소 분석기(LECO)로 분석한 결과 0.27 wt%이었으며, 이는 0.51 wt% SiO₂에 해당되는 양이다. Si 분말은 입도분석기(Coulter LS particle size analyzer)와 SEM(Hitachi S-2400)사진측정을 통하여 입자크기가 확인되었다. Fig. 1에는 d₅₀=25 μm인 조대 Si 분말의 크기를 알 수 있는 SEM 사진을 나타낸다.

본 연구에서 사용된 소결조제의 조성들을 Table 1에 나타낸다. 6 wt% Y₂O₃+1 wt% Al₂O₃(6Y1A)를 사용한 경우 1850°C 이상의 소결조건에서도 치밀화가 이루어지지 않았는데,³⁾ 가장 큰 원인으로 SiO₂ 함량이 부족한 것으로 생각되어 SiO₂ 양이 추가된 6 wt% Y₂O₃+1 wt% Al₂O₃+2 wt% SiO₂(6Y1A2S)를 사용하였다. 또한 Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 3성분계에서 Al₂O₃ 함량이 증가할수록 생성된 액상의 점도가 낮아져 소결이 빨리 진행됨으로^{4,6)} Al₂O₃ 양을 1 wt%에서

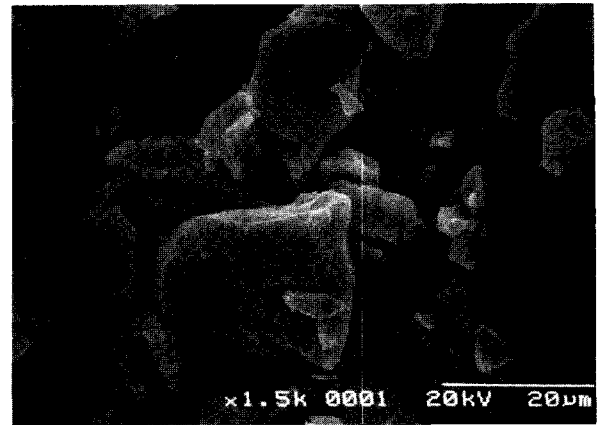


Fig. 1. SEM micrograph of 25 μm Si raw powders.

Table 1. Compositions of Sintering Additives (() : weight fraction)

Notation	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂ *
6Y1A	6(0.82)	1(0.14)	0.51(0.04)
6Y1A2S	6(0.64)	1(0.11)	2.51(0.25)
6Y3A2S	6(0.53)	3(0.27)	2.51(0.20)
9Y1.5A3S	9(0.65)	1.5(0.11)	3.51(0.24)

*SiO₂ content of 25 μm Si powders is 0.51 wt%.

3 wt%로 증가시킨 6 wt% Y₂O₃+3 wt% Al₂O₃+2 wt% SiO₂(6Y3A2S)를 사용하였다. 또 6Y1A2S에 대해 조성을 동일하게 유지하며 소결조제의 양을 1.5배 증가시켜 액상의 양이 증가되도록 조정된 9 wt% Y₂O₃+1.5 wt% Al₂O₃+3 wt% SiO₂(9Y1.5A3S)를 사용하였다. 사용된 Y₂O₃는 H. C. Starck사제(grade fine)이었으며, Al₂O₃는 Sumitomo Chemical AKP-30이었고, SiO₂는 Cerac사제(-325 mesh, 99.5% pure)이었다.

25 μm Si과 소결조제의 혼합분말을 1 wt% 첨가 PEG300의 결합제와 함께 ethanol내에서 5φ Si₃N₄ ball을 사용하여 12시간 동안 ball milling하였다. Milling을 한 다음에는 stirrer를 사용하여 40~50°C의 온도하에서 건조시켰으며, 건조시킨 분말은 -80/+140 mesh의 체가름 공정을 거친 뒤, 30 mmφ steel die를 사용하여 500 kg/cm²의 압력하에서 약 5.5 mm 두께의 디스크형 시편을 성형하였다. 또 성형한 시편은 성형체내의 결합제를 제거시키기 위해 N₂ 분위기 중 600°C까지 아주 서서히 승온시키고(1°C/min의 승온속도), 1시간 동안 holding시켰다.

이와 같이 하여 성형된 시편의 green density를 측정 한 후, 각 종 시편의 질화반응을 95%N₂/5%H₂ 준정압가스 정체분위기하에서 행하였다. 이때 N₂+H₂ 가스의 운송시스템에서 일정한 압력 이상에서는 가스가 밖으로 분출되도록 하는 안전 valve 시스템을 제작하여 실험상의 안정성을 도모 하면서 정압상태가 1.2 atm이 유지되도록 컴퓨터에서 제어 하도록 하였다.

질화반응의 승온스케줄은 1450°C까지 29.5시간 동안 서서히 여러 단계로 승온시킨 후 2시간 동안 유지시키고, 그 이후는 냉각시키는 스케줄을 택하였다. 질화반응을 행한 후, 질화율 계산과 소결밀도 측정을 행하였는데, 질화율은 반응 전후의 무게측정을 통해 계산하였으며, 소결밀도는 무게와 치수측정을 통해 계산하였다.

가스압소결은 1850°C와 1900°C에서 행하였는데, 질소압 300 psi로 각각 3시간 동안 행하였다. 이때 가스압은 온도가 증가함에 따라 점진적으로 승압하면서 행하였다. 가스압소결의 승온스케줄은 실온에서 300°C까지는 10°C/min의 승온 속도로, 300°C~1200°C까지는 15°C/min의 속도로, 그리고 1200°C에서 부터 최종 가스압 소결온도까지는 10°C/min의 승온속도로 승온하였다.

X선 회절분석은 시편의 단면에 대해 측정하였는데, Cu K α (1.5405 Å)를 target으로 하고, Ni 필터를 사용한 Rigaku사의 D/MAX 2200을 이용하여 측정하였다.

시편의 기계적 물성치는 꺾임강도값과 파괴인성값을 측정하였다. 시편의 표면을 SiC 연마지 grit #600까지 연삭 가공한 후, 다이아몬드 휠을 사용하여 3×4×25 mm의 칫수가 되도록 평행하게 절단하고 6 μ m의 다이아몬드 페이스트로 연마하여, 만능재료시험기(Instron, 2406)를 사용하여 3점 꺾임강도를 측정하였다. 측정조건으로서 span은 20 mm, crosshead speed는 0.5 mm/min으로 상온의 공기분위기중에서 측정하였다. 파괴인성은 1 μ m 다이아몬드 페이스트로 연마한 시편에 대해 Vickers Hardness Tester(Mitutoyo, AVK-C2)를 이용 20 N의 하중을 가하여 생긴 균열길이를 측정하였다.

기계적 물성치 측정이 끝난 시편의 미세구조를 관찰하기 위해서 연마면을 플라즈마 에칭기로 약 4~5분간 에칭한 다음 Au 코팅처리하여 주사현미경(Hitachi사, S-2400)으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

질화율(%)은 성형시편내에 포함된 초기 Si의 양에 대한 질화반응후의 Si₃N₄로 변환된 Si의 양에 대한 비를 백분율로 나타내며, 반응전후의 무게측정을 통하여 계산되었는데, 앞선 실험의 보고³⁾에서 25 μ m 조대 Si 분말에 소결조제로서 6 wt% Y₂O₃+1 wt% Al₂O₃(6Y1A)를 첨가한 경우 1450°C의 질화반응에서 97%의 높은 질화율을 얻었음을 보고하고 있다. 이는 2 μ m의 미세분말인 경우 90%, 7 μ m 분말의 경우 95%에 비해 높은 값으로 분말의 크기가 증가할수록 높은 질화율을 나타내며, 이것은 조대분말일수록 Si 입자표면에 피복되어 있을 native oxide SiO₂ 양이 작아 pore-channel 구조를 막을 가능성이 적게 되고 그에 따른 N₂ 가스 확산이 용이하게 이루어진데 기인된 것으로 해석되어졌다.

본 실험에서 사용된 소결첨가제 조성에 따른 1450°C에서

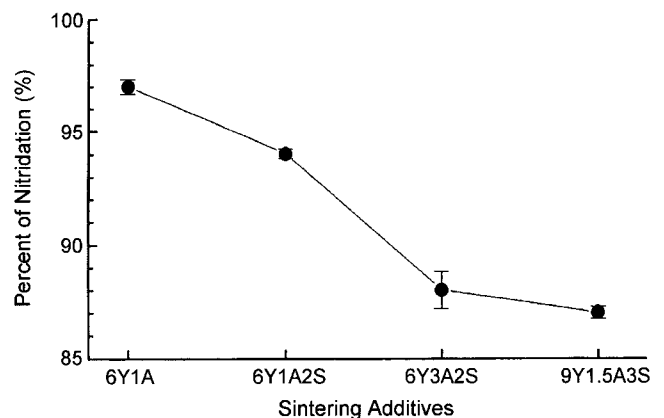


Fig. 2. Percent of nitridation of the specimens reaction-sintered with different sintering additives.

의 질화율 변화를 살펴보면 Fig. 2와 같다. 6Y1A를 첨가한 경우 97%의 질화율을 나타내지만 SiO₂ 양을 더 첨가한 6Y1A2S의 경우에는 94% 정도의 질화율을 나타내며, 첨가제의 양이 증가된 6Y3A2S의 경우와 9Y1.5A3S의 경우 90% 이하로 감소됨을 나타내고 있다.

6Y1A2S는 6Y1A에 SiO₂의 양을 2 wt% 더 첨가한 것인데, SiO₂ 2 wt%는 2 μ m의 미세분말이 출발원료 그 자체의 native oxide로 가지고 있는 SiO₂ 양과 비슷한 양으로 25 μ m Si 분말에 6Y1A2S를 첨가한 것은 2 μ m Si 분말에 6Y1A를 첨가한 것과 첨가제 조성 측면에서 유사한 효과가 기대된다. 그러나 질화율의 경우 25 μ m Si에 6Y1A2S 첨가가 2 μ m Si에 6Y1A 첨가보다 높은 질화율을 나타내는데 (25 μ m Si + 6Y1A2S의 경우 94%, 2 μ m Si + 6Y1A의 경우 90%³⁾), 이는 조대한 분말을 사용한 경우 pore-channel 구조 유지가 유리한데 기인한 것으로 생각되어진다.

또한 소결조제의 조성 중 Al₂O₃의 함량이 증가되도록 조정된 6Y3A2S 첨가나 소결조제 총량이 1.5배 증가된 9Y1.5A3S 첨가의 경우, 87~88% 정도의 낮은 질화율을 나타내는데, 이는 저점도의 액상 및 다량의 액상에 의해 pore-channel 구조가 막히는데 기인한 것으로 생각되어진다. 생성된 액상의 점도가 낮거나 액상의 양이 많을 경우 1450°C에서의 증발량도 많을 것이 예상되며, 이것 또한 영향을 미칠 것으로 생각되어진다.

앞선 실험의 보고³⁾에 따르면 치밀화 과정에 있어서 25 μ m Si에 6Y1A를 첨가한 경우 1450°C 질화반응후 YSiO₂N상(wollastonite)이 제 2차상으로 석출되며, 1750°C에서는 그 상이 사라지고 Y₂Si₃O₃N₄상(melilite)이 출현하여 그 이상의 온도까지 존재한다. 이것은 질화반응이 Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂계의 eutectic temp.인 1370°C⁷⁾ 보다 높은 1450°C에서 행하여졌으므로 Si₃N₄, SiO₂, Y₂O₃, Al₂O₃로 구성되는 Y-Si-Al-O-N oxynitride glass로 부터의 제 2상의 석출이 예상되고, N/O 비율이 큰 25 μ m의 경우 wollastonite상이 석출된

것으로 해석되어졌다. 이 wollastonite상은 고온에서 용융되면서 oxynitride glass 조성내 N/O비의 변화를 가져오고, 그 변화에 따라 보다 고온에서는 mellite상이 출현된 것으로 해석되어졌다.

따라서 25 μm 의 조대분말에 6Y1A의 소결조제를 첨가한 경우 제 2상들의 계속된 석출에 기인한 액상량의 부족 때문에 불균질하고 조대한 주상정 β 상의 성장이 나타났다. 그 결과 1850°C 이상의 가스압 소결에서도 상대밀도 90% 이상의 치밀성을 얻지 못했다.

또한 소결조제 6Y1A에 2 wt% SiO_2 를 더 첨가시킨 6Y1A2S의 경우에도 1850°C와 1900°C에서 상대밀도 90% 이하의 비교적 낮은 소결밀도를 얻었다. 앞의 질화를 관련 설명에서도 논의한 바와 같이 25 μm Si에 6Y1A2S를 첨가하면 2 μm Si에 6Y1A를 첨가한 것과 첨가제 조성 측면에서 유사한 효과가 예상되는데, 2 μm Si의 경우는 치밀화가 이루어졌지만 같은 액상량을 함유할 것이 예상되는 25 μm Si에 6Y1A2S를 첨가한 경우는 치밀화가 이루어지지 않았다. 이것은 액상의 불균질한 분포에 기인되는 것으로 추정된다. 미세분말의 경우는 각 미세분말의 표면에 SiO_2 가 존재하므로 균질한 분포가 예상되지만, 조대분말에 SiO_2 를 첨가하여 혼합한 경우에는 형성된 액상이 불균일하게 분포할 가능성이 높을 것으로 예상된다.

한편, 첨가제의 조성과 양을 변화시킨 6Y3A2S와 9Y1.5A3S의 경우에는 높은 소결밀도값을 나타내었다. 6Y3A2S의 경우에는 1850°C에서 98%, 1900°C에서 99.9%의 높은 상대밀도값을 나타내며 치밀화를 이루었고, 9Y1.5A3S의 경우에는 1850°C에서 93% 정도로 비교적 낮은 값을 나타냈으나, 1900°C에서는 99.5%로 이론밀도에 가까운 치밀화를 이루었다.

이는 액상량의 증가와 소결조제 중의 Al_2O_3 의 양이 증가하면서 액상의 점도가 낮아지기 때문으로 생각되며, 이러한 요소들이 작용되면서 소결이 촉진된 것으로 사료된다.^{5,6)} 9Y1.5A3S의 경우 1850°C에서의 93% 정도의 낮은 치밀화는 첨가된 소결조제의 조성과 관련있는 듯하다. 9Y1.5A3S의 경우 6Y1A2S와 비교해 소결조제의 총량은 1.5배 증가되었으나 조성은 거의 유사하며, 6Y1A2S의 경우 치밀화가 83% 정도까지만 이루어진 점으로 미루어, 9Y1.5A3S 첨가제의 조성은 1850°C에서 충분히 낮은 점도의 액상이 형성되지 않은 것으로 생각되어진다. 그러나 9Y1.5A3S의 경우 액상의 총량이 1.5배 증가되었으며, 이 조성의 경우 1900°C 소결에서는 이론밀도 가까이 치밀화된 점으로 미루어, 이 온도에서는 액상의 점도가 충분히 낮아져 치밀화가 일어날 수 있었던 것으로 추정된다.

Fig. 3에는 25 μm Si 분말에 6Y1A, 6Y3A2S, 9Y1.5A3S의 소결조제를 각각 첨가하여 1850°C에서 3시간 가스압 소결시킨 시편의 XRD 측정결과를 나타낸다. 앞에서 설명한 바와 같이 6Y1A의 경우 1850°C 고온에서 mellite상의 출현

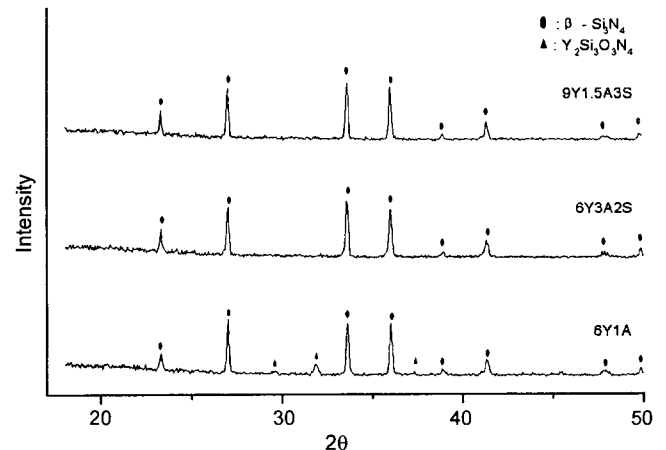


Fig. 3. XRD patterns of the specimens gas-pressure-sintered at 1850°C with sintering additives.

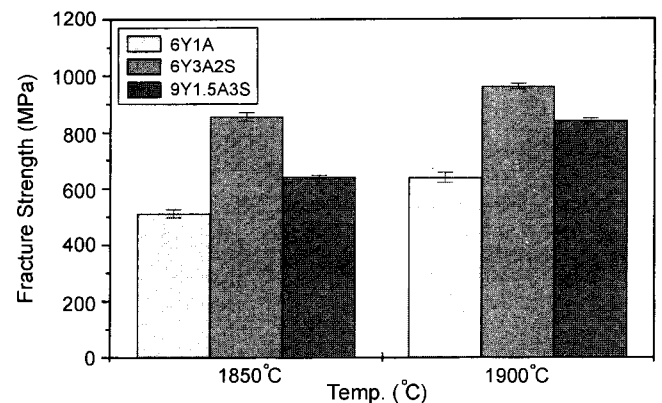


Fig. 4. Variation of fracture strength with sintering additives for the specimens gas-pressure-sintered at 1850°C and 1900°C.

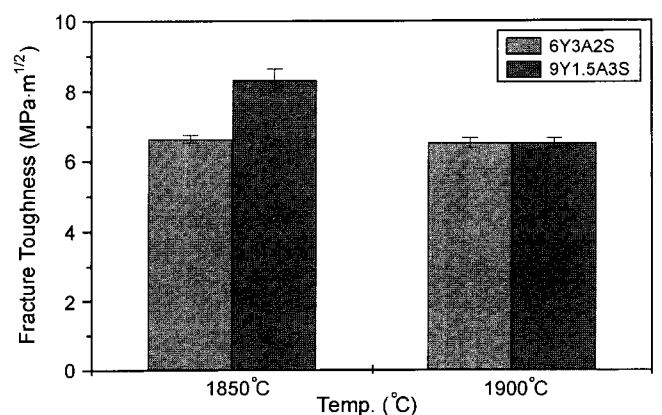


Fig. 5. Variation of fracture toughness with sintering additives for the specimens gas-pressure-sintered at 1850°C and 1900°C.

을 가져와 액상량 부족의 원인이 되기도 하였는데, 6Y3A2S와 9Y1.5A3S의 경우 XRD 측정 결과 1850°C와 1900°C

고온에서 β 상 이외에는 다른 2차 상의 검출이 나타나지 않았다. 이것은 6Y3A2S와 9Y1.5A3S의 경우 충분한 양의 산소가 제공되어 oxynitride 결정상이 석출되지 않은 것으로 생각되어진다.

Fig. 4는 25 μm Si 분말에 6Y3A2S와 9Y1.5A3S의 소결조제를 각각 첨가한 경우의 1850°C와 1900°C에서의 꺾임 강도값을 나타낸다. 참고로 6Y1A를 첨가한 경우도 나타낸다. 6Y1A의 경우 90% 정도의 낮은 소결밀도값을 반영하여 낮은 강도값을 나타내나, 6Y3A2S와 9Y1.5A3S의 경우에는

높은 소결밀도값을 반영하여 850~960 MPa 정도의 강도값을 나타낸다. 가스압 소결온도가 보다 고온이 될수록 강도값의 증가가 보여지며, 1850°C, 9Y1.5A3S의 경우 약간 낮은 소결밀도값(93%)을 반영하여 낮은 강도값을 나타낸다.

Fig. 5에는 파괴인성값의 변화를 나타낸다. 파괴인성값은 $6.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 의 값을 나타내며, 1850°C에서의 9Y1.5A3S의 높은 파괴인성값은 상대적으로 낮은 소결밀도값에 기인된 것으로 생각되어진다.

Fig. 6은 6Y3A2S와 9Y1.5A3S를 각각 첨가하여 1850°C

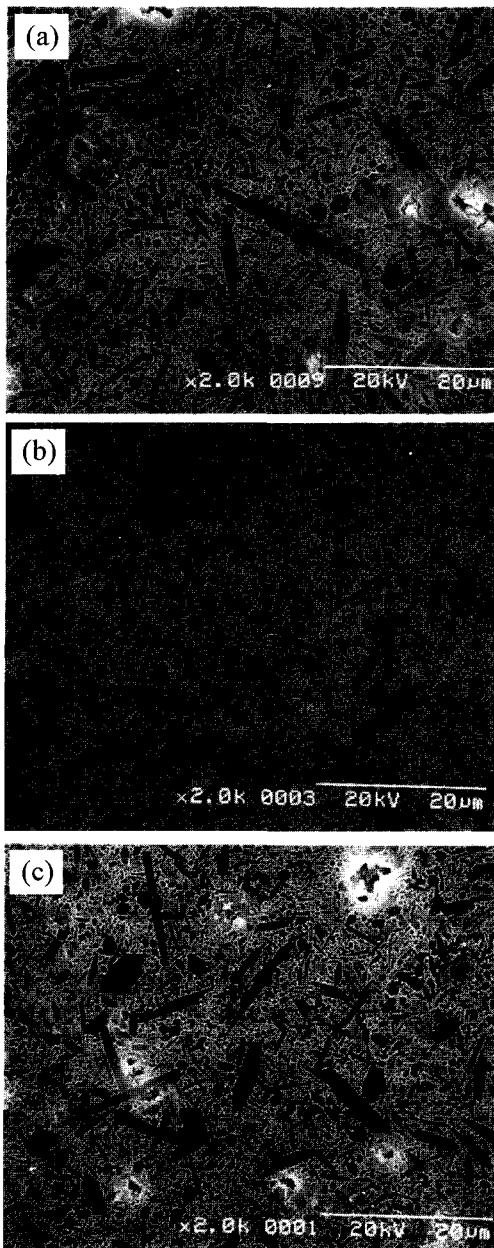


Fig. 6. SEM micrographs of the specimens gas-pressure-sintered at 1850°C with sintering additives. (a) 6Y1A, (b) 6Y3A2S and (c) 9Y1.5A3S.

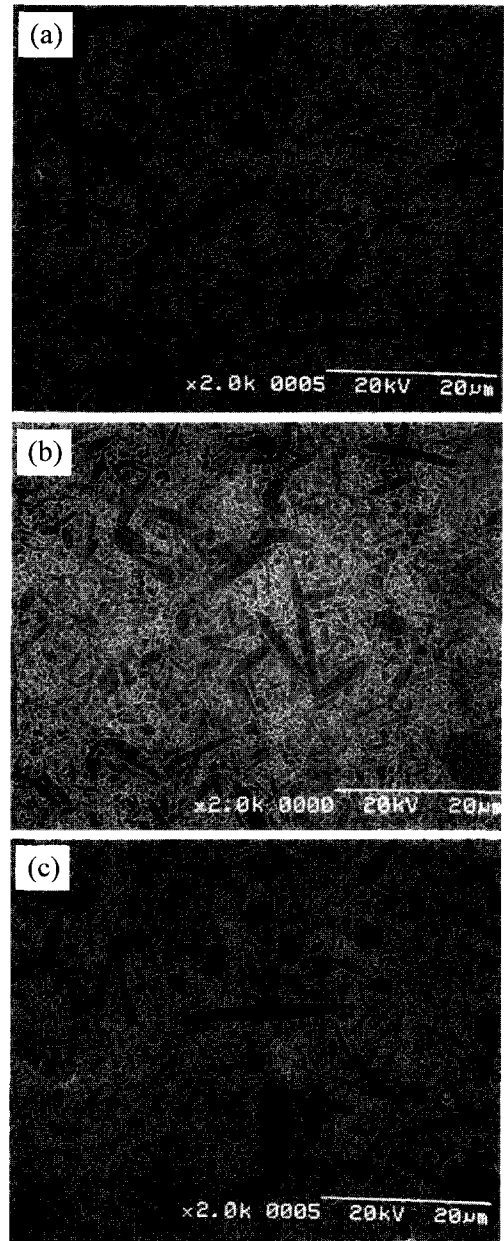


Fig. 7. SEM micrographs of the specimens gas-pressure-sintered at 1900°C with sintering additives. (a) 6Y1A, (b) 6Y3A2S and (c) 9Y1.5A3S.

에서 가스압 소결시킨 경우의 미세조직을 SEM으로 관찰한 사진이며, Fig. 7은 1900°C에서 소결시킨 경우의 조직사진이다. 각각 참고로 각 온도별 6Y1A의 조직사진을 (a)에 나타낸다.

Fig. 6(a)를 살펴보면 25 μm Si 분말에 6Y1A를 첨가한 경우 조대한 주상정의 발달이 보여진다. 그러나 소결조제에 Al₂O₃ 함량이 증가된 6Y3A2S를 첨가한 경우(Fig. 6(b)), 조대 주상정 입자들의 크기는 작아진 반면 조대입자들의 수는 증가됨이 보여진다. 이는 생성된 액상의 양이 적고, 점도가 높을수록 적은 수의 조대입자가 형성된다는 보고⁴⁾와도 일치하는 결과이다. 시편내의 액상량이 적고 액상의 점도가 높을 경우 국부적인 치밀화가 진행되며, Ostwald ripening에 의해 큰 입자가 지속적으로 커져서 적은 수의 조대입자가 형성된다.

소결온도가 증가된 Fig. 7의 경우에도 Fig. 7(a)에서 조대한 주상정의 발달이 보여지며, 첨가제에 따른 변화가 Fig. 6과 유사한 경향을 나타내고 있다. Fig. 5의 파괴인성값 및 앞서 기술한 밀도값 변화와 상응하는 미세구조 결과를 나타낸다.

25 μm의 조대분말에 6Y1A의 양을 첨가했을 때, 액상량의 부족과 그로 인한 액상분포의 불균질로 인해 불균질하고 조대한 주상정 β 상의 성장이 일어나고 있다.³⁾ 액상의 양이 적으면 액상의 많고 적음에 따라 국부적으로 상변태와 입성장 정도가 달라지며, 빠르게 성장한 입자들은 주위의 작은 결정립들로부터 물질을 쉽게 공급받아 주상정 입자들이 빠르게 성장한다. 그러한 불균질하고 조대한 주상정의 빠른 성장 때문에 치밀화가 이루어지지 못해 밀도값의 저하가 나타나게 되고, 그에 기인한 강도값의 저하도 나타나게 된다.

그러나 여기에 액상의 양이 많은 6Y3A2S와 9Y1.5A3S를 첨가하면 액상의 양과 퍼짐성이 적절하여 시편 전체에서 고른 상변태가 동시에 일어나면서 밀도값의 증가와 강도값의 증가를 나타냈다. 6Y1A의 경우 1900°C 소결에서 637 MPa의 파괴강도값을 갖으나, 액상의 양이 많은 6Y3A2S의 경우 960 MPa의 향상된 파괴강도값을 얻을 수 있었다.

Si 분말의 입자크기에 따른 SRBSN의 기계적특성 변화를 조사한 앞선 실험³⁾에서는 2 μm의 미세분말을 사용한 경우에는 1 GPa 이상의 강도값과 4.5~5.0 MPa·m^{1/2} 정도의 파괴인성값을, 그리고 7 μm의 Si 분말을 사용한 경우에는 800~900 GPa의 강도값과 6.0~6.5 MPa·m^{1/2} 정도의 파괴인성값을 가졌다(모두 6Y1A의 소결조제를 사용). 25 μm의 조대분말을 사용한 본 연구에서도 이와 유사한 값 혹은 보다 균형잡힌 960 MPa의 파괴강도값과 6.5 MPa·m^{1/2}의 파괴인성값을 얻었다.

4. 결 론

25 μm의 Si 조대분말에 소결조제의 조성과 양을 변화시켜 질화반응 질화규소 (RBSN) 세라믹스를 제조할 때 나타나는 치밀화 거동, 미세구조의 발달 및 기계적 특성에 대하여 고찰하였다.

6 wt% Y₂O₃+3 wt% Al₂O₃+2 wt% SiO₂와 9 wt% Y₂O₃+1.5 wt% Al₂O₃+3 wt% SiO₂의 소결조제를 각각 첨가하여 이론밀도에 가까운 치밀화를 이루었으며, 6Y3A2S의 경우 1900°C에서 960 MPa의 높은 파괴강도값과 6.5 MPa·m^{1/2}의 파괴인성값을 얻었다. 이는 미세분말의 Si를 사용하여 얻어진 기계적 특성치와 유사한 값 혹은 보다 균형잡힌 파괴강도값과 파괴인성값이 얻어지는 결과로 RBSN 제조시 보다 경제성있는 조대 Si 분말의 사용에 도움을 줄 것으로 여겨진다.

감사의 글

본 연구의 일부는 동의대학교 RCEC 연구센터의 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. R. Johnson, "Heavy Vehicle Propulsion System Materials Program," ORNL/TM13467 (1997).
2. T. N. Tieg, J. O. Kiggans and K. L. Ploetz, "Cost-Effective Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride for Structural Ceramics," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **14**(1-2), 378-388 (1993).
3. J. S. Lee, J. H. Mun, B. D. Han, D. S. Park and H. D. Kim, "Effect of Raw-Si Particle Size on the Mechanical Properties of Sintered RBSN," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(8), 740-748 (2001).
4. G. Ziegler, J. Heinrich and G. Wötting, "Relationships between Processing, Microstructure and Properties of Dense and Reaction-Bonded Silicon Nitride," *J. Mater. Sci.*, **22**, 3041-3086 (1987).
5. A. Kuzjukevics and K. Ishizaki, "Sintering of Silicon Nitride with YAlO₃ Additive," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(9), 2373-2375 (1993).
6. Y. Goto and G. Thomas, "Phase Transformation and Microstructural Changes of Si₃N₄ During Sintering," *J. Mater. Sci.*, **30**, 2194-2200 (1995).
7. U. Kolitsch, H. J. Seifert, T. Ludwig and F. Aldinger, "Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ System," *J. Mater. Res.*, **14**(2), 447-455 (1999).