11/99

미래산업용 세라믹스 소재에 관한 연구
A STUDY ON THE CERAMICS FOR THE FUTURE INDUSTRIES

경사 미세구조 세라믹스의 개발
CERAMICS WITH GRADIENT MICROSTRUCTURES

연 구 기 관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

이 페이지는
여백 입니다

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 "미래산업용 세라믹스 소재에 관한 연구"의 세부과제 "경사 미세구조 세라믹스의 개발"의 1 차년도 연차 보고서로 제출합니다.

1996. 12. 31

주관연구기관: 한국과학기술연구원
연 구 기 관: 한국과학기술연구원
연구 책임자 : 이준근(세라믹스부 책임 연구원)
연 구 원 : 한경섭(세라믹스부 책임 연구원)
박상환(세라믹스부 책임 연구원)
최헌진(세라믹스부 연구원)
감직상(세라믹스부 연구원)
배동식(세라믹스부 연구원)
박태희(세라믹스부 연구원)
이준강(KIST 위촉연구원)
조경식(KIST POST-DOC.)

이 페이지는
여백 입니다

요 약 문

I. 제 목

경사 미세구조 세라믹스의 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

구조 세라믹스는 지난 10여 년간 특성이 크게 나아져 그 응용이 년 15%의 높은 성장율을 보이며 확대되고 있다. 좋은 예로 세라믹 절삭공구 생산은 이미 국내에서 성숙기에 들어갔고, 세라믹 볼 베아링과 자동차용 밸브는 미국, 일본, 독일 등 선진국에서 도입기에 들어갔다. 지금까지의 연구결과를 분석해 보면 구조 세라믹스의 강도와 인성은 서로 반대되는 경향을 나타낸다. 즉 강도를 높이면 인성이 떨어지고 인성을 높이면 강도가 떨어진다. 구조 세라믹스의 응용확대를 위해서는 강도와 인성을 같이 올리는 것이 꼭 필요한데, 현재 이에 대한 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있다.

이 연구는 구조 세라믹스 (Si_3N_4, SiC 등)의 강도와 인성이 그 미세구조에 크게 의존한다는 점에 착안하여, 표면과 내부의 미세구조를 다르게 하는 것이 요점이다. 즉, 응용에 따라 표면과 내부의 미세구조를 최적으로 만들어줌으로써 강도와 인성도 최적으로 제어하는 것이다. 예로써 질화규소 볼 베아링의 경우 표면엔 미세한 균일 미세구조를 만들고, 내부엔 interlocking 미세구조를 만들어 전체적으로 높은 인성과 강도를 나타내도록 할 수 있을 것이다. 또 이미 소결된 구조 세라믹스의 표면에 ion cluster bombardment를 하여 표면을 개질하는 방법도 시도될 것이다. 이 표면개질을 통하여 강도, 경도, 신뢰도의 10% 이상 향상과 주입 에너지의 최소화(1~수 10 KeV)가 기대된다.

이 연구가 성공적으로 수행 되었을 경우, 거의 모든 재료 (세라믹스, 금속, 복합재료 등)로 된 다양한 형상의 부품에 대하여 적용이 가능 할뿐 아니라, 대량처리가 가능하여, 생산공정에 바로 적용하는 것이 가능할 것으로 생각된다. 이 연구는 구조 세라믹스의 강도와 인성 향상에 대한 아이디

어 개발 뿐만이 아니라 경사 미세구조 세라믹스의 핵심 제조공정 개발 및 세라믹 볼 베아링과 자동차용 밸브의 시작품 제조까지 포함하고 있어 이론적 및 실질적 연구결과가 기대된다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 경사 미세구조 세라믹스를 형성할 수 있는 아이디어를 개발
- 질화규소의 강도와 인성을 >800 MPa 및 >10 MPa · $m^{1/2}$으로 향상
- 소결된 구조 세라믹스를 표면개질하여 강도 및 경도를 >10% 향상
- 경사 미세구조 세라믹스의 핵심 제조공정 개발
- 세라믹 볼 베아링 시작품 100 개 제조
- 자동차용 밸브 시작품 10 개 제조

IV. 연구개발 결과

연구 목적에 알맞은 경사 미세구조 시스템과 제조방법을 개발하여 경사 미세구조를 갖는 질화규소를 제조하고, 이에 대한 기계적 특성연구로부터 질화규소 세라믹스에 가장 적합한 경사 미세구조 디자인을 결정하였다.

즉, 경사 미세구조를 만들 수 있는 가장 간단한 방법인 라미네이션법으로 여러가지 경사 미세구조 시스템을 연구하여, Si_3N_4 and/or SiC(표면층) / Si_3N_4+seed(내부층) 시스템이 경사 미세구조를 만들기 가장 적당하다는 것을 밝혔다. 그리고 경사 미세구조를 만들 수 있는 네 가지 제조공정법 (라미네이션, 원심성형, 함침, 주입성형)을 선택, 연구하여 경사 미세구조 제조방법으로 주입성형법이 가장 적당함을 밝히고, 이에대한 공정을 개발하였다. 또 제조된 경사 미세구조를 갖는 질화규소의 R-curve를 통한 기계적 특성 연구로부터 높은 강도와 인성을 얻기 위해 표면층의 두께는 150-200 ㎛ 으로 디자인해야 한다는 결론을 얻었다.

한편, 알루미나 세라믹스의 Ar^+ ion 조사에 의한 표면개질을 연구하여 강도를 40% 향상시킨 결과를 얻었다. 또 polishing grade가 낮아도 (#400, #1200) 강도가 증진 (40%)되는 결과를 얻었으며, 강도 증진 기구가

irradiation에 의한 표면에너지 증가라는 사실을 밝혔다.

V. 연구개발 결과의 활용계획

이 연구에서 얻은 결과는 2 차 연도에서 계속되는 경사 미세구조 세라믹스 제조연구에 활용될 예정이다. 그리고 이 연구에서 개발한 주입성형법은 경사 미세구조를 갖는 질화규소 볼 시작품을 만드는데 활용될 것이며, 원심성형법은 방전가공 세라믹 다이를 만드는데 응용될 예정이다. R-curve에서 얻은 경사 미세구조 설계 디자인은 경사 미세구조를 갖는 다른 구조 세라믹스를 제조하는데 활용할 계획이다.

또 Ar^{+} ion 조사에 의한 구조 세라믹스의 표면개질과 강도증진 결과는 turbocharger rotor와 같이 복잡한 형상을 갖는 제품의 강도를 증진시키는데 활용할 계획이다.

이 페이지는
여백 입니다

Summary

I. Title

Ceramics with Gradient Microstructures

II. Purpose and Significance of Study

The properties of structural ceramics have been improved in the past decade and the structural ceramics market has been expanded with annual growth rate of 15%. For example, domestic ceramic cutting tool market has been fully developed. Ceramic ball bearing and automobile valve market are being developed in the advanced countries such as U.S.A., Japan, and Germany.

The reported research results indicate that the strength and toughness of structural ceramics are in contracdiction: improving the strength sacrifices the toughness and vice versa. However, it is needed to improve the strength and toughness simultaneously to expand structural ceramics market further. This fact leads to the much active studies around the world.

The aim of this study is the fabrication of structural cermics with gradient microstructures from surface to inner layer. The strength and toughness of structural ceramics are strongly depended on the microstructures. Therefore, this idea enables the optimization of strength and toughness of structural ceramics by optimizing the surface and inner microstructures. For example, silicon nitride ball which have the fine homogeneous microstructures for the surface layer and interlocking microstructure for the inner layer can have high strength and toughness. Also, the surface modification of structural ceramics by ion cluster bombardment is investigated in this study. It is expected

that the strength, hardness, and reliability of structural ceramics are improved by this method.

The results of these studies can be applied to various shape and materials including ceramics, metals, and composites. This study includes the ideas improving strength and toughness of structural ceramics, key technologies for fabricating ceramics with gradient microstructure, and fabricating ceramic ball bearings and valves for automobiles. Therefore, valuable theoretical and practical results could be expected.

III. Content and Scope of Research

◦ Development of ideas for the fabrication of ceramics with gradient microstructures
◦ Improving the strength and fracture toughness of silicon nitride upto >800 MPa and >10 MPa · $m^{1/2}$
◦ Improving the strength and hardness of sintered structural ceramics to >10% by surface modification
◦ Development of key technologies for the fabrication of ceramics with gradient microstructures
◦ Fabricaton of a hundred cermic ball bearings
◦ Fabrication of ten automobile valves

IV. Result

The optimum gradient microstructure system and the fabrication method were developed for Si_3N_4.

The Si_3N_4 and/or SiC(surface layer)/Si_3N_4+Seed(inner layer) system was selected as the optimum system for fabricating Si_3N_4 with gradient microstructures by using lamination method. Four kinds of fabrication methods (lamination, centrifugal casting, infiltration and slip casting)

were tested and slip casting was selected as the optimum method to fabricate silicon nitride ceramics with gradient microstructures. Then, the key technologies for the slip casting method were developed. The R-curve characteristics of fabricated silicon nitride with gradient microstructures were studied. From this study, the optimum microstructural design for obtaining high strength and toughness was investigated and it can be concluded that the surface layer thickness should be designed with 150-200 ㎛.

The strength of alumina ceramics was increased by means of Ar+ ion irradiation. And about 40% strength improvement at # 400 polishing grade was obtained, and the mechansm of strength improvement has been elucidated. The strength was increased due to increasing surface energy.

V. Suggestions

The results obtained in this study will be used in the following study on the structural ceramics with gradient microstructures. The slip casting method developed in this study will be used for fabricating silicon nitride balls with gradient microstructures and the centrifugal casting method will be used for fabricating electro-discharge machinable ceraimcs dies. The microstructural design obtained from the study on the R-curve characteristics will be used for fabricating other structural ceramics with gradient microstructures.

The results obtained from the surface modification of structural ceramics by means of Ar^+ ion irradiation could be applicable to the surface finishing of the complex shapes, such as turbocharger rotor.

이 페이지는
여백 입니다

Contents

Part I. Development of Silicon Nitride with Gradient Microstructures

Chapter 1. Introduction ——— 17

Chapter 2. State of Art Report ——— 19

Section 1. Development of Silicon Nitride Ceramics ——— 19

Section 2. Fabrication of Ceramics with Gradient Microstructure - 30

Chapter 3. Results and Discussion ——— 37

Section 1. Lamination Method ——— 37

Section 2. Centrifugal Casting Method ——— 55

Section 3. Infiltration Method ——— 62

Section 4. Slip Casting Method ——— 69

Section 5. Properties of Silicon Nitride with Gradient Microstructure ——— 73

Section 6. Conclusions ——— 81

Chapter 4. Status of Milestones and Contributions ——— 83

Chapter 5. Suggestions ——— 87

Chapter 6. References ——— 89

Part II. Mechanical Properties Improvement of Ceramics by Means of Ion Beam Bombardment

Chapter 1. Introduction ——— 103

Chapter 2. State of the art (Home and Abroad) ——— 105

Chapter 3. The content and result of the research ——— 107

A) Experimental methods ——— 107

a) Sample preparation and irradiation ——— 107

b) Bending test, XPS, surface energy ——— 107

B) The results and discussion ——— 108

C) Conclusions ——— 111

Chapter 4. Status of Milestones ——— 113

Chapter 5. The application plan of the result of the research ——— 115

Chapter 6. References ——— 117

목 차

제 1 부 경사미세구조를 갖는 질화규소 세라믹스 개발

제 1 장 서 론 ——— 17

제 2 장 국내외 기술개발 현황 ——— 19

제 1 절 질화규소 세라믹스에 대한 기술개발 현황 ——— 19

제 2 절 경사 미세구조 세라믹스 제조방법 ——— 30

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 ——— 37

제 1 절 라미네이션법 ——— 37

제 2 절 원심성형법 ——— 55

제 3 절 함침법 ——— 62

제 4 절 주입성형법 ——— 69

제 5 절 경사 미세구조 질화규소의 특성 ——— 73

제 6 절 결 론 ——— 81

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도 ——— 83

제 5 장 연구개발 결과의 활용계획 ——— 87

제 6 장 참 고 문 헌 ——— 89

제 2 부 Ion Beam Bombardment 법에 의한 세라믹스 재료의 기계적 특성향상

제 1 장 서 론 ——— 103

제 2 장 국내외 기술개발현황 ——— 105

제 3 장 연구개발수행내용 및 결과 ——— 107

A) 실험방법 ——— 107

(a) 시편준비 및 표면개질 ——— 107

(b) Bending test, XPS, surface energy ——— 107

B) 결과 및 고찰 ——— 108

C) 결 론 ——— 111

제 4 장 연구개발 목표달성도 ——— 113

제 5 장 연구개발결과의 활용계획 ——— 115

제 6 장 참고문헌 ——— 117

제 1 부
경사 미세구조를 갖는 질화규소 세라믹스 개발

이 페이지는
여백 입니다

제 1 장 서 론

이 연구의 목적은 경사 미세구조를 갖는 세라믹스를 개발하는 것이다. 구조 세라믹스는 지난 10여 년간 특성이 크게 나아져 그 응용이 년 15%의 높은 성장을 보이며 확대되고 있다.[1-3] 좋은 예로 세라믹 절삭공구 생산은 이미 국내에서 성숙기에 들어갔고, 세라믹 볼 베아링과 자동차용 밸브는 미국, 일본, 독일 등 선진국에서 도입기에 들어갔다.[4-5]

지금까지의 연구결과를 분석해 보면 구조 세라믹스의 강도와 인성은 서로 반대되는 경향을 나타낸다. 즉 강도를 높이면 인성이 떨어지고 인성을 높이면 강도가 떨어진다.[6] 구조 세라믹스의 응용확대를 위해선 강도와 인성을 같이 올리는 것이 꼭 필요한데, 현재 이에 대한 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있다.

이 연구는 구조 세라믹스의 강도와 인성이 미세구조에 크게 의존한다는 점에 착안하여, 표면과 내부의 미세구조가 다른 경사 미세구조를 만드는 것이 요점이다. 즉, 응용에 따라 표면과 내부의 미세구조를 최적으로 만들어줌으로써 강도와 인성을 최적으로 제어하는 것이다.

경사 미세구조를 갖는 구조 세라믹스를 개발하기 위해선 목적에 알맞는 재료와 제조방법을 선택해야 한다. 아울러 가장 우수한 특성을 얻을 수 있는 경사 미세구조 디자인이 필요하다. 이에 따라 이번 1 차년도 연구에서는 가장 대표적인 구조 세라믹스인 질화규소 (silicon nitride, Si_3N_4)를 선택하여, 다음과 같이 크게 세가지 방향으로 연구하였다. 첫째, 경사 미세구조를 만들기 가장 간단한 라미네이션법으로 경사 미세구조가 가능한 여러 가지 시스템을 제조하면서, 가장 좋은 특성을 얻을 수 있는 시스템을 연구하였다. 두번째, 경사 미세구조를 제조할 수 있는 아이디어를 개발하고, 이를 바탕으로 라미네이션 법 외에 원심 성형법, 함침법, 주입성형법으로 경사 미세구조 질화규소를 제조하면서, 각 방법들이 갖는 장점과 단점을 비교하고, 가장 좋은 제조방법을 선정, 개발하였다. 세번째, 제조된 경사 미세구조 질화규소의 특성을 조사하면서 높은 인성과 강도를 얻을 수 있는 미세구조 디자인을 연구하였다.

이 페이지는
여백 입니다

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 질화규소 세라믹스에 대한 기술개발 현황

1. 연구사례의 조사

가. 질화규소의 소결연구

구조 세라믹스 재료로 가장 활발히 연구, 개발되고 있는 재료는 질화규소, 탄화규소 (silicon carbide, SiC), 질코니아 (zirconia, ZrO_2) 등이다. 이 가운데 질화규소는 대표적인 내열 고강도 구조 세라믹스로서 산업용과 엔진용으로 가장 많이 연구되고, 제품화된 재료이다.

다른 세라믹스와 마찬가지로 질화규소의 최종적인 물성은 원료합성에서부터 가공에 이르는 전 공정에 영향을 받는데, 특히 소결과정이 우수한 질화규소 세라믹스를 만드는데 중요하다. 이때문에 소결 첨가제의 개발, 소결과정에 대한 이해, 그리고 소결공정-미세구조-물성의 관계에 대한 연구를 통해서 보다 우수한 질화규소를 제조하려는 노력이 있었다.

처음 질화규소가 관심을 받게 된 것은 질화규소가 고용체를 만든다는 점이었다. Si_3N_4-AlN-Al_2O_3 고용체를 처음으로[7] β-Sialon (β′-Si_3N_4, Si_3N_4-AlN-Al_2O_3-SiO_2고용체)[8], α-Sialon (α′-Si_3N_4, Si_3N_4-AlN-Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 고용체)[9] 등이 나와 소결도 비교적 잘 되고 특성도 좋다는 것이 밝혀졌다. 처음 이들 고용체의 소결기구는 고용체를 만들어 확산이 빨라지는 고상 확산인 줄 알았으나, 미세구조 관찰과 상평형도 분석으로 액상소결임이 밝혀졌다. 이어 질화규소만의 소결이 활발히 진행되었다. 먼저 문제가 되는 것은 질화규소가 높은 온도에서 다음 식과 같이 분해하는 것이었다.

$$Si_3N_4 \rightarrow 3Si + 2N_2 \qquad (1)$$

열역학 셈을 해보면 질소 평형압이 1 atm이 되는 온도는 1880℃이다. 이 온도는 보통 질화규소를 소결하는 1850℃에 가깝기 때문에 어떤 조치

를 하지 않으면 이 분해반응이 수 w/o의 무게감소와 함께 소결을 방해한다. 특히 Fe가 불순물로 있으면 생기는 Si의 활성도 (活性度, activity)가 낮아져 분해가 더 쉽다.

분해 문제를 쉽게 푸는 방법은 가압소결이나 정수압 소결을 하는 것이지만 양산 면에서 볼 때 바람직하지 못하다. 따라서 처음에는 질화규소 성형체를 같은 성분의 분말 속에 묻어서 (embedding) 소결하였다. 즉, 분말이 먼저 분해하여 질소와 Si의 분압을 만들어 성형체의 분해를 어느 정도 막는 방법이다. 그러나 더 좋은 방법은 가스압 소결 (가스壓 燒結, gas pressure sintering)[10]인데, 노내 질소압을 높여 분해온도를 소결온도보다 높이는 방법이다. 소결 분위기로 질소압 10 atm을 쓰면 평형 분해온도가 2100℃로 높아져 1950℃에서도 마음놓고 소결을 할 수 있다. 터보차저 로타 등 많은 질화규소 제품이 바로 이 방법으로 만들어진다.

탄화규소의 B와 C같이 질화규소의 고상확산을 도우는 소결 첨가제를 찾으려고 많은 사람들이 그럴듯한 첨가제는 다 넣어보면서 노력했으나 아직 뜻을 이루지 못했다. 따라서 아직까지는 질화규소가 액상을 만드는 첨가제가 넣어져 소결된다. 처음에는 주로 MgO를 넣어 질화규소 표면에 늘 있는 SiO_2 막과 함께 액상을 만들어 소결을 돕게 했다.[11] 이 방법으로 질화규소는 보통 1950℃와 10 atm 질소 분위기에서 1 시간 소결로 이론밀도의 98%보다 높은 밀도에 도달한다. 그러나 생기는 액상의 점도가 너무 낮고 입계에 약 1.5 nm 두께로 남아있어 소결체의 고온특성이 1000℃만 되면 반으로 떨어지고, 입계 미끌어짐 (sliding)과 갈라짐 (cavitation)[20]으로 크리프도 심해서 쓸모를 없게 만들었다.[12-13]

다음은 BeO, $BeSiN_2$, Al_2O_3, AlN, Mg_3N_2, Y_2O_3, CeO_2 등을 하나만 또는 두 가지를 같이 써서 다음 식과 같이 모두 좀 더 높은 온도에서 녹는 액상을 만들려고 노력했다.

$$Si_3N_4 + SiO_2\ (Si_3N_4\ Surface) + Metal\ Oxide\ Additive \rightarrow Si_3N_4 + Liquid \quad (2)$$

수 %의 첨가제를 넣는다고 잡고 상평형도에서 공융점을 볼 때, Si_3N_4-MgO-SiO_2 계는 약 1500℃, SiO_2-MgO 계는 약 1540℃, Y_2O_3-SiO_2

계는 약 1600℃, Y_2O_3-Al_2O_3 계는 약 1760℃, SiO_2-Y_2O_3·$2SiO_2$-$3Al_2O_3$·$2SiO_2$ 계는 약 1380℃, Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 계는 약 1350℃, Y_2O_3-Y_2O_3·$2SiO_2$-$3Y_2O_3$·$5Al_2O_3$ 계는 1600℃ 이상이다. 생각한 대로만 된다면 질화규소 표면에 있는 SiO_2 량을 될 수 있는 대로 줄이고 첨가제의 비를 알맞게 조절하면 고온 액상의 생성과 좋은 고온특성이 기대되었다. 특히 소결효과, 내산화성, 경제성 등으로 보아 Y_2O_3와 Al_2O_3에 큰 기대를 걸고 한 해에 전 세계에서 수백 편의 논문이 쏟아질 만큼 많은 연구가 이루어졌다.

나. 질화규소의 인성을 높이기 위한 미세구조 디자인

탄화규소와 달리 질화규소에서는 인성문제가 수월히 풀렸다. 그것은 α-Si_3N_4가 액상소결될 때 용해-재석출로 큰 β-Si_3N_4 결정립과 막대꼴 β-Si_3N_4로 커[14] 이중 미세구조 (duplex microstructure)를 나타내고, 막대꼴 결정립끼리 서로 얽혀(interlocking) 휘스커나 섬유로 보강된 복합재료처럼 인성이 증가[15]했기 때문이다. 특히 Y_2O_3와 Al_2O_3를 넣었을 때 그 몰비가 2보다 크면 막대꼴 결정립의 자람이 좋았다.

출발원료로 β-Si_3N_4를 써서 5 wt% Y_2O_3와 2 wt % Al_2O_3를 넣고 소결하면 액상소결로 용해-재석출이 일어나 작은 β-Si_3N_4 미분이 큰 β-Si_3N_4 결정립으로 크는 정상 결정립성장이 일어나 고른 미세구조를 나타낸다.[16] 그러나 막대꼴 결정립끼리 얽히는 효과가 없기 때문에 α-Si_3N_4 원료로 소결하는 것보다 비교적 낮은 강도와 인성을 나타내었다.[17]

Kleebe[18]는 α-Si_3N_4를 Y_2O_3와 Al_2O_3를 넣어 소결-열처리하여 막대꼴 β-Si_3N_4 (3 × 10~30 ㎛)가 20-25 vol% 차지하는 미세구조를 얻었다. 이 소결체는 파괴 때 모두 입간파괴 (粒間破壞, intergranular fracture)를 일으켜 입계가 벌어지고 (debonding) 결정립들이 파면을 잡는 (bridging) 효과로 인성값이 10 $MPa \cdot m^{1/2}$까지 올라갔다고 보고했다. 이와 같이 액상소결은 잘 되었고 인성은 높아졌지만 문제는 거기서 끝나지 않았다. 두-결정립-입계에 남아 있는 1.0 nm 두께의 유리상이 일으키는 문제가 남아있었다.

다. 질화규소의 고온강도를 높이기 위한 미세구조 디자인

질화규소를 액상소결함으로써 당연히 생기는 문제는 낮은 고온강도와 높은 크리프였다. 소결을 도운 바로 그 액상이 입계에 남아 고온강도를 떨어트리고 입계 미끌어짐 (sliding)[19]과 갈라짐 (cavitation)[20]으로 크리프를 일으키는 것은 당연한 일이었다.

이를 풀려고 처음 시도된 것은 액상이 생기는 온도에서 소결을 한 다음 100~200℃ 낮은 온도에서 열처리해서 다음 식과 같이 액상을 결정화하려는 노력이었다.

$$Si_3N_4 + Liquid \rightarrow Si_3N_4 + Secondary\ Phase\ (Crystalline) \qquad (3)$$

이 방법은 고온강도를 높히는 데에 어느 정도 효과는 있었다.[21] 그러나 강도상승이 기껏 10% 안팎이고 대부분 액상이 결정으로 바뀌었지만 (보기; $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ garnet) 두-결정립-입계에는 여전히 1-2 nm 정도의 연결된 액상이 남아있어[22] 크리프를 줄이는 데는 효과가 없었다.[23]

또 액상 첨가량을 될 수 있는 대로 줄여봤으나 소결만 어려워졌고 입계에 액상은 여전히 남아 있어 고온강도는 1000℃만 지나면 바로 떨어졌다. 이것은 두 결정립이 액상을 사이로 마주볼 때 생기는 힘이 평형을 이루는 평형액상 두께 (세라믹스에서는 ~1 nm)가 있기 때문이다.[24] 이를 뒷받침하듯 Bando 등[23]은 액상소결된 질화규소에서 첨가제 Y_2O_3와 Nd_2O_3가 2 wt% 들어가나 20 wt% 들어가나 두-결정립-입계에 생기는 비정질상은 1 nm 두께로 같으며, 삼중점에 생기는 액상 포켓에 견주어 SiO_2 성분이 많다는 것을 관찰했다.

이런 점들로 미루어 보아 우리가 넣는 액상의 공융온도는 보통 1500℃ 이상인데도[25] 소결 질화규소의 크리프는 1000℃만 지나면 심하게 일어나는 현상이 설명될 지도 모른다. 즉, 첨가제와 질화규소 표면의 SiO_2는 잘 섞이지 않아 입계에는 SiO_2가 많은 액상이 남아 공융점이 낮아지고 고온특성을 망치는 것으로 짐작이 된다. 또, 불순물까지 같이 녹아든다면 사정은 더욱 더 나빠질 것이다.

첨가제를 질산 화합물이나 금속 알콕사이드로 넣어 액상을 만드는 첨

가제의 총량을 1 wt% 이하로 낮추면 내크리프성은 좋아지지만 액상 량의 부족으로 소결과 막대형 결정립을 충분히 자라게 하기가 어렵다. 따라서 가압소결이나 정수압 소결을 해야하는 어려움이 따른다. 미국 Norton 사가 만든 NT-164 질화규소가 그 좋은 보기인데 입계에 Y 성분이 적고 비정질 입계상이 없는 경우가 대부분이어서 내크리프성이 높은 것으로 나타났다.[26]

라. 구조 세라믹스의 표면개질 연구

표면개질에 있어서 알루미나, 탄화규소 등 일부 세라믹스에 대하여 고에너지 implantation을 수행한 바가있다. 그러나 에너지의 최적화, 미세구조의 분석, 미소경도 등의 연구는 행해지고 있지않다. 1990년대에 들어 선진 외국에서는 몇몇 세라믹스 재료에 수백 KeV 에너지의 금속 ion 을 주입하여, 이 성질들을 향상시킨 바가 있었다. 이 공정은 주입 장치가 복잡하고, 고가이며, 조사면적이 작을 뿐 아니라, 주입된 부분의 조직이 불안정하여, 화학적 안정성의 약화가 예상된다. 그래서 위의 고 에너지 주입의 단점을 보완하고, 국내 기술확보를 위하여 ion implantation에 의한 표면개질 연구를 반드시 수행할 필요가 있다고 생각된다.

마. 질화규소의 제품화 현황

질화규소 제품은 크게 산업용과 엔진용으로 나눌 수 있는데, 산업용으로는 메카니칼 씰 (mechanical seal), 내마모 라이닝 (abrasion resistant lining), 볼 베아링 (ball bearing), 금속을 뽑는 다이 (die), 절삭공구 (cutting tools), 고온용 열교환기 등이 있다. 그리고 질화규소질 엔진용 제품은 Table 1과 같다.

1) 밸브 (Valve)

밸브는 엔진 연소실에 연료와 공기를 넣고 배기를 빼는 여닫이 장치다. 이 부품은 경량성, 내열성 (밸브 온도 = 약 900℃), 단열성 등의 특성

Table 1. Application of Silicon Nitride Ceramics to Heat Engines

제품명	제품화 년도	재질	제조회사
예열 플러그	1981	질화규소/W	Kyocera, NGK/Isuzu, Nissan
예연소실	1983	질화규소	NGK/Mazda
록커 암 팁	1984	질화규소	NGK/Mitsubishi
터보차저로타	1985	질화규소	NGK/NTK/Nissan
밸브	1995	질화규소, 탄화규소	ESK/Benz

이 요구되는데, 질화규소 또는 탄화규소로 제조되고 있다. 자동차의 고급화를 위해서는 noise-free, rock-free, repair-free, pollution-free 등이 예견되고 있다. 따라서 질화규소질 세라믹 밸브의 채용 확대가 기대된다.

질화규소질 밸브는 NGK, Hoechst Ceram Tec사 등에서 생산 중인데 Benz사에서 1991년부터 300E 엔진 15 대로 120,000 km 주행시험을 성공적으로 마치고 연비 10% 향상을 확인하였으며, 1998년부터 본격적으로 채용 예정이다. 그 동안 생산비의 44%를 차지하는 가공비가 걸림돌이었는데, 최근 'Quickpoint'라는 신속가공법을 개발하여 가공시간을 30 초 이하로 하였다. 따라서 전 세계 자동차 회사가 이를 뒤따를 것으로 예측되는데 우리나라도 예외는 아닐 것이다.

2) 세라믹 베어링 (Bearing)

질화규소질 세라믹 베어링은 1995년에 Norton사, Toshiba사 (Keihin Plant, dia. 0.1-51 mm, cap. 300,000 balls/month) 등에서 $15-20M가 판매되었다. 현재 질화규소질 베어링 볼 (지름 4-8 mm) 하나의 가격은 $3-4인데 특수강 볼보다는 수십 배 비싸다. 따라서, 고온이거나 내식성이 요구되거나 절연이 필요한 경우 등 특수용도에만 쓰이고 있다. 그러나 2000년에는 대량생산과 가공공정의 향상으로 가격이 1/10로 떨어져 자동차를 비롯한 여러 용도에 쓰일 것으로 예측되고 있다.

바. 질화규소에 대한 국내 연구개발 현황

국내 구조 세라믹스 분야는 SIALON의 개발, SiC의 고상소결, Si_3N_4의 액상소결, 고인성 ZrO_2의 개발 등 많은 학문적 진보가 이루어졌으나 이를 응용한 제품화가 느려서 잠시 멈칫거리는 현황이다. 그러나 비록 느리기는 하지만 세라믹스 절삭공구의 지속적 성장, 등의 호재가 나타나 최근 그 열기가 되살아나는 시점에 있다. 또 우리의 미래 사회는 정보·전자 산업, 환경산업, 우주항공 산업, 그리고 에너지 산업이 주도해 나가리라는 것은 불을 보듯 확실하다. 따라서 이와 관련된 세라믹스 산업의 활성화가 기대된다. 특히 에너지 산업은 구조 세라믹스 분야의 중심적 역할이 기대된다.

우리나라에서 질화규소에 대한 연구는 1980년대 부터 정부 출연연구소를 중심으로 연구가 시작되어 현재 소재개발에 관한 기술은 상당히 축적되어 있는 현황이다. 특히, KIST 구조 세라믹스 그룹과 쌍용 신소재 연구소는 구조 세라믹스의 인성이나 고온강도 면에서 볼 때 일본의 70% 선에 도달해있다.

우리나라 구조 세라믹스 분야는 국내 수요가 형성되기 시작하는 일반용 및 산업용 구조 세라믹스의 제품화에 노력하면서 엔진용 구조 세라믹스의 연구개발을 병행해왔다. 우리나라는 아직 엔진용 쪽 생산은 없이 일반용 및 산업용만 생산되어 아직 본격적인 시장형성이 되지않은 상태이다.

질화규소질 제품은 KIST 구조 세라믹스 그룹과 쌍용이 공동개발하여 시장화된 절삭공구가 대표적 예이다. 질화규소질 절삭공구는 제품화된 햇수도 많고 그 성능도 충분히 인정을 받아 절삭공구 시장에서 자리를 굳혀가고 있다. 이와 같이 세라믹 절삭공구가 성공적으로 제품화된 배경은 날로 앞서가는 기계공업의 발달로 가공작업이 자동화, 고속화 및 고정밀화를 요구하고 있기 때문이다. 즉 1818년의 가공속도는 불과 초당 0.2 m이던 것이 1950년에는 초당 2.5 m로 올라갔고, 현재는 초당 7 m에 달하고 있다. 지금은 쌍용에 이어 대한중석에서도 생산하고 있는데 최근 년간 15~20%의 빠른 신장을 보이고 있다.

구조 세라믹스의 ion cluster bombardment에 의한 표면개질 연구는 아직 없다.

사. 조사연구개발사례에 대한 기술적 평가

위에 적은 것을 간추려 보면, 아직 구조 세라믹스는 1000℃보다 낮은 온도에서 인성값이 약 7 $MPa \cdot m^{1/2}$보다 낮아도 괜찮은 데에만 쓰인다. 예열 플러그, 예연소실, 록커 암 팁, 터보차저 로타같이 년 수십~수백 만 개씩 생산되고 있는 부품이 좋은 보기이다. 따라서 세라믹 디젤 엔진과 같이 인성값이 약 12 $MPa \cdot m^{1/2}$보다 높아야 하거나 세라믹 가스 터빈과 같이 인성값뿐만 아니라 견디는 온도도 1400℃로 높아야 하는 응용에는 아직 연구개발이 진행중이다. 그리고 또 하나 구조 세라믹스 제품이 널리 쓰이지 못하는 것은 금속 부품에 견주어 2~10 배까지 비싸다는 것이다.[27]

이런 문제점들을 풀려고 세라믹스 사람들이 힘쓰고 있는 것은 다음으로 간추려진다.

1) 질화규소 (Si_3N_4)의 고온강도를 1400℃에서 500 MPa 이상으로
2) 질화규소 (Si_3N_4)의 인성값을 약 12 $MPa \cdot m^{1/2}$보다 높이
3) 질화규소 (Si_3N_4) 제품의 제조 가격을 금속 제품의 가격에 가까이
4) 구조 세라믹스 제품의 표면을 개질하여 강도 및 경도를 향상

아. 조사연구개발사례에 대한 경제적 평가

우리나라의 자동차 생산은 현재 년산 약 350만대로써, 세계 제 10위권에 올라 있다. 그리고, 2000년에 8백만대를 생산하여 세계 5대 자동차 생산국의 하나가 될 것을 목표로 하고있다. 현재 우리나라에서는 세라믹 자동차 부품용으로 펌프용 메카니칼 씰만 생산될 뿐이다. 자동차 배기를 깨끗하게 하는 정화기용 허니컴(honeycomb)은 동서산업에서 제조능력은 있으나 단가의 국제경쟁력이 모자라 못 만들고 촉매 연소용으로만 만들고 있다. 따라서, 각종 세라믹 자동차 부품의 응용으로 바뀌어 가는 세계시장에 대한 능동적 대처가 요구되고 있다.

특히 록커 암 팁, 예연소실 등과 같이 요구되는 특성치가 비교적 낮은 제품들은 국내 (KIST 구조 세라믹스 연구 그룹 등)에 이미 기술축적이 되

어있으므로 빠른 시일 내에 제품화 개발이 요구된다. 또, 세라믹 터보차저의 개발은 그 신뢰도와 효율성이 일본에서 증명되었고 국내 기술축적도 충분함으로 지금이 본격적 개발의 적기라 본다. 유럽 자동차에 특히 이 터보차저가 많이 달린 것은 좁은 도로와 주차문제로 작으면서 힘이 좋은 차(車)를 원하는 그들의 형편 때문이다. 같은 형편인 우리의 처지로 봐서, 차값이 좀 비싸지더라도 소형 터보 카 (turbo car)가 우리나라에도 많이 보급되어야 할 것이다. 다행히도 요즈음 와서 승용차 (Scoupe)와 짚차 (Galloper, Spotage)에 터보차저가 약 10,000 대나 달리기 시작한 것은 비록 늦은 감은 있지만 반가운 일이 아닐 수 없다. 따라서, 더 효율적인 세라믹 터보차저에 대해 관심을 가져보는 것은 시기적절한 일이라 하겠다. 이와같은 일련의 연관적 연구는 세라믹 가스 터빈의 개발로 연계될 수 있어서 그 개발의 필요성이 더욱 강조된다.

자. 개발되었거나 개발중인 새로운 기술

1) 젤 캐스팅 (gel casting)
2) Prototyping에 의한 성형
3) 1400℃ 이상에서 견딜 수 있는 세라믹 섬유 (ceramic fiber)의 개발
4) 적층 복합재료 (layered composites)의 개발
5) 질화규소의 원료가격을 20 $/kg 이하로 내리기 (미국 Dow Chemical Co.)

2. 세부 기술사항의 검토 분석

가. 국·내외 기술수준 비교표

Table 2. Comparison of the Technological Levels of Korea, U.S.A., and Japan

기술 항목	우리나라	미국	일본
원료 합성기술	30	50	100
디자인 기술	30	100	80
성형 기술	80	100	100
소결 기술	70	100	100
특성 평가기술	50	100	100
제품화 기술	20	70	100

나. 공정단위별 주요 기술사항

이제까지의 연구 결과로 보면 상압소결 (pressureless sintering), 가압소결 (hot pressing, HP), 가스압 소결 (gas pressure sintering, GPS), 그리고 정수압소결 (hot isostatic pressing, HIP) 등이 질화규소를 소결하는 방법으로 쓰여왔다. 이 중에서 양산성이 좋고 경제적인 방법으로서 현재 가장 많이 채택되고 있는 방법은 가스압 소결법이다.

다. 원재료에 대한 검토 분석

구조 세라믹 부품의 좋은 예인 터보 차저 로터 (rotor, 280g)의 생산원가를 보면 질화규소 분말 46%, capital charge 29%, 인건비 9%, 에너지 2%, 기타 15%이다. 따라서, 국제 경쟁력을 가지기 위해서는 Si_3N_4 분말 가격 현재 $50/kg을 $30/kg 선 이하로 떨어트리는 것이 필수적이다.

라. 산업계 현황

1) 제품의 발전주기 (product life cycle)로 볼 때 (1) 생산하려는 제

품의 세계 시장에서의 현재 상태: 도입기, (2) 생산 또는 수출을 시작할 때 선진국에서 동 제품의 상태: 성장기

2) 시장규모;

o 주시장: 미국, EC, 한국

우리나라의 구조 세라믹스 (構造 세라믹스, structural ceramics) 분야는 산업이 아직 개발기나 도입기에 있기 때문에 전자 세라믹스처럼 큰 시장이 성숙되지는 못했다. 그러나 엔진용은 산·학·연에서 연구개발이 꾸준히 진행되고 있고, 일반용 및 산업용은 년 15% 이상의 꾸준한 성장을 유지하는 현황이다. 또, 본 연구에서 개발목표로 삼은 제품은 미국, 일본, 독일에서의 신뢰도 확립, 국내의 성숙된 기술축적, 자동차 시장의 확대에 따른 시장성 확보로 우리나라에서 자체개발될 여건이 충분히 갖추어진 부품이다.

Table 3. Estimation of the Market Size

규 모	현재의 시장규모	예상되는 시장규모
세 계 시 장 규 모	200 백만 $	(2000 년) 350 백만 $
한 국 시 장 규 모	16,000 백만원	(2000 년) 28,000 백만원

3) 세계 시장의 성격: 영속성, 성장성, 독점성(또는 과점성)이 있음

4) 본 기술을 보유하고 있는 외국회사: Norton사 (미국) 외 5개사 이상

제 2 절 경사 미세구조 세라믹스 제조방법

이 연구에서 원하는 경사미세구조를 갖는 질화규소를 얻기 위해선 표면에 강도가 높은 층을, 내부엔 인성이 높은 층을 만들어야 한다. 따라서 먼저 강도가 높은 질화규소와 인성이 높은 질화규소에 대해 조사할 필요가 있다. 이제까지 국내외에서 개발된 질화규소중 높은 강도나 인성을 갖는 대표적인 것들은 Table 4와 같이 정리할 수 있다.

Table 4. Typical Si_3N_4 with High Strength or High Toughness

High Strength Materials	High Toughness Materials
Si_3N_4, equaxied small grains[28]	Si_3N_4, elongated large grains[29-30]
Si_3N_4-SiC composites[31-32]	Si_3N_4-TiN composites[33-34]

여기서 입자크기가 작기 때문에 높은 강도를 갖는 질화규소나, 크고 길쭉한 입자를 갖기 때문에 높은 인성을 갖는 질화규소는 일반적으로 소결변수(출발원료, 소결방법, 핵 생성제 첨가, 소결 첨가제의 종류와 양같은 것들)를 조절해서 얻을 수 있다.[28-30,35-36] 또 여러가지 제 2 상을 첨가해도 강도나 인성을 높일 수 있고, 제 2 상이 질화규소의 입자성장에 주는 영향을 이용해서 원하는 미세구조를 얻을 수 있다.

한편, 경사 기능 세라믹스를 제조하는 방법은 Table 5에서 보는 것과 같이 여러가지 방법이 있으며, 이 방법들은 경사 미세구조를 얻는데 이용할 수 있다.

그러나 이같은 방법이 모두 경사 미세구조를 갖는 질화규소 세라믹스를 만드는데 적당한 것은 아니다. 경사미세구조를 갖는 질화규소 세라믹스를 만드는 방법은 다음과 같은 조건을 만족시켜야 한다.

1) 큰 규모 (macroscopic scale)로 미세구조를 변화시킬 수 있는 방법이라야 한다. 이것은 원자수준 (atomic level) 같은 미세규모에서 일어나는 구조변화로는 기계적 특성변화를 기대하기 어렵기 때문이다.

Table 5. Fabrication Methods of Functionally Gradient Materials[37]

(A) Vapor phase methods	(B) Liquid phase methods
CVD(Chemocal Vapor Deposition)	Electro-depositing
CVI(Chemical Vapor Infiltration)	Electro-plating
Electro beam PVD	Sol-gel
Ion plating	Co-polymerization
Activated reactive evaporation	Plasma spraying
Chemical gas reaction	Molten metal infiltration
Surface treatment	Centrifugal casting
(C) Solid phase methods	
(a) Powder packing methods	(b) Sintering methods
Pressing(lamination)	Sintering, HP, HIP
Centrifugal stacking	Plasma activated SHS
Powder infiltration	Transformation
Slip casting	Diffusion and reaction
Slurry dipping	Plasma assisted sintering
Doctor blade sheet forming	
Filtration	
Sedimentation	
Painting	

2) 질화규소를 성형, 제조하는데 필요한 기초기술이 충분히 개발된 방법이어야 한다. 예를 들어 졸-겔 같은 방법은 일부 산화물을 제조하는데 쉽게 이용될 수 있지만, 질화규소를 제조하는데 응용하기에는 아직 기술이 충분히 개발되지 못했다. 반면 주입성형 같은 방법은 질화규소를 제조하는데 필요한 기초기술이 충분히 개발된 상태이다.
3) 대량생산에 이용할 수 있도록 방법이 간단하고, 공정비가 적게 들어야 한다. 따라서 일반적으로 흔히 사용되는 방법이 유리하다.

이같은 점을 고려해서 이번 연구에서는 라미네이션법(lamination), 원심성형법(centrifugal casting), 함침법(infiltration), 그리고 주입성형법(silp casting)을 선택하여 이중 미세구조 제조방법을 연구하였다. 각각에 대한 개요와 제조방법은 다음과 같다.

1. 라미네이션법

가. 개 요

라미네이션법은 분말을 놓고 일축으로 압력을 가하면서 차례로 원하는 층을 성형하여 소결하거나, 또는 분말을 차례로 놓은 다음 가압소결하여 경사 미세구조를 만드는 것으로 Si_3N_4,[38] 유리-Al_2O_3 복합체,[39] ZrO_2-Al_2O_3 복합체,[40] SiC,[41] Al_2O_3-알루미늄 티타네이트 복합체,[42] Al_2O_3-ZrO_2 복합체[43-45]같은 재료들이 이 방법으로 제조되었다. 이렇게 제조된 재료들은 강도,[38,42] 경도,[39] 인성[40,42-44]같은 기계적 특성이 향상된 것으로 보고되었다.

다른 방법과 마찬가지로 라미네이션 법으로 경사 미세구조를 갖는 재료를 제조, 연구하는 가장 큰 이유는 균열이 발생, 성장하는데 대한 저항성을 높여 취성파괴되는 세라믹스의 특성을 극복하는데 있다. 균열성장에 대한 저항성은 크게 두가지 방법으로 높일 수 있는데, 하나는 균열이 발생하는 표면 입자들을 크고 길쭉하게 만드는 것이다.[41-42] 이같은 미세구조를 얻을 수 있는 가장 간단한 방법은 소결 첨가제를 표면층과 내부층을 다르게 하는 것이다. 그러나 이 방법은 주로 고상소결 할 수 있는 산화물에서 주로 시도되었다. 액상소결을 해야하는 공유결합 물질에서는 출발원료의 특성 (예를 들어 SiC인 경우 α와 β비)을 다르게 해서 이같은 경사 미세구조를 얻은 경우가 있으며,[41] 질화규소는 제 2 상을 첨가해서 비슷한 효과를 얻을 수 있었다.[38] 다른 하나는 표면층에 압축응력이 생기도록 하는 것이다.[43,45] 이 방법은 상전이 특성이 있는 ZrO_2를 포함한 재료에서 가장 많이 연구되었다.

나. 제조방법

가장 간단한 방법은 분말을 차례로 쌓아 성형하는 것이다.[38] 그러나 이 방법은 원하는 두께와 고른 계면을 정확히 얻기 어렵다. 이 문제를 해결하기 위해서 "진동 체(vibration sieve)" 같은 방법이 고안되었고,[40] 캐스팅한 테잎[42]이나 콜로이드[44]같은 것들이 원하는 두께와 구조를 얻기 위해 이용되기도 하였다.

2. 원심성형법

가. 개 요

원심성형법은 축을 중심으로 몰드를 회전시킬 때 발생하는 원심력을 이용하여 성형체를 성형하는 방법으로 그동안 금속,[46] Al_2O_3,[47,53] Al_2O_3-ZrO_2 복합체,[48-49,51,55,57] Si_3N_4-fiber 복합체,[50] 석고-알루미나 복합체,[52] ZrO_2,[54] 그리고 SiO_2[56] 재료들에 대한 연구결과가 보고되었다.

이 방법은 제조방법이 간단하고, 생산비용이 낮기 때문에 일찍부터 금속 파이프를 만들 때 적용되었다.[46] 그러나 세라믹스 분야에서는 입자를 한 방향으로 배열시키거나,[47] 교대로 서로 다른 미세구조를 만들거나,[48] 복합체,[50] 또는 경사 미세구조[57]를 만들어 물성을 향상시키기 위해 이용되었으나, 형상이 대칭축 구조를 갖는 것으로 제한되어 개발되었다.

나. 제조방법

원심성형법은 일반적으로 분말이 들어있는 용액을 준비하여 Fig. 1에서 보는 것과 같은 장치를 이용하여 성형한다. 이때 용액안에 들어가는 고체의 양, 크기, 입도분포, 용액의 점도, 몰드의 모양, 회전속도, 몰드의 크기 같은 것을 조절하면 여러가지 미세구조를 얻을 수 있다. 또 석고를 몰드로 사용하여 주입성형과 원심성형 효과를 동시에 얻을 수 도 있다.[53] 그러나 이 방법은 속이 빈 형태를 제외한 다른 모양을 제조하기 곤란하다.

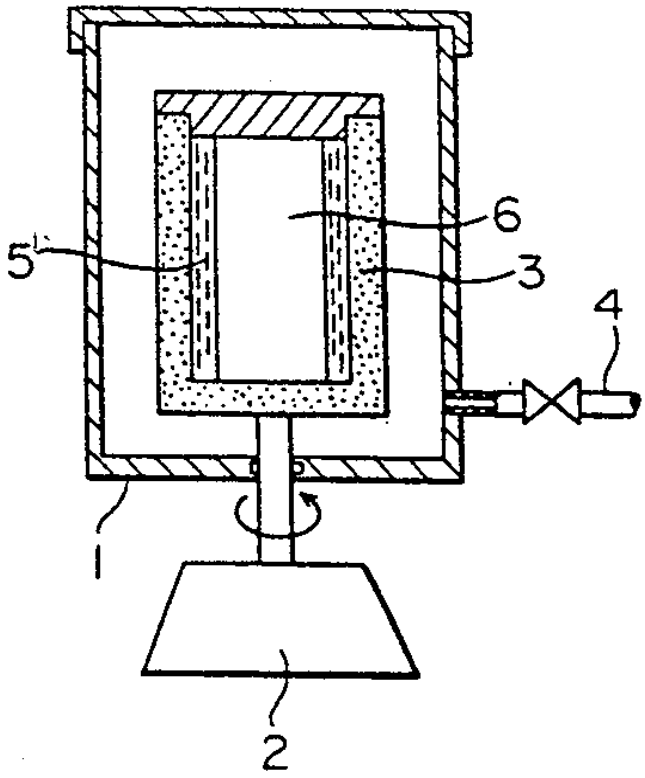


Fig. 1. Schematic of the centrifugal casting apparatus: 1. vessel, 2. rotation driving mean, 3. casting mold, 4. evacuation pipe, 5. gypsum or filter paper, 6. slurry.[50]

3. 함침법

가. 개 요

함침법은 원하는 모양으로 성형체를 만든 다음, 여기에 미세구조를 변화시킬 수 있는 물질을 함침하여 원하는 미세구조를 얻는 방법을 말한다. 이 방법은 Si_3N_4,[58] Al_2O_3,[59] mullite-Al_2O_3 복합체,[60-63] Al_2O_3-Y-TZP 복합체[64] 같은 재료에 적용되었다. 이 방법은 미세구조뿐만 아니라, 탄성특성이나 응력상태도 조절할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 그러나 함침뒤 새로운 상이 생성되면서 발생하는 응력이나 부피팽창으로 부터 성형체가 손상을 입는 것을 방지하는 것이 까다롭다.[58] 또 이 방법은 산화물에 대해 비교적 성공적으로 응용되었지만, 질화규소나 SiC같은 비산화물에 대해선 주목할 만한 결과를 얻지 못하였다. 다만 SiC계 성형체에 PCS를 함침, 열분해시켜 기계적 특성을 향상시킨 결과가 보고되었다.[65]

나. 제조방법

대부분의 경우 함침되는 성형체는 먼저 가소결해서 공정에 필요한 강도를 가질 수 있도록 한다.[58-59] 침투시키는 용액은 여러가지를 선택할 수 있는데, 질화규소의 경우 질산염 용액을 함침한 다음 열분해 시키는 방법을 사용하였다.[58] 또 Y-TZP에 알루미나를 함침시킬 때에도 질산염을 사용하였다.[64] 그리고 알루미나의 경우 에틸 실리케이트같은 화합물을 함침, 열분해 시켜 멀라이트를 생성시키는 방법을 사용하였다.[59-63]

4. 주입성형법

가. 개 요

주입성형법은 원하는 여러가지 재료를 단계별로 주입성형하면서 경사 미세구조를 갖는 부품을 만드는 방법으로, 스틸-ZrO_2,[66] Al_2TiO_5-Al_2O_3 복합체,[67] Al_2O_3-W-Ni-Cr 복합체,[68] Al_2O_3-ZrO_2 복합체[69]같은 재료들이 이 방법으로 제조되었다.

나. 제조방법

대개 주입성형법은 일반적인 방법과 마찬가지로 슬러리로부터 성형한다. 이때 슬러리에 포함된 고체의 조성과 특성을 조절하면 경사 미세구조를 얻을 수 있다.[68] 또 원하는 조성의 슬러리를 차례로 주입하여 성형하는 방법도 있다.[67] 이보다 더 효율적인 방법은 슬러리를 Fig. 2에서 보는 것과 같이 슬러리를 연속적으로 공급하면서 조성을 원하는 대로 바꾸는 것이다.[69] 성형한 뒤 성형체는 일반적인 주입성형법과 마찬가지로 결합제를 태워버리는 공정을 거쳐 소결한다.

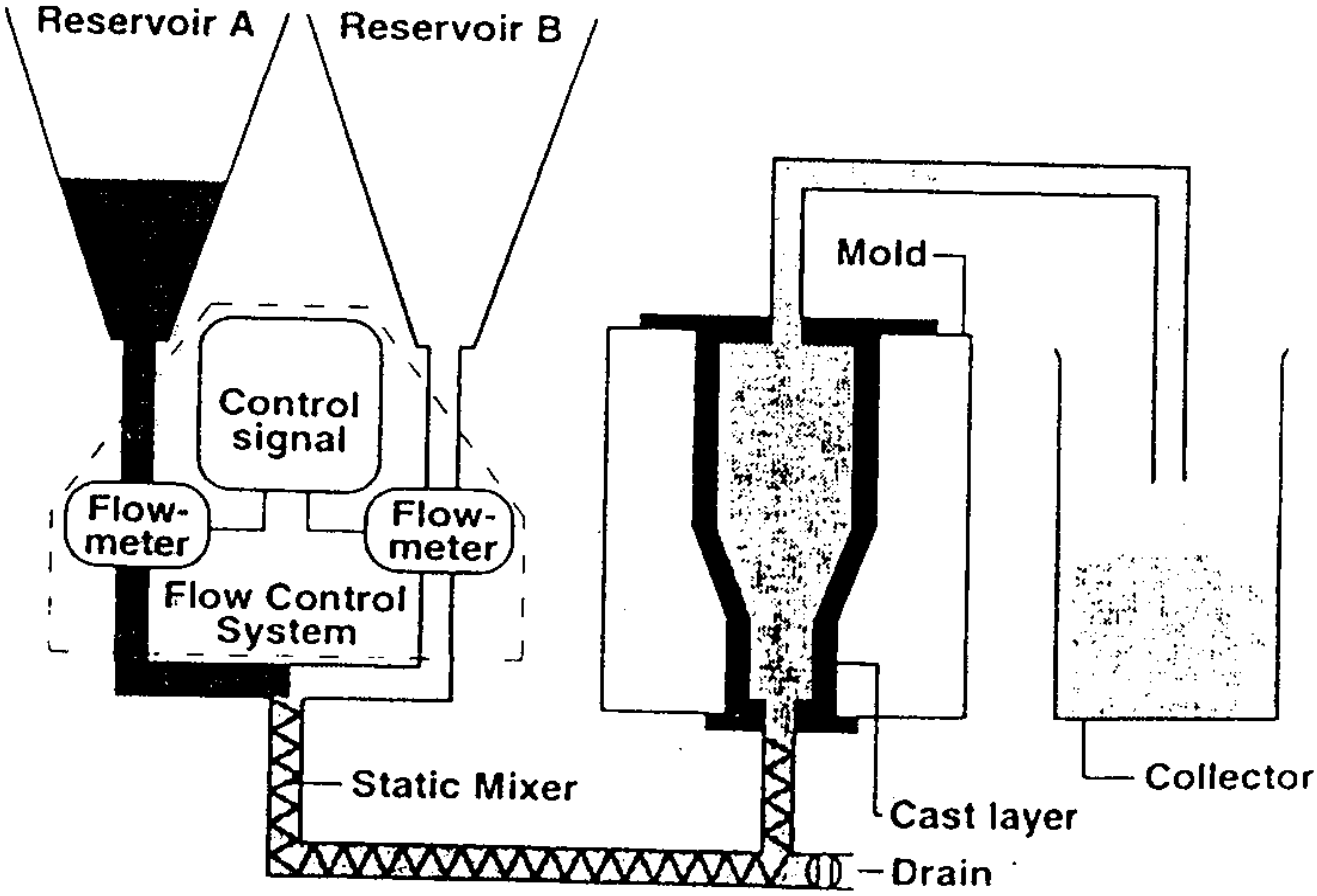


Fig. 2. Schematic of the process used to produce graded materials by slip casting.[69]

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 라미네이션법

라미네이션법은 경사 미세구조를 만들 수 있는 가장 간단한 방법이다. 따라서 선택한 재료가 경사 미세구조를 만들기에 알맞은지, 알맞다면 어떤 장점을 얻을 수 있는지 쉽게 확인할 수 있다. 이 연구에서는 라미네이션법으로 첨가제 변화, 핵 형성제 첨가, 제 2 상 첨가같은 여러가지 방법으로 경사 미세구조를 가지는 질화규소를 제조하고, 그 특성을 조사하면서 각 재료들이 갖는 장, 단점을 확인하였다. 시편은 표면층과 내부층으로 이루어진 3 층 경사 미세구조로 만들었다.

1. 실 험

가. 원 료

Table 6. Characteristics of Raw Materials Used in Lamination Method

Materials	Supplier	Remarks
Si_3N_4	Ube Industries, Ltd., Tokyo, Japan	Grade E10
β-Si_3N_4	Denki, Kagaku Kogyo Co., Tokyo, Japan	Grade SN-E Attrition milled for 1.5 hrs
SiC	Ibiden Co. Ltd., Nagoya, Japan	Ultrafine Betarundum
TiN	HCST, Berlin, Germany	Grade C
Al_2O_3	Sumitomo Chem., Japan	AKP 30
Y_2O_3	H. C. Stark, Germany	Fine grade

나. 경사 미세구조 시스템

문헌조사를 바탕으로 Table 7과 같이 표면층과 내부층이 각각 다른 미세구조를 가질 것으로 기대되는 경사 미세구조 시스템을 선택하였다. 모든 시스템에서 소결 첨가제는 Y_2O_3 (또는 Ho_2O_3) 4 wt%와 Al_2O_3 2 wt%를 넣었다.

Table 7. Selected Systems for the Fabrication of Si_3N_4 with Gradient Microstructures

Code	Inner Layer	Surface Layer	Remarks
L1	Si_3N_4+4H2A	Si_3N_4+4Y2A	Based on the Choi et al. results[70-72]
L2	Si_3N_4+TiN +4Y2A	Si_3N_4+4Y2A	Compressive stress in surface layer
L3	Si_3N_4+4Y2A	β-Si_3N_4+4Y2A	Phase transformation effect
L4	Si_3N_4+S+4Y2A	Si_3N_4+SiC+4Y2A	SiC as a grain growth inhibitor, Seed as a grain growth promotor

*Y=Y_2O_3, A=Al_2O_3, H=Ho_2O_3, S=Seed(β-Si_3N_4)

다. 제조공정

각 시편은 Fig. 3에 정리하여 나타낸 제조공정과 같이 만들었다.

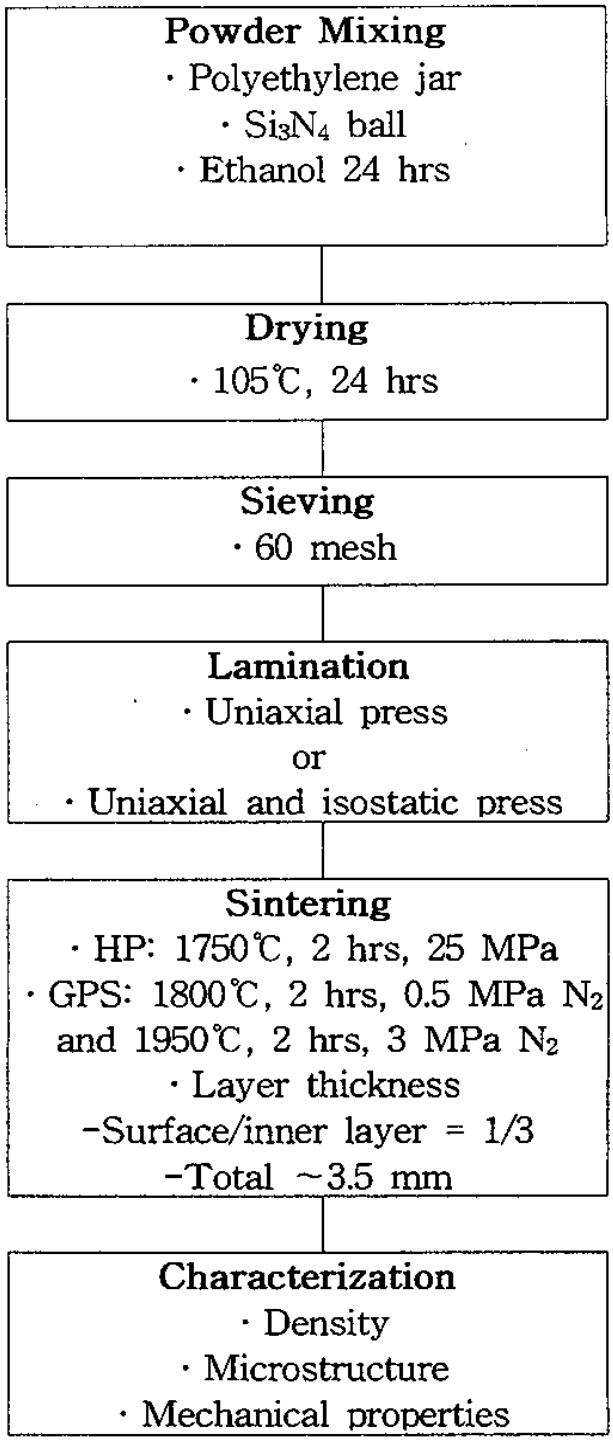


Fig. 3. Process flow chart for the fabrication of Si_3N_4 with gradient microstructures by the lamination method.

라. 특성조사

소결밀도는 Archimedes 법을 사용하여 측정하였다. 이론밀도는 혼합원리를 사용하여 구했다. 미세구조는 광학현미경과 주사전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 이용하여 조사하였다. 파괴인성은 Vickers' indentation 방법으로 49 N의 하중을 주면서 측정하였다. 강도는 시편을 3 x 4 x 25 mm 크기로 절단하여 800 grit diamond wheel을 사용하여 연마한 4 point 법으로 뒤 측정하였다. 이때 내부 span은 10 mm, 외부 span은 20 mm로 하였다.

2. 결과와 고찰

가. L1 (Si_3N_4+4Y2A/Si_3N_4+4H2A/Si_3N_4+4Y2A trilayer system)

질화규소를 소결할 때 일어나는 입자성장은 소결 첨가제에 큰 영향을 받는다.[73] 따라서 표면층과 내부층의 소결 첨가제가 다르다면, 소결하는 동안 입자성장이 다르기 때문에 표면층과 내부층의 미세구조가 다른 경사 미세구조를 기대할 수 있다. Choi 등의 연구[72]에 따르면 희토류 산화물을 소결 첨가제로 넣을 때, 첨가제에 따라 미세구조차이가 나타났다. 이 연구에서는 표면층과 내부층이 서로 다른 미세구조를 갖게할 수 있는 첨가제를 선택하기 위해, Choi 등이 희토류 산화물을 넣어 가압소결한 질화규소의 평균 입자크기와 장경비 측정하여 보았다. 그 결과 Ho_2O_3을 넣을 때 질화규소 입자의 장경비가 가장 크며, Y_2O_3를 넣을 때 가장 작은 것으로 나타났다 (Table 8). 이 결과에 따라 표면층은 Y_2O_3와 Al_2O_3, 내부층은 Ho_2O_3와 Al_2O_3를 소결 조제로 첨가한 L1 시스템을 만들어 보았다. 이때 Al_2O_3를 각 층에 넣은 이유는 표면층과 내부층의 액상형성온도를 비슷하게 맞추어, 소결중 온도에 따라 두 층 사이에 수축율이 다르기 때문에, 계면에 균열이 생기는 것은 막기 위해서 였다. 실제 표면층과 내부층에 액상형성온도가 ~100℃ 차이나는 Yb_2O_3+SiO_2와 Y_2O_3+Al_2O_3를 각각 첨가하여 예비실험한 결과, 액상형성온도 차이 때문에 계면에서 균열이 발생하였다.

Table 8. Average Grain Diameters and Aspect Ratios of the Si_3N_4-$M_2Si_2O_7$ Ceramics[72]

Materials	Average diameter (㎛)	Average aspect ratio
Si_3N_4-$Y_2Si_2O_7$	0.39	1.98
Si_3N_4-$Yb_2Si_2O_7$	0.31	2.09
Si_3N_4-$Ho_2Si_2O_7$	0.43	2.32
Si_3N_4-$Dy_2Si_2O_7$	0.50	2.09
Si_3N_4-$Er_2Si_2O_7$	0.48	2.26
Si_3N_4-$Sm_2Si_2O_7$	0.44	2.27
Si_3N_4-$Ce_2Si_2O_7$	0.32	2.16
Si_3N_4-$Lu_2Si_2O_7$	0.36	2.11
Si_3N_4-$La_2Si_2O_7$	0.41	2.07
Si_3N_4-$Pr_2Si_2O_7$	0.43	2.29
Si_3N_4-$Gd_2Si_2O_7$	0.45	2.07
Si_3N_4-$Sc_2Si_2O_7$	0.36	2.28

L1을 가스압 소결한 결과 상대밀도는 99.8%였으며, 계면에서 균열이 발생되지 않았다. 따라서 L1은 소결엔 문제가 없는 것으로 판단되었다. Fig. 4는 L1의 표면과 내부의 미세구조를 보여주는데, Ho_2O_3를 넣은 내부층에 큰 입자들이 더 많다는 것을 알 수 있다. 그러나 그 차이가 기계적인 특성에 영향을 줄만큼 크지 않은 것으로 판단되었다. 이같이 표면과 내부의 미세구조가 큰 차이를 보이지 않는 것은 다음과 같은 이유때문일것으로 생각된다.

1) 소결중 첨가제 성분이 입계 유리상을 통해 농도구배에 의해 서로 확산되면서, 표면과 내부의 조성 차이가 없어진다.

2) 높은 소결 온도에서 입자성장에 대해 첨가제가 중요한 영향인자로 작용하지 못한다.

이같은 결과로 부터 표면과 내부층에 첨가제를 다르게 하여 서로 다른 미세구조를 얻는 방법은 표면과 내부의 소결온도에 따른 수축율 차이 때문에 첨가제를 선택하는데 제한을 받고, 소결중 첨가제 성분이 입계 유리상을 통해 서로 확산되며, 높은 온도에서 첨가제가 예상보다 입자성장에 큰 영향을 미치지 못한다는 이유 때문에 큰 효과를 거두기 어려울 것으로 판단된다.

L1 시스템은 표면층과 내부층의 미세구조가 큰 차이를 보이지 않았으므로, 기계적인 특성은 조사하지 않았다.

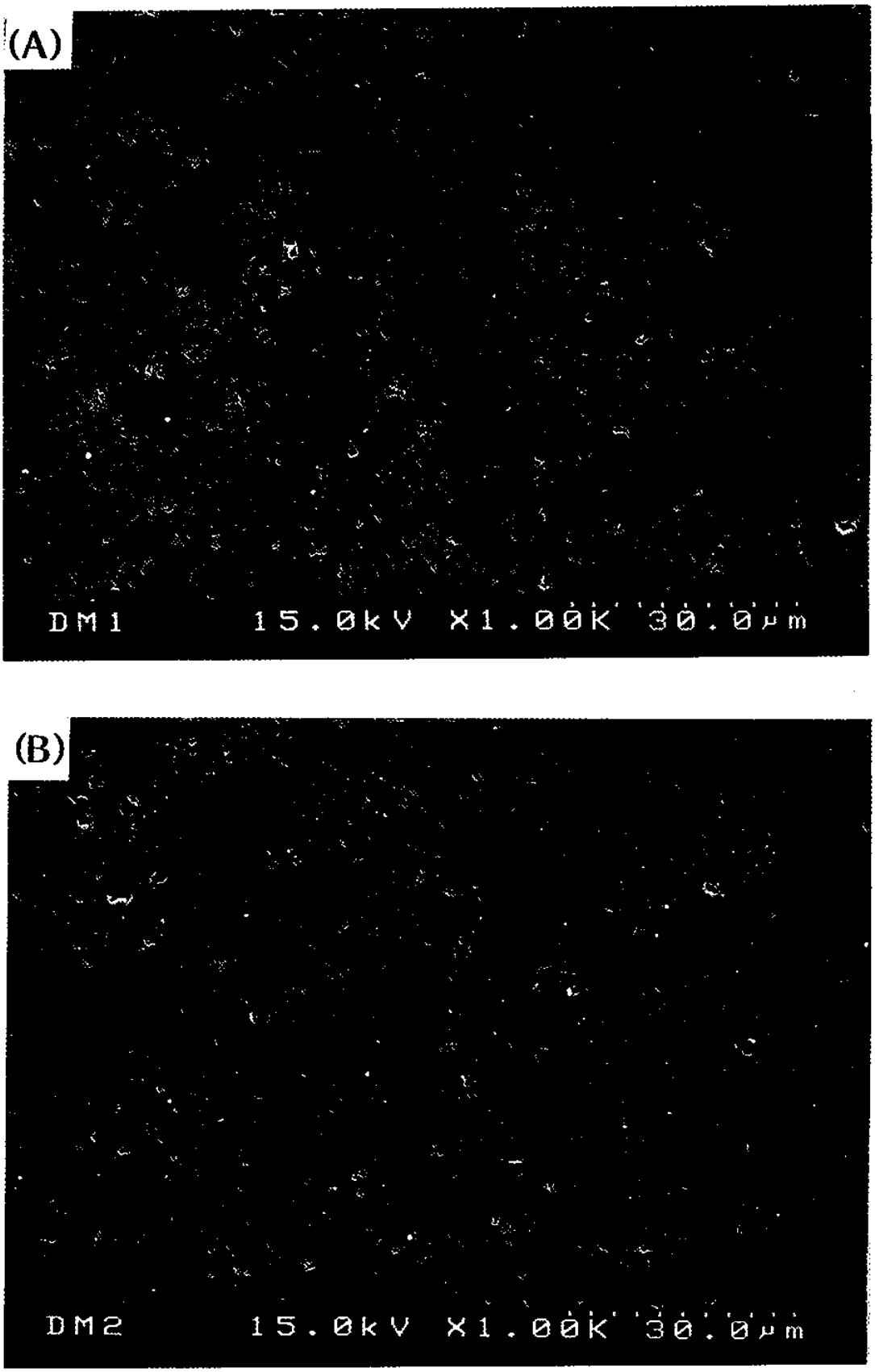


Fig. 4. SEM micrographs of polished and etched surface of L1 system: (A) surface layer (B) inner layer.

나. L2 (Si_3N_4+4Y2A/Si_3N_4+TiN+4Y2A/Si_3N_4+4Y2A trilayer system)

그동안 연구결과에 따르면 질화규소에 TiN을 첨가할 경우 잔류응력에 의한 미세균열 (stress induced microcracking)이나 균열 휘어짐같은 파괴인성 증진기구가 나타나면서, 파괴인성 값이 크게 높아진다.[33-34] 따라서 표면을 강도가 높은 질화규소로 만들고, 내부는 인성이 높은 TiN을 첨가한 질화규소로 만든다면, 이 연구의 목적에 맞는 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대할 수 있다. 또 내부층에 TiN을 첨가하면, TiN의 열팽창 계수가 질화규소에 비해 크기 때문에 (α_{TiN}=8.0 x 10^{-6}, α_{Si3N4}=3.0 x 10^{-6}), 소결 뒤 냉각중에 표면에 압축응력이 걸리면서 전체적으로 강도가 높아질 수 있다.

L2를 가스압 소결했을 때 시편 계면에 균열이 생기기 때문에, L2는 가압소결하여 시편을 제조하였다. 가압소결할 때 내부층에 TiN을 질화규소에 대해 10, 20, 30 v/o를 넣어 보았는데, TiN이 30 v/o 들어갈 때는 내부층에 큰 기공이 발생하였다. L2는 소결 뒤 냉각할 때 표면의 압축응력에 대응하여 내부에 인장응력이 걸리며, 그 크기는 TiN이 많이 들어갈수록 커진다. 따라서 TiN이 30 v/o 들어갔을 때 내부에 큰 기공이 생기는 것은, 소결 뒤 냉각할 때 큰 인장응력이 내부층에 걸렸기 때문인 것으로 보인다. 이같은 결과로부터 L2 시스템에서 내부층에 첨가할 수 있는 TiN 양은 ~ 20 v/o가 한계인 것으로 판단되었다.

내부층에 TiN이 10 v/o와 20 v/o 들어간 L2의 상대밀도는 >98%였다. 그러나 앞서 설명한 소결과정에서 내부층에 걸리는 인장응력 때문에, 내부층에 기공이 생기는 것으로 나타났다 (Fig. 5). Fig. 6은 L2의 미세구조로 표면층에는 Si_3N_4 입자가, 내부층에는 Si_3N_4와 TiN 입자가 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 5는 표면층과 내부층에서 압침자를 눌러 균열을 만든 다음, 균열이 진행되는 모양을 관찰한 것이다. 그 결과 표면층에서는 경계면에 수직인 방향으로 진행한 균열의 길이가 평행한 방향으로 진행한 균열의 길이보다 짧고, 내부층에서는 반대인 것으로 나타났다. 따라서 L2 시스템은 목적하던대로, 표면층에 압축응력이, 내부층엔 인장응력이 걸려있는 상태라는 것을 알 수 있다.[38]

이같은 압축응력을 표면층에 걸어주는 이유는 강도를 높여주려는 것이다.[38,40] 그러나 L2 시스템의 강도를 측정한 결과, L2 시스템의 강도는 표면

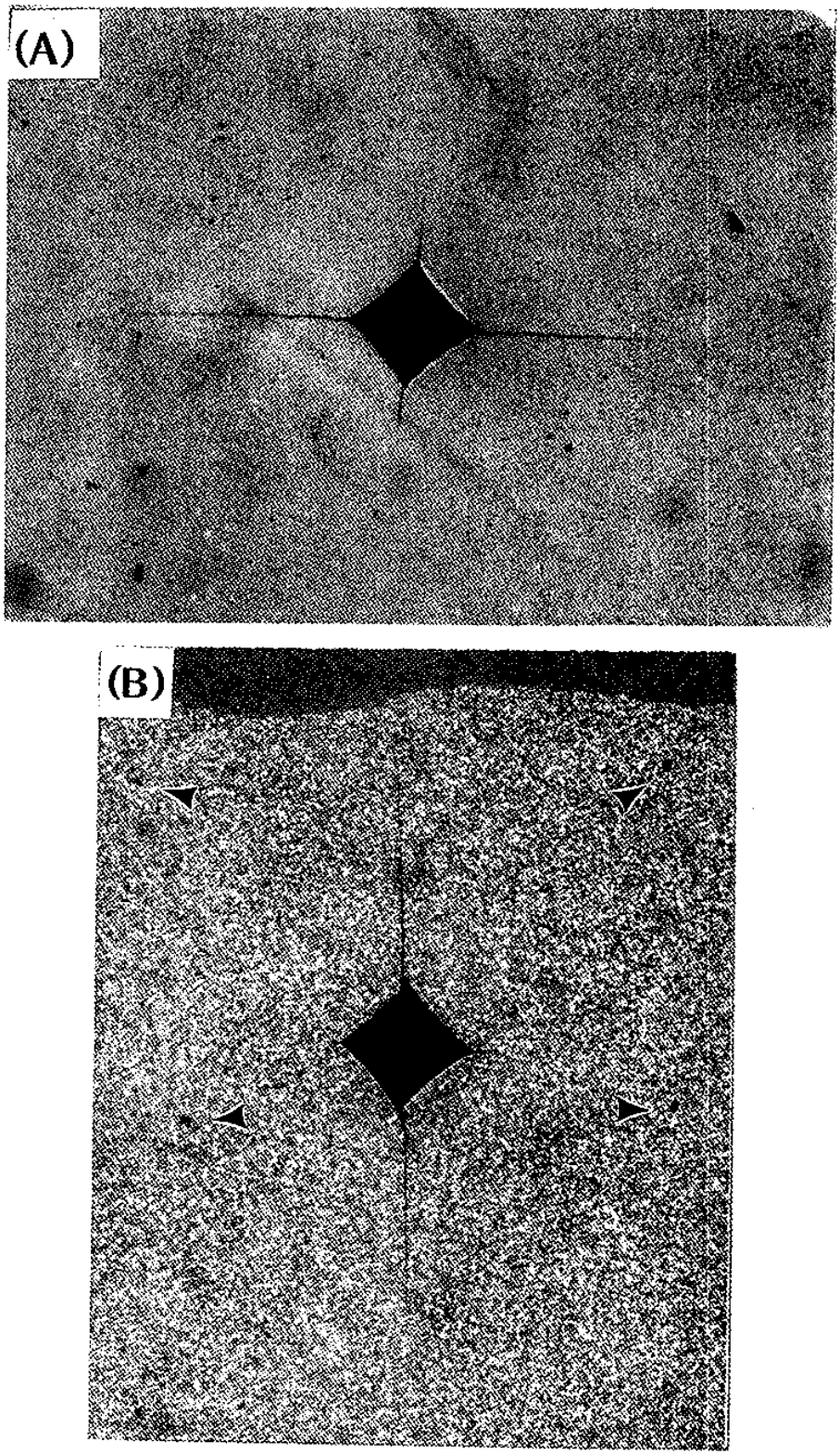


Fig. 5. Optical micrographs of polished and Vickers' indented surface of L2 system showing different lengths of cracks parallel and perpendicular to the layer boundary due to residual stress : (A) surface layer (B) inner layer. Arrows in the inner layer indicate pores as processing defects formed due to residual tensile stress upon cooling.

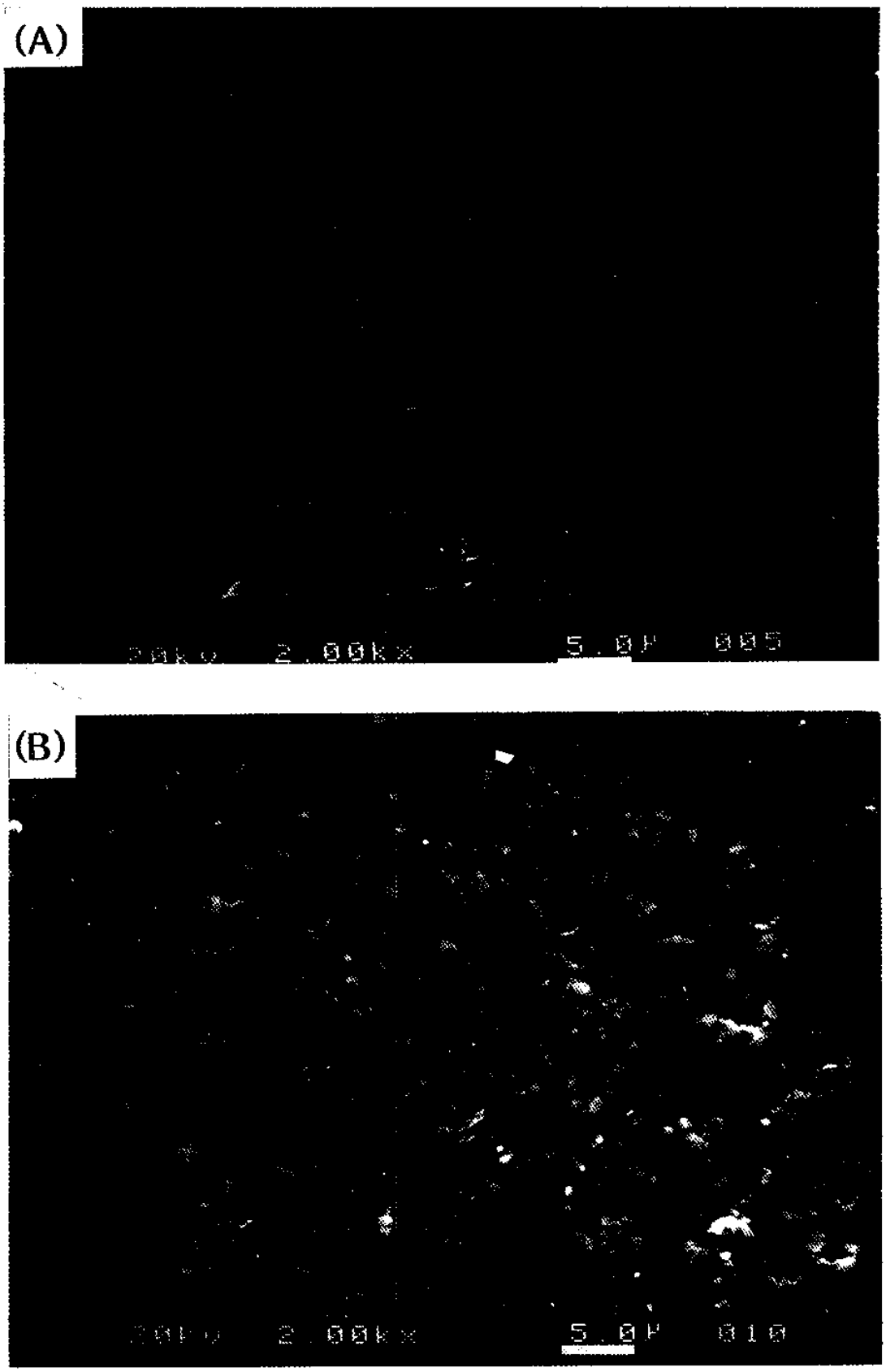


Fig. 6. SEM micrographs of polished and etched surface of L2 system: (A) surface layer, (B) inner layer.

층이나 내부층 각각의 강도값보다 낮은 것으로 나타났다 (Table 9). 이같은 결과는 Fig. 7에서 볼 수 있는 것과 같이 내부층의 기공이 균열원인(fracture origin)으로 작용했기 때문인 것으로 판단된다. 즉, L2 시스템에서 표면층은 치밀하게 소결되고, 압축응력이 걸려있기 때문에 균열원인이 되는 기공이 작고, 파괴응력에 대한 저항성이 높다. 따라서 표면층에 균열원인이 생긴다면, 강도는 예상대로 높아질 것이다. 그러나 실제 이 연구에서 인장응력을 받는 내부층의 큰 기공이 주어진 응력에 대한 파괴원인으로 작용하기 때문에 예상보다 낮은 강도 값이 나타난 것으로 보인다.

이같은 결과로부터, L2은 기본적으로 이 연구에서 목적으로 하는 높은 강도와 인성을 기대할 수 있는 시스템이지만, 이를 위해선 소결 뒤 냉각중에 내부층에 걸리는 인장응력이 기공같은 공정결함 (processing defects)을 만들지 못하도록 해야 할것으로 판단된다.

Table 9. Flexural Strengthes of L2 System

(MPa)

Inner layer		Surface layer	Trilayer	
10 v/o TiN	20 v/o TiN		10 v/o TiN	20 v/o TiN
1362.2	1241.4	1002.8	783.3	899.9

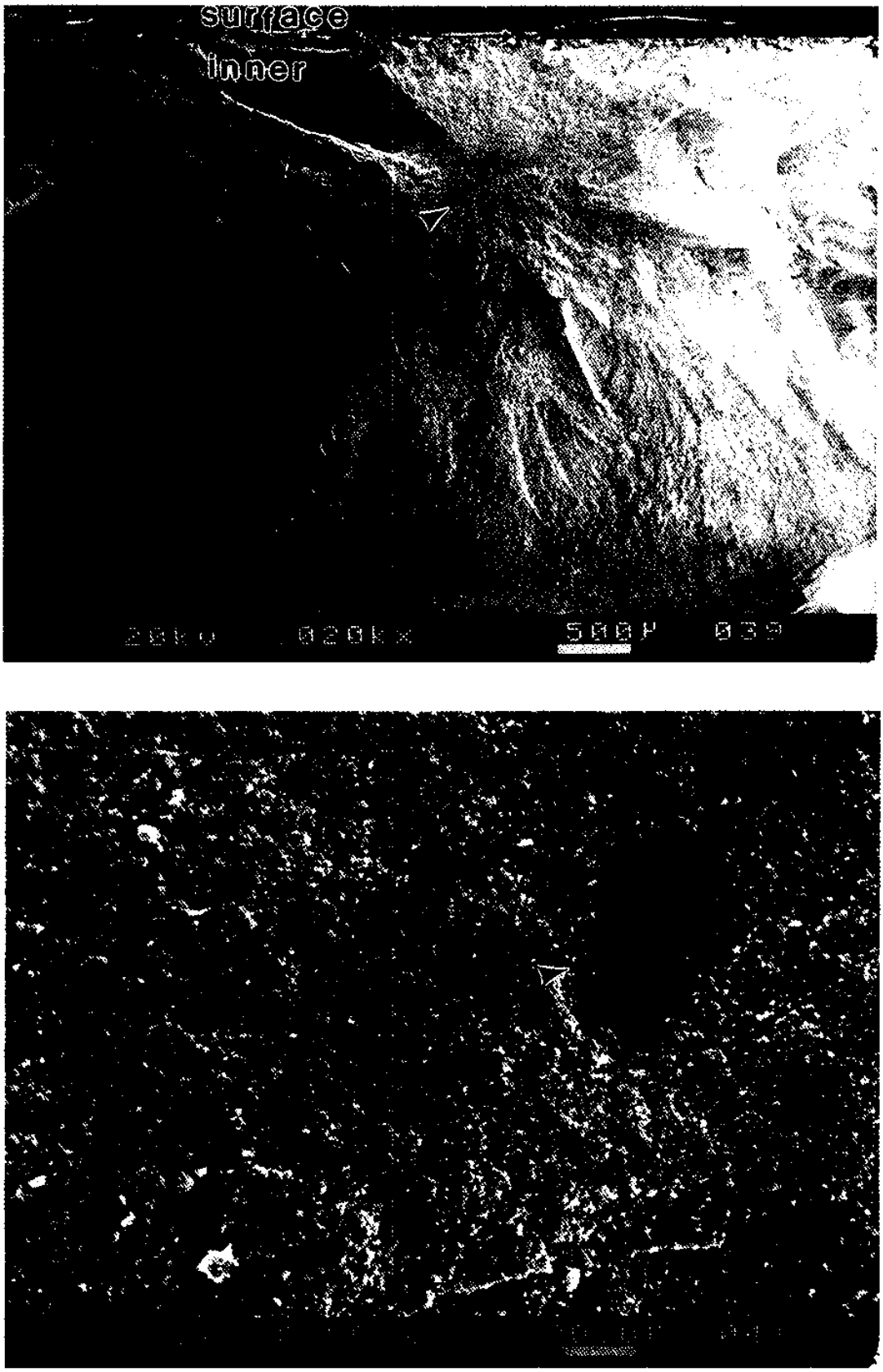


Fig. 7. SEM micrographs of fracture surface of L2 system showing fracture origin at the inner layer.

다. L3 (β-Si_3N_4+4Y2A/Si_3N_4+4Y2A/β-Si_3N_4+4Y2A trilayer system)

질화규소를 소결할 때 일어나는 $\alpha \rightarrow \beta$ 상변태는 입자성장에 영향을 주는 것으로 알려졌다. 예를 들어 Mitomo 등의 연구[74]에 따르면 출발원료를 β-질화규소 분말을 사용하면 소결중 상변태가 일어나지 않기 때문에 불규칙 입자성장 (discontinuous grain growth)이 억제되면서 α-질화규소 분말을 사용할 때 보다 장경비가 작은 입자들로 이루어진 미세구조를 얻을 수 있다. 이것은 β-질화규소 분말을 출발원료로 할 때 장경비가 작은 입자들로 이루어진 미세구조를 얻을 가능성이 있다는 것을 의미한다. 따라서 L3 시스템을 선택하여 경사 미세구조를 만들어 보았다.

L3 소결에 문제가 있는 것으로 나타났다. L3를 가스압 소결할 때 계면에 균열이 관찰되지 않았으나, 수축율은 10.2% 정도 밖에 일어나지 않았고 상대밀도도 <93%인 것으로 나타났다. 또 L3를 가압소결했을 때 각 층의 계면에서 균열이 발생하였다. 이같은 결과의 원인은 표면층과 내부층의 수축율과 크게 다르기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 가스압 소결할 때 같은 조건에서 표면층과 내부층을 따로 소결하면 모두 >99%의 상대밀도를 나타내지만, 내부층의 수축율은 20.5%인데 비해서 표면층은 14.5%인 것으로 나타났다. 표면층의 수축율이 작은 것은 Fig. 8에서 보는 것과 같이 이 연구에서 표면층을 만들기 위해 사용한 β-질화규소 분말의 입도가 어트리션 밀 (attrition mill)로 분쇄하였음에도 내부층을 만들기 위해 사용한 α-질화규소 분말 (90%가 <1.33 μm[75])에 비해 크기 때문인 것으로 판단된다. 이같은 결과로 부터 β-질화규소 분말을 표면층으로 사용하기 위해선 소결특성을 내부의 α-질화규소 분말에 맞추어야 하며, 이를 위해선 보다 작은 입자크기를 갖는 β-질화규소 분말을 사용해야 할 것으로 판단된다.

Fig. 9는 가스압 소결한 L3의 파단면의 미세구조를 관찰한 것으로 입자크기는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이같이 표면층 출발원료의 입자크기가 컸음에도 불구하고 소결 뒤 입자크기가 내부층과 비슷하다는 결과는, 표면층 출발원료의 입자크기를 더 작게할 때 소결성을 높여주면서 작은 입자크기를 갖는 미세구조를 얻을 수 있다는 가능성을 보여주는 것

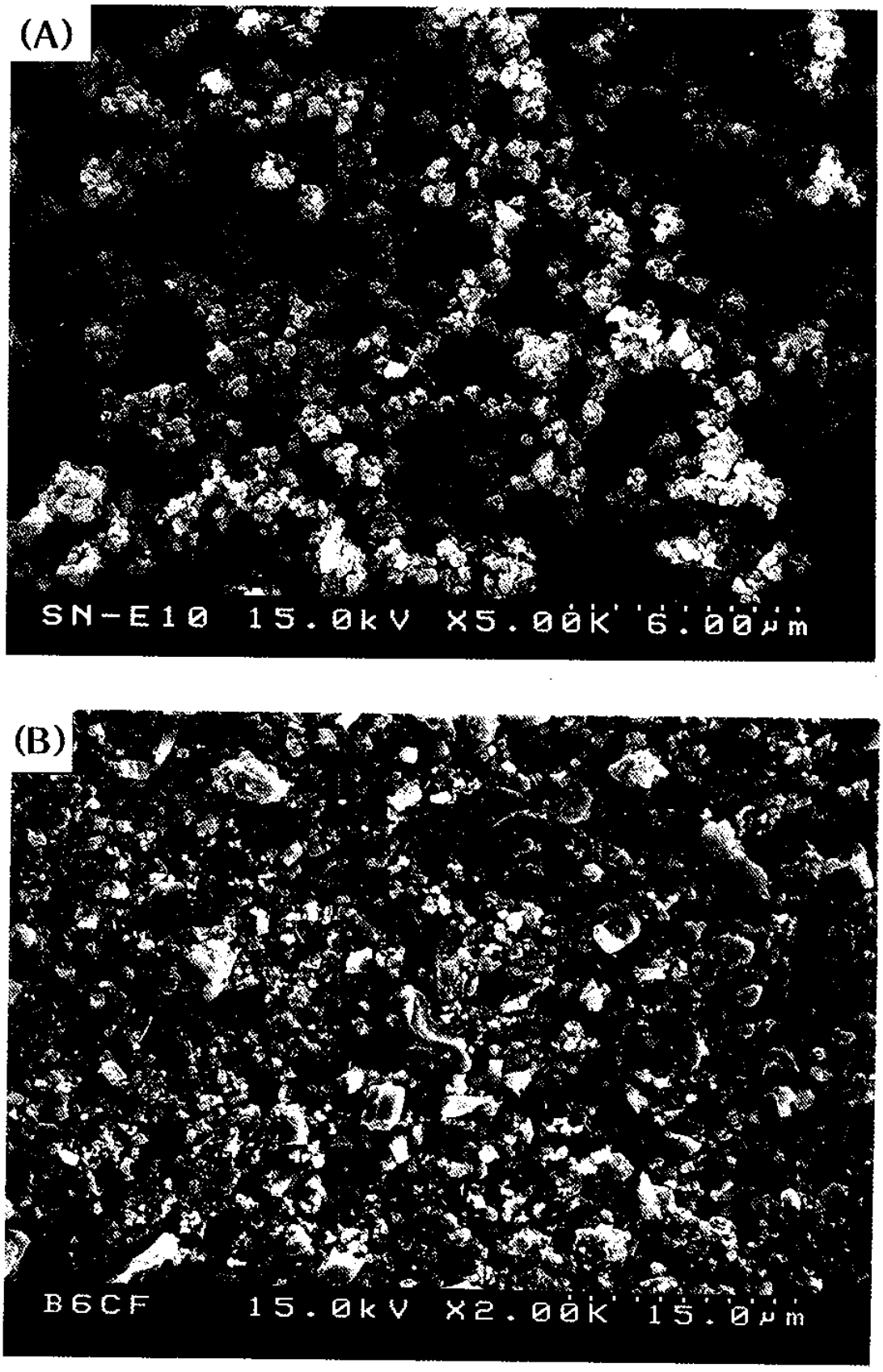


Fig. 8. SEM micrographs of (A) as received α-Si_3N_4, and (B) attrition milled β-Si_3N_4 powder used in this study.

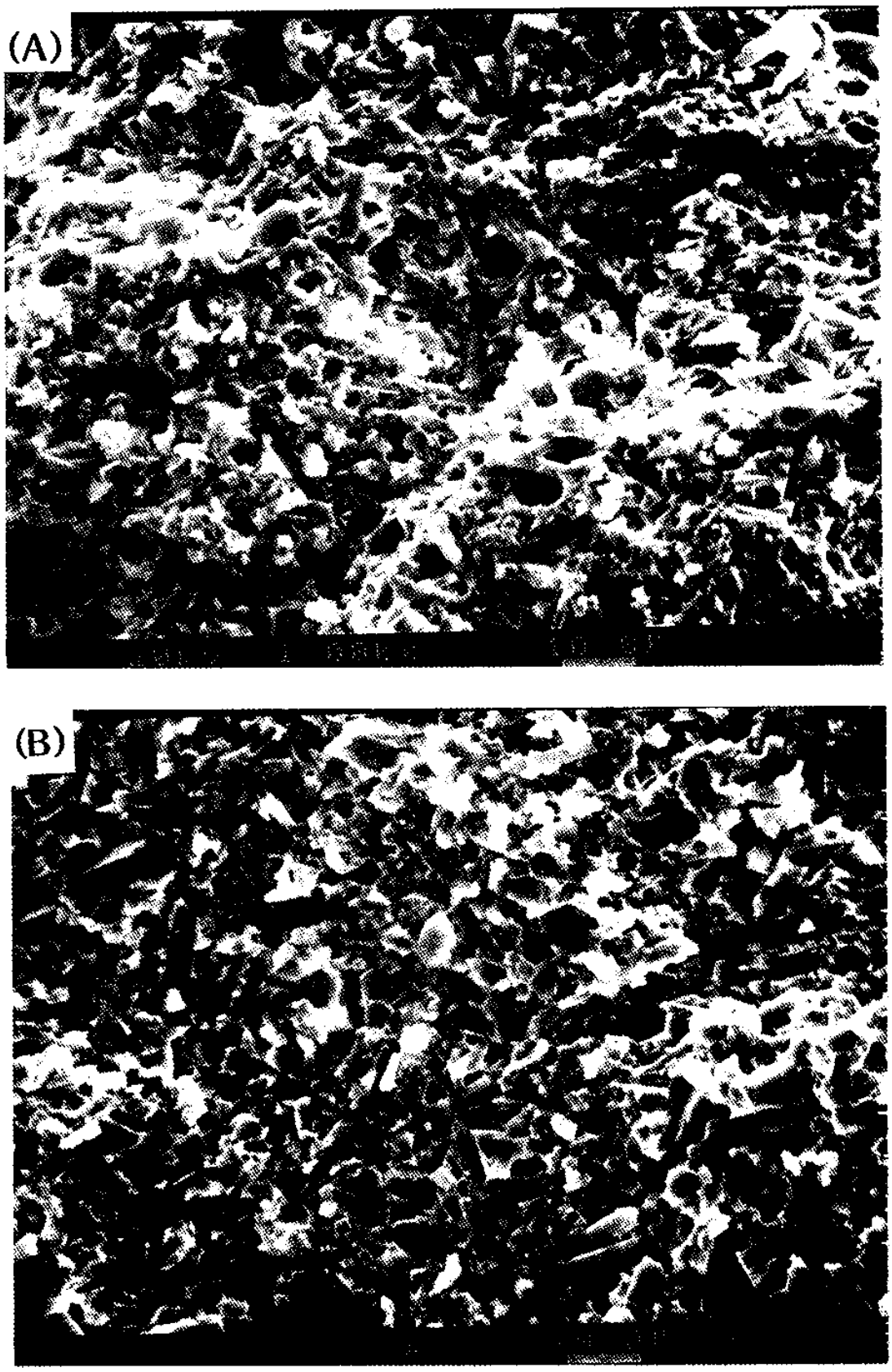


Fig. 9. SEM fractographs of L3 system: (A) surface layer (B) inner layer.

으로 판단된다.

L3 시스템은 소결밀도가 낮거나, 계면에 균열이 발생하였기 때문에 기계적 특성은 조사하지 않았다.

라. L4 (Si_3N_4+SiC+4Y2A/Si_3N_4+4Y2A+Seed/Si_3N_4+SiC+4Y2A trilayer system)

α-질화규소 분말을 출발원료로 하고, 여기에 1~8 v/o의 β-질화규소 분말을 핵 형성제로 넣을 경우 길쭉한 큰 입자가 성장하면서 파괴인성이 높아진다는 것은 그동안 연구결과를 통해 잘 알려져 있다.[76-77] 또 질화규소에 SiC 분말을 제 2 상으로 첨가할 경우, 입자성장이 억제되어 입자크기가 작은 미세구조가 나타나며, 강도와 경도가 높아진다고 보고되고 있다.[31] 따라서 내부층에 핵 형성제를 첨가하고, 표면층에 SiC를 첨가할 경우 이 연구의 목적에 맞게 표면은 높은 강도를 나타내는 작은 입자로 이루어진 미세구조를, 내부는 높은 인성을 나타내는 크고 길쭉한 입자로 이루어진 미세구조를 얻을 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

Hwang 등[32]은 가압소결하는 경우 SiC를 30 v/o 정도 첨가할 때 질화규소의 입자크기가 뚜렷하게 작아진다고 보고하였다. 이 결과를 근거로 표면층에 SiC를 30 v/o 첨가한 L4 시스템을 만들어 가스압 소결한 결과 계면에 균열이 발생하였다. 또 같은 L4 시스템을 가압소결한 결과, 소결은 문제가 없으나 시편 가공과정에서 표면에 균열이 발생하였다. 이같은 결과는, 일반적으로 제 2 상이 첨가되면 소결이 어려워지면서 수축율이 작아진다는 사실로부터, SiC를 첨가한 표면층의 수축율과 내부층의 수축율 차이 때문인 것으로 보인다. 또 SiC의 열 팽창 계수가 질화규소보다 크다는 점도 L4 시스템에서 가공중 균열이 발생한 중요한 원인인 것으로 보인다. 즉, SiC의 열팽창 계수는 질화규소보다 크기 때문에 (α_{SiC} = 4.2 x 10^{-6}, α_{Si3N4} = 3.0 x 10^{-6}), SiC를 첨가한 표면층의 열팽창 계수는 SiC를 첨가하지 않은 내부보다 크다. 따라서 소결 뒤 냉각과정에서 표면층에 인장응력이 걸리며, 그 크기는 첨가한 SiC 양에 비례할 것이다.

이같은 결과로부터 미세구조를 조절할 목적으로 표면층에 SiC를 제 2 상으로 첨가할때는 수축율과 열팽창 계수 차이를 고려해서 적은 양을 첨

가하여야 할 것으로 판단되었다. 여기서 적은 양은 표면층이나 계면층의 기계적 특성에 영향을 줄 정도의 인장응력을 발생시키지 않으면서, 소결중 질화규소 입자의 성장을 억제하여 작은 입자크기를 갖는 미세구조를 얻을 수 있을 정도의 양을 의미한다. 이같은 판단으로부터 표면층에 SiC를 4 v/o 첨가하여 열팽창 계수의 차이 때문에 나타나는 문제점을 피할 수 있는 L4 시스템을 가스압 소결하여 만들었다.

SiC를 4 v/o 첨가한 L4는 가스압소결했을 때 상대밀도가 >99% 였으며, 계면에서 균열이 관찰되지 않았다. Fig. 10은 L4의 표면층과 내부층의 미세구조를 보여주고 있는데, 기대했던대로 표면층의 입자크기는 내부층에 비해 작은 것으로 나타났다. 따라서 표면층에 첨가한 SiC는 소결할 때 질화규소 입자의 성장을 방해하며, 내부층에 첨가한 핵 형성제는 입자의 성장을 도와준 것으로 판단된다.

L4 시스템은 이번 연구에서 원하는 경사 미세구조를 갖는 질화규소에 가장 가까운 시스템으로 판단되었기 때문에, 경사 미세구조를 갖는 세라믹스의 특성을 잘 표현할 수 있는 R-curve를 통해 기계적 물성을 조사하였다. 결과는 제 5 절에 정리하였다.

마. 경사 미세구조 시스템의 설계

L1 - L4 시스템에 대한 연구로부터, 이 연구 목적에 맞는 경사 미세구조 질화규소를 만들기 위해선, 특히, 다음과 같은 점을 고려해 시스템을 설계해야 할것으로 판단된다.

(1) 표면층과 내부층의 소결특성이 같거나, 그 차이가 아주 작아야 한다. 즉, 각 층의 온도에 따른 수축율과, 소결 뒤 최종 수축율의 차이는 없거나, 아주 작아야 한다. 그리고 이같은 문제점을 해결하기 위해선, 특히, 출발원료의 특성, 소결 첨가제의 액상형성온도, 그리고 제 2 상을 첨가한다면 이 상이 소결성에 주는 영향을 고려해야 한다.

(2) 내부층의 열팽창 계수는 표면층보다 같거나 커서 표면에 인장응력이 생기는 것을 막아야 한다. 그리고 각 층의 열팽창 계수 차이 때문에 생기는 잔류응력이 공정결함을 만들 정도로 지나치게 크지 말아야 한다.

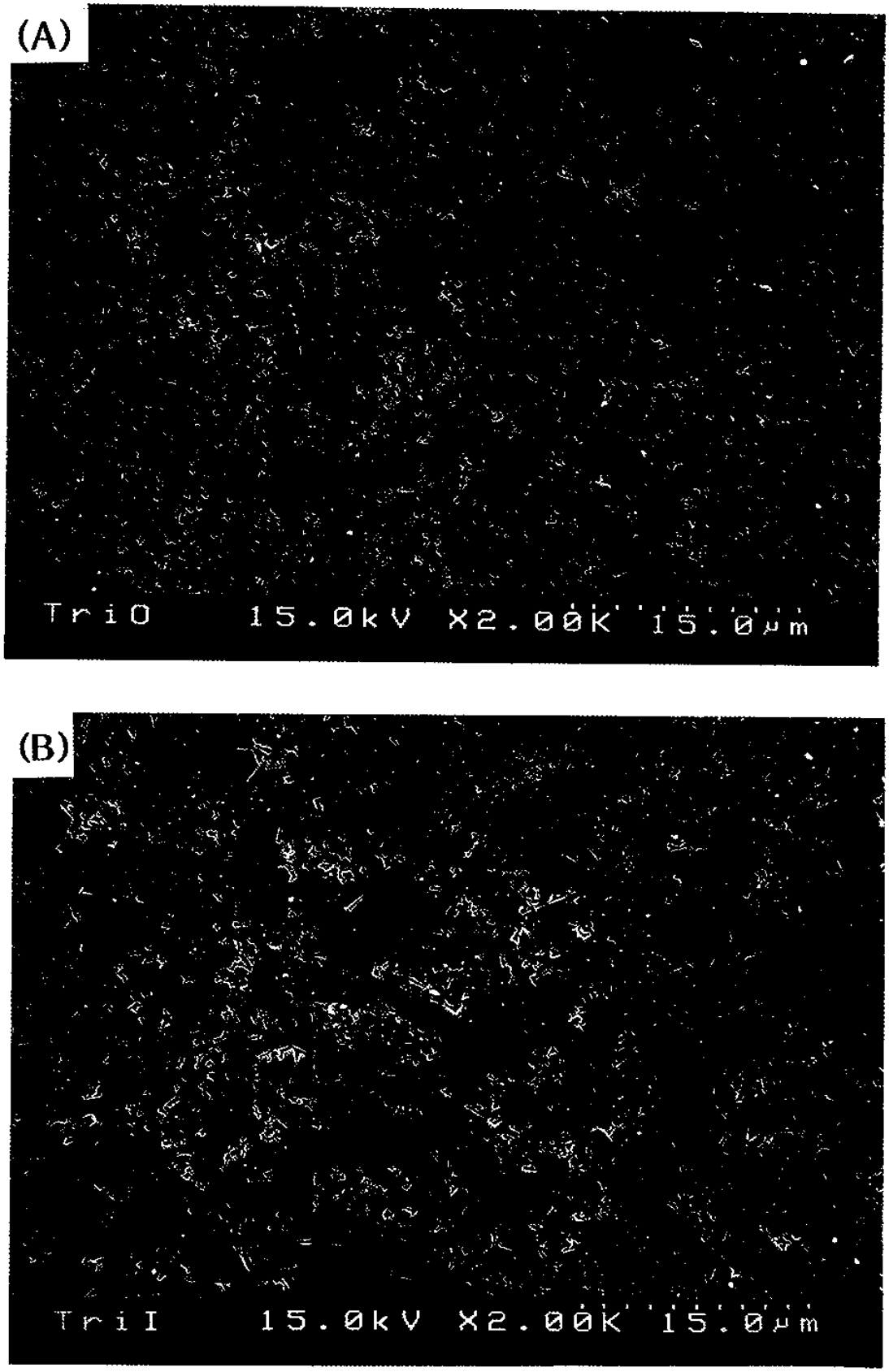


Fig. 10. SEM micrographs of polished and etched surface of L4 system: (A) surface layer (B) inner layer.

제 2 절 원심성형법

제 1 절에서 라미네이션법으로 이중 미세구조를 갖는 질화규소를 만들어 보았다. 라미네이션법은 경사 미세구조를 만들 수 있는 가장 간단하면서도 유용한 방법이지만, 몇가지 제약을 갖고 있다. 예를 들어 일축성형을 하는 방향으로만 경사 미세구조를 만들 수 있고, 계면이 분명히 나누어지면서 특성이 크게 달라지기 때문에 재료선택에 어려움이 있다. 또 성형과정에서 고른 계면을 얻기 어렵다. 이에 따라 원심성형법으로 이중미세구조를 제조하여 보았다. 이때 원심성형법의 장점을 가장 잘 살리기 위해,[53] 입자크기가 큰 핵 형성제를 넣은 질화규소와 TiN을 넣은 질화규소를 준비하여 성형하여 보았다.

1. 실 험

가. 원 료

Table 10. Characteristics of Raw Materials Used in the Centrifugal Casting Method

Materials	Supplier	Remarks
Si_3N_4	Ube Industries, Ltd., Tokyo, Japan	Grade E10
Si_3N_4(seed)	Denki, Kagaku Kogyo Co., Tokyo, Japan	Grade SN-E Attrition milled for 1.5 hrs
TiN	HCST, Berlin, Germany	Grade C
Al_2O_3	Sumitomo Chem., Japan	AKP 30
Y_2O_3	H. C. Stark, Germany	Fine grade
Dispersant	Zschimmer & Schwarz GmbH Lahnstein/RH.	

나. 제조공정

제조공정을 Fig. 11에 정리하여 나타내었고, 원심성형 실험장치는 Fig. 12과 같다.

다. 특성조사

제조된 시편의 미세구조는 광학현미경과 주사전자 현미경 (scanning electron microscopy, SEM)를 이용하여 조사하였다.

2. 결과와 고찰

Fig. 13은 핵 형성제를 첨가한 질화규소 슬러리를 최적조건 (5 v/o solid, 2 v/o seed, 1 w/o dispersant, 1000 r.p.m casting speed, 10 min casting time) 에서 원심성형하여 얻은 성형체를 건조, 가스압 소결한 다음 파단면을 관찰한 미세구조 사진이다. Fig. 13에서 보면 외부층은 길이 ~ 10 ㎛, 두께 1~2 ㎛의 길쭉한 입자들로 구성되어 있으며, 내부층은 입자크기와 장경비가 보다 작은 입자들로 구성되어 있다. 또 내부층이 표면층에 비해 더 치밀하다는 것을 알 수 있다. 여기서 표면층에 큰 입자들이 성장한 것은 원심력에 의해 입자크기가 큰 핵 형성제와 질화규소 출발원료의 큰 입자들이 표면부분에 먼저 캐스팅되었기 때문인 것으로 보인다. 그러나 소결 첨가제의 불균일한 분포도 이같은 미세구조가 나타난 원인으로 작용할 가능성이 있다. 즉, 질화규소에 비해 높은 비중을 갖는 Al_2O_3 (3.98 g/cm^3)와 Y_2O_3 (5.03 g/cm^3)는 원심성형할 때 질화규소보다 더 빠르게 침강되면서 주로 표면 부분에 많이 존재할 수 있고, Al_2O_3에 비해 비중이 큰 Y_2O_3는 이런 경향이 더 심할 것이다. 그리고 이같은 첨가제 분포의 불균일성은 미세구조에 영향을 줄 것으로 판단된다.

Fig. 14는 TiN을 첨가한 질화규소 슬러리를 최적조건 (Si_3N_4 95 v/o + TiN 5 v/o, 40 v/o solid, 1w/o dispersant, 1000 r.p.m casting speed, 10 min casting time) 에서 얻은 성형체를 건조, 가스압 소결한 다음 파단면을 관찰한 사진이다. Fig. 14에서 보면 표면층은 비교적 둥근 입자들로 구

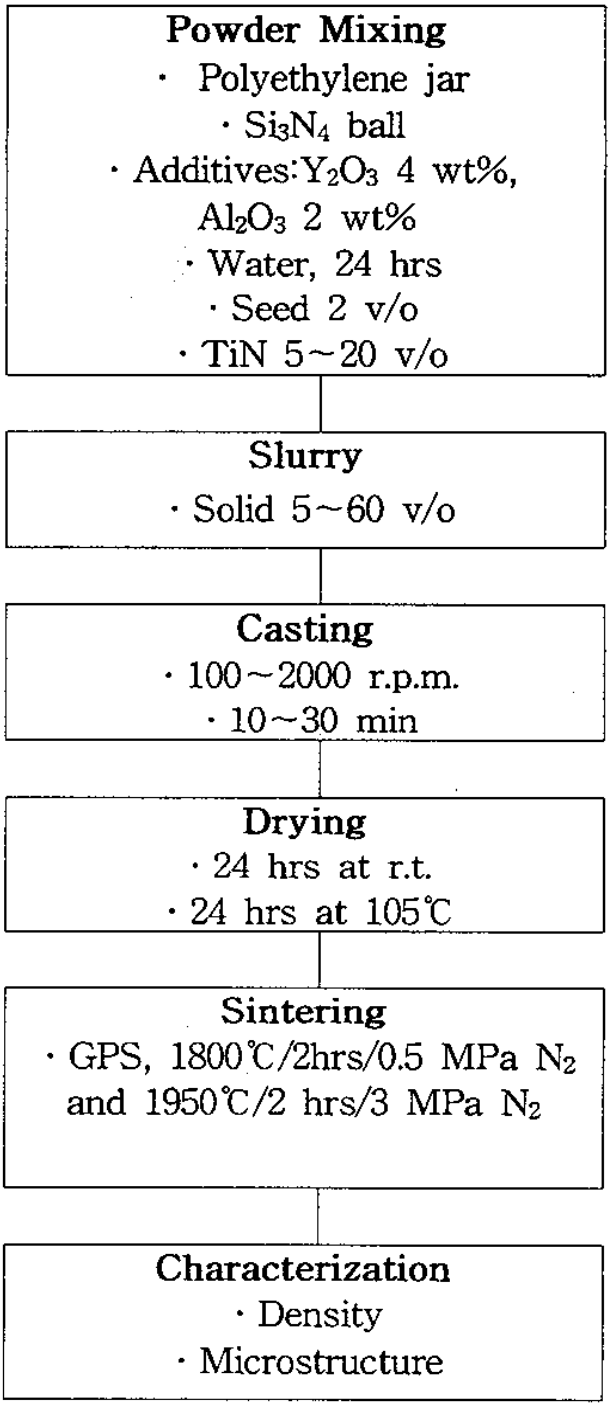


Fig. 11. Process flow chart for the fabrication of Si_3N_4 with gradient microstructures by centrifugal casting.

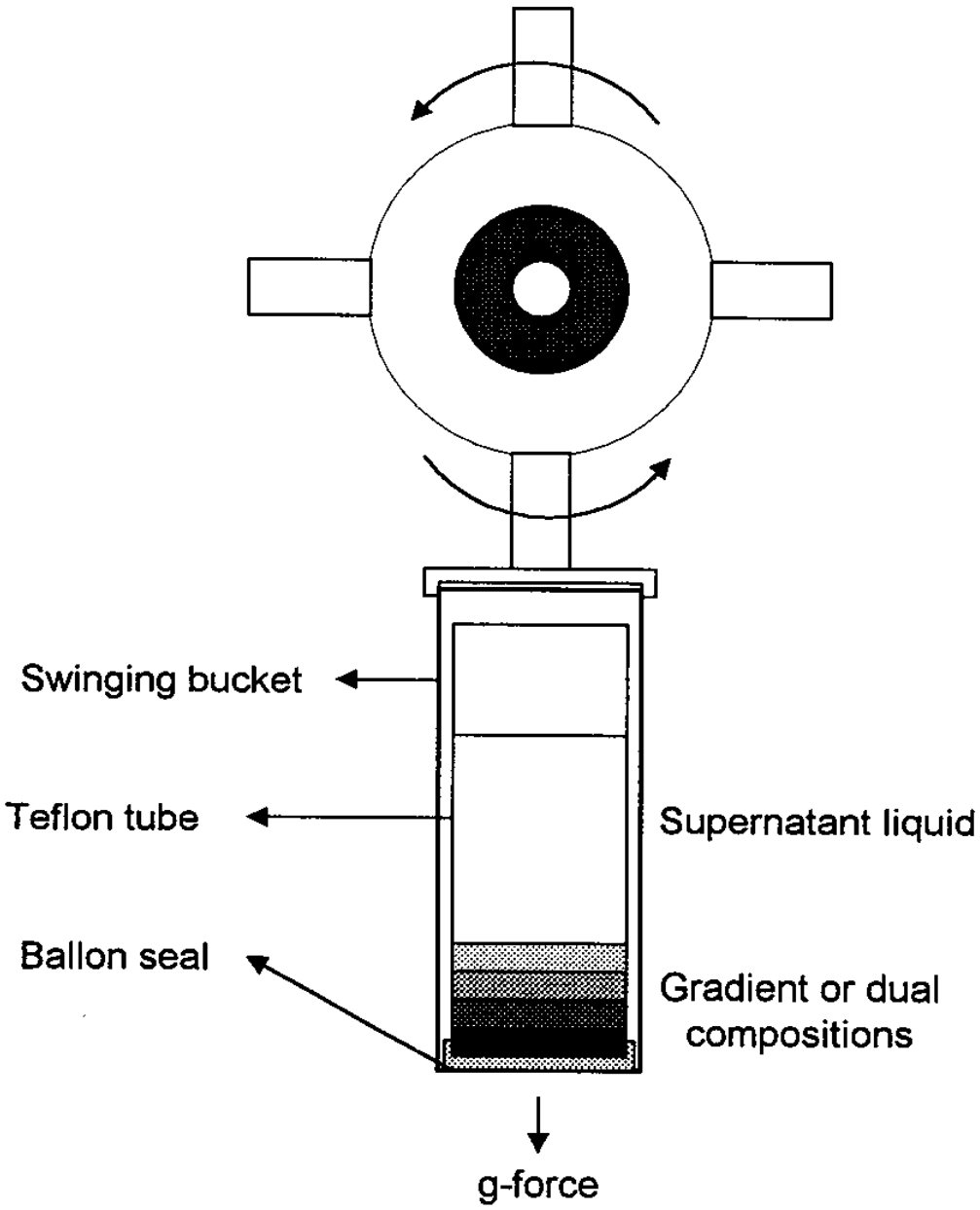


Fig. 12. Schematic of the centrifugal casting apparatus.

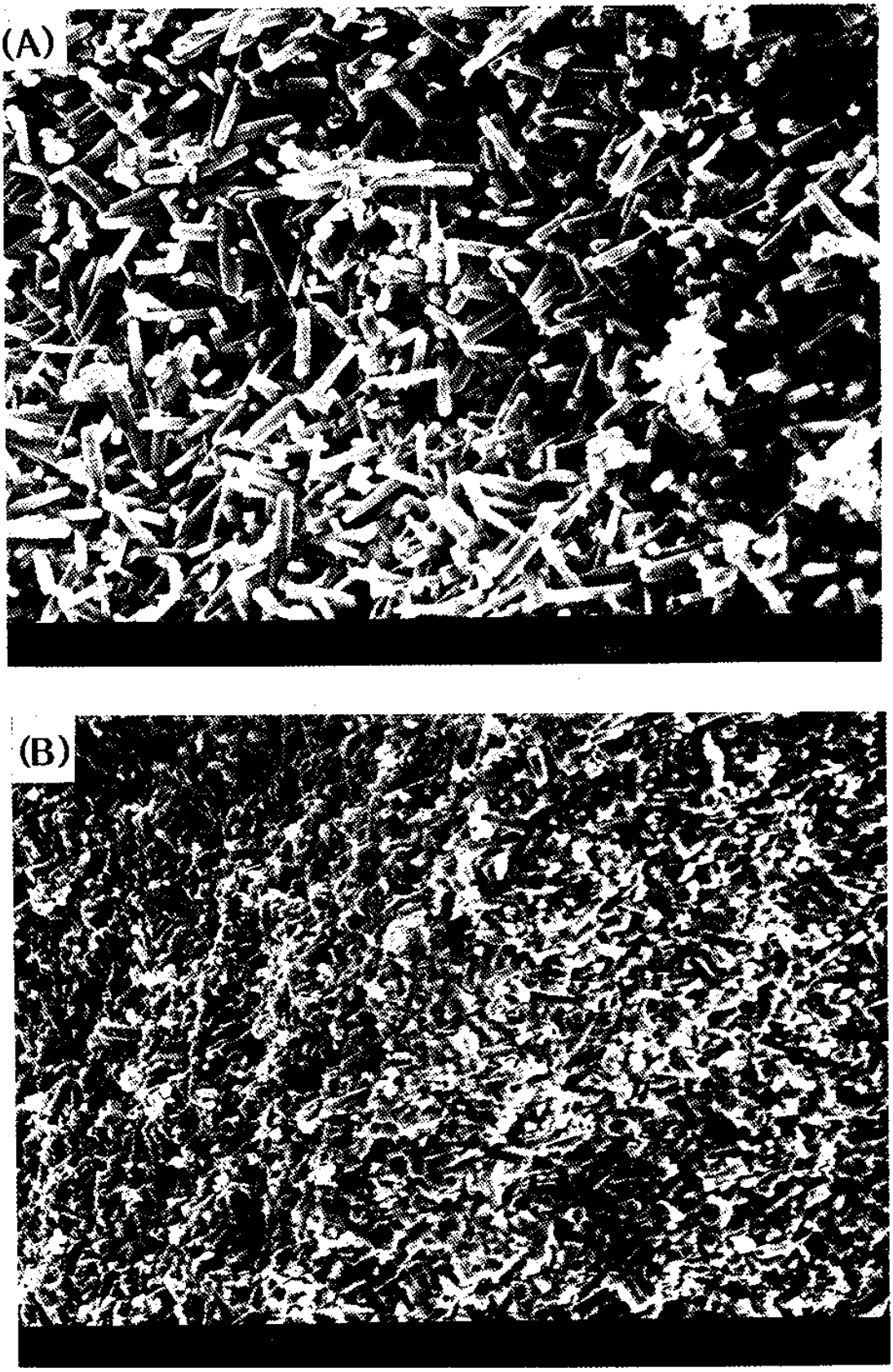


Fig. 13. SEM fractographs of seeded Si_3N_4 fabricated by cetrifugal casting: (A) surface layer (B) inner layer.

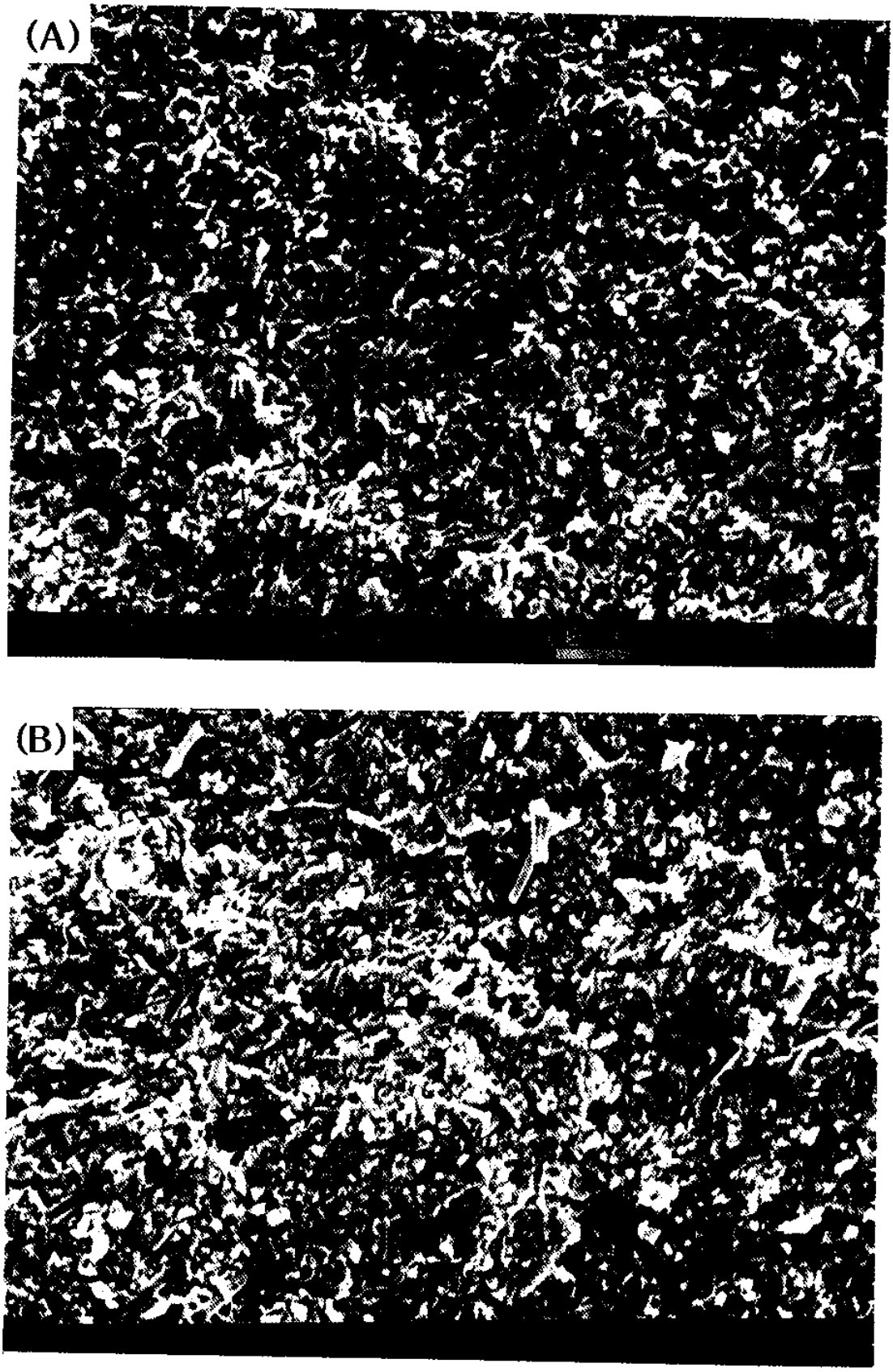


Fig. 14. SEM fractographs of TiN added Si_3N_4 fabricated by cetrifugal casting: (A) surface layer (B) inner layer.

성되어 있고, 내부층은 보다 장경비가 큰 입자들로 구성되어 있다는 것을 알 수 있다. 이것은 비중이 큰 TiN (5.22 g/cm^3)이 원심성형중 빠르게 침강되면서 표면 부분에 주로 성형되었기 때문인 것으로 판단된다. TiN은 일반적으로 질화규소의 입자성장을 방해하며, 소결 뒤 입자는 등근모양을 갖는다.[33-34]

이같은 결과로 부터 원심성형법으로 경사 미세구조를 갖는 질화규소를 만들 수 있다는 것을 알 수 있다. 그리고 출발원료에 따라 원하는 대로 미세구조를 조절할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 보다 재연성있게 미세구조를 조절하기 위해선 출발원료의 입도나 비중에 따른 원심성형 특성에 대한 보다 깊은 연구가 있어야 할 것으로 판단된다.

제 3 절 함침법

함침법은 첨가제의 양이나 조성, 또는 제 2 상을 첨가할 경우 질화규소의 미세구조가 크게 달라진다는 사실로부터, 성형체에 원하는 양의 첨가제나 제 2 상을 함침하여 표면과 내부의 미세구조를 달리하는데 목적이 있다. 이 연구에서는 성형체에 소결 첨가제 (Al_2O_3와 Y_2O_3)를 질산염 용액 상태에서 함침, 열분해시키거나 SiC로 분해되는 PCS를 함침시키고 그 결과를 분석하였다.

1. 실 험

가. 원 료

Table 11. Characteristics of Raw Materials Used in the Infiltration Method

Materials	Supplier	Remarks
Si_3N_4	Ube Industries, Ltd., Tokyo, Japan	Grade E10
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Katayama Chem., Japan	
$Y(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Johnson Matthey Electronics, U. S. A.	
Polycarbosilane (PCS)	Nippon Carbon Co., Ltd., Japan	Mean molecular weight: 1390

나. 제조공정

제조공정은 Fig. 15에 정리하여 나타내었다.

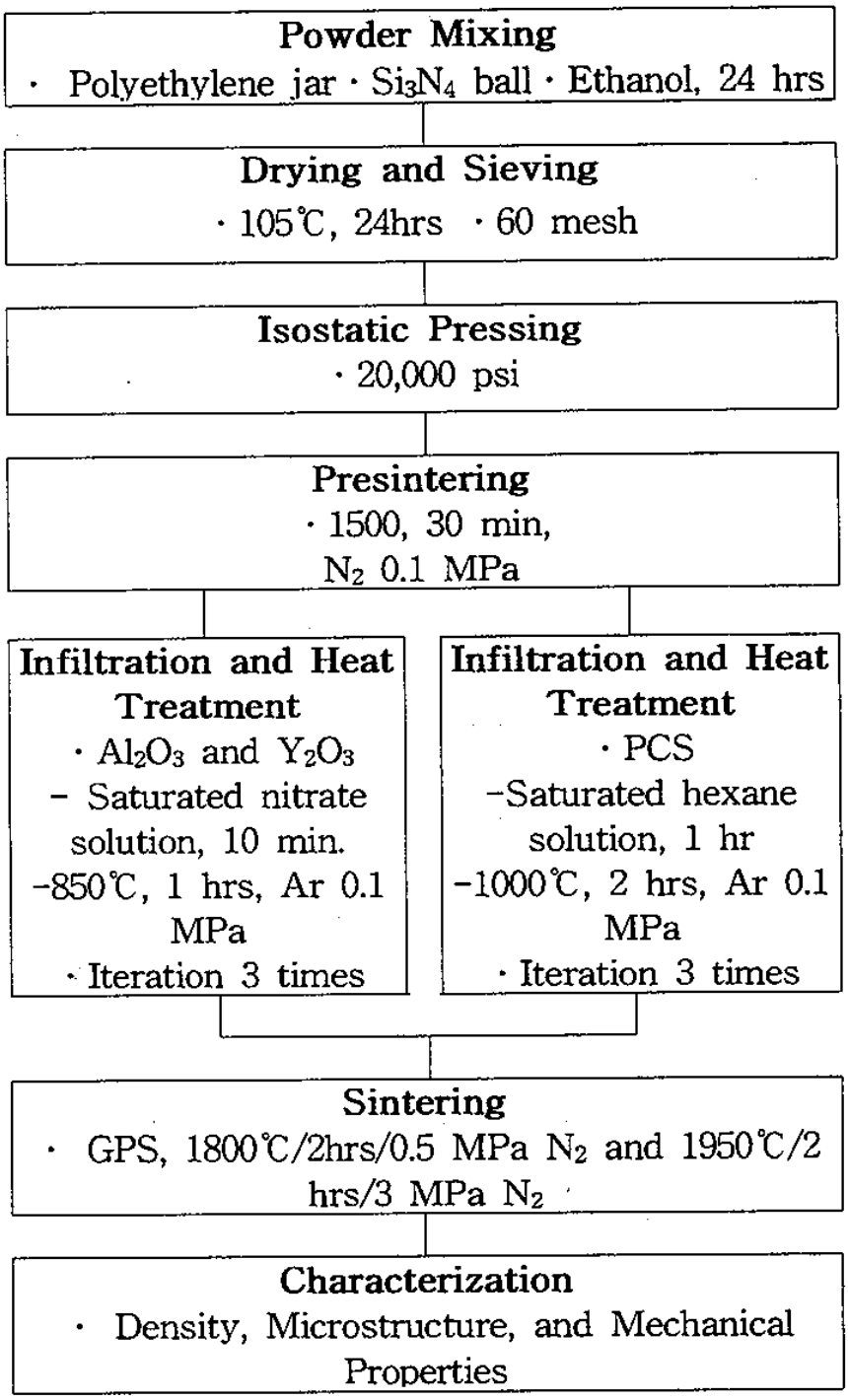


Fig. 15. Process flow chart for the fabrication of Si_3N_4 with gradient microstructures by the infiltration method.

다. 특성조사

제조된 시편의 특성은 제 1 절의 특성조사와 같은 방법으로 조사하였다.

2. 결과와 고찰

가. 첨가제 함침

질산염 용액을 이용하여 표면층에 Al_2O_3와 Y_2O_3를 함침, 소결한 질화규소는 모두 상대밀도가 ~100%로 이론밀도에 가깝게 소결되었다. Fig. 16은 함침, 소결한 질화규소의 미세구조를 관찰한 SEM 사진이다. 표면층과 내부층에서 과대 성장한 입자들의 크기나 분포는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나 표면층에서 기지를 이루는 작은 입자들의 크기는 내부층보다 작다는 것을 알 수 있다. 표면에 소결 첨가제를 함침할 때 미세구조가 달라질 것을 기대할 수 있는 이유는 첨가제 양에 따라 소결중 생성되는 액상량이 달라지고, 미세구조는 액상량에 영향을 받기 때문이다.[78] 일반적으로 액상량이 많아지면 소결중 확산거리가 길어지면서 입자성장속도가 느려져서 작은 입자크기를 갖는 미세구조가 나타나며, 이 때문에 이 연구에서 표면층 기지 입자들의 크기가 내부층보다 작아진 것으로 판단된다.

그러나 전체적으로 표면층과 내부층의 미세구조는 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 앞서 제 1 절 L1 경사 미세구조 시스템에서도 지적하였듯이 소결중에는 표면층과 내부층이 입계 유리상을 통해 서로 연결되며, 유리상을 통해 첨가제 성분들이 서로 확산될 수 있기 때문인 것으로 보인다. 즉, 소결전 표면에 더 많은 소결 첨가제가 있어도, 소결중 내부로 확산하기 때문에 실제 액상량 차이는 작아질 것으로 생각된다. 이같은 점은 실제 첨가제 함침이, Fig. 16에서 볼 수 있는 것과 같이, 표면과 내부의 미세구조를 조절하는데 유용한 방법이 아니라는 것을 의미한다.

Table 12에 표면과 내부층의 파괴인성 값을 나타내었다. 파괴인성 값은 내부층이 표면층보다 높은 것으로 나타났으며, 이것은 Fig. 16에서 볼 수 있는 것과 같이 내부층의 기지를 이루는 입자들의 크기가 표면층보다 컸기 때문인 것으로 판단된다.

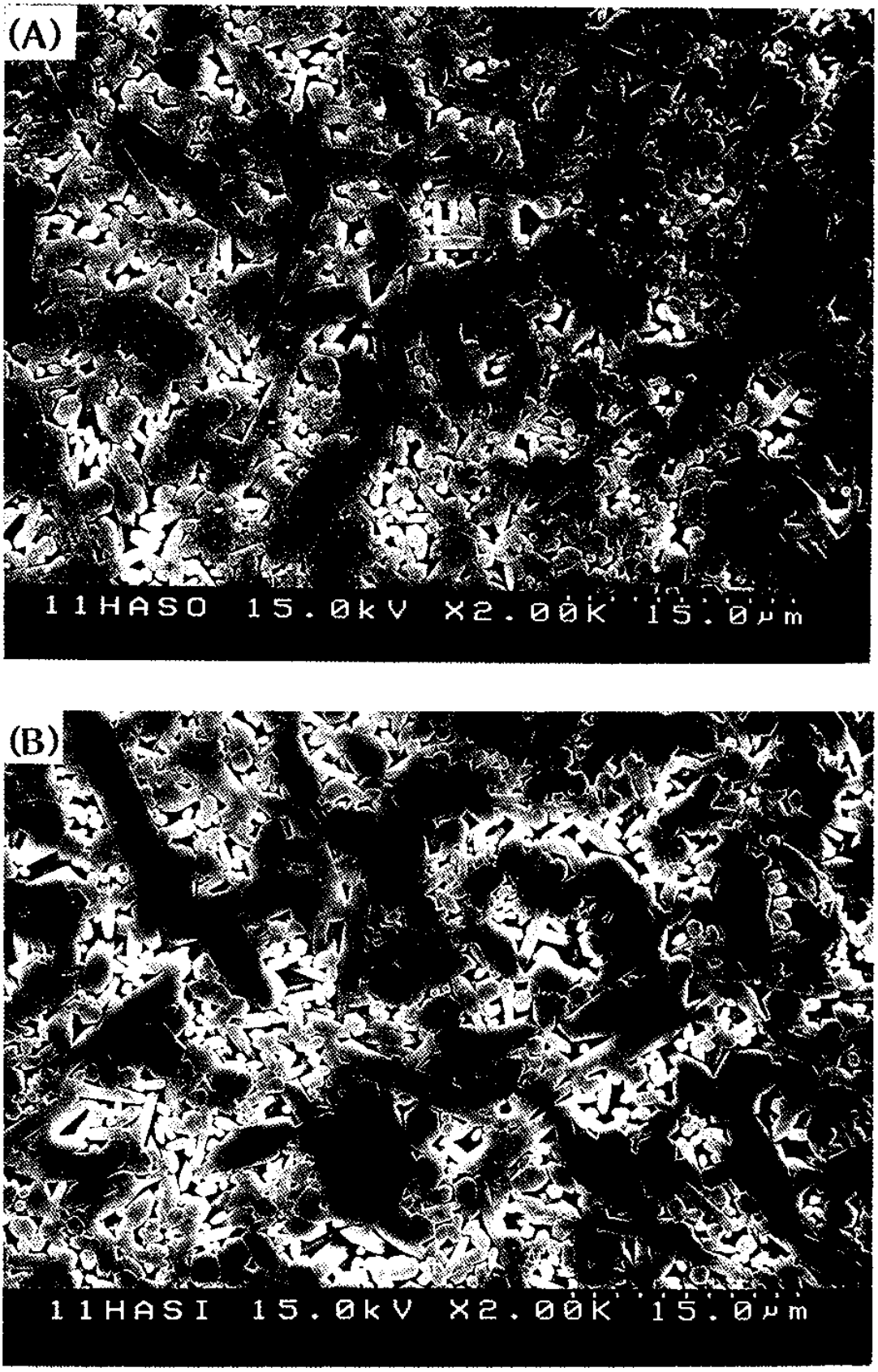


Fig. 16. SEM micrographs of polished and etched surface of sintering additive infiltrated Si_3N_4: (A) surface layer (B) inner layer.

Table 12. Fracture Toughnesses of Sintering Additive Infiltrated Si_3N_4

Code	Presintering	K_{IC} (MPa · $m^{1/2}$)	
		Inner layer	Surface layer
AY	X	6.33	5.91
AYP	O	6.02	5.97

나. PCS 함침

PCS를 함침하기 위해 1500℃에서 30분 동안 가소결한 소결체의 상대밀도는 59.6%였다. 가소결체에 PCS를 3회 함침하고, 열처리했을 때 나타나는 무게증가는 Table 13에 나타낸 바와 같다. 이 결과로 부터 가소결체에 PCS로 부터 분해된 SiC가 함침된다는 것을 알 수 있다. PCS를 함침, 열분해한 시편의 소결 밀도는 Table 13에서 보는 바와 같다. PCS를 함침했을 때 소결밀도는 약간 떨어지는 것으로 나타났다. 이것은 함침된 PCS로부터 분해되어 생긴 SiC가 소결을 방해하였기 때문인 것으로 생각된다.

PCS를 함침하여 소결한 소결체의 강도와 표면과 내부층의 파괴인성값을 측정하여 Table 14에 정리하였다. 전체적으로 강도와 파괴인성값은 PCS함침에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 이것은 Fig. 15의 파단면 SEM 사진에서 볼 수 있듯이, PCS 함침이 미세구조에 별다른 영향을 주지 못했기 때문인 것으로 판단된다. PCS를 함침하고 분해시켜서 SiC를 생성시켜도 경사 미세구조가 나타나지 않는 원인은 먼저 분해되어 생성된 SiC양이 적었기 때문인 것으로 판단된다. 즉, PCS를 3 회 함침, 분해시킬 때 SiC는 ~8 wt%가 함침되었지만, 이 정도는 질화규소의 입자성장에 큰 영향을 주지 못할 것으로 판단된다.[34] 또 PCS에서 분해되는 SiC가 나노크기를 갖고 있다는 점도 입자성장을 억제하지 못하는 주된 원인이 될것으로 판단된다.[32,65]

이같은 결과로부터 함침법으로 PCS를 침투시키고, 분해시켜 SiC를 생성시키는 방법으로 경사 미세구조를 얻는 방법은 >3 번 이상의 공정을 거쳐 많은 양의 SiC를 생성시켜야 효과를 거둘 수 있을 것으로 판단된다. 또 경사 미세구조를 얻기 위해선 표면에만 집중적으로 SiC를 생성시켜야 할 것으로 판단된다.

Table 13. Weight Gains after Infiltration-Heat Treatment Procedures and Relative Densities after Gas Pressure Sintering as a Function of Infiltration Time

No. of infiltration time	Weight gain (%)	Relative densities (%)
0	-	99.2
1	7.8	97.6
2	8.1	97.6
3	8.9	97.4

Table 14. Flexural Strengthes and Fracture Toughnesses of PCS Infiltrated Si_3N_4 as a Function of Infiltration Time

No. of infiltration time	Flexural strength (MPa)	Fracture toughness (MPa · $m^{1/2}$)	
		Inner layer	Surface layer
0	970.0	5.4	5.4
1	811.2	4.9	4.8
2	917.5	5.0	5.0
3	934.7	4.9	4.9

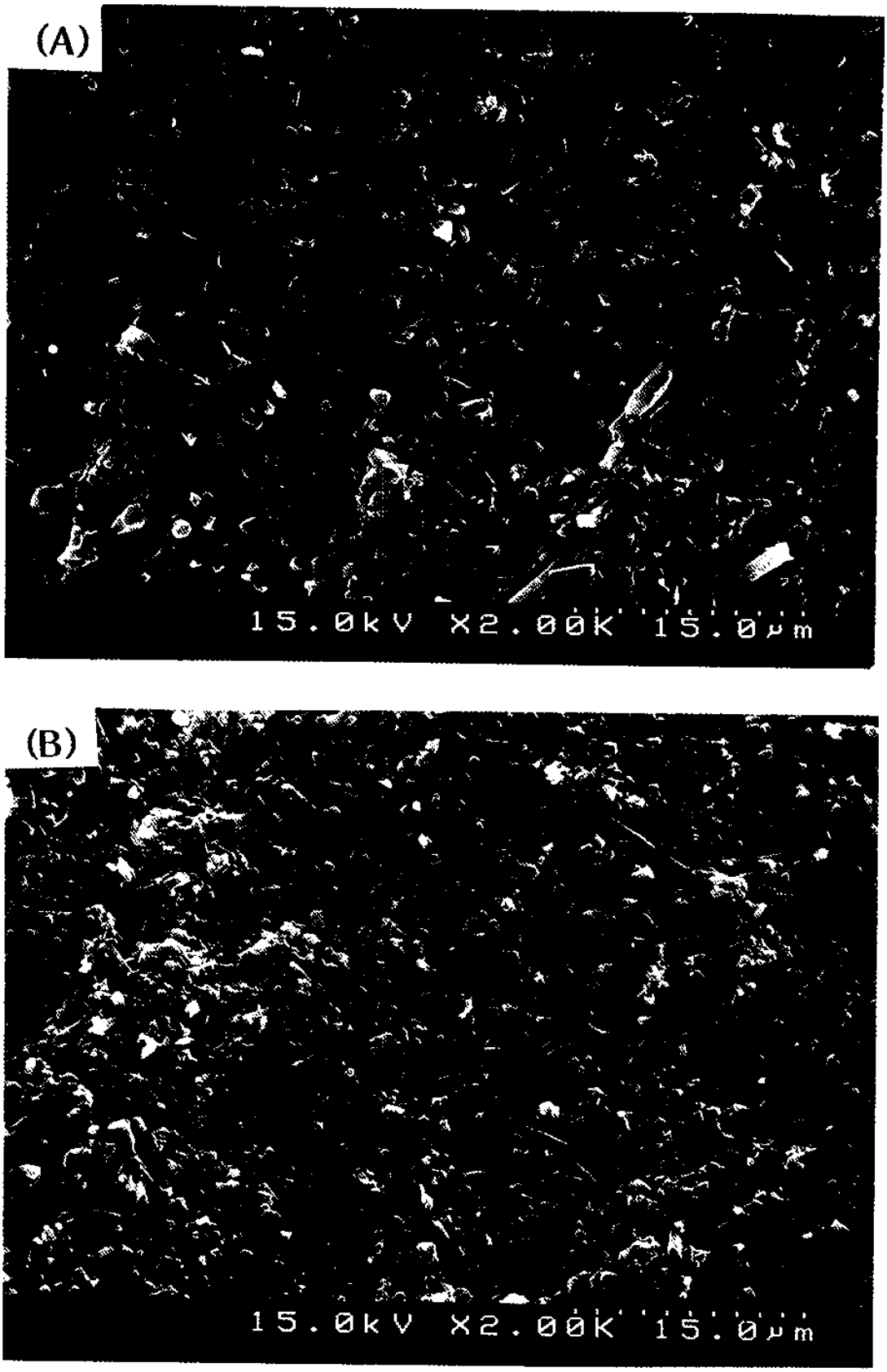


Fig. 17. SEM fractographs of the PCS infiltrated and gas pressure sintered Si_3N_4: (A) surface layer (B) inner layer.

제 4 절 주입성형법

주입성형법은 먼저 원하는 미세구조를 가질 수 있는 질화규소를 성형하고, 그 위에 목적에 맞는 미세구조를 가질 수 있는 다른 질화규소 슬러리를 주입하여 성형하는 법을 말한다. 이 연구에서는 핵 형성제를 첨가한 질화규소 성형체에 핵 형성제를 첨가하지 않은 질화규소를 주입성형법으로 입힌 다음 소결하고, 그 결과를 조사하였다.

1. 실 험

가. 원 료

Table 15. Characteristics of Raw Materials Used in the Slip Casting Method

Materials	Supplier	Remarks
Si_3N_4	Ube Industries, Ltd., Tokyo, Japan	Grade E10
Si_3N_4(seed)	Denki, Kagaku Kogyo Co., Tokyo, Japan	Grade SN-E Ball milled for 48 hrs
Al_2O_3	Sumitomo Chem., Japan	AKP 30
Y_2O_3	H. C. Stark, Germany	Fine grade
Dispersant	Zschimmer & Schwarz GmbH Lahnstein/RH.	Dolapix
Binder	Union Carbide Co., Danbury, U.S.A.	Carowax
Plasticizer	Aldrich Chemical Co., Milwaukee, U.S.A.	PEG

나. 제조공정

제조공정은 Fig. 18에 정리하여 나타내었다.

2. 결과와 고찰

주입성형법으로 시편을 제조하여 소결한 결과, 상대밀도는 99.7%를 나타내었다. Fig. 19는 소결한 시편의 미세구조를 관찰한 SEM 사진이다. 여기서 표면층은 작은 입자들로 구성되어 있고, 내부층은 길게 성장한 큰 입자들로 구성되어 있다는 것을 알 수 있다. 내부층은, 앞서 제 1 절의 L4 시스템에서도 확인하였듯이, 핵 형성제를 첨가하였기 때문에 큰 입자들이 성장하였으며, 표면층은 핵 형성제를 첨가하지 않았기 때문에 큰 입자들이 성장하지 못한 것으로 판단된다. 주목할만한 점은 표면층의 두께인데, Fig. 19에서 표면층의 두께는 <50 ㎛이다. 이같은 결과는 슬러리의 고체 함량과 분산제, 가소제, 결합제 첨가량, 슬러리의 점도, 성형시간같은 여러 가지 성형조건을 최적화해서 얻은 것이며, 성형조건에 따라 표면층의 두께를 원하는 대로 조절할 수 있는 것으로 나타났다. 이같은 점은 경사 미세구조를 갖는 질화규소를 만들 때 큰 장점으로 작용할 것으로 판단된다. 여기에 주입성형법은 질화규소를 성형하는데 오래전 부터 쓰여지면서 기초기술이 충분히 개발되었다는 점과 대량생산에 이용될 수 있다는 점을 생각하면, 이 연구에서 조사한 네가지 경사 미세구조 제조방법중에서 주입성형법이 연구목적에 가장 알맞은 것으로 판단된다.

표면층과 내부층의 파괴인성 값은 각각 4.86과 5.31 $MPa \cdot m^{1/2}$인 것으로 나타났다. 이같은 결과는 Fig. 17의 미세구조에서 예상할 수 있는 것으로, 내부층의 큰 입자들이 파괴인성기구 효과를 나타낸 것으로 판단된다.[29-30] 한편, 주입성형하여 소결한 시편의 강도는 747 MPa 인 것으로 나타났다.

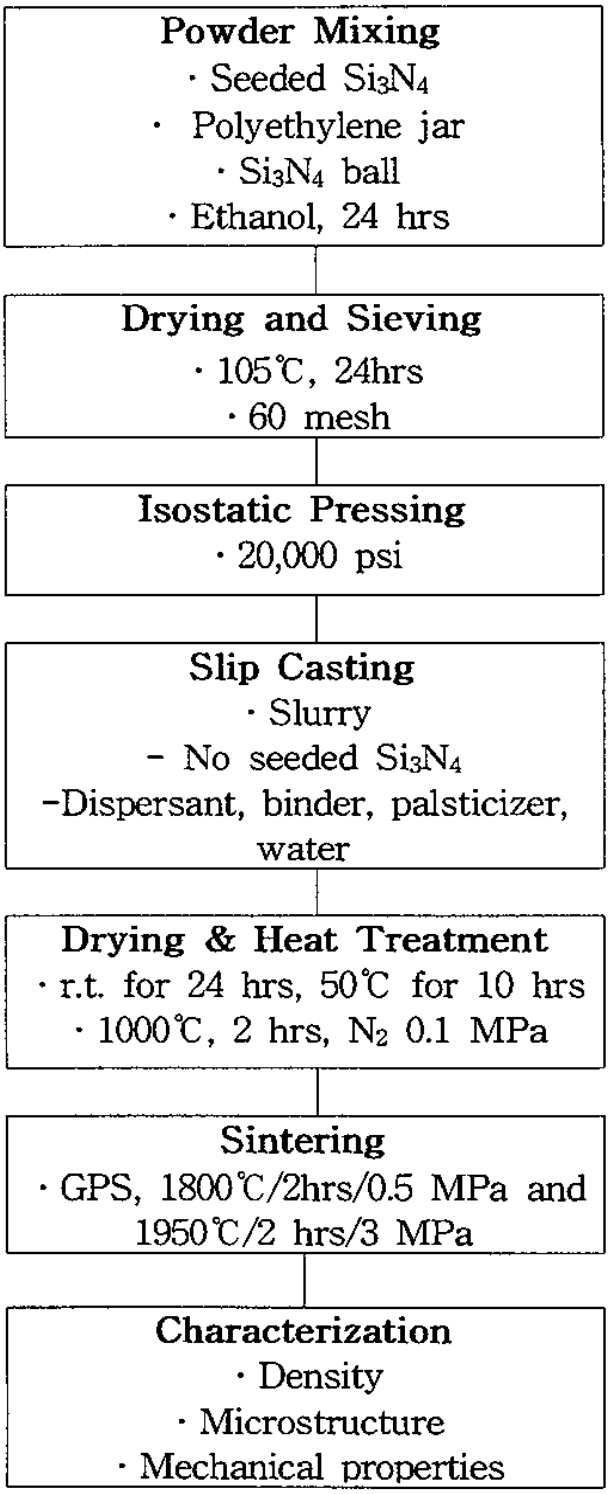


Fig. 18. Process flow chart for the fabrication of Si_3N_4 with gradient microstructures by the slip casting method.

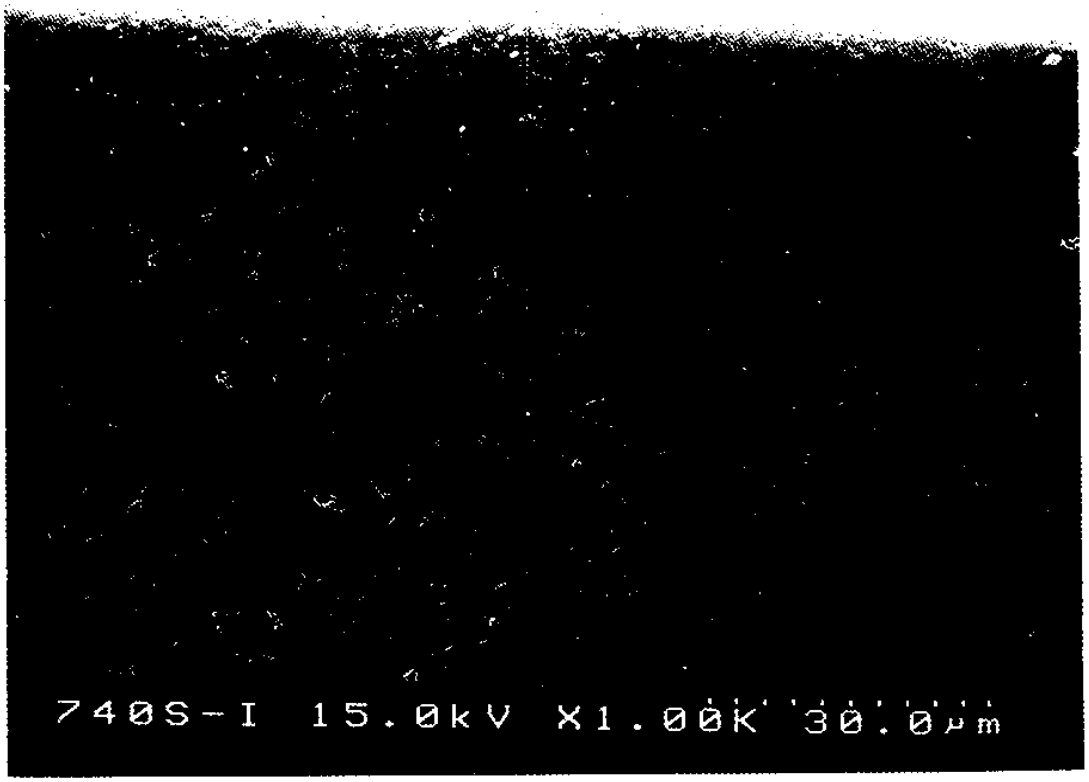


Fig. 19. SEM micrographs of polished and etched surface of silicon nitride with gradient microstructure showing fine microstructure of surface layer and coarse microstructure of inner layer.

제 5 절 경사 미세구조 질화규소의 특성

이 연구에서 목표로 하는 높은 강도와 인성을 갖는 질화규소는 강도, 결함에 대한 저항성 (flaw tolerance), 결함크기에 따른 파괴인성 값을 모두 포함하는 R-curve 특성을 통해 가장 잘 평가할 수 있다. 따라서 제 5 절에서는 제조된 경사 미세구조를 갖는 질화규소의 R-curve 특성을 평가하면서, 높은 인성과 강도를 얻을 수 있는 미세구조 디자인에 대해 고찰하여 보았다.

1. 실 험

시편은 제 1 절의 L4 시스템을 선택하였다. 그리고 비교를 위해서 표면층과 내부층도 각각 따로 준비하여 소결하였다.

R-Curve를 측정하기 위한 시편은 3 x 4 x 25 mm 크기로 자른 다음, 140 grit 다이아몬드 휠로 표면을 연마하였다. 이때 L4 시스템인 경우 표면층의 두께는 ~ 0.5 mm가 되게 하였다. 강도실험할 때 인장이 걸리는 한 면은, 가공할 때 생기는 잔류응력을 없애고 광학 현미경으로 균열크기를 관찰하기 위해 1 ㎛ 다이아몬드 페이스트까지 경면연마하였다. 압침자로 압침에 의한 균열을 만들기 전에 시편을 코팅 (gold coating)하였고, 압침하고난 다음 바로 실리콘 오일을 압침한 곳에 얇게 입혀 수분에 의한 균열성장 (moisture-assisted subcritical crack growth)을 막았다. 압침할 때는 압침한 곳으로부터 진행되는 균열이 시편의 옆면과 평행이 되도록 하였다. 시편중심과 중심으로부터 양쪽으로 3 mm 떨어진 곳에 4.9 부터 294 N의 하중으로 인장면에 압침하였다. 그리고 각 시편을 4 점 꺽임법 (내부 스팬은 10 mm, 외부 스팬은 20 mm)으로 강도를 측정하였다. 그리고 강도 값은 다음과 같은 방법으로 R-curve를 분석하였다.[79]

균열 성장 (crack extension) Δc에 대한 파괴저항 (fracture resistance) K_R은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_R = k\,(\Delta c)^m \qquad (1)$$

여기서 k와 m은 상수다. 그리고 강도 S와 압침할 때 주는 하중 P는 다음과 같은 관계로 나타낼 수 있다.

$$\text{Log } S = \text{Log } \alpha - \beta \log P \quad (2)$$

여기서 β는 다음과 같이 정의된다.

$$\beta = (1-2m) / (2m+3) \quad (3)$$

그리고 α는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha = kY^{-1} (\beta \gamma)^{\beta} (1+\beta)^{-(1+\beta)} \quad (4)$$

식 (4)에서 상수 γ는 다음과 같이 정의된다.

$$\gamma = P / (c_l)^{2/(1+\beta)} \quad (5)$$

여기서 c_l은 압침하면서 생긴 균열의 길이를 말한다. 불안정한 조건에서 성장하는 균열 (the crack length at the oneset of instability)의 크기 c_T는 다음과 같다.

$$c_T = c_l [4/(1-2m)]^{2/(3+2m)} \quad (6)$$

R-curve는 log(S)와 log(P)를 그려서 얻을 수 있다. 즉, 여기서 상수 α와 β를 절편과 기울기로부터 결정할 수 있다. 그리고 상수 m과 k는 식 (3)과 (4)로 부터 각각 계산할 수 있다. 상수 k를 구할 때 상수 γ를 알고 있어야 하는데, 이것은 식 (5)를 지수로 잡은 다음, $\log(c_l)$를 log(P)에 대해 그래프로 그린 다음 절편으로부터 계산할 수 있다. 마지막으로 식 (6)에서 주어진 대로 c_T를 구한 다음, $\Delta c = c_T$로 놓고 식 (1)을 써서 Δc에 대한 K_R의 변화, 즉 R-curve를 그릴 수 있다.

2. 결과와 고찰

Fig. 20은 R-curve 실험에 사용한 L4 시스템의 미세구조를 보여주는 SEM 사진이다. L4 시스템은 앞서 제 1 절에서 보았듯이 표면층은 작은 입자로 구성된 미세구조를 가지며, 내부층는 큰 입자들로 구성된 미세구조를 가지고 있었다.

Fig. 21은 L4 시스템의 강도와 압침을 주는 힘 (Vickers' indent load)의 관계를 정리한 것이다. 비교를 위해서 표면층과 내부층을 따로 만들어 비교해 보았다. Fig. 21에서 P = 1 N에 해당하는 강도값은 압침하지 않은 상태에서 얻은 시편 고유의 강도를 나타낸다. 균열이 없는 상태에서 각 시편들의 강도값은 큰 차이를 나타내지 않았다. 그리고 각 시편들은 모두 4.9

Fig. 20. SEM micrographs of polished and etched surface of L4 system showing fine microstructure of surface layer and coarse microstructure of inner layer.

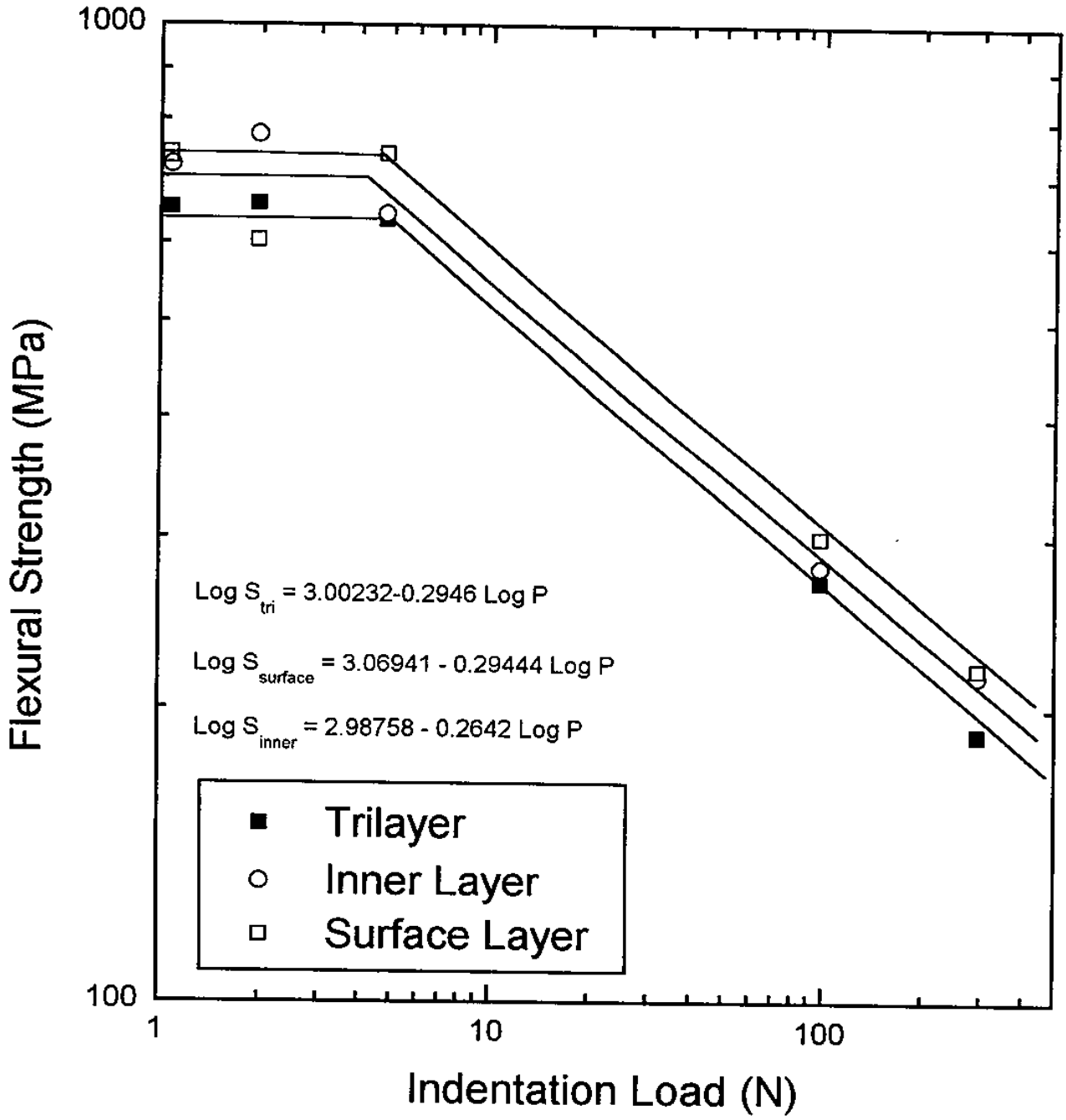


Fig. 21. Plots of strength, S, versus indentation load, P, for surface layer, inner layer, and trilayer (L4 system). The natural strengths were arbitrarily plotted at P = 1 N.

N의 힘을 가할 때까지 원래 가지고 있는 강도 값을 유지하는 것을 나타났다. 따라서 각 시편들의 결함에 대한 저항성 (flaw tolerance)는 큰 차이가 없는 것으로 판단되었다.

강도와 압침을 가하는 힘에 대한 그래프에서 각 시편의 기울기는 표면층이 0.29444, 내부층이 0.26420, 그리고 경사 미세구조 질화규소인 L4 시스템이 0.29460인 것으로 나타났다. 일반적으로 파괴인성 기구가 없는 그리피스 재료 (Griffith materials)의 기울기는 1/3이고, R-curve를 나타내는 재료는 이보다 낮은 기울기를 갖는다.[79] 따라서 각 층들은 모두 상승하는 R-curve 특성 (rising R-curve characteristics)을 가질 것으로 기대할 수 있다.

각 층의 R-curve 특성은 Krause[79]이 제안한 파괴에 대한 저항과 균열크기의 관계를 바탕으로 강도와 압침을 가하는 힘의 관계로부터 구하여 Fig. 22에 나타내었다. 이 결과에서 보면 각 층은 R-curve 거동을 나타내는 것으로 보인다. 즉, 각 층에 대한 R-curve 거동을 나타내 주는 인성 계수 (toughening exponent)인 m 값은 표면층이 0.0451, 내부층이 0.0820, 그리고 L4 시스템이 0.0449인 것으로 계산되었다. 그러나 L4 시스템은 기대했던 대로 높은 강도와 인성을 갖지 못한 것으로 나타났다. 즉, L4 시스템은 내부층보다 더 향상된 R-curve 특성을 보여주지 못하였다.

이 연구에서 목적으로 하는 높은 강도와 인성을 나타내는 경사 미세구조를 갖는 질화규소에 대한 디자인은 강도와 균열크기의 관계를 통해 고찰해 볼 수 있다. Fig. 23 (A)는 높은 강도와 높은 인성을 갖는 질화규소의 이상적인 강도와 압침할 때 주는 힘 (즉, 균열크기)의 관계를 보여주고 있다. 여기서 작은 입자크기를 갖는 고강도 질화규소는 높은 강도를 나타내지만, 균열크기가 커짐에 따라 강도가 급격히 낮아진다.[80-81] 반면, 큰 입자크기를 갖는 고인성 질화규소는 낮은 강도를 나타내지만, 균열크기가 커짐에 따라 강도가 크게 떨어지지 않는다.[80-81] 그리고 높은 강도와 인성을 가질 것으로 기대되는 경사 미세구조를 갖는 질화규소는 작은 결함크기에서 높은 강도를 나타내면서도, 균열크기가 커질때 강도가 크게 떨어지지 않는 특성을 갖추어야 한다. 여기서 경사 미세구조를 갖는 질화규소의 표면층 두께가 매우 중요한 역할을 한다. 높은 강도에 기여하는 표면층의 두께가 두꺼울수록 경사미세구조 질화규소의 강도는 향상될 것이다. 그러나

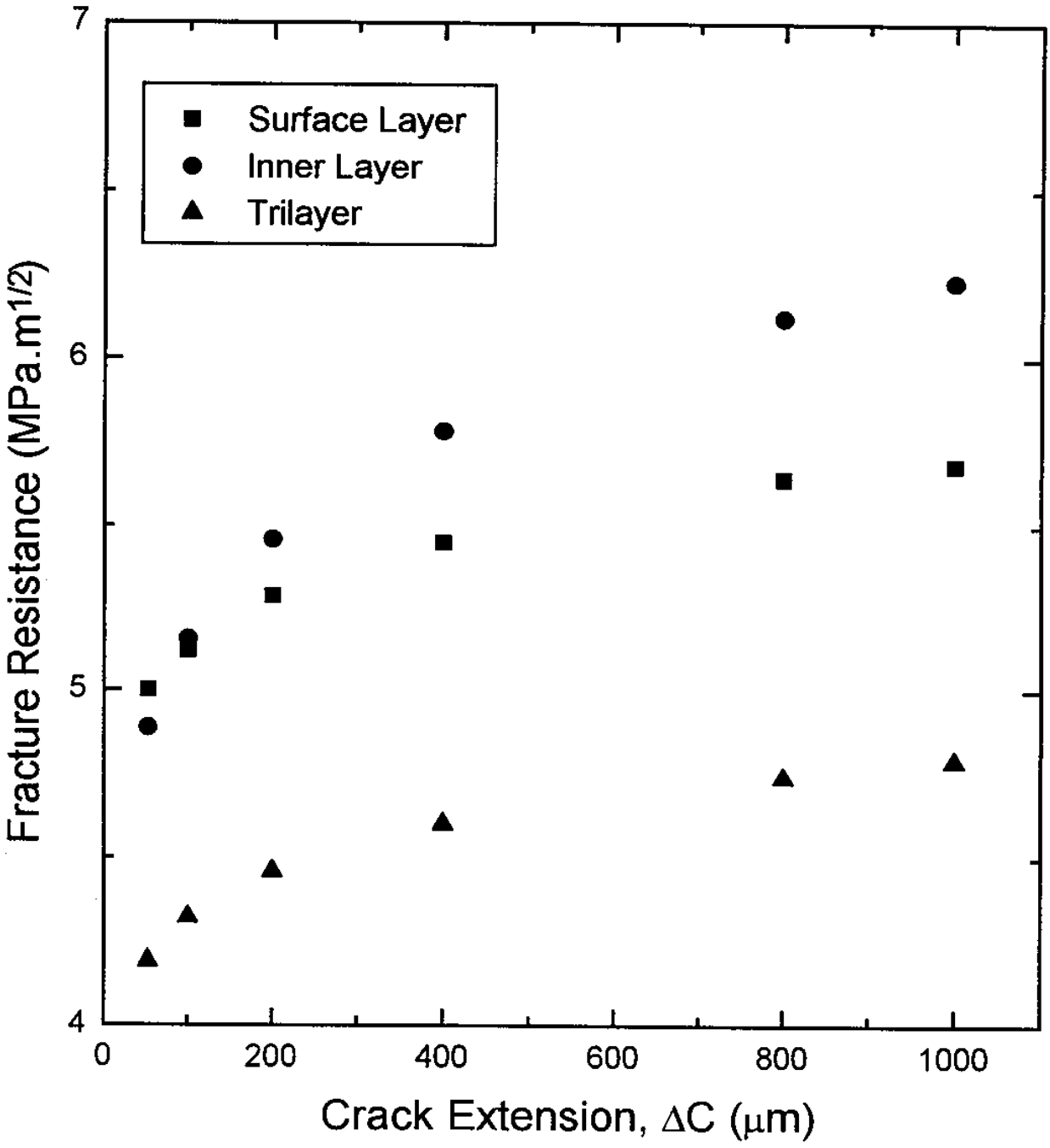
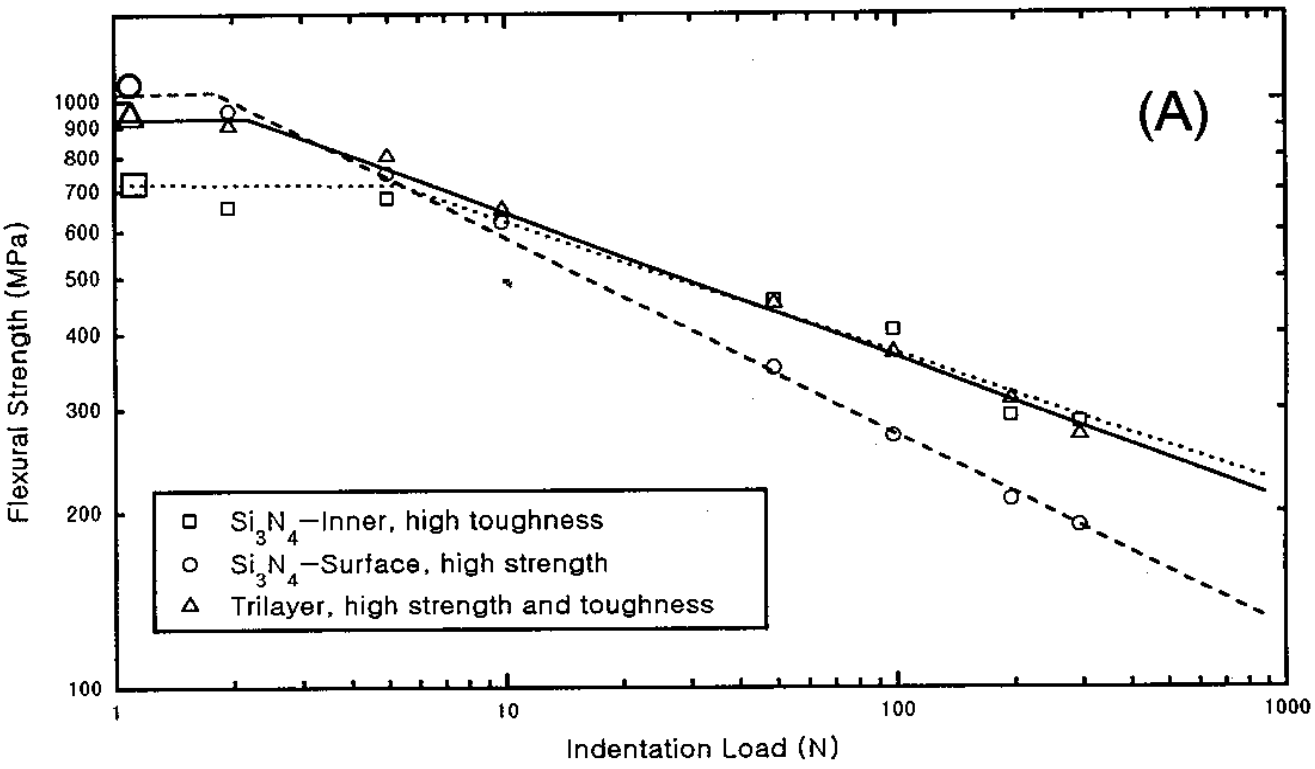


Fig. 22. Estimated R-curves for surface layer, inner layer, and trilayer (L4 system) by indentation-strength method.



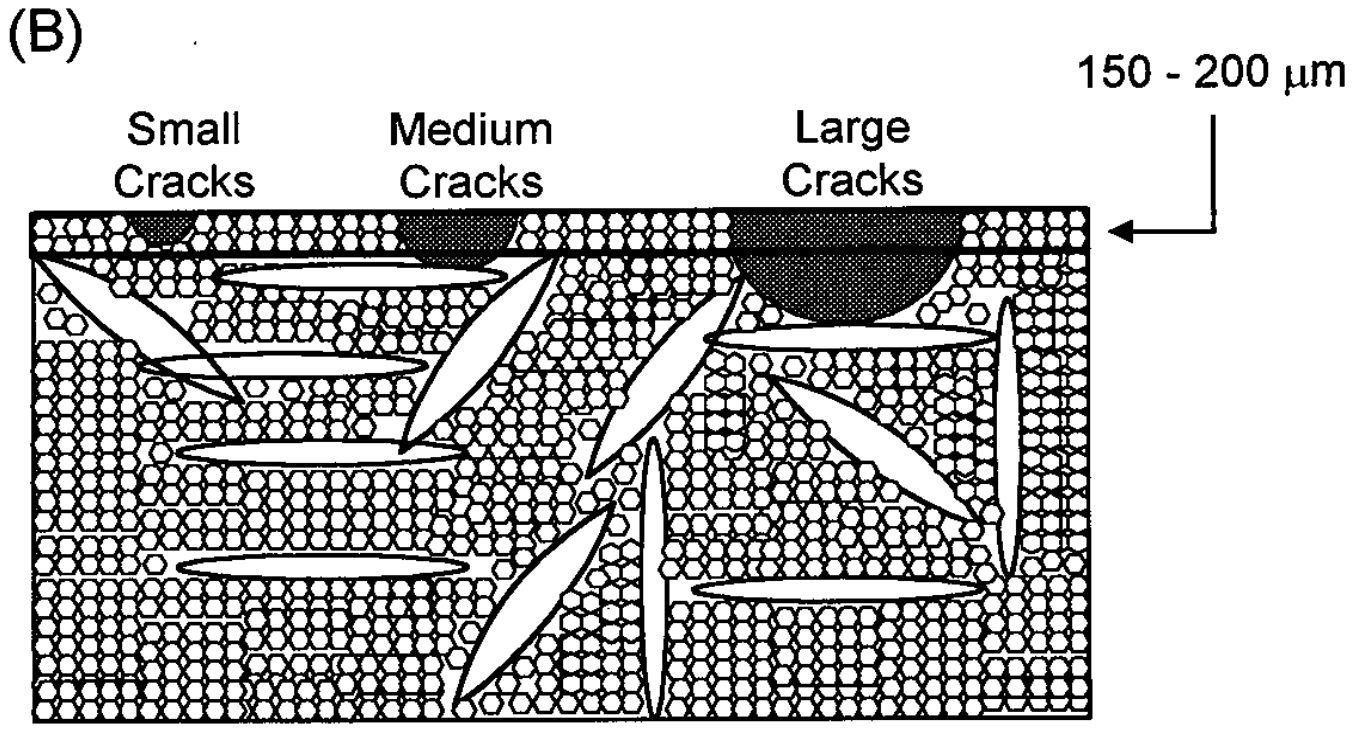


Fig. 23. Plots of strength, S, versus indentation load, P, for the Si_3N_4 with strong, tough, and gradient microstructure (A), and half-penny surface flaw of various size in the Si_3N_4 with gradient microstructure (B).

표면층의 두께가 > 500 ㎛ 이라면 균열은 표면층의 입자들에 의해서만 진행을 방해받기 때문에 인성기구가 나타나지 않아 높은 인성을 기대할 수 없다. 반면 표면층의 두께가 너무 얇으면 강도가 향상되기 어렵다. 따라서 Fig. 23 (B)에서 볼 수 있는 바와 같이 고강도 질화규소와 고인성 질화규소의 균열크기에 대한 강도값이 교차하는 곳에 해당하는 중간크기의 균열크기를 표면층의 두께로 삼아야 한다. 즉, 표면층의 두께를 150 ~ 200 ㎛로 만드는 것이 높은 강도와 인성을 얻을 수 있는 방법인 것으로 판단된다.

이같은 결과로 부터 이번 연구에서 제조한 LA 시스템이 높은 인성기구를 나타내지 못하는 것은 표면층의 두께가 R-curve를 측정할 때 만든 균열크기에 비해 너무 두꺼웠기 때문인 것으로 판단된다. 아울러 표면층에 첨가한 SiC가 입자 주위에 국부적으로 인장응력을 만든다는 점도 높은 강도와 인성을 얻는데 문제가 된 것으로 판단된다.

제 6 절 결 론

1. 네 가지 경사 미세구조 시스템과 제조방법을 선택하여, 경사 미세구조를 갖는 질화규소를 제조할 수 있었다.

2. 경사 미세구조를 갖는 질화규소를 제조할 때, 표면층과 내부층의 소결특성은 같거나, 그 차이가 아주 작아야 한다. 즉, 각 층의 온도에 따른 수축율과 소결 뒤 최종 수축율의 차이는 없거나, 아주 작아야 한다. 또한 내부층의 열팽창 계수는 표면층보다 같거나 커서 표면에 인장응력이 생기는 것을 막을 수 있어야 한다. 그리고 각 층의 열팽창 계수 차이 때문에 생기는 잔류응력은 공정결함을 만들 정도로 지나치게 크지 말아야 한다.

3. 출발원료의 특성, 소결 첨가제의 액상형성온도, 그리고 제 2 상을 첨가한다면 이 상이 소결성에 주는 영향과 제 2 상의 열팽창 계수가 경사 미세구조 질화규소를 제조하는데 특히 중요한 공정변수로 작용한다.

4. Si_3N_4 and/or SiC(표면층)/Si_3N_4+Seed(내부층) 시스템이 이 연구에서 원하는 경사 미세구조를 갖는 질화규소를 제조하는데 가장 적당한 것으로 나타났다.

5. 조사된 경사 미세구조를 만들 수 있는 네 가지 공정법 (라미네이션, 원심성형, 함침, 주입성형)중 주입성형법이 표면층의 미세구조와 두께조절, 기초기술 확립, 대량생산이라는 관점에서 볼 때 가장 적당한 것으로 나타났다.

6. 제조된 경사 미세구조를 갖는 질화규소의 R-curve를 통한 기계적 특성 연구로부터 표면층의 두께는 150-200 ㎛로 디자인해야 하는 것으로 나타났다.

이 페이지는

여백 입니다

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

1. 연구개발목표 달성도

이 연구의 목표, 목표에 대한 달성도, 그리고 그에 대한 이유를 Table 16에 정리하였다. 여기서 달성도는 연구목표에 완전도달되었을때를 100%로 잡고, 이에 대한 상대적인 달성도를 수치로 표현하였다.

이번 1 차 연도 연구에서는 질화규소 구조 세라믹스와 관련해서 Table 16에서 볼 수 있는 것과 같이 5 가지 목표를 정하였다. 이중 경사 미세구조 세라믹스를 형성할 수 있는 아이디어를 개발하는 것과 경사 미세구조 세라믹스의 핵심 제조공정을 개발하는 목표는 계획했던 대로 진행된 것으로 평가된다. 그러나 질화규소 등의 강도와 인성을 >800 MPa 및 >10 $MPa \cdot m^{1/2}$으로 향상시키는 목표는 경사 미세구조 시스템 선택에 대한 시행착오가 있었고, 제조공정 개발과 미세구조 디자인에 대한 결과가 연구후기에 얻어지면서, 높은 인성과 강도를 갖는 경사 미세구조를 제조할 수 있는 연구시간이 부족하여 계획대로 달성하지 못하였다. 그리고 세라믹 볼 베이링과 밸브도 개발된 제조공정을 적용하기에 시간이 부족하여 계획대로 목표를 달성하지 못하였다.

그러나 이 연구에서 충분히 달성하지 못한 목표들은, 이미 핵심 제조공정과 최적 미세구조 디자인이 개발된 상태이기 때문에, 계속되는 연구과정을 통해 쉽게 달성될 수 있으리라 판단된다.

2. 대외 기여도

이 연구에서 얻은 결과가 관련기술 발전에 기여할 수 있는 정도를 Table 17에 정리하였다. 여기서 기여도는 생산에 즉시 적용할 수 있을 정도는 A, 계속된 연구를 통해 생산에 적용할 수 있는 정도는 B, 그리고 기초 연구에 기여할 수 있는 정도는 C라 분류하여 나타내었다.

이 연구에서 얻은 결과들은 경사 미세구조를 갖는 세라믹스의 제조, 경사 미세구조를 갖는 세라믹스의 디자인, 그리고 이들의 특성을 이해하는

데 기여할 것으로 판단된다. 아울러 세라믹스의 강도와 인성을 높여줄 수 있는 방법을 찾는데 도움이 될것으로 판단된다. 또 이 연구에서 연구한 질화규소를 성형할 수 있는 네 가지 제조방법은 다른 목적으로 질화규소 세라믹스를 제조하는데 이용할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 16. The Degree of Goal Achivement

연구목표	달성도(%)	달성근거, 또는 문제점
경사 미세구조 세라믹스를 형성할 수 있는 아이디어를 개발	100	아이디어를 바탕으로 네 가지 경사 미세구조 시스템과 제조방법을 선정, 실험하여 가장 좋은 시스템과 제조방법을 선택하였다. 그리고 이를 바탕으로 경사 미세구조를 갖는 질화규소를 제조하였다.
질화규소 등의 강도와 인성을 >800 MPa 및 >10 MPa · $m^{1/2}$으로 향상	70	강도 >800 MPa는 달성하였으나, 인성은 목표치에 도달하지 못했다. 이것은 이 연구에서 개발한 경사 미세구조 시스템과 디자인을 완전히 적용치 못했기 때문이며, 계속되는 연구에서 해결될 수 있다.
경사 미세구조 세라믹스의 핵심 제조공정개발	100	아이디어를 바탕으로 선정한 네 가지 방법중 실험을 통해 가장 우수한 주입성형법을 선정하였다. 그리고 제조공정을 개발하여 경사 미세구조를 갖는 질화규소를 제조하였다.
세라믹 볼 베아링 시작품 100 개 제조	50	질화규소 볼 베아링 100개는 제조하였으며, 주입성형법으로 경사 미세구조를 갖는 볼 베아링을 현재 제작중에 있다.
자동차용 밸브 시작품 10 개 제조	20	현재 밸브 제작에 대한 기초 연구가 진행중이다.

Table 17. The Contribution of the Results of This Study

기여분야	기여도	기여근거
경사 미세구조를 갖는 구조 세라믹스의 제조	B	이 연구에서 경사 미세구조 세라믹스를 제조하는 방법과 적당한 시스템을 조사, 결과를 얻었으며, 이것은 다른 구조 세라믹스를 제조하는데 응용될 수 있다.
경사 미세구조 세라믹스의 디자인	C	가장 우수한 특성을 나타낼 수 있는 경사 미세구조 디자인을 연구하였으며, 그 결과는 다른 경사 미세구조 세라믹스를 만드는데 이용할 수 있다.
경사 미세구조 세라믹스의 특성에 대한 이해	C	경사 미세구조를 갖는 세라믹스의 기계적 특성을 연구하였고, 이 결과는 다른 세라믹스에 응용할 수 있다.
질화규소 세라믹스 성형공정의 개발	B	질화규소 세라믹스를 성형할 수 있는 네 가지 방법에 대해 연구, 결과를 얻었다. 이 결과는 다른 목적으로 질화규소 세라믹스를 제조하는데 이용할 수 있다.
세라믹스의 강도와 인성을 높여줄 수 있는 방법	C	일반적인 세라믹스에 적용할 수 있는, 경사 미세구조를 통한 강도와 인성증진 방법을 연구하였다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

이 연구에서는 경사 미세구조 갖는 질화규소를 제조하기 위해 경사 미세구조 시스템을 조사하고, 제조방법을 연구하였다. 그리고 제조된 경사 미세구조를 갖는 질화규소의 기계적 특성을 연구하면서 높은 강도와 인성을 얻기에 알맞은 미세구조 디자인을 연구하였다.

이 연구에서 얻은 결과는 1997년에 계속되는 경사 미세구조 세라믹스 제조연구에서 활용될 예정이다. 즉, 제 2 차 연도에 이 연구에서 얻은 가장 좋은 경사 미세구조 시스템과 제조방법으로 높은 강도와 인성을 얻기에 알맞은 디자인을 갖는 경사 미세구조 질화규소를 개발할 예정이다.

이 연구에서 경사 미세구조를 만들기에 가장 적당한 방법인 것으로 판단된 주입성형법은 경사 미세구조를 갖는 질화규소 볼 시작품을 만드는데 우선 활용될 예정이다. 그리고 장기적으로는 자동차용 밸브를 비롯한 여러 가지 다른 질화규소 제품에 응용될 예정이다.

한편, 이 연구에서 개발한 원심성형법은 높은 강도와 방전가공성을 갖춘 방전가공 세라믹스 다이를 만드는데 응용될 수 있기 때문에, 다른 연구계획과 연계하여 이에 활용할 예정이다.

이 연구에서 개발한 경사 미세구조를 갖는 질화규소 외에, 탄화규소를 비롯한 여러 가지 구조 세라믹스에 경사 미세구조를 응용할 필요가 있다. 이때 이 연구에서 얻은 경사 미세구조를 설계하는 디자인을 활용할 계획이다.

이 페이지는

빈 면 입니다

제 6 장 참 고 문 헌

1 H. K. Bowen, Material Research Symposium, Elsvier Science Publishers, 24, 1-11 (1984).

2 K. Kennedy and M. Flemming, Ceramic Industry, 124 [6] 24-35 (1985).

3 T. Schlic and V. Kamenicy, Am. Ceram. Soc. Bull., 63 [9] 1112-14 (1985).

4 Y. Hattori et al., Ceramic Materials and Components for Engines, Ed. by W. Bunk and H. Hausner, pp. 165-72, German Ceramic Soc., Germany, 1986.

5 R. N. Katz, Mat. Res. Soc. Proc., 287, 187-208 (1993).

6 Tajima et al., Mat. Res. Soc. Proc., 287, 189-96 (1993).

7 (a) K. H. Jack and W. J. Wilson, "Ceramic Based on the Si-Al-O-N and Related Systems," Nature Physical Sci., Vol. 238, 28-29 (1972).
(b) Y. Oyama and O. Kamigato, "Hot Pressing of Si_3N_4-Al_2O_3," Yokyo-Kyokai-Shi, 80 (8) 327-36 (1972).
(c) Y. Oyama, "Solid Solution in the System Si_3N_4-AlN-Al_2O_3," Yokyo-Kyokai-Shi, 82 (7) 351-57 (1974).

8 (a) K. H. Jack, J. Mat. Sic., 11, 1135 (1976).
(b) J. G. Lee et al., "Sialon Derived from Clay," Ind. Heating, XLIII (4) 50-53 (1976).
(c) J. G. Lee and I. B. Cutler, "Sinterable Sialon Powder by Reaction of Clay with Carbon and Nitrogen," Am. Ceram. Soc. Bull., 58 (9) 869-71

(1979).

9 K. H. Jack, Progress in Nitrogen Ceramics (ed. by F. L. Riely), Martinus Nijhoff, 45 (1983).

10 (a) M. Mitomo, "Sintering of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3," Yogyo-Kyokai-Shi, 85(8) 408-12 (1977).
(b) G. E. Gazza et al., "Densification of Si_3N_4-Y_2O_3/Al_2O_3 by a Dual N_2 Pressure Process," Comm. Am. Ceram. Soc., 64 (11) C161-62 (1981).
(c) C. Greskovich, "Preparation of High-Density Si_3N_4 by a Gas-Pressure Sintering Process," J. Am. Ceram. Soc., 64 (12) 725-30 (1981).

11 G. R. Terwilliger and F. F. Lange, "Pressureless Sintering of Si_3N_4," J. Mat. Sci., 10, 1169-74 (1975).

12 (a) D. R. Clarke and G. Thomas, J. Am. Ceram. Soc., 60, 491 (1977).
(b) L. K. V. Lou et al., J. Am. Ceram. Soc., 61, 392 (1978).
(c) S. Dutta, "Microstructure and Property Characterization of Sintered Si_3N_4, SiC, and SiAlON," Comm. Am. Ceram. Soc., 65 (1) C2-3 (1982).

13 (a) J. M. Birch and B. Wilshire, "The Compressive Creep Behavior of Silicon Nitride Ceramics," J. Mat. Sci. 13, 2627-36 (1978).
(b) F. F. Lange et al., "Compressive Creep of Si_3N_4/MgO Alloys; Part 1 Effect of Composition," J. Mat. Sci., 15, 601-10 (1980).
(c) F. F. Lange et al., "Compressive Creep of Si_3N_4/MgO Alloys; Part 2 Source of Viscoelastic Effect," J. Mat. Sci., 15, 611-15 (1980).

14 J. L. Iskoe and F. F. Lange, "Development of Microstructure, Strength and Fracture Toughness of Hot-Presses Si_3N_4," Tech. Report No. 7, ONR N00014-74-C-028437 (1976).

15 (a) F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc., 56, 518 (1973).
(b) L. J. Bowen and T. G. Carruthers, "Development of Mechanical Strength in Hot-Pressed Silicon Nitride," J. Mat. Sci., 13, 684-87 (1978).

16 L. J. Bowen et al., "Hot-Pressing and the Alpha-Beta Phase Transformation in Silicon Nitride," J. Mat. Sci., 13, 341-50 (1978).

17 (a) F. F. Lange, "Relation Between Strength, Fracture Energy, and Microstructure of Hot-Pressed Si_3N_4," J. Am. Ceram. Soc., 56 (10) 518-22 (1973).
(b) J. L. Iskoe et al., "Effect of Selected Impurities in the High Temperature Mechanical Properties of Hot-Pressed Silicon Nitride," J. Mat. Sci., 11, 908-12 (1976).

18 H. J. Kleebe, "SiC and Si_3N_4 Materials with Improved Fracture Resistance," J. Eur. Ceram. Soc., 10, 151-59 (1992).

19 F. F. Lange, "Dense Si_3N_4: Interrelation Between Phase Equilibria, Microstructure and Mechanical Properties," Tech. Report No. 9. Westinghouse Elec. Corp., (1976).

20 (a) R. M. Arons and J. K. Tien, "Creep and Strain Recovery in Hot-Presses Silicon Nitride," J. Mat. Sci., 15, 2046-58 (1980).

21 (a) A, Tsyge et al., "Effect of Crystallizing the Grain-Boundary Glass Phase on the High-Temperature Strength of Hot-Pressed Si_3N_4 Containing Y_2O_3," J. Am. Ceram. Soc., 58 (7-8) 323-26 (1975).
(b) A. Tsyge and K. Nishida, "High Strength Hot-Presses Si_3N_4 with Concurrent Y_2O_3 and Al_2O_3 Additions," Am. Ceram. Soc. Bull., 57 (4) 424-26 (1978).

(c) A. Giachello et al., "Sintering and Properties of Silicon Nitride Containing Y_2O_3 and MgO," Am. Ceram. Soc. Bull., 59 (12) 1212-15 (1980).
(d) J. Mukerji et al., "Sintering of Silicon Nitride with a Nitrogen Rich Liquid Phase," Science of Sintering, 15 (1) 43-53 (1983).

22 (a) L. K. V. Lou et al., "Improvement Phase in Hot-Pressed Si_3N_4," J. Am. Ceram. Soc., 61 (9-10) 392-96 91978).
(b) D. R. Clarke and G. Thomas, "Microstructure of Y_2O_3 Fluxed Hot-Pressed Silicon Nitride," J. Am. Ceram. Soc., 61 (3-4) 114-18 (1980).
(c) C. C. Ahn and G. Thomas, "Microstructure and Grain-Boundary Composition of Hot-Pressed Silicon Nitride with Yttria and Alumina," J. Am. Ceram. Soc., 66 (1) 14-17 (1983).

23 Y. Bando et al., "Grain Boundary Phase Analysis of Silcon Nitride by a Newly Developed 300 kV Field-Emission Electron Microscope," MRS. Symp. Proc. Vol. 346, 733-38 (1994).

24 D. R. Clarke, "On the Equilibrium Thickness of Intergranular Glass Phases in Ceramic Materials," J. Am. Ceram. Soc., 70, 15-22 (1987).

25 C. O'Mera et al., "Phase Relationship in the System SiO_2, Y_2O_3, Al_2O_3," Presented at 6th CIMTEC, Millan, June (1986).

26 K. L. More et al., "Mechanical Properties and Microstructural Characterization of Si_3N_4 Ceramics," Ceramic Technology Project Semiannual Pro. Report ORNL/TM-12674, ORNL, 225-37 (1994).

27 Automotive Consulting Group, "An Assessment of the Benifits of Ceramic in Automotive and Truck Engine,: Ann. Arbor, Dec. 1993.

28 A. Yamakawa, T. Nishioka, and T. Nomura, "Development of High Strength Si_3N_4 Ceramics (CS15, CS20)," Annual Report for Overseas Readers, JFCA, 1996.

29 E. Tani et al., Am. Ceram. Soc. Bull., 65 [9] 1311-15 (1986).

30 S. R. Choi and J. A. Salem, "Crack-Growth Resistance of In Situ-Toughened Silicon Nitride," J. Am. Ceram. Soc., 77 [4] 1042-46 (1994).

31 T. Hirao and K. Nihihara, "Microstructure and Mechanical Properties of Si_3N_4/SiC Composites," Mat. Letters, 22 [3] 249-54 (1995).

32 K. T. Hwang, Ph. D. Thesis, Han Yang University, (1997).

33 H. J. Choi, Y. W. Kim, J. G. Lee, S. W. Lee, and S. K. Chung, "Fabrication and Characteization of Electrical Discharge Machinable Si_3N_4-TiN Composites," Kor. J. Ceram., 1 [2] 101-05 (1995).

34 H. J. Choi, K. S. Cho, J. G. Lee, and Y. W. Kim, "R-Curve Behavior of Si_3N_4-TiN Composites," J. Am. Ceram. Soc., submitted (1996).

35 M. J. Hoffman and G. Petzow, "Microstructural Design of Si_3N_4 Based Ceramics," Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 287, 3-14 (1993).

36 G. M. Crosbie, J. M. Nicholson, and E. D. Stiles, "Sintering Factor for a Dry-Milled Silicon Nitride-Yttria-Alumina Composition," Am. Ceram. Soc. Bull., 68 [6] 1102-06 (1989).

37 T. Hirai, "Processing and Properties of Functionally Gradient Materials," Porceeding of the 13th Korea-Japan Seminar on New Ceramics, Pohang, Korea, Nov. 20-22, 1996.

38 P. Sajagalik, Z. Lences, and J. Dusza, "Layered Si_3N_4 Composites with Enhanced Room Temperature Properties," J. Mat. Sci., 31 4837-42 (1996).

39 C. A. Folosom, F. W. Zok, and F. F. Lange, "Flexural Properties of Brittle Multilayer Materials:II, Experiments," J. Am. Ceram. Soc., 77 [8] 2081-87 (1994).

40 H. Wang and X. Hu, "Surface Properties of Ceramic Laminates Fabricated by Die Pressing," J. Am. Ceram. Soc., 79 [2] 553-56 (1996).

41 N. Padture, D. C. Pender, S. Wuttiphan, and B. R. Lawn, "In Situ Processing of Silicon Carbide Layer Structures," J. Am. Ceram. Soc., 78 [11] 3160-62 (1995).

42 C. J. Russo, M. P. Harmer, H. M. Chan, and G. A. Miller, "Design of Laminated Ceramics Composites for Improved Strength and Toughness," J. Am. Ceram. Soc., 75 [12] 3396-400 (1992).

43 J. J. Hassen, R. C. Cutler, D. K. Shetty, and A. V. Virkar, "Indentation Fracture Response and Damage Resistance of Al_2O_3-ZrO_2 Composites Strengthened by Transformation-Induced Residual Stresses," J. Am. Ceram Soc., 71 [12] C-501-C-505 (1988).

44 D. B. Marshall, J. J. Ratto, and F. F. Lange, "Enhanced Fracture Toughness in Layered Microcomposites of Ce-ZrO_2 and Al_2O_3," J. Am. Ceram. Soc., 74 [12] 2979-87 (1991).

45 R. Lakshminarayanan and D. K. Shetty, "Toughening of Layered Composites with Residual Surface Compression," J. Am. Ceram. Soc., 79 [1] 79-87 (1996).

46 A. Royer, "Horizontal Centrifugation: A Technique of Foundary Well Adapted to the Processing of High Reliability Pieces," J. Materials Shaping Technology, 5 [3] 197-209 (1988).

47 M. M. Morita, Y. Yoshimoto, and Y. Toda, "Process for Production of Crystal Grain-Oriented Ceramics," USP 4,937,214 (1990).

48 R. K. Roeder, G. A. Steinlage, K. P. Trumble, and K. J. Bowman, "Preventation Segregation during Centrifugal Consolidation of Particlate Suspension: Particle Drafting," J. Am. Ceram. Soc., 78 [9] 2367-73 (1995).

49 F. F. Lange, "Forming a Ceramic by Flocculation and Centrifugal Casting," USP 4,264,808 (1986).

50 A. Yamakawa, Y. Doi, and M. Miyake, "Formation of a Ceramic Composite by Centrifugal Casting," USP 5,262,366 (1993).

51 E. Beylier, R. L. Pober, and M. J. Cima, "Centrifugal Casting of Ceramic Components," in Ceramic Powder Science III 529-536.

52 Y. Fukui, "Functionally Investigation of Functionally Gradient Material Manufacturing System using Centrifugal Force," JSME Int. J. Series III, 34 [1] 144-48 (1991).

53 G. A. Steinlage, R. K. Roeder, K. P. Trumble, and K. J. Bowman, "Centrifugal Slip Casting of Component," Am. Ceram. Soc. Bull., 75 [5] 92-94 (1996).

54 W. Huisman, T. Graule, and L. J. Gauckler, "Centrifugal Slip Casting of Zirconia(TZP)," J. Eur. Ceram. Soc., 13, 33-39 (1994).

55 O. Sbaizero and E. Lucchini, "Influence of Residual Stresses on the Mechanical Properties of a Layerd Cermic Composite," J. Eur. Ceram. Soc., 16, 813-818 (1996).

56 P. K. Bachmann, P. Geittner, E. Krafczyk, H. Lydtin, and G. Romanowski, "Shape Forming of Synthetic Silica Tubes by Layerwise Centrifugal Particle Deposition," Am Ceram. Soc. Bull., 68 [10] 1826-31 (1989).

57 P. Sarkar, X. Huang, and P. S. Nicholson, "Zirconia/Alumina Functionally Gradiented Composites by Electrophoretic Depostion Techniques," J. Am. Ceram. Soc., 76 [4] 1055-56 (1995).

58 W. C. Tu and F. F. Lange, "Liquid Precursor Infiltration Processing of Powder Compacts: I, Kinetics Studies and Microstructure Development," J. Am. Ceram. Soc., 78 [12] 3277-82 (1995).

59 B. R. Marple and D. J. Green, "Incorporation of Mullite as a Second Phase into Alumina by an Infiltration Technique," J. Am. Ceram. Soc., 71 [11] C-471-C-473 (1988).

60 B. R. Marple and D. J. Green, "Mullite/Alumina Particulate Composites by Infiltration Processing," J. Am. Ceram. Soc., 72 [11] 2043-48 (1989).

61 B. R. Marple and D. J. Green, "Mullite/Alumina Particulate Composites by Infiltration Processing: II, Infiltration and Characterization," J. Am. Ceram. Soc., 72 [12] 3611-16 (1990).

62 B. R. Marple and D. J. Green, "Mullite/Alumina Particulate Composites by Infiltration Processing: III, Mechanical Properties," J. Am. Ceram. Soc., 74 [10] 2453-59 (1991).

63 B. R. Marple and D. J. Green, "Mullite/Alumina Particulate Composites by Infiltration Processing: IV, Residual Stress Profiles," J. Am. Ceram. Soc., 75 [1] 44-51 (1992).

64 S. J. Glass and D. J. Green, "Mechanical Properties of Infiltrted Alumina-Y-TZP Composites," J. Am. Ceram. Soc., 79 [9] 2227-36 (1996).

65 Y. W. Kim, J. S. Song, S. W. Park, and J. G. Lee, "Nicalon-Fibre-Reinforced Silicon-Carbide Composites via Polymer Solution Infiltration and Chemical Vapour Infiltration," J. Mat. Sci., 28 3866-3868 (1993).

66 H. Yamaoka, M. Yuki, K. Tahara, and T. Irisawa, "Fabrication of Functionally Gradient Material by Slurry Stacking and Sintering Process," in Ceramic Transaction vol 34, Functionally gradint Materials, The Americal Ceramic Society 1993, pp. 165-172.

67 J. Requena, J. S. Moya, and P. Pena, "Al_2TiO_5-Al_2O_3 Functionally Gradient Materials Obtained by Sequential Slip Casting," in Ceramic Transaction vol 34, Functionally Gradient Materials, The Americal Ceramic Society 1993, pp. 173-180.

68 J. Chu, H. Ishibashi, K. Hayashi, H. Takebe, and K. Morinage, "Slip Casting of Continuous Functionally Gradient Material," J. Ceram. Soc. Jpn., 101 [7] 841-844 (1993).

69 B. M. Marple and J. Boulanger, "Graded Casting of Materials with Continuous Gradients," J. Am. Ceram. Soc., 77 [10] 2747-50 (1994).

70 MOST Report, UCN 967-4944-6 (1993).

71 H. J. Choi, Y. W. Kim, and J. G. Lee, "Effect of Sintering Additives on the Oxidation Behavior of Hot Pressed Silicon Nitride," J. Kor. Ceram. Soc., 31 [7] 777-783 (1994).

72 H. J. Choi, K. S. Cho, J. G. Lee, and Y. W. Kim, "High Temperature Strength and Oxidation Behavior of Hot-Pressed Silicon Nitride-Disilicate Ceramics," J. Mat. Sci., in press (1977).

73 A. J. Pyzik and D. R. Beaman, "Microstructure and Properties of Slef-Reinforced Silicon Nitride," J. Am. Ceram. Soc., 76 [11] 2737-44 (1993).

74 M. Mitomo, M. Tsutsumi, H. Tanaka, S. Uenosono, and F. Saito, "Grain Growth During Gas-Pressure Sintering of β-Silicon Nitride," J. Am. Ceram. Soc., 73 [8] 2441-45 (1990).

75 M. Mitimo, H. Hirostruru, H. Suematsu, and T. Nishimura, "Fing-Grained Silicon Nitride Ceramic Prepared from β-Powder," J. Am. Ceram. Soc., 78 [1] 211-14 (1995).

76 K. Hirao, T. Nagaoka, M. E. Britto, and S. Kanzaki, "Microstructure Control of Silicon Nitride by Seeding with Rodlike β-Silicon Nitride Particles," J. Am. Ceram. Soc., 77 [7] 1857-62 (1996).

77 G. Wotting, H. Feuer, and E. Gugel, "The Influence of Powders and Processing Methods on Microstructure and Properties of Dense Silicon Nitride," pp. 133-46 in Silicon Nitride Ceramics, Edited by I-W. Chen, P. F. Becher, M. Mitomo, G. Petzow, and T. S. Yen, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1993.

78 N. Horisaki, Y. Okamoto, M. Ando, F. Munakata, and Y. Akimune, "Thermal Conductivity of Gas-Pressured Sintered Silicon Nitride," J. Am. Ceram. Soc., 79 [11] 2878-82 (1996).

79 R. F. Krause. Jr., "Rising Fracture Toughness from the Bending Strength of Indented Alumina Beams," J. Am. Ceram. Soc., 71 [5] 338-43 (1988).

80 Y. W. Kim, M. Mitomo, and N. Hirosaki, "R-Curve Behavior and Microstructure of Sintered Silicon Nitride," J. Mat. Sci., 30 5178-84 (1995).

81 M. P. Harmer, H. M. Chan, and G. A. Miller, "Unique Opportunities for Microstructural Engineering with Duplex and Laminar Ceramic Composites, J. Am. Ceram. Soc., 75 [7] 1715-28 (1992).

이 페이지는

여백 입니다

제 2 부
Ion Beam Bombardment 법에 의한 세라믹스 재료의 기계적 특성 향상

이 페이지는
여백 입니다

제 1 장 서 론

곡강도(bending strength)는 구조세라믹스에서 중요한 기계적 성질이다.

수 백 KeV부터 수 MeV의 에너지로 Zr^+, Ti^+, W^+등의 size가 큰 ion으로 세라믹스 표면에 주입시켜 곡강도를 증가시키는 연구가 많이 수행되었다.[1),2),3),4)] 이들은 모두 고에너지 이온을 사용하여 표면에 부피팽창을 일으키려고 하였는데, 그 기본적 생각은 다음과 같다.

즉 높은 에너지 이온이 고체 속을 통과할 때는 고체 원자나 전자와의 충돌로 에너지를 잃고 일정 깊이에서 멈추게 된다. 이때 원자와의 충돌로 궤적을 따라서 공공(vacancies)나 원자간 interstitials를 생성하게 된다. ion dose가 높으면 이들 공공이나 interstitials의 밀도가 높아져 서로 뭉쳐 cluster를 형성하게 된다. 이로 인하여 고체의 부피가 팽창한다. E.P. EerNisse등은 그림1과 같이 implantation으로 인한 응력을 구하기 위하여 cantilever beam을 만들고, 여기에 implantation하여 이 beam을 휘게 함으로써 변형된 거리를 capacitance의 변화로 측정하였다. 여기서 변형된 거리는 $y(L)=3(1-p)SL^2/Et^2$로 주어진다. y(L):deflection p;Poisson's ratio L;distance E;Young's modulus, t;beam thickness

또한 S는 lateral stress로서 침투 깊이에 따라 응력을 적분한 값으로서 단위 길이당 작용하는 힘을 나타낸다.

C축 방향으로 자른 Al_2O_3의 단결정에 500KeV Ar^+ 이온을 조사 하였을 때 $3\times10^{15}cm^{-2}$ 의 dose에서 S_{max}는 약 $\sim5\times10^5$ dyne/cm 의 값을 가진다. 또한 Lindhard-Scharff-Shiott 의 이론[5)]에 의하여 500KeV Ar^+ ion의 Al_2O_3에 대한 침투깊이 R_p는 약 0.3㎛ 정도이다. 그러므로 이에 작용하는 표면 압축응력 S_{max}/R_p는 약 1.7×10^2 kg/mm^2 이다. 이 잔류응력에 의하여 곡강도가 증가하게 되는 것이다.[6)]

하지만 높은 energy를 내기 위한 장치가 복잡하고 고가이

며, 표면의 high energy state로 인하여 사용할 때 화학적 안정성이 낮아질 뿐만 아니라 고온에서 사용할 때 irradiation된 층의 조직이 자체 소둔(annealing)이 되어 조직이 원래의 상태로 되돌아가는 문제점이 있다.

그래서 본 실험에서는 이들 문제를 근본적으로 극복하기 위하여 조사 에너지를 낮추어 표면개질을 실시하였다. 낮은 에너지에 의한 표면개질은 조사장치가 단순하고 beam의 크기를 커게 할 수 있을 뿐만 아니라 surface damage를 줄일 수 있으므로 화학적 안정성과 고온에서 조직의 안정성을 확보할 수 있다.

제 2 장 국내외 기술개발 동향

국외; high energy implantation을 이용한 세라믹스 표면개질은 미국의 Oak Ridge National Lab.을 중심으로 1970년대 부터 연구 중에 있다. 그러나 현재 low energy irradiation에 관한 연구는 없다.

국내: 일부 대학에서 현재 전자적 응용을 위해 연구중에 있다. 하지만 기계적 성질과 관련된 연구는 전무하다.

외국의 연구실례

1)A.K. RAI 등은 Silicone Nitride에 96 KeV C^+와 175 KeV Ti^+ ion으로 분위기를 쓰지 않고 implantation을 하였다. 여기서 강도의 증가는 없었지만 Weibull modulus는 11에서 30으로 증가하였다. 하지만 이들의 5개의 시편 밖에 측정하여 믿을 수 없는 것으로 생각된다.

2)Toyota Central Research and Develpment Lab.의 O.Kamigaito등은 단결정 알루미나와 다결정 알루미나에 800KeV의 Ar^+ ion으로 주입하여 각각 60%와 10%정도 강도가 증가하였다.

3)C.J. McHARGUE 등은 단결정 Al_2O_3에 100-300KeV의 Cr ion 이나 Zr ion 등을 implantation 하여 경도와 조직의 변화를 관찰하였다.

이에 의하면 irradiation dose가 증가하면 할수록 경도가 증가하여 10×10^{16} ions/cm^2 에서 최대가 되었다. 또한 dose가 증가하면 조직이 파괴되어 비정질상이 형성되었다.

이 페이지는
여백 입니다

제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

A) 실험방법

(a) 시편준비 및 표면개질

Sumitomo사 AKP30 분말로 pressure-slip cating하여 성형한 것을 1650℃ 에서 4시간 소결한 block을 3×4mm의 mor bar 형태로 diamond cutting한 후 시편의 종류별로 1㎛, #1200, #400 diamond polishing 하였다. 이를 Aceton으로 ultrasonic cleaner에서 표면을 cleaning한 후에, 표면의 잔류응력을 제거하기 위하여 1000℃에서 1시간 동안 annealing하였다.

표면개질은 5cm cold hollow cathod ion source에서 발생한 ion으로 Al_2O_3의 표면에 1×10^{16}에서 2×10^{17}ion/cm^2까지 조사하였다. Ar^+ ion beam의 current는 discharge current, discharge voltage, acceleration potential과 조사시간으로 변화 시켰다. 또한 시편 주위에 순도 99.99%의 질소를 0에서 6ml/min로 변화시키면서 흘려 주었다.

(b)Bending test, XPS, Surface energy

시편의 강도는 조사된 면이 인장을 받도록하여 만능시험기 (Instron, 4202) lower span 15mm, crosshead speed를 0.5mm/min으로 하여 3점 시험으로 측정 하였다. 또한 개질 된 표면은 분해능이 2eV인 Surface Science Instrument 사의 2803S spectrometer로 base pressure를 2.6×10^{-8}torr로 유지하여 측정하였다.

시편의 표면에너지는 상온에서 goniometer type anglometer(Elmer goniometer)로 시편의 표면에 약 0.02ml의 증류수와 Formamide를 얹어 접촉각을 측정함으로써 구하였다. 위의 실험 순서도와 표면개질의 모식도를 각각 그림 2와 3에 나타내었다.

B) 결과 및 고찰

그림4에 표면개질한 시편과 개질하지 않은 시편의 XPS의 결과를 나타내었다. 둘 다 60초 동안 Ar^+ ion으로 etching한 후에 측정한 것으로서 개질하지 않은 것은 peak가 나타나지 않은 반면 1×10^{16} dose, 4ml/min N_2의 조건에서 개질한 것은 397.8eV에서 N_{1s} peak이 나타났다. 원래 AlN의 stansard N_{1s} peak는 397.3eV에서 나타난다. 측정된 peak와 standard peak와의 차이 0.5eV는 분석기기 오차인 2eV 내에 들어간다. 이 질소 peak는 Al_2O_3 표면의 Al과 O원자와 1KeV Ar^+ ion에 의하여 여기(exitation)된 질소 원자와의 반응에 의하여 형성된 것이다. 이 process는 서론에서 밝힌 고 에너지 원자를 표면에 강제로 주입하는 일반적인 implantation과 다른 과정이다.

irradiation dose와 N_2 flow rate에 따른 굴곡강도의 변화를 그림5에 나타내었다. bending strength는 표면개질 하지 않았을 때의 361MPa에서N_2 flow rate가 2ml/min에서 1×10^{16} ion/cm^2의 Ar^+ ion으로 irradiation 하였을 때 517MPa로 증가하였다. 또한 N_2 gas를 흘리지 않고 irradiation 하였을 때에도 강도의 증가를 나타내었다. 이로 미루어 강도의 증가 기구는 AlN 형성과 irradiated surface의 energy state 증가에 동시에 관계되는 것으로 생각된다. 또한 polishing grade가 1㎛, #1200, #400일 때, 위와 같은 조건에서 표면개질 하였을 때의 강도 증가 변화를 그림6에 나타내었다. #400으로 polishing 하였을 때에는 294MPa에서 421MPa로 증가하였고, 1㎛과 #1200 polishing 하였을 때에는 각각 325MPa에서 425MPa로, 361MPa에서 518MPa로 강도가 증가하였다. 이는 #400 polishing 하였을 때 표면에 존재하는 강한 scratch로 인하여 강도가 약화되었지만 개질하였을 때 #400이나 #1200의 값으로 증가함을 나타낸다.

그림7과 8에 Al_2O_3시편에 대한 증류수와 물의 접촉각을 개질조건에 따라 나타내었다. 접촉각은 표면조도에 따라 변화하기 때문에 측정시 마다 그 값이 변화하지만, 개질조건에 따라 뚜렷

한 변화를 나타낸다. 질소를 0, 4, 6ml/min를 흘렸을 때에는 증류수의 접촉각이 dose 변화에 따라 뚜렷한 차이가 나타나지 않았지만 2ml/min의 질소 기류 하에서는 확실히 나타났다. 이에 반하여 Formamide에 대한 접촉각의 변화는 질소 기류와 dose 변화의 전 범위에 걸쳐서 뚜렷하게 나타났다. 그러므로 개질효과를 비교하기 위해서는 Formamide의 값을 측정하는 편이 낫다. 또한 증류수에 비하여 Formamide의 wetting angle이 안정화되어 있으며 그 이유는 이들의 화학결합의 특성 차이에 의한 것으로 생각된다. Formamide의 wetting angle은 질소기류하에서 개질한 것이 Ar^+ 만으로 개질한 것 보다 높게 나타났다. 이는 아래 식 (2)에서 알 수 있는 바와 같이 질소 원자가 알루미나의 표면에 존재함으로써 Formamide의 부착력(W_a)을 낮추기 때문이다.

Total surface energy는 표면 자체의 에너지를 나타내는데, 이는 London dispersion force와 polar force의 합으로 나타난다. 여기서 London dispersion force는 요동(fluctuating)하는 전자의 순간 dipole interaction에 의한 힘이고 polar force는 화학결합, 수소결합이나 영구 dipole 간의 상호작용에 의한 힘이다. 이의 에너지는 Fowkes의 식[7]에 의하여 계산될 수 있으며, 아래와 같다.

$$\Gamma_s = \Gamma^d_s + \Gamma^p_s \qquad (1)$$

$$W_a = \Gamma_L(1+\cos\theta) \qquad (2)$$

$$W_a = 2(\Gamma_s^d \Gamma_L^d)^{1/2} + 2(\Gamma_s^p \Gamma_L^p)^{1/2} \qquad (3)$$

여기서 W_a 는 액체의 시편에 대한 부착력 (work of adhesion), θ는 증류수와 Formamide의 wetting angle, Γ_s와 Γ_L는 고체와 액체의 표면 장력을 나타낸다. 또한 d와 p는 dispersion force와 polar force를 나타낸다.

위 식에 물에 대한 표면장력인 Γ_L^d = 51dyne/cm Γ_L^p = 21.8dyne/cm과 Formamide에 대한 표면장력 Γ_L^d=39.5dyne/cm Γ_L^p=18.7dyne/cm를 대입하고 물과 Formamide에 대한 접촉각을

대입하여 연립 방정식의 해를 구하면 표면에너지를 구할 수 있다. 이렇게 구한 표면 에너지와 개질 조건의 상관 관계는 그림9에 표시하였다. Al_2O_3의 low crystallographic plane에 대한 이론적 표면 에너지는 수 천 erg/cm^2의 값을 나타내는 것으로 보고되었다.[8] 실측치의 값이 낮은 것은 측정전에 이미 공기중의 산소가 표면에 흡착되었으며 또한 접촉각이 표면의 표면조도에 따라 변화하는 값을 가지기 때문으로 생각된다. 이 모든 에러요인에도 불구하고 그림10에 나타낸 것과 같이 표면 에너지와 굴곡강도의 변화값은 직선적으로 변화하는 것을 알 수 있다. 이는 Griffith의 이론[9]과 부합된다.

$$\sigma_f = (2E\gamma / \pi c)^{1/2} = k\gamma^{1/2} \quad (4)$$

여기서 σ_f; 굴곡강도, E; 탄성율 γ; 표면에너지 C; crack size k; proportional constant 이다.

C) 결론

다결정 Alumina 에 대하여 여러가지 질소 분위기의 조건에서 1KeV Ar^+ ion dose의 변화에 의한 강도증진 효과를 연구하였다.

1)1㎛ polishing 하였을 때 2ml/min N_2 flow rate 에서 1×10^{16} Ar^+ ion dose 시 361MPa 에서 518MPa 로 최대로 굴곡강도가 증가하였다.

2)#400 diamond polishing 하였을 때에는 위와 같은 조건에서 294MPa에서 421MPa로 증가하였다.

3)질소 분위기 하에서 표면 개질한 시편의 표면에 질소가 존재함을 XPS 시험에서 확인하였다.

4)위의 강도증가와 표면에너지의 제곱근의 관계는 직선적으로 변화하였다. 이는 Griffith 이론에 잘 부합됨을 알 수 있다.

이 페이지는
여백 입니다

제 4 장 연구개발목표의 달성도 및 대외기여도

A)달성도: 연구개발 계획서의 목표는 implantation energy를 최소화하고 강도, 신뢰도, 경도의 10% 증가를 목표로 하였으나, 신뢰도와 경도는 목표를 달성하지 못하였다. 하지만 강도의 경우 40%의 증가가 있었으며, polishing grade가 낮아도 약 40%의 증가를 이룩하였다. 또한 이들 모두 1KeV 의 조건하에서 수행하였으므로 energy 최소화는 달성하였다고 본다

B)대외기여도; 국내 특허 1편, 미국 저널 1편

이 페이지는

여백 입니다

제 5 장 연구개발 결과의 활용계획

강도및 표면분석 등은 이번 연구에서 수행하였으나, 신뢰도분석 경도변화및 고온에서의 강도변화 등의 연구가 부족하였다. 그리고 표면개질 시 irradiation energy 변화에 관한 연구도 더 수행 해야할 것이다.

구체적인 공장화 계획은 없으나, 이번 연구의 결과로 복잡한 형태의 세라믹스 재료의 표면 마무리 공정으로 응용하면 좋을 것으로 생각된다.

이 책이 저는
아니 입니다

제 6 장 참고문헌

1. T.Hioki, A.Itoh, S.Noda, H.Doi, J.Kawamoto, O.Kamikaito, "Strengthening of Al_2O_3 by Ion Implantation" Journal of Material Science Letters 3 1099-1101 (1984)

2 E.L.Fleischer, W.Hertl, T.L.Alford, P.Brgesen, and J.W. Mayer, "The Effect of Ion Induced Damage on the Hardness, Wear and Friction of Zirconia," J. Mater. Res., 5[2] 385-391 (1990).

3 C.J.Mchargue, H.Haramoto, B.R.Appleton, C.W.White, and J.M.Williams, "Structure and Properties of Single Crystal Al_2O_3 Implanted with Chromium and Zirconium: pp. 147-153 in *Metastable Materials Formation By Ion Implantation* " Edited by S.I. Picraux and W.J. Choyke. Elsevier Science Publishing Company Inc.1982.

4 A.B.Lewis and C.J.Mchargue, "Ion Beam Mixing of Ceramic Alloys-Preparation and Mechanical Properties: pp.85-91 in *Metastable Materials Formation By Ion Implantation."* Edited by S.I. Picraux and W.J. Choyke. Elsevier Science Publishing Company Inc. 1982.

5 J.Lindhard, M.Scharff and H.E.Shiott, Mater. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 33(1963)

6 T.Hioki, A.Itoh, S.Noda, H.Doi, J.Kawamoto, O.Kamikaito, "Strengthening of Al_2O_3 by Ion Implantation" Journal of Material Science Letters 3 1099-1101 (1984)

7 Feredrick M.Fowkes, "Dispersion Force Contributions to Surface and Interfacial Tensions, Contact Angles, and Heat of Immersion: pp. 99-111 in *Contact Angle Wettability and Adhesion in Advances in Chemistry Series."* Edited by Robert F. Gould. American Chemical Society,1964.

8 Ioannis Manassidis and Michael J.Gillan, "Structure and Energetics of Alumina Surface Calculated from First Principles" *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[2] 335-38 (1994).

9 A.A.Griffith, "The phenomena of Rupture and Flow in Solids," Phil. Trans. of Royal Soc. of London, A221, 163-98 (1920).

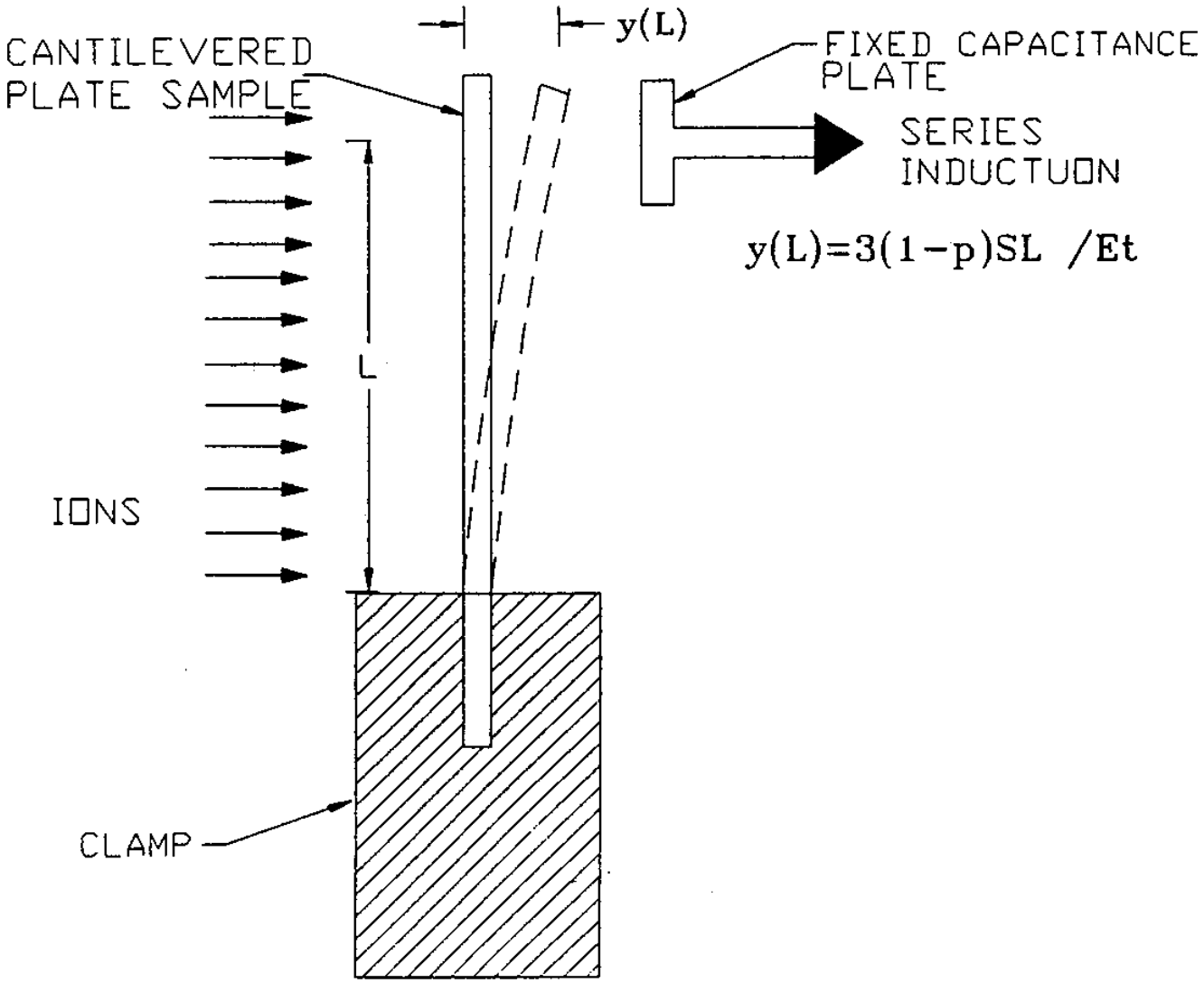


Fig. 1. Schematic diagram of the cantilever beam showing the deflection due to high energy implantation. The deflection was measured by the variation of capacitance.

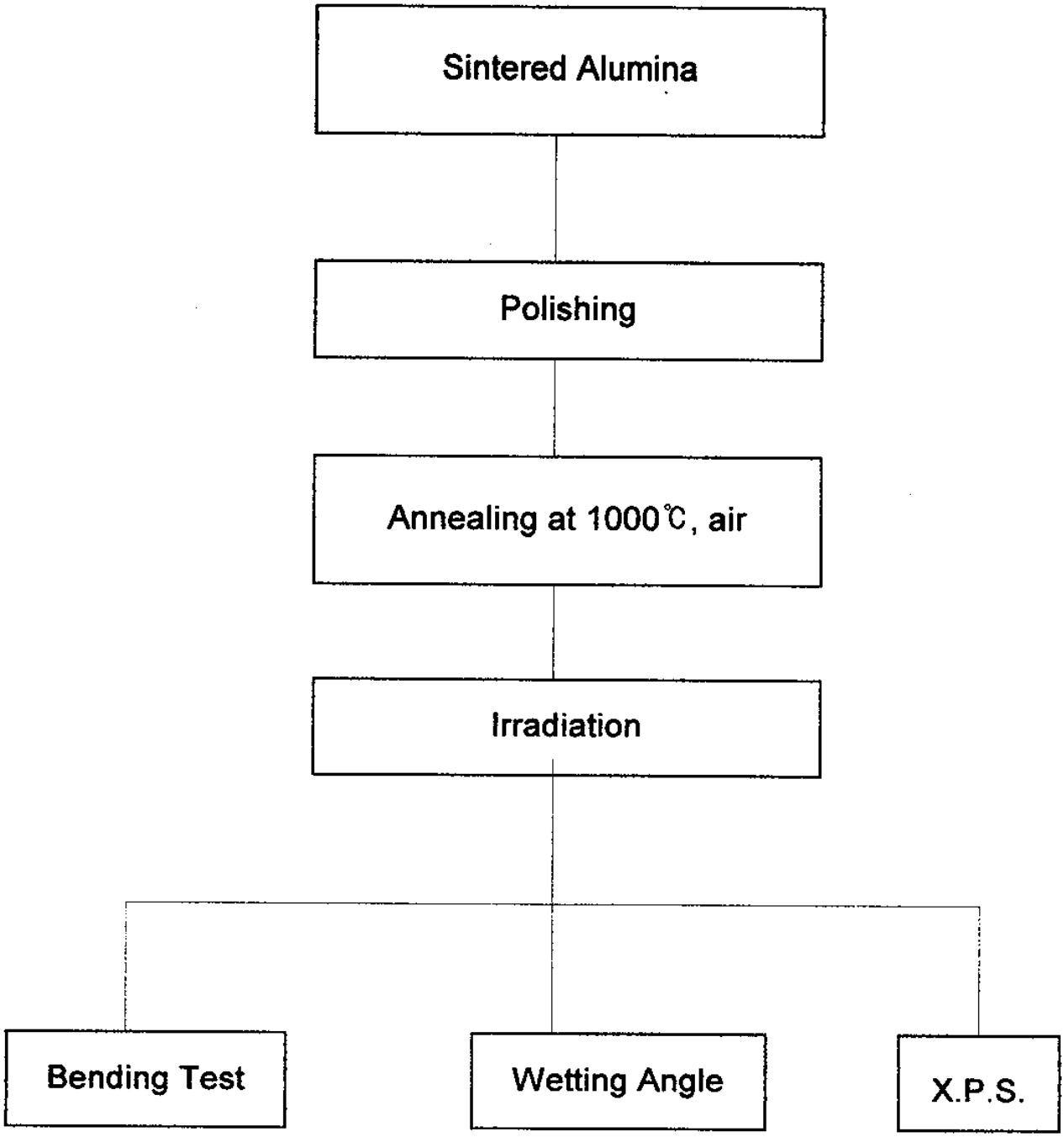


Fig. 2. Flow chart for the irradiation.

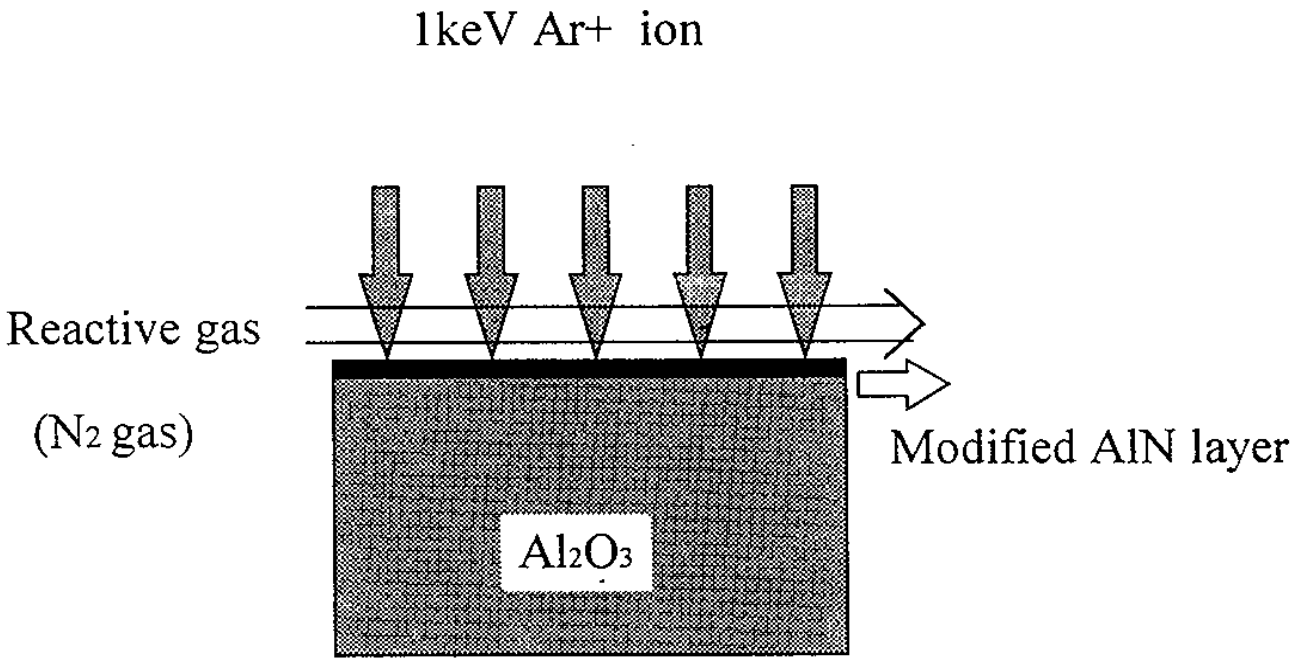


Fig. 3. Schematic diagram of 1 keV Ar^+ ion irradiation on Al_2O_3 surface with N_2 gas flowing.

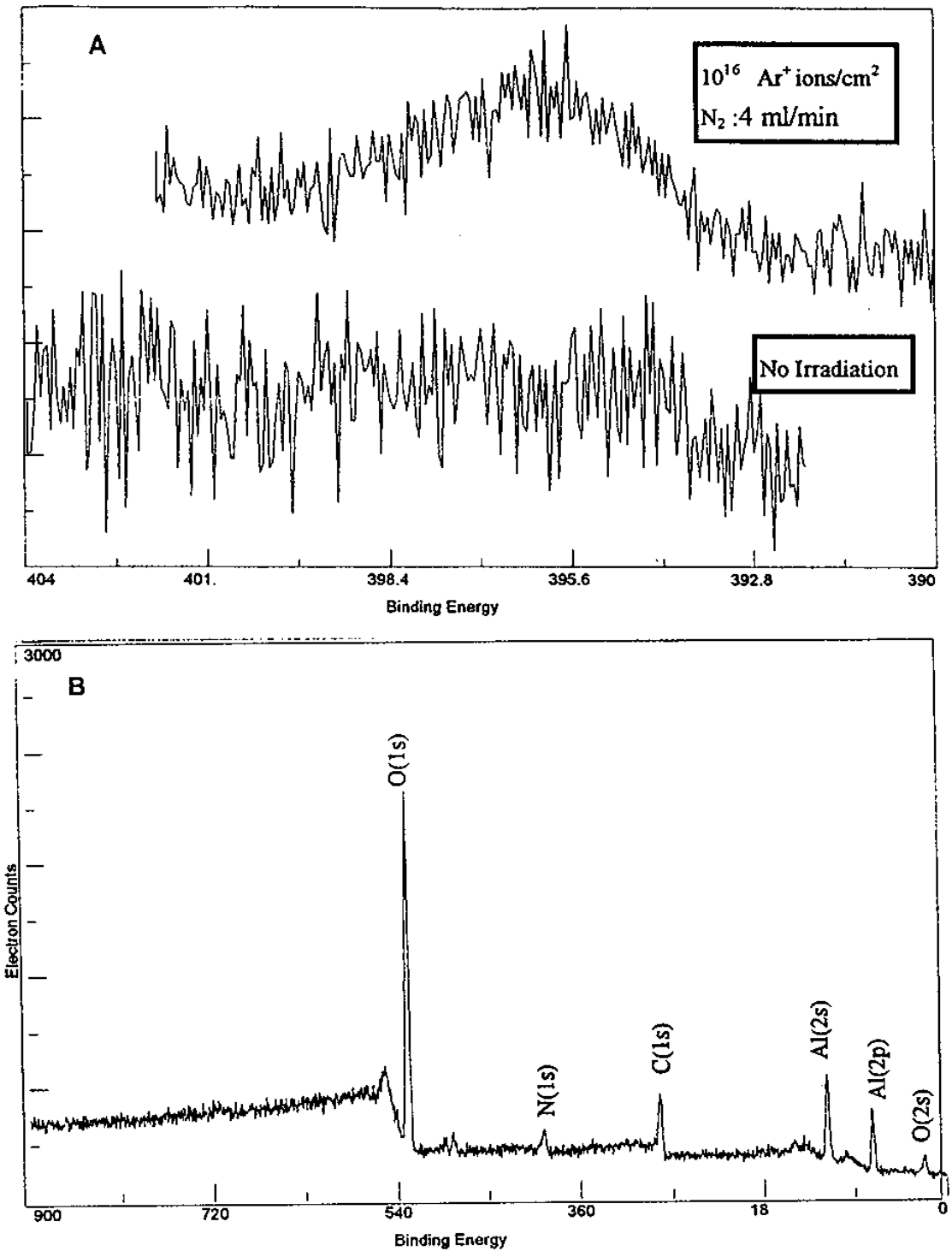


Fig. 4. XPS results sample which are not irradiated and 1×10^{16} Ar^+ ion irradiated with N_2 4 ml/min. Both are measured after etching for 60s, (A) high resolution and (B) wide spectrum.

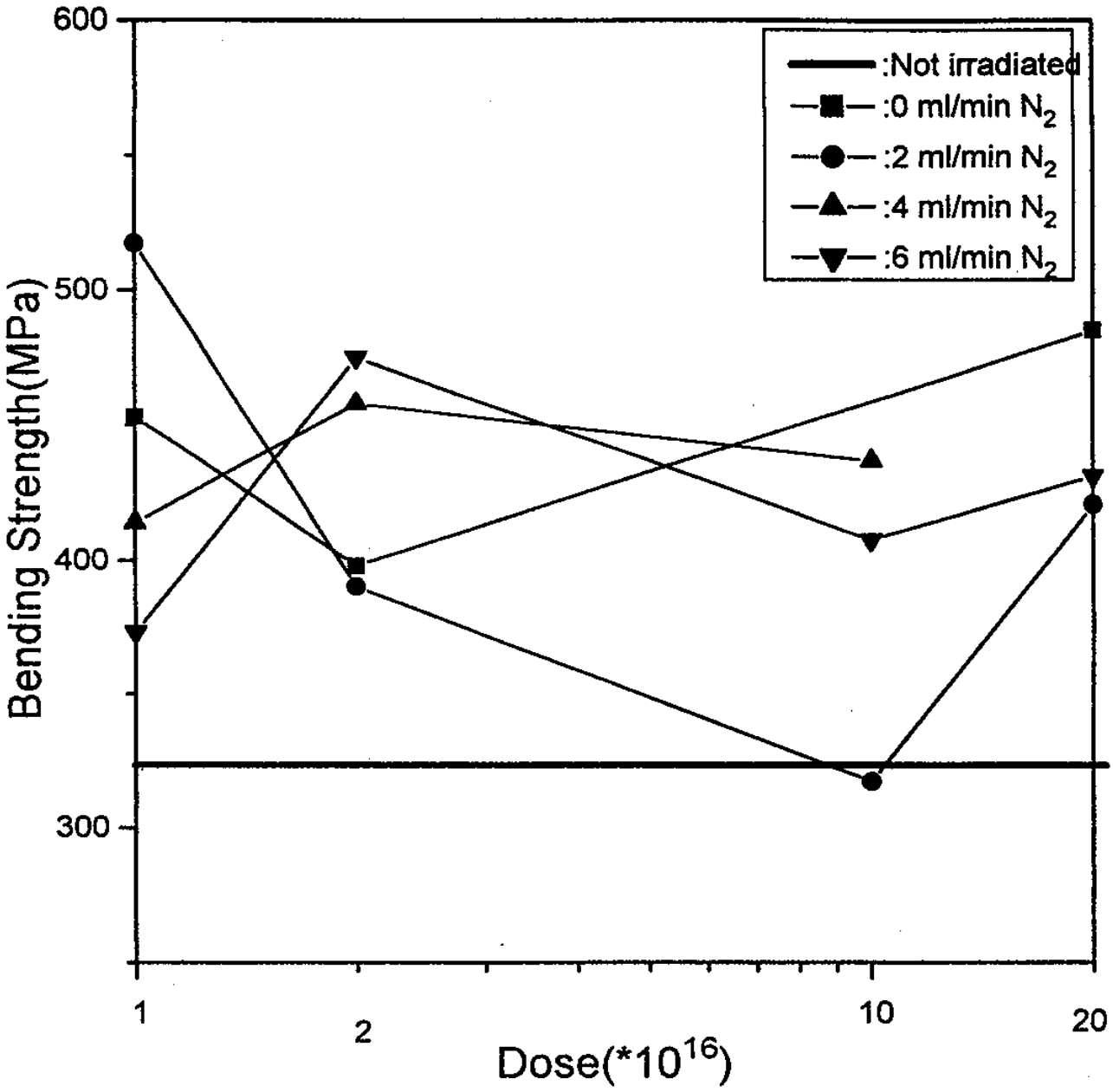


Fig. 5. Bending strength variation of Al_2O_3 samples irradiated with doses and N_2 gas flow rates.

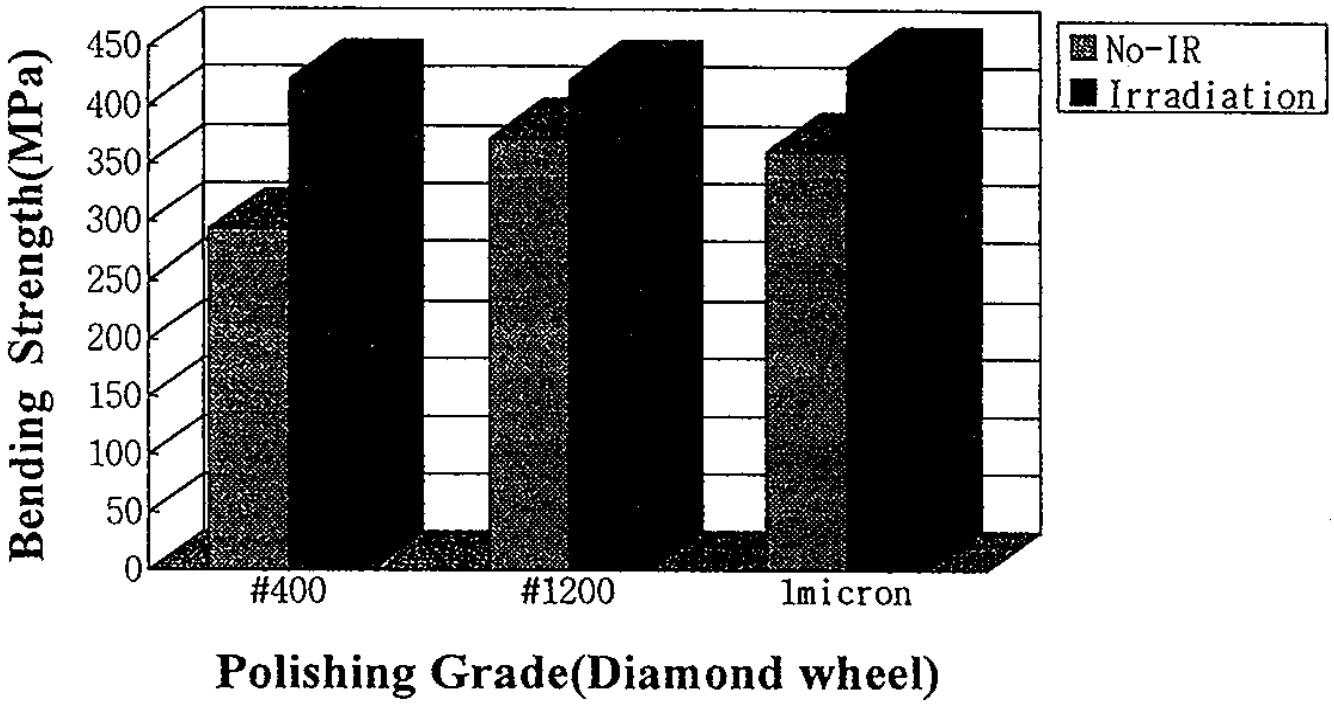


Fig. 6. Effect of irradiated at 1×10^{16} dose with 4 ml/min N_2 on the bending strength with the polishing grade.

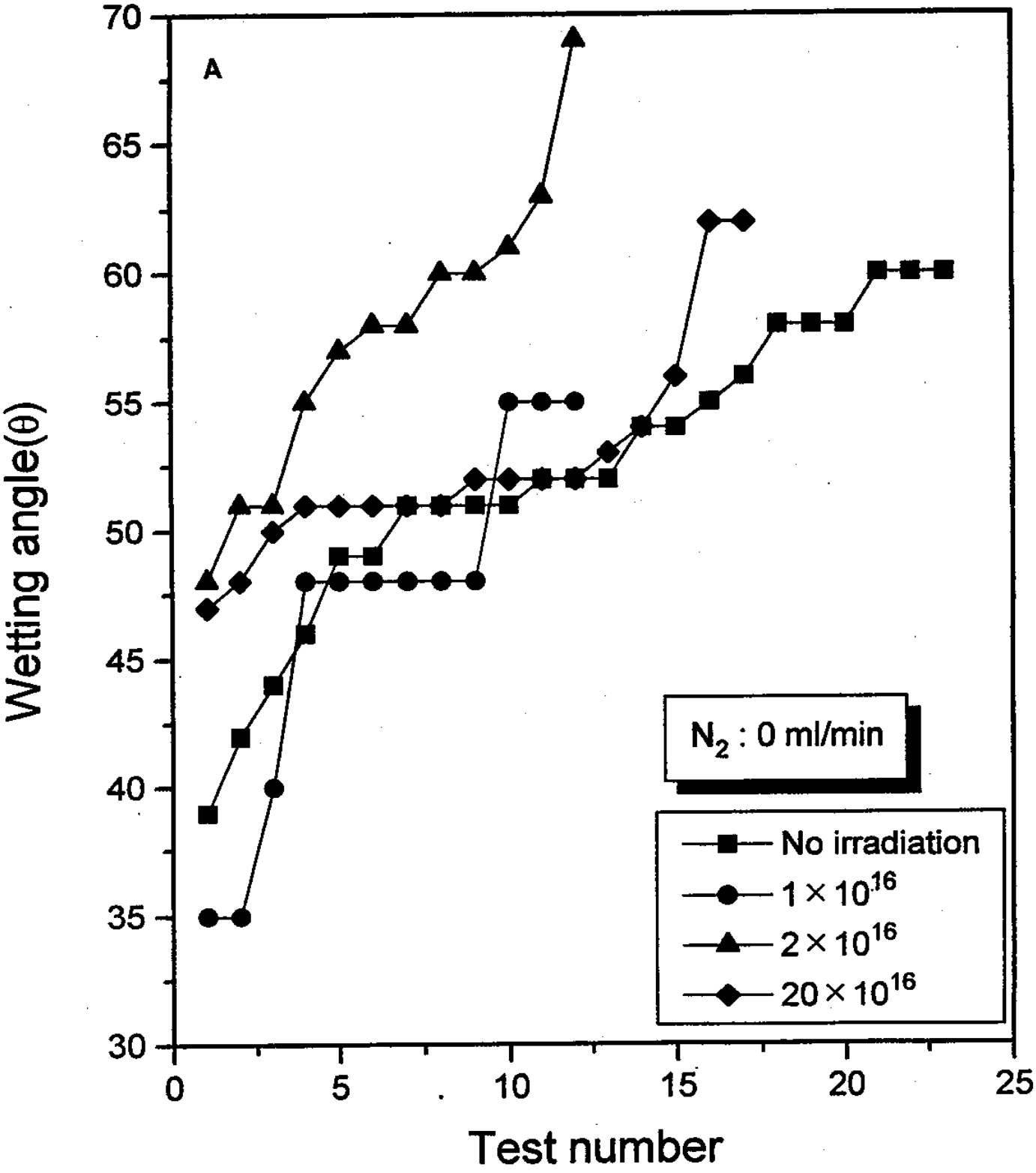


Fig. 7. Wetting angle variation of the water on the Al_2O_3: (A) 0 ml/min, (B) 2 ml/min, (C) 4 ml/min, and (D) 6 ml/min.

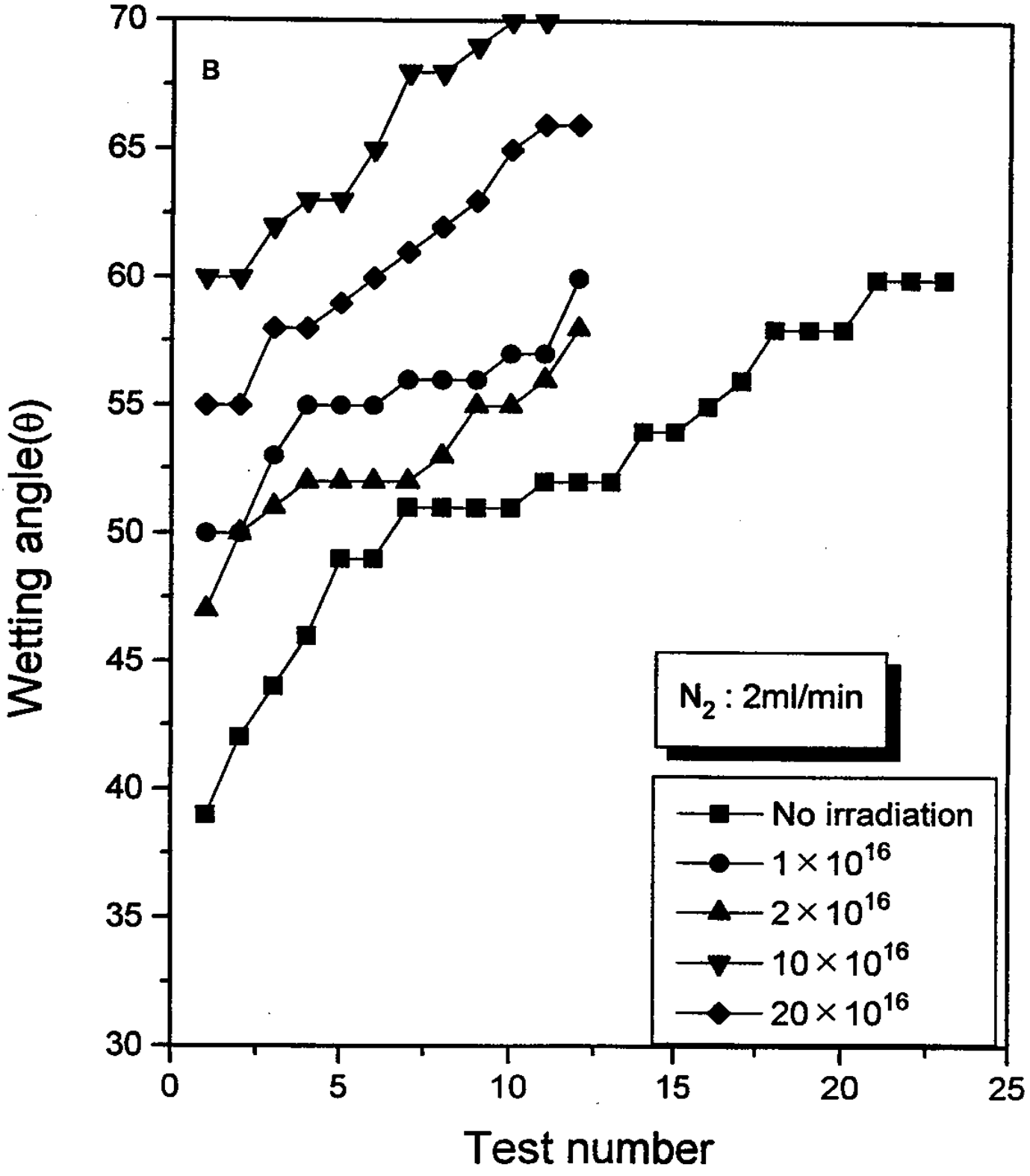


Fig. 7. (continued).

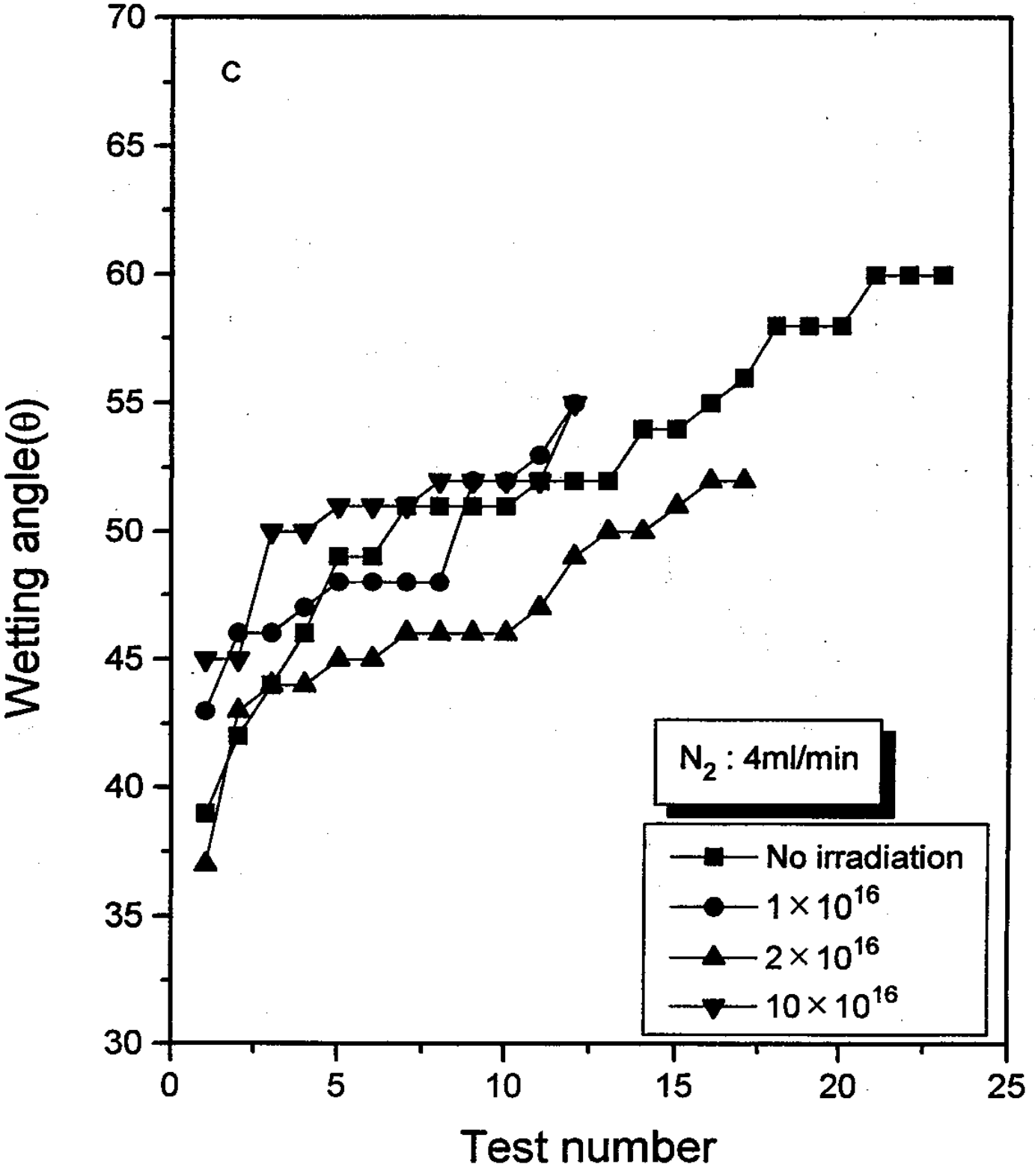


Fig. 7. (continued).

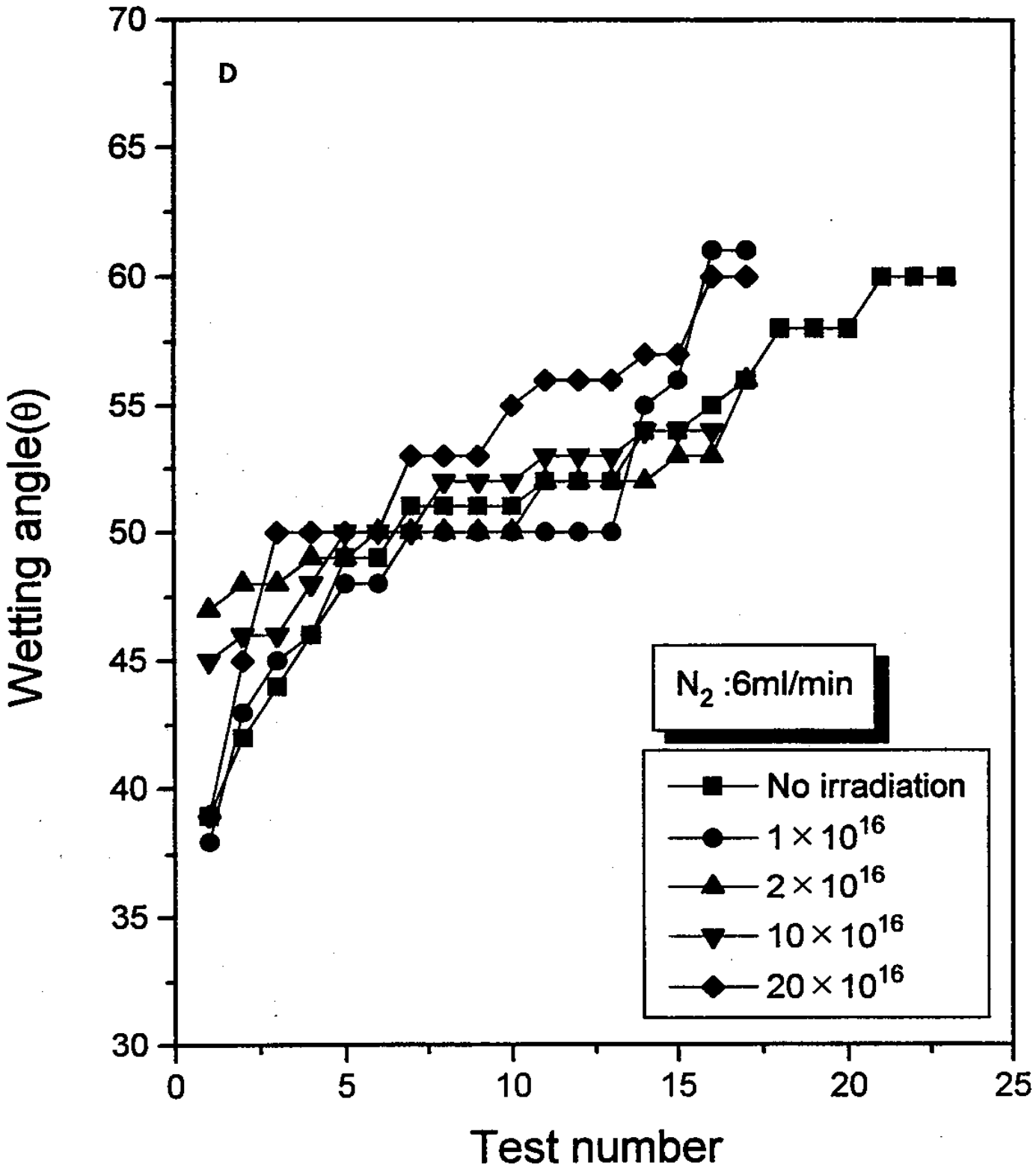


Fig. 7. (continued).

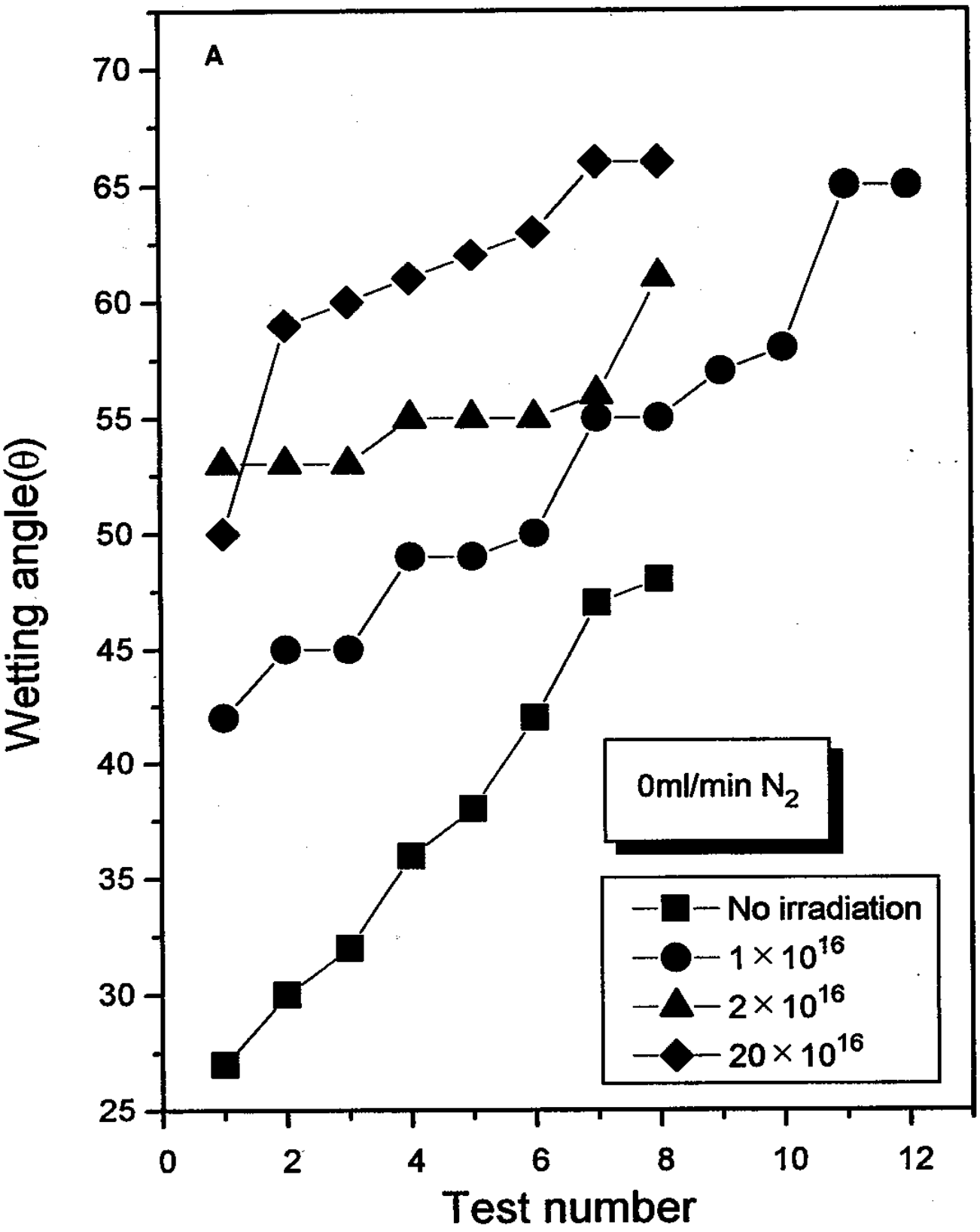


Fig. 8. Wetting angle variation of the formamide on the Al_2O_3: (A) 0 ml/min, (B) 2 ml/min, (C) 4 ml/min, and (D) 6 ml/min.

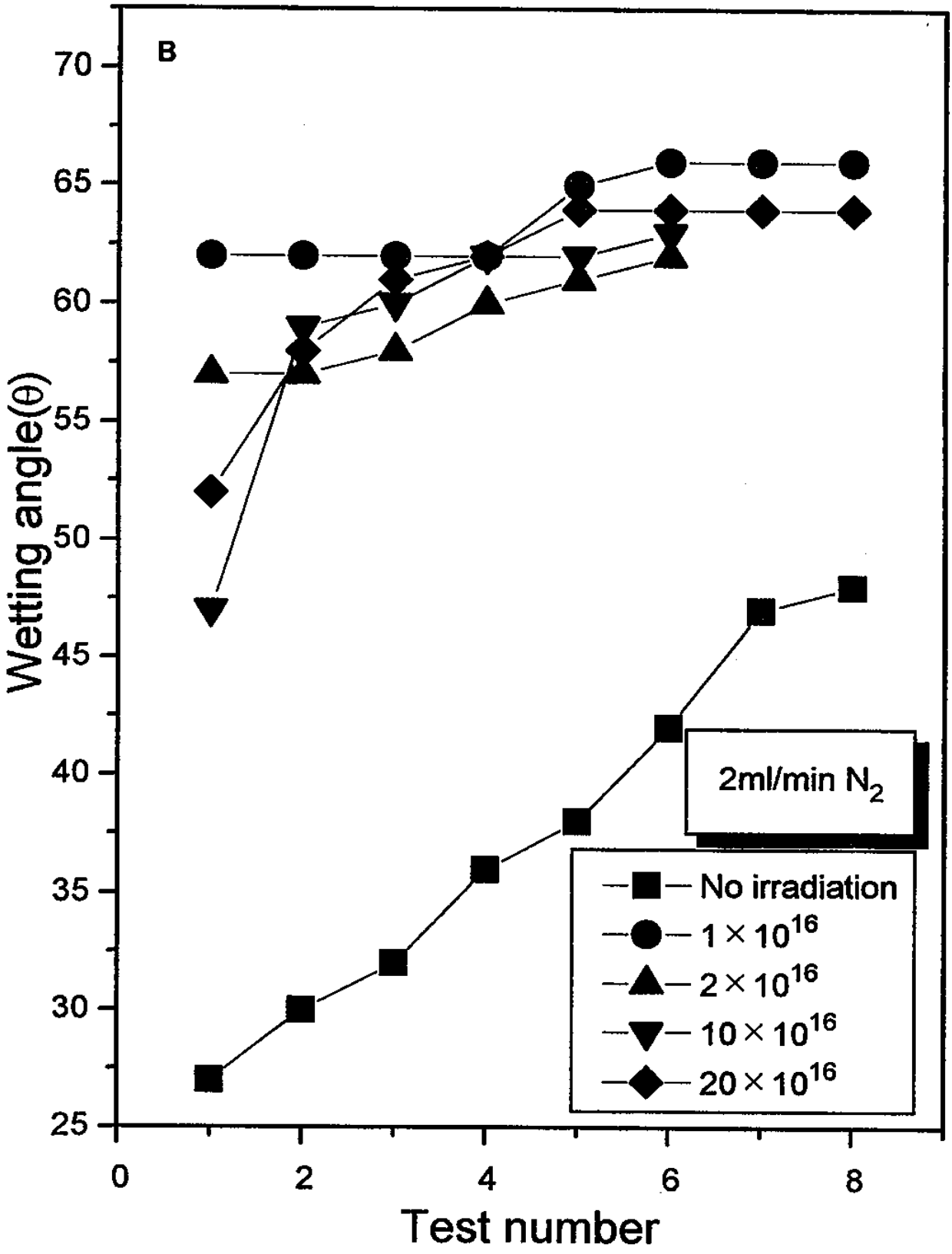


Fig. 8. (continued).

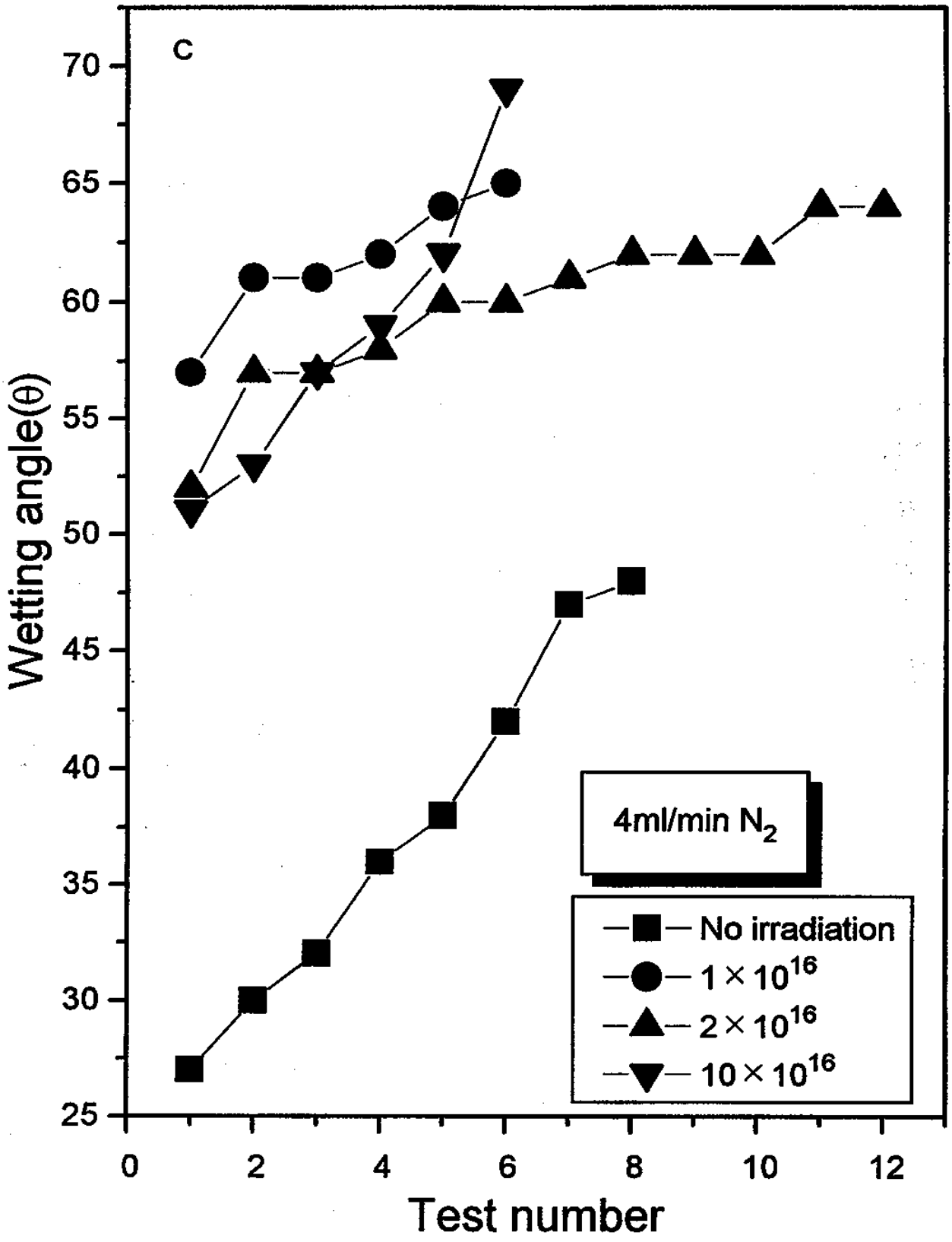


Fig. 8. (continued).

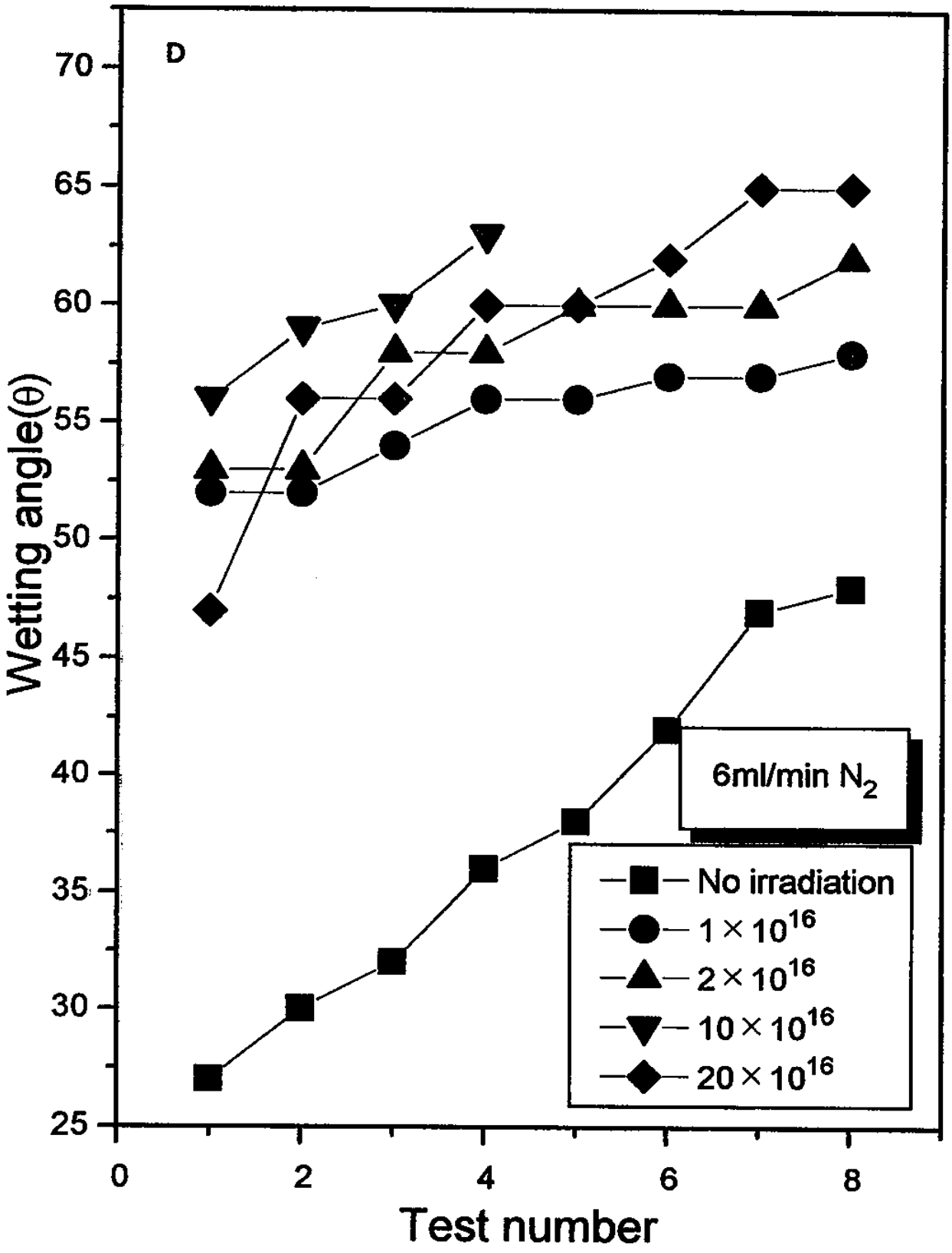


Fig. 8. (continued).

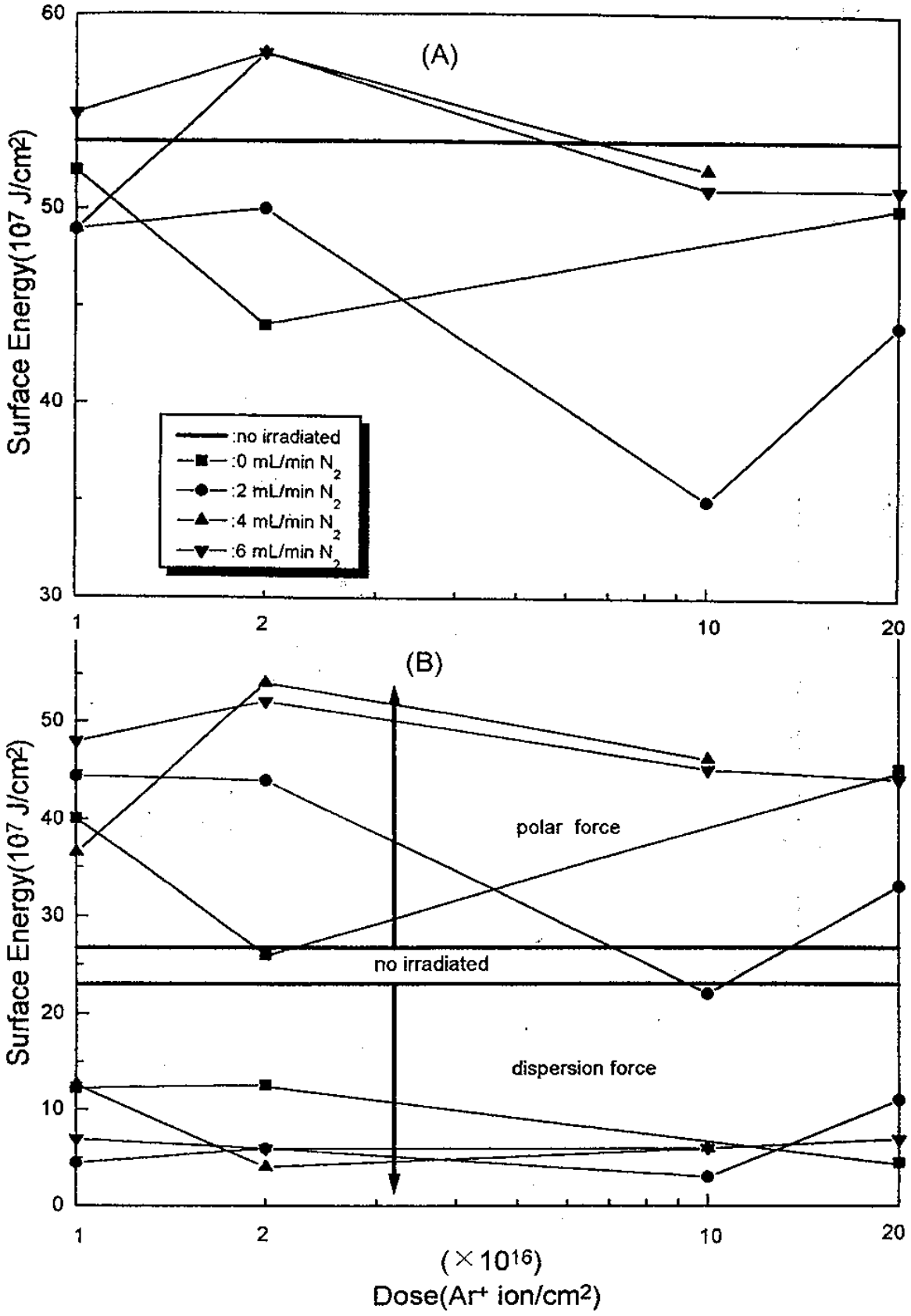


Fig. 9. Surface energy changes with the variation of dose and N_2 gas flow rates, (A) total surface energy, (B) polar force and dispersion force contributions.

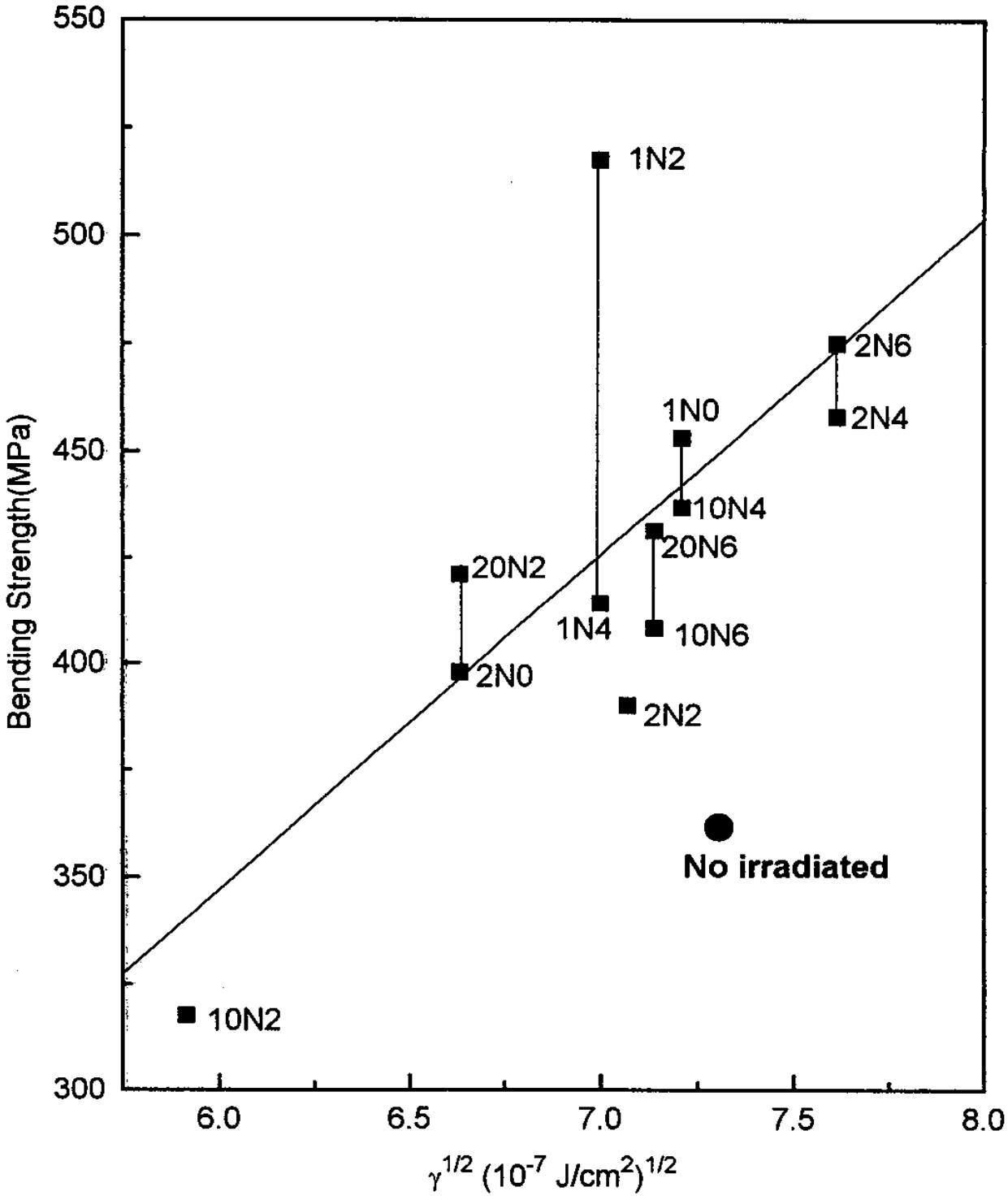


Fig. 10. The relation between bending strength and surface energy of the irradiated Al_2O_3 by Ar+ ions. 1N2 denotes 1×10^{16} Ar^+ ion/cm^2 and 2 ml/min-N_2 gas flow.