

Nitrided Pressureless Sintering 공정을 이용한 질화규소 세라믹스의 제조 및 특성

천승호[†] · 한인섭 · 정용희 · 서두원 · 이시우 · 홍기석 · 우상국
한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터
(2004년 10월 5일 접수; 2004년 11월 5일 승인)

Preparation and Properties of Silicon Nitride Ceramics by Nitrided Pressureless Sintering (NPS) Process

Sung-Ho Cheon,[†] In-Sub Han, Yong-Hee Chung, Doo-Won Seo, Shi-Woo Lee, Kee-Soeg Hong, and Sang-Kuk Woo

Energy Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea
(Received October 5, 2004; Accepted November 5, 2004)

초 록

Nitrided Pressureless Sintering(NPS) 공정에 의한 질화규소 세라믹스의 기계적 특성, 미세구조 및 열적 특성을 세 가지 조성을 갖는 Al_2O_3 , Y_2O_3 소결조제의 변화에 따라 조사하였다. 또한 각 조성에서 금속 실리콘의 첨가량을 0, 5, 10, 15, 그리고 20 wt%로 변화를 주어 실리콘의 첨가효과를 조사하였다. 5 wt% Al_2O_3 , 5 wt% Y_2O_3 , 그리고 5 wt% Si 조성에서 질화규소 소결체의 치밀화가 진행되었으며, 4점 꺾임강도와 상대밀도는 각각 500 MPa과 98%를 나타내었다. 또한 상온에서 열팽창계수와 열전도도는 각각 $2.89 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 와 $28 W/m^{\circ}C$ 를 나타내었으며, 20,000회의 열충격 사이클을 반복한 후, 꺾임 강도를 측정된 결과, 초기 500 MPa의 강도를 유지하고 있었다.

ABSTRACT

The mechanical properties and microstructure and thermal properties of Nitrided Pressureless Sintering(NPS) silicon nitride ceramics, containing three type of Al_2O_3 , Y_2O_3 sintering additives, were investigated. Also, we have investigated the effect of silicon metal content changing with 0, 5, 10, 15, and 20 wt% Si in each composition. In 5 wt% Al_2O_3 , 5 wt% Y_2O_3 , and 5 wt% Si composition, silicon nitride sintered body was successfully densified to a high density. The average 4-point flexural strength and relative density of these specimens were 500 MPa and 98% respectively. Also, Thermal expansion coefficient and thermal conductivity of specimens at room temperature were $2.89 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ and $28 W/m^{\circ}C$, respectively. The flexural strength of sintered specimens after thermal shock test of 20,000 cycles was maintained as-received value of 500 MPa.

Key words : Nitrided Pressureless Sintering(NPS), Silicon nitride, Thermal shock resistance

1. 서 론

질화규소 세라믹스는 기계적 및 열적 특성이 우수하여 1960년대 70대에 이주 널리 연구되어졌으며, 반응소결(RBSN), 고온가압소결(HPSN), 상압소결(PLS), 이단소결(PS), 가스압소결(GPS) 등의 여러 가지 방법에 의해 치밀한 구조재료가 제조되고 있다. 질화규소 세라믹스는 기계 산업용으로 세라믹 베어링 볼, 모터 밸브, 터빈 로터, 절삭공구용 비트 등의 산업용 구조재료 뿐만 아니라 우주항공 산업 엔진용 로켓 추진체, 전기전자 부품용으로 세라믹 solar cell, RF window, 고분해능 측정장치 부품인 나노크기의

질화규소 Probes 등에 다양하게 사용되고 있다.¹⁻⁶⁾

지금까지 성형에서부터 소성에 이르기까지 질화규소에 대한 연구가 활발히 행하여 졌고, 또한 각각의 메카니즘에 대해서도 상당히 높은 수준의 연구가 진행되었다. 그러나 재료의 기술적 특성이 충분히 우수함에도 불구하고 실제 기기나 부품 등에 사용될 때는 제조비용 측면이 상당히 많은 부분을 차지하고 있기 때문에 원료 선택에 있어서부터 실제 시스템에 맞는 각각의 특성을 가진 세라믹스 제조공정을 재검토해야 하는 점을 반드시 고려해야 한다.⁷⁾

따라서 본 연구에서는 소결조제로써 가장 일반적인 Y_2O_3 와 Al_2O_3 를 사용하고, 고순도 미분의 분말이 아닌 질화규소와 금속 실리콘 분말을 사용함으로써 출발원료의 경제성, 미세구조 제어, 소결조제 역할과 반응소결 및 상압소결로 치밀화를 동시에 이룰 수 있는 NPS(Nitrided Pressur-

[†]Corresponding author : Sungho Cheon
E-mail : sh1000@kier.re.kr
Tel : +82-42-860-3507 Fax : +82-42-860-3133

less Sintering)법을 이용하여 비교적 저온에서 일정 수준 이상의 기계 물성을 발현하고, 일정한 기공율, 기공크기 및 분포를 가지면서 열충격 저항성이 우수한 질화규소 소결체를 제조한 후, 소결조제의 조성과 실리콘 함량에 따른 미세구조변화와 기계적 특성 및 열적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료 및 시편제조

본 연구에서 사용된 질화규소 분말은 95%의 Si_3N_4 에 나머지 1.9% Fe_2O_3 , 1.5% Al_2O_3 , 1.4% CaO 그외 MgO 등으로 구성되어 있는 평균입경 $2\mu\text{m}$ 의 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 분말(Saint-Gobain, China)을 사용하였으며, 금속 Si은 반도체 공정에서 나온 폐실리콘을 분쇄, 정제하여 얻어진 순도 99.9%, 평균입경 $6\mu\text{m}$ (보라케메탈, 국내)의 분말을 사용하였다. 소결 첨가제인 Al_2O_3 와 Y_2O_3 분말은 각각 AKP-50(Sumitomo Chemical Co. Ltd., Japan)과 Fine Grade(H. C. Starck GmbH, Germany)를 사용하였다.

원료 조합은 Si_3N_4 분말에 소결조제를 2 wt% Al_2O_3 -6 wt% Y_2O_3 (이하 2A6Y라 명명함), 4 wt% Al_2O_3 -6 wt% Y_2O_3 (이하 4A6Y라 명명함) 그리고 5 wt% Al_2O_3 -5 wt% Y_2O_3 (이하 5A5Y라 명명함)의 세 가지 형태로 첨가하고 여기에 실리콘 함량을 각각 0, 5, 10, 15 그리고 20 wt% 까지 변화시켰으며, 각 배치에 대해 상용을 목적으로 24 시간 동안 수계 용매로 습식분말로 혼합하였다. 혼합된 슬러리는 건조기에서 건조한 후 $250\mu\text{m}$ 표준체로 체가름하여 시료분말을 준비하였다. 각 배치 조합은 Table 1에 나타내었다.

시편제조는 $60 \times 60 \text{ mm}$ 크기의 사각금형을 사용하여

300 kg/cm^2 의 압력으로 일축가압하여 성형체를 제조하였다. 제조된 시편에 대해 NPS 공정으로 상온에서 1100°C 까지는 3°C/min ., 질화반응 온도 영역인 1100°C 에서 1400°C 까지는 0.5°C/min 의 속도로 승온하였으며, 질화반응 후 최종 소결 온도인 1820°C 까지는 5°C/min 의 속도로 승온하여 3시간 유지한 후 상온까지 로냉하였다. 소결하는 동안 사용된 질소 가스는 99.9% 가스를 사용하였으며, 로내의 가스압은 자동공급 장치를 통하여 $795\sim 820 \text{ mmHg}$ 로 유지되도록 하였다.

2.2. 특성평가

각각의 소결체에 대한 밀도는 Archimedes법을 이용하여 상대밀도를 계산하였으며, 시편의 무게 변화율과 겉보기 기공율을 측정하였다. 그리고 각 소결체에 대한 상분석은 X-선 회절분석기(Rigaku Co., Rint 2000 Ultima+, Japan)를 사용하였으며, 미세구조는 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission SEM, JEOL, JSM-6700F, Japan)으로 관찰하였다. 강도측정은 만능강도측정기(Hounsfields, U. K.)를 사용하여 $3 \times 4 \times 45 \text{ mm}$ 의 시편으로 준비한 후 상온에서 1 mm/min 의 cross head speed의 하중속도로 4점 꺾임강도를 측정하였다.

소결체의 기공크기 및 분포를 측정하기 위해 Mercury Porosimeter(Poresizer 9320, Micromeritics Instrument Co., U.S.A.)를 사용하였다.

소결체의 열적 특성을 조사하기 위해 소결된 시편을 $4 \times 4 \times 25 \text{ mm}$ 으로 가공한 다음 열팽창시험기(DIL 402C, Netzsch, Germany)이용하여 30°C 에서 1400°C 까지 온도변화에 따른 열팽창계수를 측정하였으며, 열전도도는 열확산도 측정장치(TC-7000, Shinku-Riko, Japan)와 비열 측정장치(DSC-404C, Netzsch, Germany)를 이용하여 열확산계수(α)와 비열(C_p)을 측정하여 다음 아래의 식(1)에 의해 계산되었다.

$$k = \rho C_p \alpha \quad (1)$$

한편 열충격저항성 시험을 위해 열충격 시험로를 이용하여 $3 \times 4 \times 45 \text{ mm}$ 의 시편을 1300°C 에서 2분 유지하고, 냉각팬으로 실온까지 냉각시켜 2분 동안 유지하는 것을 1-사이클로 하여 1000, 2000, 5000, 10,000, 20,000회를 실시한 후, 시편의 꺾임강도를 측정, 비교하였다. 열충격 시험로는 시험편 지지대가 공기압에 의해 자동으로 상하로 이동하도록 설계된 시험로이며, 냉각을 위해 지지대가 상온으로 노출되면 냉각팬이 가동되어 시험편을 급냉시키도록 제작되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리적 및 기계적 특성

소결 첨가제의 함량과 실리콘(Si) 분말의 함량에 따른

Table 1. Batch Composition of Starting Materials (wt%)

Composition	Si_3N_4	Si	Al_2O_3	Y_2O_3
2A6Y	100	0		
	95	5		
	90	10	2	6
	85	15		
	80	20		
4A6Y	100	0		
	95	5		
	90	10	4	6
	85	15		
	80	20		
5A5Y	100	0		
	95	5		
	90	10	5	5
	85	15		
	80	20		

물리적 특성을 살펴보기 위하여 초기 Y_2O_3 -rich 조성에 의해 aspect ratio를 높여 파괴인성을 증진시킬 목적으로 2A6Y 조성을 일차적으로 선택하였다. 2A6Y 조성의 경우, 본 연구의 다른 소결 첨가제인 4A6Y와 5A5Y에 비해 치밀화 정도가 떨어지고, 밀도가 낮으며 높은 기공율을 나타냄으로써 소결이 원활히 진행되지 않은 것을 알 수 있었다. 또한 실리콘 분말의 첨가에 의해 낮은 소결온도에서 소결조제와 함께 액상을 형성하여 치밀화에 기여함으로써 밀도 증진에 의한 강도 값의 증진을 기대하였지만 2A6Y 조성의 경우 실리콘 분말의 함량을 높여도 소결효과에 무관하게 작용하는 것으로 나타났다.

이는 2A6Y 조성의 경우, Y_2O_3 -rich 조성이기 때문에 액상의 높은 점도로 인해 최종 소결온도에서 액상소결에 의한 치밀화가 잘 이루어지지 않고, 또한 실리콘 분말이 질소 가스와 반응하여 질화규소를 형성한 후, 소결조제 액상 내에서 용해-재석출이 이루어지지 못한 상태에서 질소 가스가 질화규소 분말이나 실리콘 분말의 표면에 존재하는 SiO_2 와 반응하여 소결온도에서 제 2상인 중간 유리상을 형성하여 액상소결이 이루어지기 전에 증발되기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 본 연구의 NPS 소결 시스템에서는 2A6Y의 Y_2O_3 -rich 조성은 소결조제 조성으로 적합하지 않은 것으로 판명되었다.

한편 Al_2O_3 를 소결조제로 첨가하면 액상의 점도를 더 낮추어 치밀화를 이룰 수 있다는 보고에 따라⁸⁻¹⁰⁾ Al_2O_3 의 함량을 증가하여 더 낮은 온도에서 액상소결을 진행시켜 실리콘 분말의 증발을 방지하고, 액상 상태에서 질소 가스와 실리콘의 반응에 의한 질화규소 입자의 재결정화를 촉진시켜 소결밀도를 증진시키고자 4A6Y 조성 및 5A5Y 조성에 대한 변화를 함께 살펴보았다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 5A5Y 조성의 소결체가 2A6Y, 4A6Y 조성 소결체에 비해 높은 상대밀도를 나타내었으며, Si 함량이 5 wt%일 때가 가장 높은 밀도를 나타내었

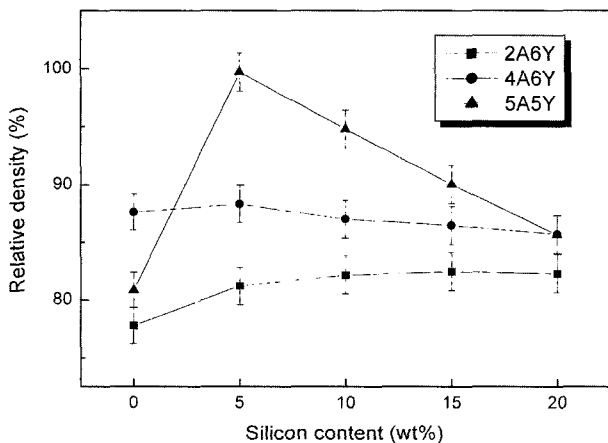


Fig. 1. Change of relative density according to the silicon content for the sintered specimens.

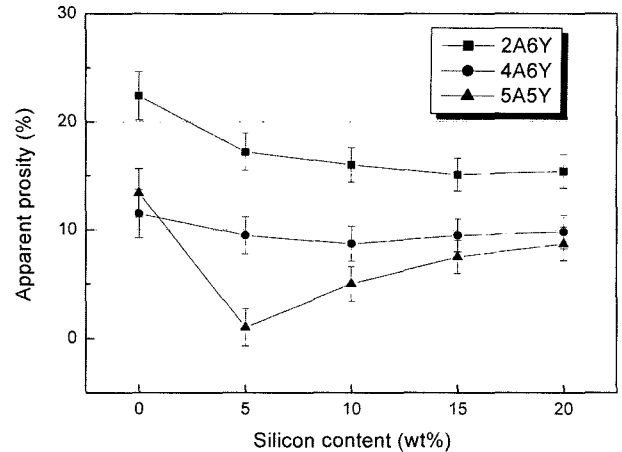


Fig. 2. Apparent porosity according to the silicon content for the sintered specimens.

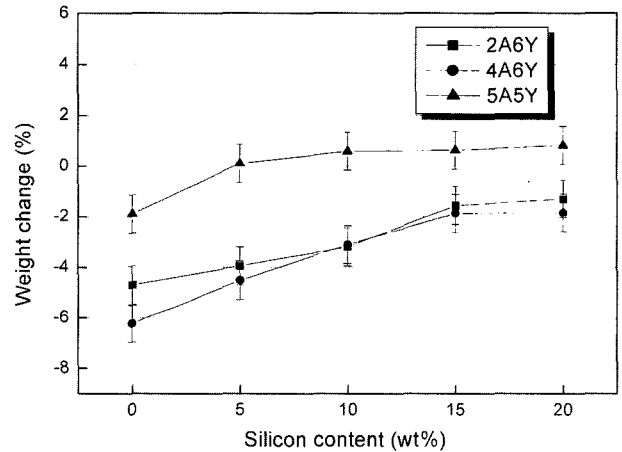


Fig. 3. Weight change according to the silicon content for the sintered specimens.

다. 그러나 5A5Y 조성에서 Si 함량이 5 wt% 이상에서 밀도 값의 증진을 기대하였지만, 오히려 감소하는 경향을 보였다. 또한 겉보기 기공율의 경우에도 Fig. 2의 결과에서 보는 바와 같이 5A5Y의 소결체가 다른 조성에 비해 상대적으로 낮은 기공율 분포를 나타내었고, 상대밀도가 가장 높은 5 wt% Si 조성에서 가장 낮은 값을 나타내고 있었다.

또한 실리콘 분말의 함량에 따른 각 소결조제 시스템의 무게 변화율을 살펴보면 Fig. 3에 나타난 바와 같이 2A6Y와 4A6Y는 거의 비슷한 무게 변화율을 나타내었는데, 이것은 고온에서 액상의 점도를 낮추어 치밀화와 소결반응을 촉진시키기 위한 알루미늄 함량을 초기 2 wt%에서 4 wt%로 증가시켜도 소결조제 액상과 공용물이 형성되기 전에 상대적으로 많은 양의 실리콘 금속 액상이 먼저 증발한 것으로 보여 2A6Y와 4A6Y 두 소결조제 시스템의 무게 변화율이 거의 비슷한 양상을 보였다. 반면

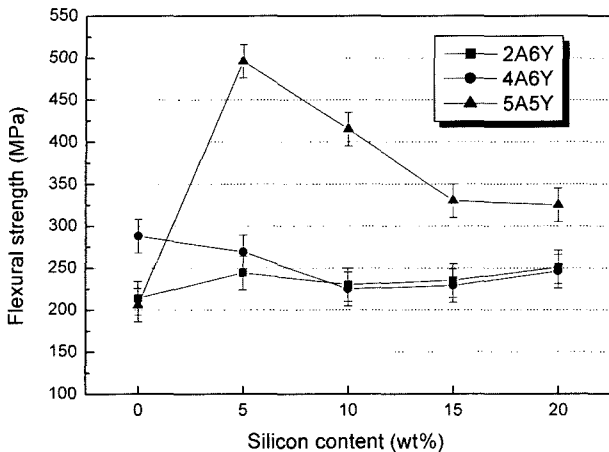


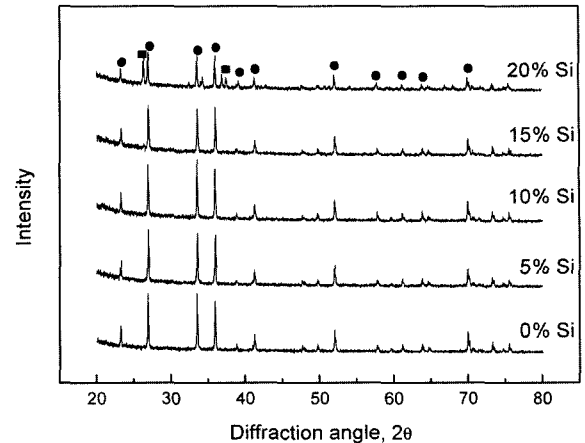
Fig. 4. Flexural strength according to the silicon content for the sintered specimens.

5A5Y 소결조제 시스템의 경우 알루미나 함량을 높이고 고온 액상 점성이 오히려 높은 이트리아의 조성을 감소 시킴으로서 소결을 위한 공용 액상을 좀 더 낮은 온도에서 형성함으로써 소결조제 액상과 실리콘 및 실리콘 표면의 실리카와의 반응으로 실리카의 증발을 억제하고 또한 계면에서 제 2상인 aluminum silicon oxynitride가 잘 형성되므로써 실제 무게 변화율이 거의 없는 것처럼 보인다.

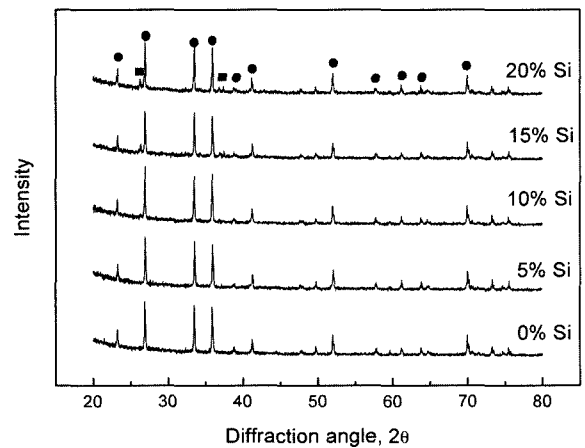
또한 Fig. 4에서 보는 바와 같이 4A6Y 조성 소결체들의 꺾임강도도 2A6Y 조성과 거의 유사한 값을 나타내었다. 이에 비해 5A5Y 조성의 경우에는 실리콘이 첨가됨에 따라 2A6Y나 4A6Y에 비해 높은 강도 값을 나타내고 있으며, 특히 5 wt% Si 조성에서 500 MPa를 나타내었다. 따라서 이 조성에서 기상반응에 의한 질화규소 입자의 생성과 소결조제 액상 내에서 질화규소 입자의 성장과 함께 계면에서 실리콘 분말의 증발이 현저히 감소되면서 액상소결에 의한 치밀화가 이루어지고 있음을 예측할 수 있다.

Fig. 5는 각 소결조제 조성에 대해 실리콘 분말의 함량에 따른 X선 회절분석 결과이다. 소결조제에 관계없이 전체적인 주 결정상은 β - Si_3N_4 임을 알 수 있으며, 각각의 소결조제에 Si 함량이 증가될수록 aluminum silicon oxynitride의 중간상이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이것은 실리콘 분말과의 반응으로 형성된 결정상이기 보다 실리콘 분말이 상대적으로 많이 첨가되면서 이들 분말 표면에 형성된 SiO_2 층과 이미 존재하고 있는 Si_3N_4 표면의 SiO_2 층과의 반응이 더 지배적인 것으로 보인다.

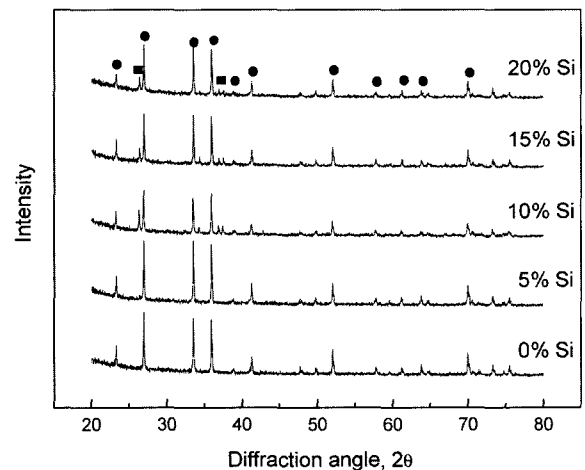
한편 상대적으로 Al_2O_3 함량이 많은 5A5Y 조성의 경우, Si 함량이 10 wt% 이상에서부터 중간상의 형성이 이루어진 것을 확인할 수 있어 이들 중간상이 시편의 치밀화에 기여는 하지만 실리콘이 과잉으로 첨가될 경우에는 전체적인 시편의 상대밀도를 낮추어 강도 증진에 저해요소가 되고 있음을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고 5A5Y



(a) 2A6Y



(b) 4A6Y



(c) 5A5Y

Fig. 5. XRD patterns of according to the silicon content for the sintered specimens (● : β - Si_3N_4 , ■ : aluminum silicon oxynitride).

조성의 소결체가 다른 조성에 비해 기계적 특성이 높은 것으로 볼 때, 이 조성에서는 Si 나 Si_3N_4 분말 표면에 존

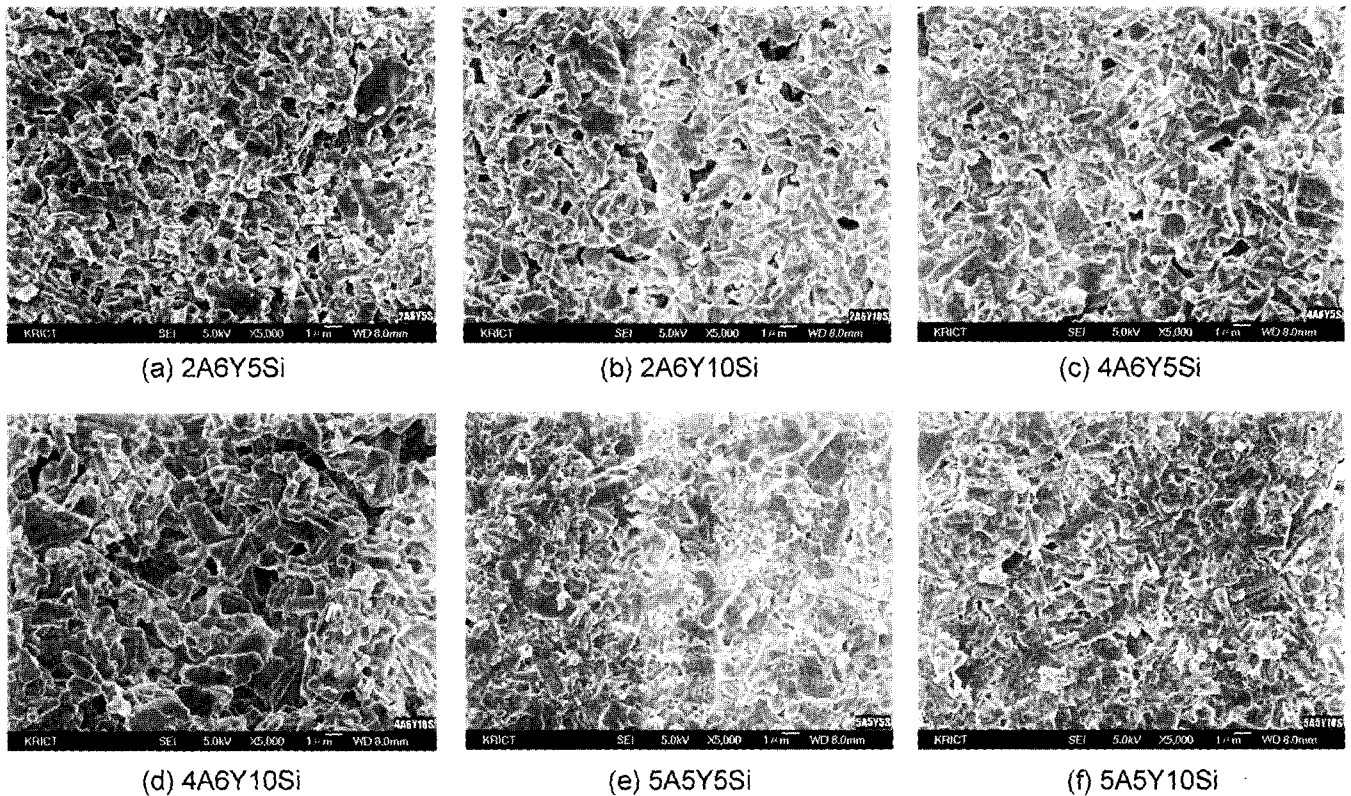


Fig. 6. SEM micrographs of according to the sintering additives composition for the sintered specimens.

제하는 SiO_2 산화층이 소결조제와 반응하여 쉽게 공유액상을 형성하게 하고, 또한 질소 가스와 반응한 질화규소 입자는 쉽게 이들 액상 내에서 재석출 됨으로서 초기 Si_3N_4 분말 결정상의 성장을 촉진시키기 때문인 것으로 판단된다.

일반적으로 Si_3N_4 소결체는 출발 분말의 물리적 특성뿐만 아니라 열처리 조건에 따라 α/β 결정상 분율과 등축상이나 주상으로 입성장한 입자로 구성된 미세구조에 영향을 받아 소결체의 기계적 특성이 좌우된다. 이러한 현상을 거시적으로 살펴보기 위해 FE-SEM을 이용하여 각 조성의 소결시편에 대한 파단면 미세구조를 살펴보았다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 2A6Y와 4A6Y 조성에서는 Si의 함량을 달리하여도 전체적인 미세구조는 큰 차이를 보이지 않고 있으며, 불규칙한 크기를 갖는 기공들이 많이 존재하는 것을 관찰할 수 있다.

그러나 5A5Y 조성의 미세구조를 보면 2A6Y나 4A6Y 소결체에 비해 아주 치밀한 조직을 나타내고 있으며, 미세한 기공들이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 5A5Y 소결조제에서 5 wt% Si과 10 wt% Si을 함유한 조성이 본 연구의 NPS 소결 시스템에 적합한 최적 조성임을 알 수 있었다.

3.2. 열적 특성

상온에서 우수한 기계적 특성을 가지는 반면 고온 구

조재료로 쉽게 적용 가능할 수 있도록 열적 특성을 고려할 경우, 기공이 중요한 인자로 작용하는데, 기공은 균열이 시작되는 원점의 역할도 하지만, 그 기공에 집중되는 응력에 의해 미세균열들과 같은 주변 결합들과 연결되어 파괴를 일으키기도 한다. 그러므로 낮은 기공율을 가지면서 기공의 크기 및 분포가 일정하게 존재하여야 한다.

이러한 관점에서 볼 때, 5A5Y 10 wt% Si 소결체는 약 2% 이하의 기공율을 가지는 5A5Y 5 wt% Si 소결체보다 꺾임강도 값이 다소 떨어지는 약 420 MPa의 값을 나타내었지만 이 강도 값은 본 연구에서 목적으로 하는 고온 구조재료로서 적용 가능한 범위의 수치이기 때문에 이들 소결체에 대해 기공율과 열적 특성 관계를 비교, 분석할 필요가 있다.

두 소결체의 기공크기 및 분포를 측정된 결과, Fig. 7에서 보는 바와 같이 기공 크기는 $1\mu\text{m}$ 크기 이하의 미세한 기공들이 존재하는 것을 확인할 수 있었고, 10 wt% Si 소결체가 5 wt% Si 소결체에 비해 기공의 체적이 다소 높다는 것을 확인할 수 있었다.

Hasselmann의 이론에 의하면, 재료의 온도구배에 따른 열충격 저항성은 열응력 파괴저항 변수 R 로서 온도의 함수인 수식(2)와 같이 유도될 수 있다고 보고하고 있다.¹¹⁾

$$\Delta T_{max} = R = \sigma_f \frac{(1-\nu)}{E\alpha} \quad (2)$$

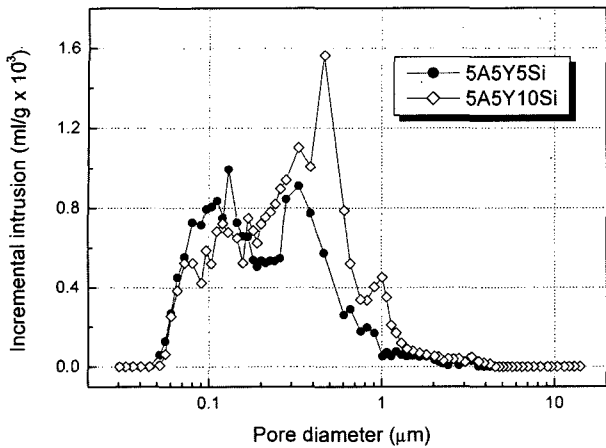


Fig. 7. Pore size and distribution of 5A5Y5Si and 5A5Y10Si specimens.

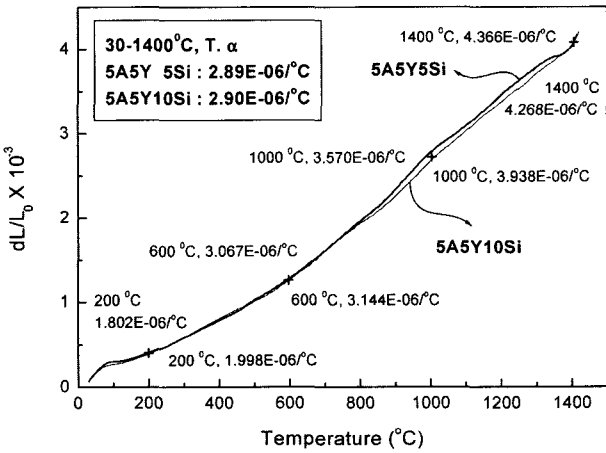


Fig. 8. Thermal expansion coefficient of 5A5Y5Si and 5A5Y10Si specimens.

여기서 δ_f 는 파괴강도이며, ν 는 포아송비, E 는 재료의 영률, α 는 선팽창계수(coefficient of liner expansion)로서 온도변화에 대한 길이 변화율과의 비로 나타낸다. 즉, 온도가 ΔT 만큼 변했을 때, 길이의 변화 ΔL 은 ΔT 에 비례하므로 원래의 길이 L 에 대해서는 $\Delta L = \alpha L \Delta T$ 이다. 그러므로 재료의 열충격 저항성은 온도의 함수로 결국 열팽창계수(α)에 의존한다고 알려져 있다.

따라서 물리적 특성의 차이를 보이는 두 소결체에 대해 열팽창계수를 측정된 결과, Fig. 8에서 보는 바와 같이 5A5Y10Si가 5A5Y5Si보다 미세기공이 4~5% 정도 많음에도 불구하고 열팽창계수는 거의 비슷한 값을 나타내었으며, 온도 범위 30°C부터 1400°C까지 5A5Y5Si 소결체의 열팽창계수는 $2.89 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 이었으며, 5A5Y10Si 소결체는 $2.90 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로 두 소결체 모두 고온에서 아주 안정하게 사용 가능한 낮은 값을 나타내었다. 이러한 현상은 약 1000°C 이상으로 온도가 높아짐에 따라 소결체의

계면에 존재하는 유리상(amorphous phase)이 연화되고, 일반적인 결정질에 비해 낮은 원자 충전밀도를 가지고 있기 때문에 비교적 낮은 변화를 일으키는 것이라고 사료된다.

그리고 두 소결체의 열전도도의 차이를 살펴보기 위해 온도에 따른 열전도도를 측정하였다. 그 결과, 5A5Y5Si는 $28 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ 이고 5A5Y10Si는 $25 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ 으로 5A5Y10Si에 비해 5A5Y5Si의 열전도도가 상대적으로 높게 측정되었다. 일반적으로 세라믹 재료 내에 존재하는 기공은 열전도도에 상당히 큰 영향을 미칠 수 있는데, Kingery에 의하면 소결체의 열전도도 k 와 내부 기공율 P 의 사이에는 수식(3)과 같은 관계가 성립된다고 보고하고 있다.¹²⁾

$$k_m = k_s \times (1 - P_v) \tag{3}$$

여기서, k_m 은 측정된 열전도도, k_s 는 완전 치밀화된 고체의 열전도도이며 P_v 는 고체의 전체 기공율을 나타낸다. 그러므로 5A5Y10Si의 경우, 5A5Y5Si에 비해 더 많은 미세기공을 가지고 있기 때문에 열전도도의 감소를 초래한 것으로 보인다.

또한 본 연구를 진행함에 있어서 열적으로 안정하다고

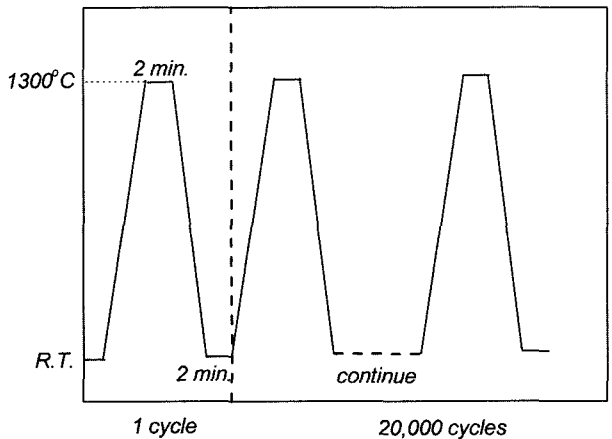


Fig. 9. Flexural strength after thermal shock cycles of 5A5Y5Si specimen.

판단된 5A5Y5Si에 대해 열충격 저항성 시험을 실시한 결과, Fig. 9에서 보는 바와 같이 20,000회의 열충격 시험 후에도 초기 꺾임강도 값과 비교하여 거의 변화가 없는 값을 나타내어 열충격 저항성이 아주 우수한 것으로 확인되었다.

따라서 본 연구에서 제조된 5A5Y 5 wt% Si 소결체는 NPS 공정에 의해 저온에서 소결하여도 기계적 강도가 우수하면서 열적으로 안정한 상태를 유지할 수 있어 고온 구조재료로 사용이 가능할 것으로 기대되어진다.

4. 결 론

질화반응과 상압소결이 연속적으로 이루어지는 NPS 공정을 이용하여 Si 첨가량 변화와 소결조제의 조성변화에 따른 Si_3N_4 소결체를 제조하고, 그 특성을 조사하였다. 그 결과, 2A6Y와 4A6Y 소결조제 조성에 비해 5A5Y 소결조제 조성이 치밀한 소결체가 얻어졌으며, 특히, 5A5Y에 5 wt% Si 분말을 혼합한 시편의 경우, 상대밀도가 98% 이상으로 아주 낮은 기공율을 나타내었다. 4점-꺾임강도 역시, 약 500 MPa 정도로 다른 조성의 시편에 비해 현저히 높은 값을 나타내었다. 2A6Y와 4A6Y 소결조제 시스템에서 Si 분말의 함량을 달리하여도 전체적인 미세구조는 거의 변화가 없었고, 크고 많은 기공들이 소결체 내에 존재하는 것을 관찰 할 수 있었다. 그러나 5A5Y 소결조제 시스템의 미세구조 사진을 살펴보면 아주 치밀한 상태를 나타내고 있었으며, 1 μm 이하의 미세한 기공들이 골고루 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 5A5Y5Si와 5A5Y10Si 소결체의 열팽창계수를 측정 한 결과, 각각 $2.89 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 와 $2.90 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로 두 소결체 모두 고온에서 아주 안정하게 사용 가능한 낮은 값을 나타내었다. 그리고 두 소결체의 열전도도는 5A5Y10Si 소결체에 비해 5A5Y5Si 소결체의 열전도도가 더 높은 것을 알 수 있었다. 이에 따라 열적으로 가장 안정한 5A5Y5Si의 소결체에 대해 실온에서 1300°C까지의 급열급냉에 의한 열충격 저항성 시험을 실시한 결과, 20,000회의 열충격 시험 후에도 초기 꺾임강도 값인 500 MPa과 거의 변화가 없는 일정한 값을 나타내었다.

따라서 본 연구의 NPS 공정에 의한 질화규소 소결체 제조에 있어서는 5A5Y 5 wt% Si 조성이 기계적 및 열적으로 매우 안정한 소결체 제조를 위한 최적 조성임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업의 연구비 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A. J. Moulson, "Review : Reaction-Bonded Silicon Nitride: Its Formation and Properties," *J. Mater. Sci.*, **14** 1017-51 (1979).
2. S. Y. Lee, "Fabrication of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Composite by Reaction-Bonding and Gas-Pressure Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [5] 1262-68 (1998).
3. W. Y. Park, D. S. Park, H. D. Kim, and B. D. Han, "Sintering Mechanical Properties of Silicon Nitride Prepared with a Low-Cost Silicon Nitride Powder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [11] 987-92 (2001).
4. J. Mukerji and B. Prakash, "Wear of Nitrogen Ceramics and Composites in Contact with Bearing Steel Under Oscillating Sliding Condition," *Ceram. International*, **24** 19-24 (1998).
5. F. L. Riley, "Silicon Nitride and Related Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [2] 245-65 (2000).
6. H. T. Lin and M. K. Ferber, "Mechanical Reliability Evaluation of Silicon Nitride Ceramic Components After Exposure in Industrial Gas Turbines," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22** 2789-97 (2002).
7. H. Kita, H. Hyuga, T. Hirai, T. Iizuka, and K. Ohsumi, "Strength and Microstructure of Silicon Nitride Fabricated by Post-Sintering Process Using Low-Purity Silicon Powder as Raw Materials," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112** [4] 214-18 (2004).
8. A. Physik and D. B. Beanman, "Microstructure and Properties of Self-Reinforced Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [11] 2737-44 (1993).
9. J. S. Lee, J. H. Mun, B. D. Han, D. S. Park, and H. D. Kim, "Densification Behavior of Reaction-Bonded Silicon Nitride Prepared by Using Coarse Si Powders," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [1] 45-50 (2002).
10. M. K. Cinibulk, G. Tomas, and S. M. Johnson, "Strength and Creep Behavior of Rare-Earth Disilicate-Silicon Nitride Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [8] 2050-55 (1992).
11. D. P. H. Hasselman, "Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation, Crack Propagation in Brittle Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** 600-04 (1969).
12. W. D. Kingery, J. F. R. L. Coble, and T. Vasilos, "Thermal Conductivity : X, Data for Several Pure Oxide Materials Corrected to Zero Porosity," *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** 107-10 (1954).