

SiC/Si₃N₄ 나노 복합체의 제조 및 기계적 특성

강종봉 · 조범래* · 이수영**

경남대학교 무기재료공학과

*경남대학교 신소재연구소

**한국기계연구원

Fabrication and Mechanical Properties of SiC/Si₃N₄ Nano Composite Materials

Jong-Bong Kang, Bum-Rae Cho* and Soo-Young Lee**

Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyungnam University

*New Materials Research Institute, Kyungnam University

**Korea Institute Machinery & Metals

초 록 초미립 SiC분말을 2차상으로 Si₃N₄에 첨가하여 SiC/Si₃N₄ 나노 복합체를 핫프레스법과 가스압소결로 제조하였다. 2차상으로 첨가한 SiC의 입자 크기가 β-Si₃N₄의 입성장에 영향을 주며 미세한 SiC입자는 β-Si₃N₄의 입내에도 존재하였고 비교적 큰 입자는 입계에 존재함을 확인하였다. 첨가한 SiC의 양이 35%까지는 복합체의 강도가 증가하여 단일 Si₃N₄소결체보다 현저히 증진된 1350 MPa의 강도를 갖는 SiC/Si₃N₄ 나노 복합체를 제조할 수 있었다. 상온에서 800°C까지는 강도의 감소가 크지 않으나 1000°C 이상에서는 강도는 급격한 감소를 보였으며 이는 소결조제로 첨가한 Al₂O₃, Y₂O₃와 SiO₂가 β-Si₃N₄의 입계에 유리상을 형성하였기 때문에 해석된다.

Abstract SiC/Si₃N₄ nano-composites containing ultra-fine SiC particles as a second phase were fabricated by hot-pressing and gas pressure sintering. The particle size of the second phase has affected the grain growth of β-Si₃N₄, significantly. Some of the fine SiC particles were shown trapped inside β-Si₃N₄ grains, and larger particles were in the grainboundaries. The strength of composites was seen to increase with SiC content up to a 35 wt%. SiC/Si₃N₄ nano composites with 35 wt% of SiC showed the strength of 1350 MPa which is a much higher value than that of monolithic Si₃N₄. The strength of the composite was maintained up to 800°C but decreased abruptly above 1000°C, which could be explained by the existence of the glass phase at the grainboundaries.

1. 서 론

비산화물계 엔지니어링 세라믹스의 대표적인 물질인 Si₃N₄는 지속적인 연구 개발에 힘입어 기계적 물성이나 특성이 지속적으로 발전되어 왔다^{1, 2)}. 특히 Si₃N₄는 세라믹스가 가지는 장점인 내열성, 내식성, 경량성 및 고강도의 특성뿐만 아니라 다른 세라믹스의 낮은 인성에 비하여 비교적 높은 인성을 가짐으로써 많은 연구의 대상이 되고 있다. 하지만 엔지니어링 또는 기타 신뢰성이 요구되는 분야에 상용화하기에는 아직 해결해야 할 부분이 많이 남아 있다^{3, 4)}.

Si₃N₄는 강한 공유결합 물질로서 자기 확산 계수가 낮고 고온에서 분해하는 특성이 있어 치밀한 소결체를 제조하기가 어려우며 따라서, 치밀한 소결체를 얻기 위해서는 일반적으로 상압소결 보다는 가압소결(Hot Pressing, Gas Pressure Sintering, Hot Isostatic Pressing)을 이용하며 또한 소결조제가 필요하다^{5, 6)}. 그러나 다량의 소결조제를 사용하는 경우 고온에서 입계의 연화에 의해 소결체의 강도 저하를 초래하는 등의 문제점을 안고 있다^{7, 8)}.

최근까지 세라믹 기지 복합재료의 연구는 세라믹 본래의 단점인 취성을 보강하기 위하여 2차상으로 화이버, 휘스커, 입자, 그리고

platelet 등을 도입하여 인성을 높이는 연구와 강도를 증진시키는 연구가 병행되어왔다⁹⁻¹¹⁾. 또한 β - Si_3N_4 의 grain형상을 이용한 자기강화 Si_3N_4 (Self-Reinforced Si_3N_4)도 많은 연구가 진행되어 왔지만 인성 증가에는 한계가 있고 상대적으로 결합 크기의 증가로 강도는 매우 낮아지는 결과가 보도되고 있다^{12, 13)}.

Si_3N_4 의 강화제에 관한 연구는 2차상으로 입자를 첨가하여 기지의 미세구조제어를 통한 연구가 이루어져 왔는데 임계 크기 이하의 입자가 첨가될 때 인성의 감소없이 강도의 증진이 보고된 예가 있다¹⁴⁾. 또한 Si_3N_4 기지에 20-30nm크기의 금속질화물(VN, NbN, TaN, TiN)을 첨가한 연구에서는 나노 크기의 2차상이 입성장을 억제하여 강도를 증진시키고 2차상이 기지재의 입내에 존재하여 균열의 전파시 굴절을 유도하여 인성의 증진이 알려진 바 있다^{15, 16)}. 그리고 Sasaki 등¹⁷⁾은 CVD법으로 제조된 비정질 Si-C-N전구체를 이용하여 증진된 기계적 특성을 가지는 SiC/ Si_3N_4 복합체를 제조하였다고 보고한 바 있다.

본 연구에서는 Si_3N_4 기지를 강화시키기 위해서 2차상으로 초미분 SiC입자를 Si_3N_4 기지에 첨가하여 SiC/ Si_3N_4 나노 복합체를 제조하고자 하였으며 첨가 SiC가 Si_3N_4 의 물리적, 기계적 성질에 미치는 영향을 미세구조와 연관하여 관찰하였다.

2. 실험 방법

분말 혼합법을 통한 SiC/ Si_3N_4 나노 복합체를 제조하기 위해서 기지 재료로는 α 분율이 높은 Si_3N_4 분말(H.C. Stark, LC 12SX)을 사용하였으며 제2상으로는 평균 입경이 0.03 μm 인 SiC 분말(Sumitomo, T-1)과 0.6 μm 인 SiC 분말(H.C. Stark, A-20)을 사용하였다.

Si_3N_4 분말에 SiC 함량을 0~50 wt%로 변화시켜 첨가하고 소결제조로는 Al_2O_3 (Sumitomo, AKP30) 및 Y_2O_3 (H.C. Stark, fine급)를 각각 2 wt%와 6 wt%를 고정하여 첨가하였다. 미세한 분말의 균일한 혼합을 위하여 에탄올을 용매로 pH를 11로 조절하고 분쇄전 초음파 분산을 약 1시간 하였다. 분산이 끝난 후 nylon jar와 직경 5mm의 Si_3N_4 볼을 이용하여 planetary볼밀로 5시간 혼합하였고 밀링 후 핫플레이트에서 자석막대를 이용하여 교반

및 건조를 하였다.

건조기에서 건조된 분말 케익은 막자사발로 분쇄한 후 40mesh체로 조립화하여 핫프레스(Hot Pressing) 및 가스압소결(Gas Pressure Sintering)용 분말로 준비하였다. 합성된 분말을 1800°C에서 30 MPa의 압력 하에 100분의 유지시간으로 핫프레스를 하였으며 유지시간에 따른 α - β Si_3N_4 의 상전이를 관찰하기 위하여 T-1 분체를 35 wt%첨가한 분말에 대해서 시간을 10분, 20분, 50분, 100분으로 변화시키면서 시편을 준비하였다. 가스압소결은 먼저 합성된 분말을 평량한 후 레버 프레스로 성형하고 약 250 MPa압력으로 냉간정수압성형(Cold Isostatic Press) 처리를 한 후 Si_3N_4 의 고온 열분해를 방지하기 위하여 Si_3N_4 와 BN이 50:50으로 혼합된 packing 분말에 시편을 묻고 로에 장입 후 N_2 가스를 이용하여 7 MPa의 압력을 가압하고 2000°C와 2030°C에서 1.5시간 및 4시간 유지하여 시편을 제조하였다.

각각의 소결체는 다이아몬드 연마를 통해서 표면 부분의 불순물 층을 제거하고 아르키메데스 원리를 이용한 전자 저울로 소결밀도를 측정하였고 XRD를 통한 상분석을 하였다. 소결 시편을 3×2×24mm로 절단한 후 다이아몬드 디스크와 다이아몬드 paste를 이용한 grinding 및 polishing을 1 μm 까지 한 후 Instron으로 span 길이 20mm와 cross head 속도 0.5mm/min의 조건으로 3점 굽힘 강도 시험을 행하였다. 파괴인성은 micro-Vickers Hardness Tester를 이용하여 하중 10kg을 10초간 가한 후 Lawn과 Fuller가 제시한 다음 식¹⁸⁾에 의하여 구하였다.

$$K_{IC} = \frac{1}{\pi^{3/2} \tan\theta} (P/D^{3/2}) \quad (1)$$

이때 P는 하중(10kg)이고, θ 는 indenter의 반각(68°)이며, D는 crack길이이다.

시편의 경도는 1kg의 하중을 10초간 가한 후 생성된 압흔의 평균 대각선 길이 dv를 구하고 다음식으로 경도를 구하였다.

$$H_v = 1,8544 \frac{P}{dv^2} \quad (2)$$

연마된 시편들은 용융 NaOH(350°C)에서 화학에칭을 한 후 주사전자현미경과 투과전자현미경을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

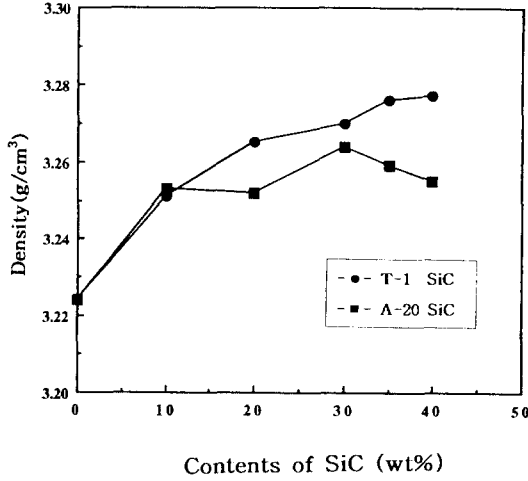


Fig. 1. Density variation as a function of SiC contents in SiC/Si₃N₄ nano composites fabricated by hot-pressing.

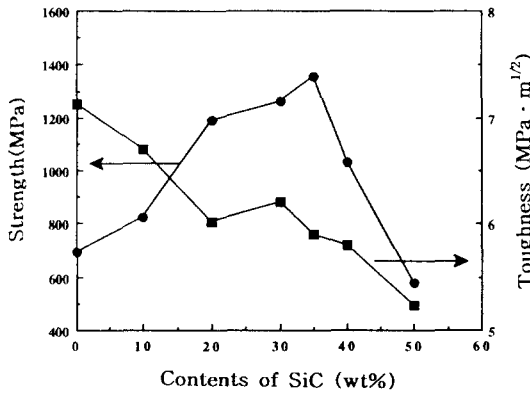


Fig. 2. Fracture toughness and flexural strength of SiC/Si₃N₄ nano composites fabricated by hot-pressing.

3. 결과 및 고찰

복합체의 물성

핫프레스법으로 제조한 밀도를 Fig. 1에 나타내었다. 2차상 SiC의 양이 증가할수록 소결체의 밀도가 증가하였고 Si₃N₄에 미세한 T-1 분체를 첨가한 시편이 A-20 분체를 첨가한 시편보다 높은 밀도를 보이고 있다. 핫프레스법으로 제조한 소결체의 미세한 T-1 SiC의 첨가량에 따른 상온 굽힘 강도 및 파괴인성 값을 Fig. 2에 나타내었다. 굽힘강도는 첨가한 SiC의 양에 따라 증가하여 SiC가 35 wt%에서 최고 값을 나타내었고 이후로는 감소함을 보였다. 강도가 증가하면서 파괴인성 값은 감

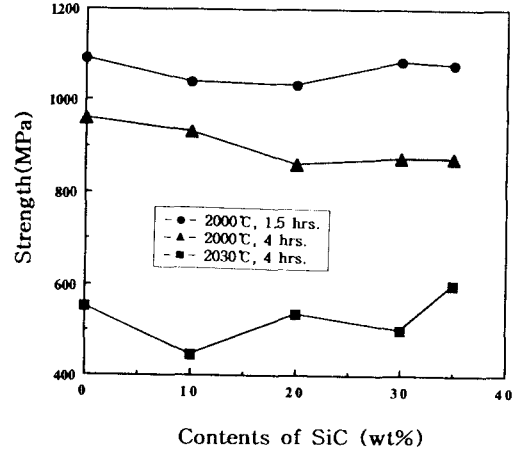


Fig. 3. Flexural strength of SiC/Si₃N₄ nano composites fabricated by gas pressure sintering.

소하는 경향을 보이나 그 인성의 감소 폭이 전형적인 입자 분산 강화 복합체에 비하여 양호한 거동을 보이는 데 이는 Greskovich 등¹⁹⁾이 보고한 바와 같이 나노 크기의 2차상은 기지재의 입성장을 억제하여 비정상입성장을 줄이는 역할과 전위의 pile-up을 유발하게 되어 강도의 증가를 가져오며 2차상의 입자크기가 아주 미세하여 직접적인 인성의 감소에 영향을 주지 않은 것으로 사료된다. 즉, elongated β-Si₃N₄가 인성증진에 기여하게 되며²⁰⁾ 인성의 증가는 elongated β-Si₃N₄의 크기와 aspect ratio에 비례하여 2차상의 SiC가 첨가될 때 입자의 크기는 작아지지만 미세한 β-Si₃N₄의 aspect ratio는 감소하지 않으므로 강도의 증가에 비해 급격한 인성의 감소가 일어나지 않은 것으로 설명된다.

가스압소결로 제조한 시편의 밀도는 모두 상대밀도 99.5% 이상의 높은 값을 보였고 첨가한 2차상의 양과는 무관함을 알 수 있었다. 2030°C로 소결한 시편의 경우 2000°C에서 소결한 시편에 비해 강도가 급격히 감소함을 나타내었고 2000°C에서 유지시간을 길게 한 시편에서도 강도가 저하됨을 관찰하였다. 이는 Hirosaki 등²¹⁾의 보고에서처럼 고온에서는 물질이동이 빨라 고온에서 그리고 장시간 소결한 경우 과도한 입성장을 유발하여 강도의 감소가 발생한 것으로 설명된다. 강도는 가스압소결로 제조된 시편이 핫프레스법으로 제조된 시편에 비해서 낮은 강도를 보이는데 이는 가

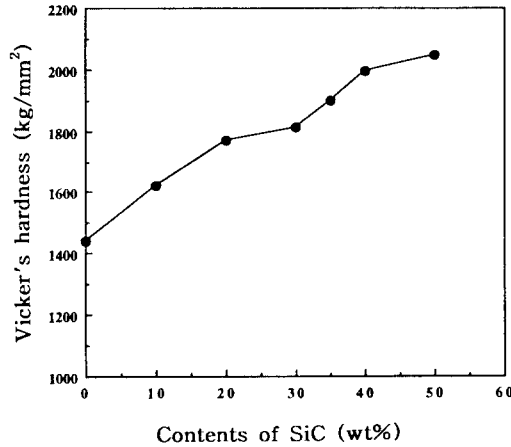


Fig. 4. Hardness of SiC/Si₃N₄ nano composites fabricated by hot-pressing as a function of SiC contents.

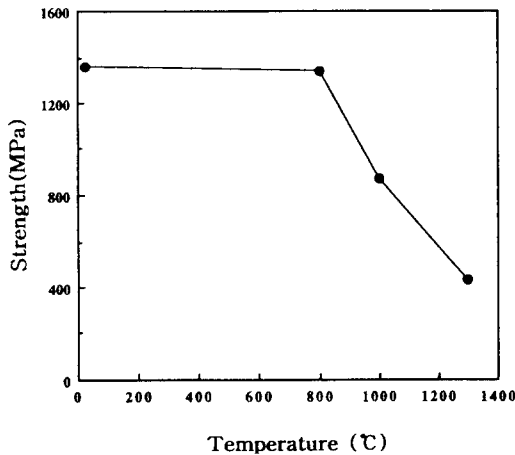


Fig. 5. High temperature flexural strength of the SiC/Si₃N₄ nano composite with 35 wt% SiC fabricated by hot-pressing.

스압소결로 제조한 시편에서는 입성장이 많이 일어났고 핫프레스법으로 소결한 시편은 균일하고 미세한 구조를 가짐으로 보다 높은 강도를 보였을 것으로 사료된다²²⁾.

핫프레스법으로 제조한 시편의 경도변화를 indentation fracture법으로 측정하여 Fig. 4에 나타내었는데, 경도는 SiC가 β-Si₃N₄ 보다 높아서 SiC첨가량이 많아질수록 경도가 증가함을 보이며 또한 SiC첨가에 의한 β-Si₃N₄ 입성장 억제에 의한 영향도 작용한 것으로 사료된다.

상온 강도 값이 1350 MPa로 가장 우수한 T-1 SiC 35 wt% 첨가 시편에 대한 고온강도

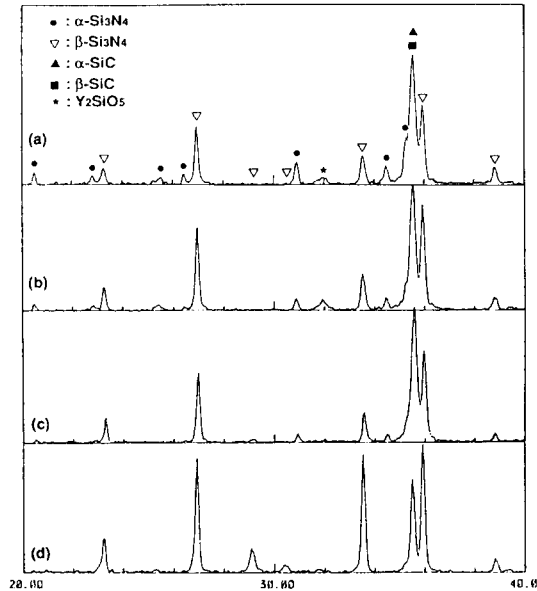


Fig. 6. XRD patterns of the SiC/Si₃N₄ nano composite hot-pressed at 1800°C for various times: a) 10min. b) 20 min. c) 50 min. d) 100 min.

측정치를 Fig. 5에 나타내었다. 800°C까지는 강도의 저하가 일어나지 않았지만 1000°C에서는 약 800 MPa의 강도로 떨어지고 1300°C에서는 400 MPa의 값을 보였다. 소결시간에 따른 상변화를 관찰하기 위하여 1800°C에서 유지시간을 변화시키면서 핫프레스법으로 소결한 시편의 결정상들을 분석한 결과 Fig. 6에 나타난 바와 같이 10분 유지한 시편에서도 α-Si₃N₄의 상당 부분이 이미 β-Si₃N₄로 전이하였고 1800°C에서 유지시간이 길어짐에 따라 50분 이상 유지한 시편에서는 α-Si₃N₄가 β-Si₃N₄로 전이가 완료되었음을 보이고 있다.

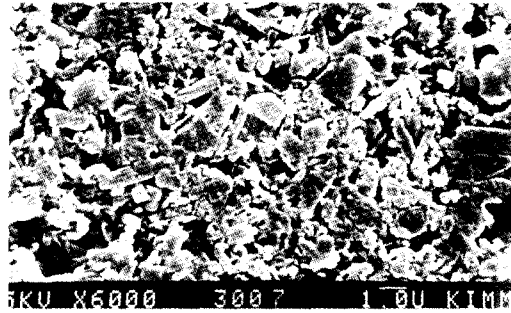
복합체의 미세구조

핫프레스법으로 소결한 SiC를 첨가하지 않은 시편과 SiC를 30% 첨가한 시편의 grain 형상을 Fig. 7에서 보여주고 있다. 2차상이 첨가되지 않은 소결체에서는 첨가된 소결조제가 액상을 형성하고 가압하에서 치밀화 구동력이 높으므로 elongated β-Si₃N₄가 크게 성장함을 보이며 2차상으로 첨가된 미세한 T-1 SiC는 입자가 큰 A-20 SiC에 비하여 입성장을 효과적으로 억제하여 보다 미세한 β-Si₃N₄ grain을 가짐을 보이고 있다.

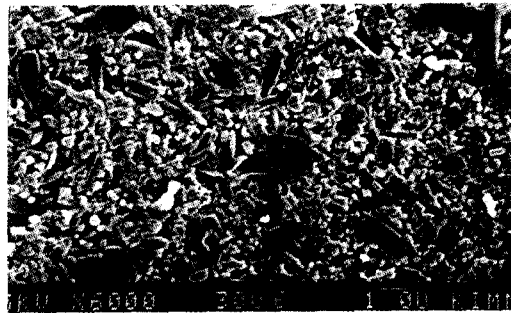
동일한 조성에 대하여 가스가압법을 이용한 소결체의 미세구조는 Fig. 8과 같다. 전체적으로



(a)



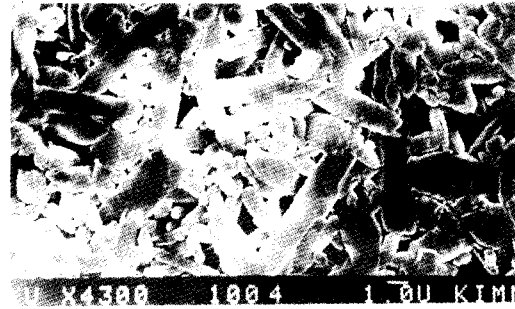
(b)



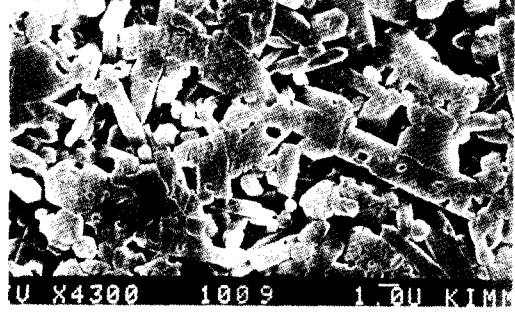
(c)

Fig. 7. SEM micrographs of the polished and etched surface of SiC/Si₃N₄ nano composites fabricated by hot-pressing. a) 10 wt% SiC, b) 20 wt% SiC, c) 30 wt% of T-1 SiC.

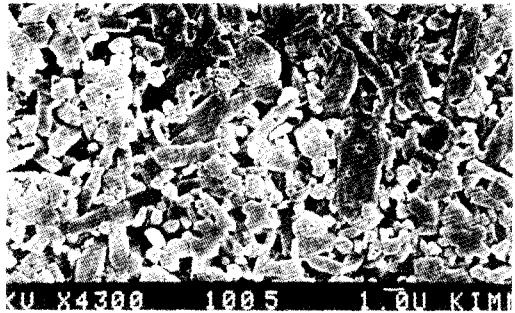
로 핫프레스법으로 제조된 시편에 비해 다소 불균일한 미세구조를 가짐을 보이고 있고 이것은 소결온도가 높고 압력이 낮았기 때문일 것으로 생각되며 물질이동이 활발한 온도에서는 a)와 b)에서 보여주듯이 큰 입자의 2차상이 30 wt%까지 첨가되더라도 입성장을 억제시키지 못한 것으로 관찰되었으며 미세한 T-1분체가 첨가된 c)에서는 입자 크기가 작아짐을 보이고 있다. 이것을 입자가 큰 A-20분체보다 미세한 T-1분체가 입성장을 효과적



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. SEM micrographs of the polished etched surface of SiC/Si₃N₄ nano composites fabricated by gas pressure sintering. a) 0 wt% SiC, b) 30 wt% of A-20 SiC, c) 30 wt% of T-1 SiC

로 억제할 수 있음을 알 수 있다.

2차상으로 첨가한 SiC분말이 존재하는 위치를 확인하기 위하여 TEM을 사용하여 미세한 T-1 SiC분체와 큰 입경을 가진 A-20분체가 첨가된 시편의 grain주위 형상 관찰 결과를 Fig. 9에서 보이고 있다. 대부분의 작은 입자는 β-Si₃N₄의 입자 내부에 존재함을 보여주고 있으며 이러한 결과는 미세한 SiC입자는 β-Si₃N₄의 핵으로 작용하여 입내에 존재한다는 Izaki 등²³⁾의 주장으로 설명될 수도 있으나

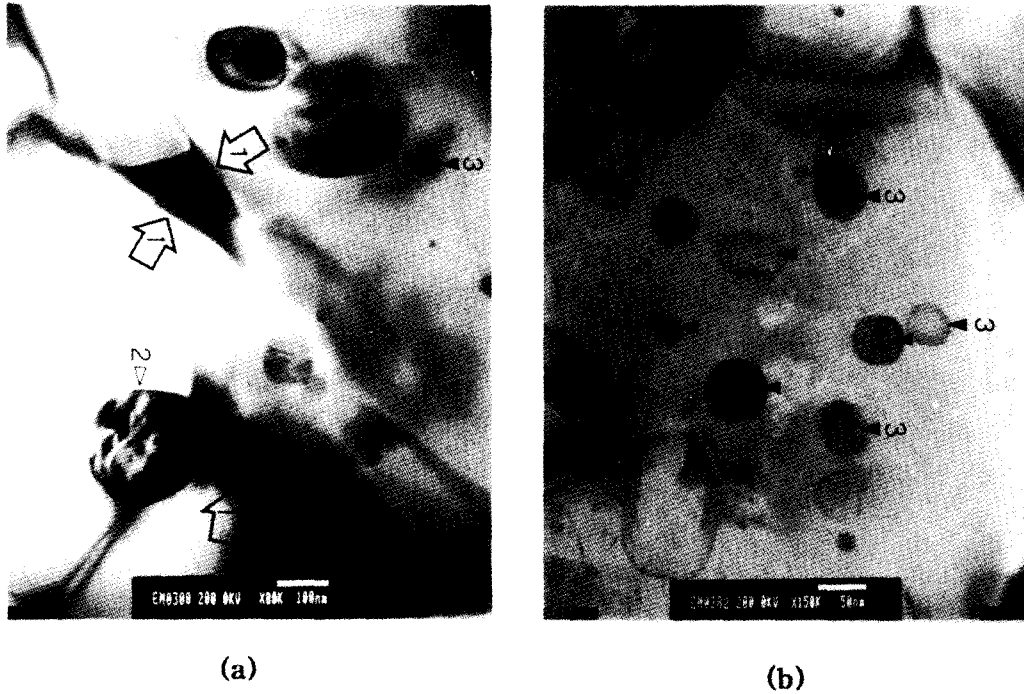


Fig. 9. TEM micrographs of SiC/Si₃N₄ nano composites fabricated by hot-pressing; a) T-1 SiC(35 wt%), b) A-20 SiC (35 wt%)

하지만 Fig. 9에서 보는 바와 같이 한 입자 내에 많은 수의 미세한 SiC가 존재하는 것으로 미루어 핵으로 작용한 것도 있지만 용해 재석출 과정을 거치며 β -Si₃N₄로 성장하는 과정에서 trap된 것이 더 많을 것이 사료된다. Fig. 9에서 1로 표시된 화살표 영역은 intergranular pocket의 유리상을 나타내는데 이러한 유리상이 고온강도 저하에 큰 영향을 미칠 것으로 판단되며 2로 표시한 영역은 입계에 존재하는 SiC로서 입 내에 존재하는 입자보다 큰 것들임을 보이고 있는데 이것은 β -Si₃N₄의 성장시 미세한 SiC가 쉽게 trap되는 반면 큰 입자는 trap되기 어려운 것으로 생각된다. 또한 3으로 표시된 β -Si₃N₄ 입자내의 검은 점은 EDX를 통하여 이 지점과 β -Si₃N₄ 기지에 대한 Si peak intensity를 비교한 결과 이론적으로 계산한 SiC/Si₃N₄ 중 Si intensity 1.667에 근접한 1.62로 나타나고 TEM사진 분석 결과 SiC와 Si₃N₄ 입자가 coherent 계면을 형성함을 확인하였으므로 나노 크기의 SiC가 입자 내에 존재하는 것이 확인되었다.

4. 결 론

SiC/Si₃N₄ 나노 복합체를 분말 혼합법과 가압 소결을 이용하여 제조하였고 물리적 기계적 특성과 미세구조를 관찰한 결과 2차상으로 첨가된 SiC의 종류와 양에 따라 β -Si₃N₄ 기지의 미세구조가 크게 변화하여 특히 미세한 SiC분체를 첨가한 경우 현저히 증진된 강도 값을 가진 복합체를 제조할 수 있었다. 핫프레스 및 가스압소결을 통하여 제조한 소결체는 모두 상대밀도 99% 이상을 보였다. 상온 파괴강도는 미세한 SiC가 35 wt% 첨가된 시편에서 약 1350 MPa의 높은 강도를 보였으며 미세구조 관찰 결과 미세한 SiC 분체가 첨가됨에 따라 β -Si₃N₄ 입성장이 억제되고 미세한 β -Si₃N₄ grain구조를 보여주었다. 고온강도 측정결과 약 800°C까지는 소결체의 강도 저하가 없었지만 1000°C 이상에서는 강도의 감소가 보였는데 이것은 입계에 존재하는 유리상의 영향인 것으로 판단된다. TEM 관찰 결과 2차상으로 첨가한 미세한 SiC입자가 β -Si₃N₄의 내부에 존재함을 보였으며 이는 미세한

SiC가 β -Si₃N₄ 입자가 성장할 때 trap된 것으로 생각된다. 따라서 입자 크기가 큰 SiC는 입계에 존재하는 반면 미세한 SiC 입자는 입계 뿐만 아니라 Si₃N₄ 입내에도 존재함을 보였다.

참 고 문 헌

1. L.J. Schioler, J. Am. Ceram. Soc., 64(2) 268 (1985).
2. S. Dutta, Key Engineering Materials, 56, 99 (1991).
3. P.E.D. Morgan, Nitrogen Ceramics, pp. 23, Noordhoff Pub. (1977).
4. S.T. Buljan, J.T. Neal, A.E. Pasto, J.T. Smith and G. Zilberstein, Non-Oxide Technical and Engineering Ceramic, pp. 409, Elsevier Applied Science, London (1986).
5. J. Mukerji, Sintering '91, Solid state Phenomena 25-26, 411 (1992)
6. S. Boskovic and E. Kostic, Non-Oxide Technical and Engineering Ceramic, pp. 165, Elsevier Applied Science, London (1986).
7. D.W. Richerson, Am. Ceram. Soc. Bull., 52 (7), 560 (1973)
8. G.W. Terwilliger, J. Am. Ceram. Soc., 57 (1), 48 (1974)
9. P.F. Becher, C.H. Hsueh, P. Angelini and T.N. Tiegs, J. Am. Ceram. Soc., 71(12), 1050 (1988)
10. A.G. Evans, M.Y. He and J.W. Hutchinson, J. Am. Ceram. Soc., 72(12), 2300 (1989)
11. K. Ueno, S. Sodeoka, J. Hirooka, J. Ceram. Soc. Japan, 100(4), 525 (1992)
12. H.F. Priest, G.L. Priest and G.E. Gazza, J. Am. Ceram. So., 60(1-2), 81 (1887)
13. D.E. Wittmer, D. Doshi and T.E. Paulson, Ceram. Eng. Sic. Pro., 13(9-10), 907 (1992)
14. K. Niihara, 日本セラシクス協會學術論文誌創刊100周年記念, 99(10), 974 (1991)
15. T. Rouxel and F. Wakai, J. Eur. Ceram. Soc., 11, 431 (1993).
16. T. Matsui and a. Yamakaws, Grain Boundary Controlled Properties of Fine Ceramic, pp 219 Elsevier Aplied Science, London (1992).
17. G. Sasaki, H. Nakase, K. Suganuma, T. Fujita and K. Niihara, J. Ceram. Soc. Japan, 100(4), 536 (1992).
18. B.R. Lawn and E.R. Fuller, J. Matls. Sci., 10, 2016 (1975)
19. C.Greskovich and J.A. Palm, J. Am. Ceram. Soc., 63(9-10), 597 (1980)
20. F.F. Lange, International Metals Reviews, 1, 10 (1980)
21. N. Hirosaki and Y. Akimune, J. Am. Ceram. Soc., 76(7), 1892 (1993)
22. L.J. Bowen, R.J. Weston, T.G. Carruthers and R.J. Brook, J. Mater. Sci., 13, 1199 (1978)
23. K. Izaki, K. Hakkei, K. Ando, T. Kawakami and K. Niihara, Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, pp. 547, John Wiley & Sons, New York, (1988)