

첨가제 Al_2O_3 및 SiC Whisker가 Si_3N_4 결합 SiC 소결체 특성에 미치는 영향

백용혁 · 신종윤 · 정종인* · 권양호

전남대학교 무기재료공학과

*삼성전관 연구실

(1992년 8월 3일 접수)

Effect of Al_2O_3 and SiC Whisker on Sintering and Mechanical Properties of Si_3N_4 Bonded SiC

Yong-Hyuck Baik, Jong-Yoon Shin, Chong-In Chung* and Yang-Ho Kwon

Dept. of Inorg. Matrl. Eng., Chonnam Natl. Univ.

*SamSung Electron Device R&D Center

(Received August 3, 1992)

요 약

SiC 분말에 금속규소를 혼합하여 질소분위기 1400°C에서 질화반응시킬 때 Al_2O_3 가 질화반응 및 기계적 물성에 미치는 영향과 Si_3N_4 결합 SiC 소결체에 SiC whisker가 첨가되었을 때 기계적 물성변화를 구명한 결과 상대밀도 및 꺾임강도는 질화율에 비례하였으며, 질화율은 Al_2O_3 1.5%에서 최대값을 나타내었다. β - Si_3N_4 는 Al_2O_3 5.0%부터 크게 증가하였으며, SiC whisker 첨가는 30%일 때 파괴인성 값이 가장 컸다.

ABSTRACT

SiC and Si mixtures dispersed by 0.5~10.0 wt% of Al_2O_3 and reinforced by SiC whisker were sintered to Si_3N_4 bonded SiC bodies at 1400°C in a N_2 gas atmosphere, and the nitridation and mechanical properties of sintered bodies were investigated. From these observation, it is concluded that relative density and bending strength increased with the rising of nitridation and the highest nitridation ratio was obtained for a specimen having 1.5 wt% Al_2O_3 . On the other hand, the amount of β - Si_3N_4 in the specimens containing Al_2O_3 more than 5.0 wt% was increased abruptly and the best in fracture toughness was sintered for a composites having 30 wt% SiC whiskers.

1. 서 론

SiC와 Si_3N_4 는 고온에서 사용되는 구조물의 내열재료로서 각광을 받고 있는 재료들이다¹⁻⁴⁾. 그러나 이들은 공유결합성이 강하여 소결에 어려움이 많으므로 이를 해결하기 위한 많은⁵⁻⁷⁾ 연구가 행하여지고 있다. 그 중 Si_3N_4 결합 SiC 소결체가 고온강도, 내마모성, 내열충격성 및 내부식성이 가장 좋은 것으로 알려져 있다^{8,9)} 이는 거의 이론강도에 가까운 고강도의 Si_3N_4 whisker가 질화반응 중에 생성되면서 미세하게 interlocking되어 주

위의 SiC 입자를 결합시키기 때문이다^{10,11)}.

이와같은 세라믹 소재의 응용에서 문제가 되는 것은 취성 파괴현상¹²⁾이며 고온 및 상온 구조재료 등에서의 응용에 문제가 되고 있다.

이의 개선방법으로는 상변태 강화(transformation toughening) 등이 있으나, 최근에는 SiC whisker 보강방법이 많이 연구되고 있다^{13, 14)}.

본 연구에서는 SiC를 Si_3N_4 로 반응결합시킬 때 금속규소의 질화반응에 미치는 Al_2O_3 의 영향과 Si_3N_4 결합 SiC에 SiC whisker를 혼합하였을 때 기계적 물성에 미

치는 영향을 구명하고자 하였다

2. 실험방법

2.1. 사용원료

SiC-Si-Al₂O₃계 및 SiC-Si-Al₂O₃-SiC_w계 복합체를 제조하기 위하여, 사용한 출발물질의 특성은 다음과 같다.

금속규소는 순도 96.14%, 평균입경이 7.2 μm이었으며, 불순물로는 SiC 0.41%, Fe 1.0%, free carbon 2.43%가 포함되어 있었다. SiC 평균입경이 32 μm, 순도 96.5% (일본 DC325F)이며 불순물로 Fe 0.5%, free carbon 0.57% 등이 포함되어 있었다. SiC whisker(SiC_w)는 일본 Tateho社제로서 직경이 0.1~1.5 μm, 길이가 1.0~20 μm 범위의 것이며, 평균 aspect ratio가 약 50, β-SiC로 되어 있었다. Al₂O₃는 시약급을 사용하였다.

2.2. 시편제조 및 질화반응

본 연구에서 시료조합 및 성형은 다음 두가지 방법으로 행하였다.

SiC-Si-Al₂O₃계 조성에서 시료 조합은 SiC 65 wt%와 금속규소 35 wt%의 혼합물을 만든 후, 여기에 Al₂O₃를 0.5~10.0 wt%의 범위에서 첨가량을 변화시켰다. 조합된 시료를 methyl alcohol 중에서 충분히 혼합하여 건조시킨 후, 3% PVA 용액을 성형조제로 첨가, 금형에서 5×8×30 mm인 각주형으로 성형하였다. 이때 성형압은 2000 kg/cm²로 하였다.

SiC-Si-Al₂O₃-SiC_w계 조성에서 시료 조합은 우선(SiC + Si + Al₂O₃)를 1로 할 때 Al₂O₃를 0.015, 나머지 부분에 대하여 SiC 0.65, 금속규소 0.35로 하였으며, SiC_w의 혼합비는 SiC_w/(SiC + Si + Al₂O₃)가 0.1~0.4의 범위에서 0.1 간격으로 하였다.

조합된 시료는 역시 methyl alcohol 중에서 혼합 건조시킨 후 금형에서 5×3×30 mm로 예비 성형한 다음 가압방향에 따른 물성의 이방성을 방지하기 위하여 2000 kg/cm²로 냉간 정수압(CIP)으로 성형하였다.

질화반응은 siliconite를 발열체로 하는 관상 전기로에 alumina관을 설치하고, 그 안 중심부에 시편을 놓고 열전대를 설치하였다. 시편들과 alumina관과의 접촉을 피하기 위해 alumina質 판위에 Si₃N₄ 분말을 깔고 그 위에 시편을 놓았다. 승온속도는 금속규소를 질화반응시킬 때 시편 내부의 온도가 노내의 제어된 온도보다 높아지게 되므로 질화반응 온도 및 유지시간의 조절은 다음과 같이 계단 질화방법으로 행하였다. 즉, 상온에서 800℃까지는 4℃/min으로 승온한 후 30분간 유지하였으며 이후 3℃

/min으로 1150℃까지 승온하여 3시간 유지하였다. 1150℃ 이상 1250℃, 1300℃ 및 1400℃까지는 1℃/min으로 승온하였으며, 이때 각 온도에서의 유지시간은 1250℃에서 4시간, 1300℃에서 5시간, 1400℃에서 6시간 반응시킨 후 노내에서 자연냉각하였다

질화반응에 사용한 가스는 시중에서 판매되고 있는 고순도 암모니아 가스와 질소가스를 silica gel을 사용하였으며, 상온에서 800℃까지는 암모니아 가스를 200 ml/min로 넣은 후, 800℃부터 질소가스를 100 ml/min로 추가 공급하였다. 또한 최근 반응온도에서 상온으로 냉각될 때까지도 가열할 때와 마찬가지로 혼합가스를 계속 공급하였다.

2.3. 물성측정

SiC와 Si 혼합물의 질화반응 및 물성에 미치는 Al₂O₃의 영향과 SiC-Si-Al₂O₃ 혼합물의 질화반응 및 물성에 미치는 SiC_w의 첨가 영향을 구명하기 위하여 꺾임강도, 파괴인성, 질화율 및 상대밀도를 측정하였으며, 구성광물상의 변화 및 미세구조 관찰은 X-선 회절분석 및 주사전자현미경으로 행하였다

질화율 측정은 시편에 혼합된 금속규소가 Si₃N₄로 질화되었을 때 무게증가를 계산하여 그 결과를 나타내었다. 이때, 원료로 사용한 SiC 분말이나 SiC_w의 질화반응(무계변화)은 없는 것으로 가정하였다.

상대밀도는 KS L 3114에 의하여 측정된 결비중 및 부피비중을 이론밀도에 대한 백분율로 나타내었다.

꺾임강도 측정은 3 point loading 방법으로 상온에서 측정하였으며, 이때 span의 길이는 20 mm로 하였다.

파괴인성은 시편중앙부에 홈질(notch)를 만든 후 3 point loading 방법으로 시편을 파괴하여 측정하였다. 이때 홈질의 크기는 폭이 약 1.5 mm, 시편두께에 대한 홈질의 길이는 2~2.5 mm 범위로 하였다 3 point loading 방법에서 span의 길이는 20 mm, cross head speed는 약 0.1 mm/min으로 하였다. 이상에서 측정된 값은 시편 5개를 측정하여 그 평균값으로 하였다.

질화반응 후 금속규소가 질화반응되었을 때 Si₃N₄의 α, β상의 변화 등 구성광물상의 변화는 X-선 회절분석(Rigaku사제 geiger flex, Cu-Kα, Ni filter, 35 KV, 15 mA)으로 확인하였으며, 그 경향은 α-Si₃N₄는 [20.54(101), 30.9(201), 34.47(102)], β-Si₃N₄는 [26.9(200), 33.56(101)]의 평균 peak intensity 크기를 relative intensity로 비교하여 나타내었다

미세구조의 관찰은 꺾임강도 측정 후, 시편의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

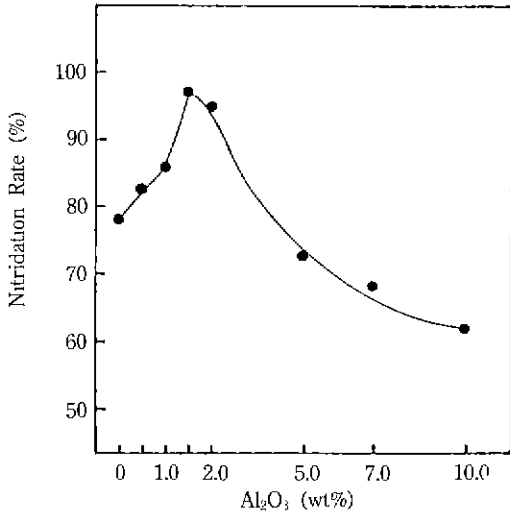


Fig. 1. Variation of nitridation rate for the specimens with various amount of Al₂O₃.

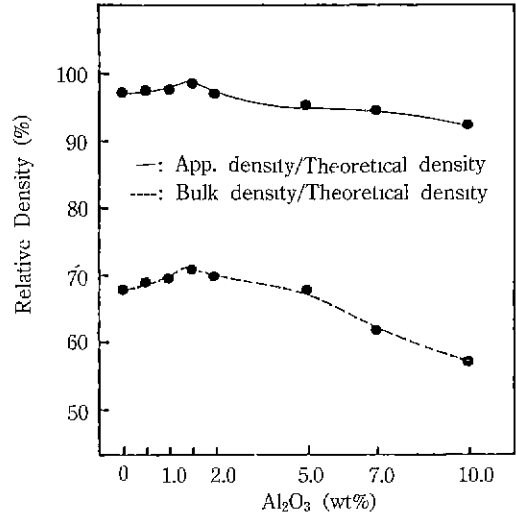


Fig. 2. Relative density with various contents of Al₂O₃.

3. 결과 및 고찰

3.1. Al₂O₃의 첨가영향

3.1.1. 질화를 및 상대밀도

SiC 분말에 금속규소 35 wt%를 혼합 성형한 후 질소 가스 분위기에서 질화반응시킬 때 Al₂O₃ 첨가량 변화에 따른 질화율과 이론밀도에 대한 겉비중 및 부피비중의 상대밀도 변화를 Fig. 1 및 2에 각각 나타내었다.

Fig. 1에서 보면 Al₂O₃ 1.5% 범위에서는 Al₂O₃의 첨가량이 증가할수록 질화반응이 촉진되고 있으나 1.5% 이상으로 되면 오히려 감소하고 있다.

이는 Al₂O₃의 첨가로 가열중에 액상이 생성되면서 금속규소 입자표면의 native silica film을 SiO₂로 하거나 휘발시켜 질화반응을 촉진시키고 있으나, Al₂O₃가 과량으로 첨가되면 액상의 생성량이 많을 뿐 아니라 이들이 시편내부에서 N₂와 금속규소간의 질화반응을 억제하기 때문이라 생각된다.

Fig. 2에서 이론밀도에 대한 부피비중의 상대밀도 측정결과는 질화율 측정결과와 같은 경향을 보이고 있다. 즉 질화율이 높아짐에 따라 상대밀도가 증가하는 것은 3 mole의 금속규소가 질소와 반응하여 1 mole의 Si₃N₄를 생성할 때 22%의 부피증가가 있으나 이 질화반응은 형성된 시편의 기공속에서 진행되기 때문에 시편 조직이 치밀하게 되는 것으로 생각된다.

또한 Fig. 2에서 이론밀도에 대한 겉비중의 상대밀도는 98~93%의 범위에 있으나, 부피비중의 상대밀도는 72~

60% 범위에 있다. 이는 Si₃N₄의 반응소결 방법에서 시편내의 기공을 제외한 matrix 부의 조직은 거의 이론밀도에 가깝게 치밀화되어 있으나, 조직내에 기공이 많이 존재하고 있음을 나타내고 있다. 즉 질화반응으로 생성된 금속규소의 질화물이 성형체내의 기공을 완전히 채우지 못했기 때문이며, 이의 해결방법은 앞으로 더 연구되어야 할 것이다.

3.1.2. 꺾임강도

금속규소 35%가 함유된 SiC-Si 혼합물의 성형체를 질화반응시킬 때 Al₂O₃의 첨가량 변화에 따른 꺾임강도 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보면 Al₂O₃ 1.5% 이하의 범위에서는 Al₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 꺾임강도는 계속 증가하나, 그 이상으로 되면 다시 감소하고 있다. 이는 Fig. 1 및 2의 결과와 일치하고 있다. 즉 질화반응은 형성된 시편의 기공속에서 진행되며, 질화율이 증가하게 되면 Si₃N₄의 생성량이 증가하게 되므로 시편의 내부조직이 치밀하게 될 뿐 아니라 생성된 Si₃N₄ whisker가 입자간의 결합을 강하게 하기 때문에 꺾임강도가 증가하게 되는 것으로 생각된다. 또한 Al₂O₃ 1.5% 이상으로 될 때 꺾임강도가 감소하게 되는 것은 위와 반대로 과량의 액상생성으로 인하여 질화반응이 억제되기 때문이라 생각된다.

3.1.3. 광물상의 변화

SiC-Si-Al₂O₃계 혼합물의 성형체가 질화반응되었을 때 생성된 Si₃N₄의 α, β상 변화 등 구성 광물상들의 변화를 X-선 회절분석으로 확인한 후 그 경향을 Fig. 4에 나타내었다.

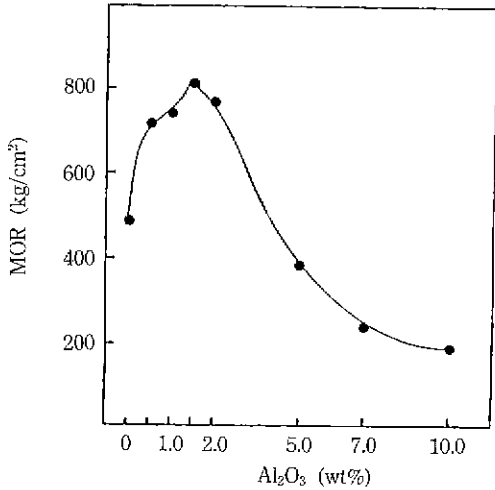


Fig. 3. MOR of specimens with various contents of Al₂O₃.

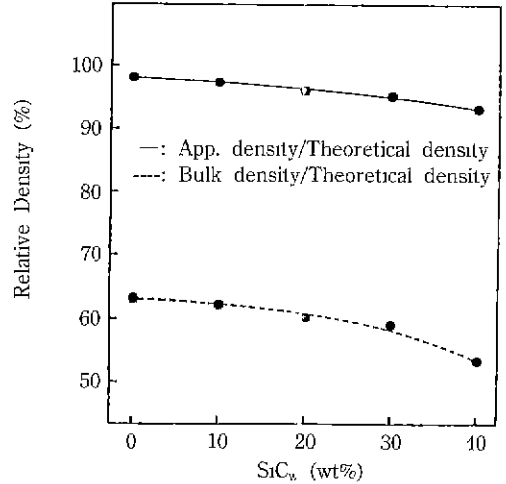


Fig. 5. Relative density with various contents of SiC whisker.

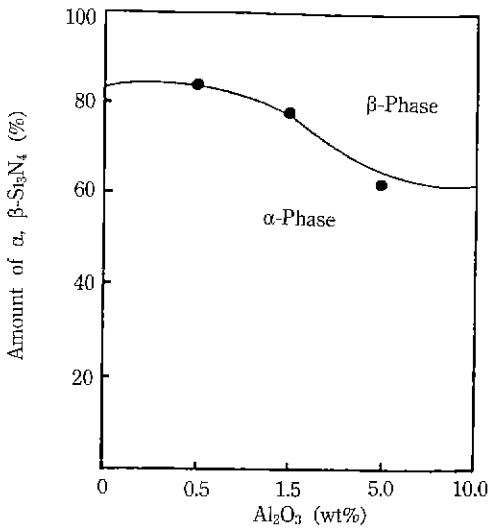


Fig. 4. Variation of α - and β -Si₃N₄ for the nitrated specimens.

Fig. 4에서 보면 α , β 상의 변화는 Al₂O₃ 5.0% 이내의 범위에서 일어나며, 이 범위 이상에서는 변화가 없었다. Al₂O₃ 5.0% 이내에서 첨가량이 증가하면 β -Si₃N₄의 양이 증가하고 있다. 이는 Al₂O₃ 첨가량이 많게 되면 액상 생성량이 증가하게 될 것이므로 액상중에서 생성되기를 쉬운 β -Si₃N₄가 증가되는 것으로 생각된다.

또한 Al₂O₃가 첨가되지 않은 경우에도 β -상이 존재하는 것은 출발물질인 금속규소에 포함되어 있던 Fe 등 불순물의 영향 때문이라고 생각된다.

3.2. SiC whisker의 첨가영향

3.2.1. 상대밀도 및 꺾임강도

금속규소 35%, Al₂O₃ 1.5% 및 SiC로 된 조합물에 SiC_w를 10~40% 혼합·성형하여 질화반응시킨 후 상대 밀도 및 꺾임강도 측정결과를 Fig. 5 및 Fig. 6에 각각 나타내었다.

Fig. 5에서 상대겉보기비중은 98~94%의 범위에 있으며, 상대겉보기비중은 64~53%의 범위에 있다.

이는 질화반응에 미치는 Al₂O₃ 영향의 상대밀도 변화에서 언급한 바와 같이 matrix부의 조직은 치밀화되어 있으나 조직내에 기공이 많이 분포되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 6에서 꺾임강도 측정결과를 보면, SiC_w 30% 범위에서는 첨가량에 따라 꺾임강도가 증가하고 있으나 그 이상으로 되면 오히려 감소하고 있다.

이는 Fig. 5에서 상대부피비중이 SiC_w 첨가로 30%까지는 완만하게 감소하나 그 이상으로 되면 크게 감소하고 있는 것으로 보아 SiC_w 30% 범위에서는 SiC_w의 특성에 의한 강도증가 영향이며, 그 이상으로 첨가될 경우 시편 조직내의 기공에 의하여 강도가 저하되는 것으로 생각된다.

또한 SiC_w를 첨가하지 않은 경우 Al₂O₃ 0.5~1.5% 범위에서 꺾임강도값은 720~809 kg/cm²였으나 SiC_w를 10~30% 범위로 첨가하였을 때의 꺾임강도값은 445~640 kg/cm²으로 낮게 나타나고 있다. 이는 SiC_w를 첨가하지 않은 경우 상대부피비중은 72~60% 범위에 있으나 SiC_w를 첨가한 경우는 64~53%로 SiC_w를 첨가함으로써

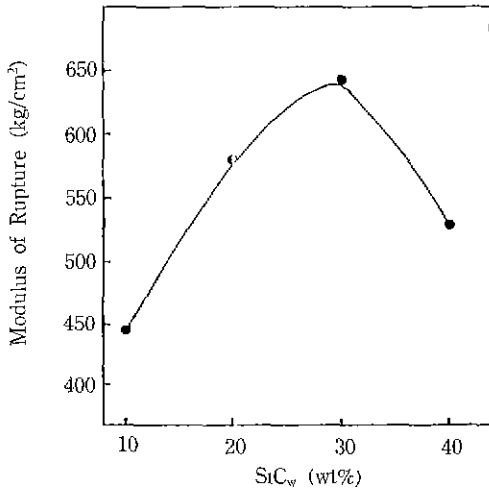


Fig. 6. Bending strength of specimens as a function of SiC whisker contents.

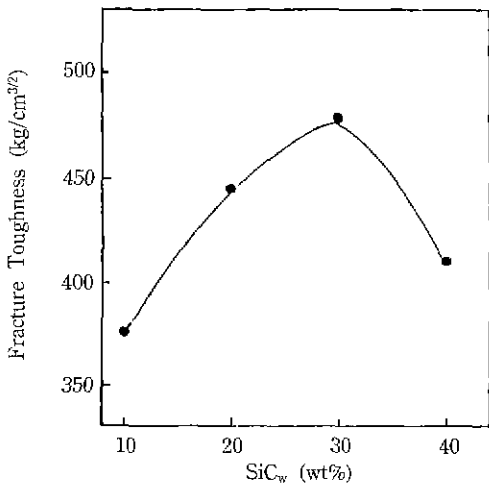


Fig. 7. Fracture toughness of specimens with various contents of SiC whisker.

시편내에 기공을 증가에 기인하는 것으로 생각된다.

시편을 완전 치밀화된 재료로 가정하였을 때 기계적 물성값을 보면¹⁷⁾, 꺾임강도는 약 1450~2700 kg/cm², 파괴인성값은 1230~2150 kg/cm^{3/2}의 범위로 계산된다. 즉 치밀화시킬 수 있는 방법이 연구되면 기계적 물성값을 크게 증진시킬 것으로 생각된다.

3.2.2. 파괴인성

Notched beam 방법으로 측정한 파괴인성값의 변화를 Fig. 7에 나타내었다.

파괴인성값의 변화 경향도 꺾임강도의 경우와 비슷하였으며, SiC_w 함량이 증가할수록 파괴인성값도 증가하여

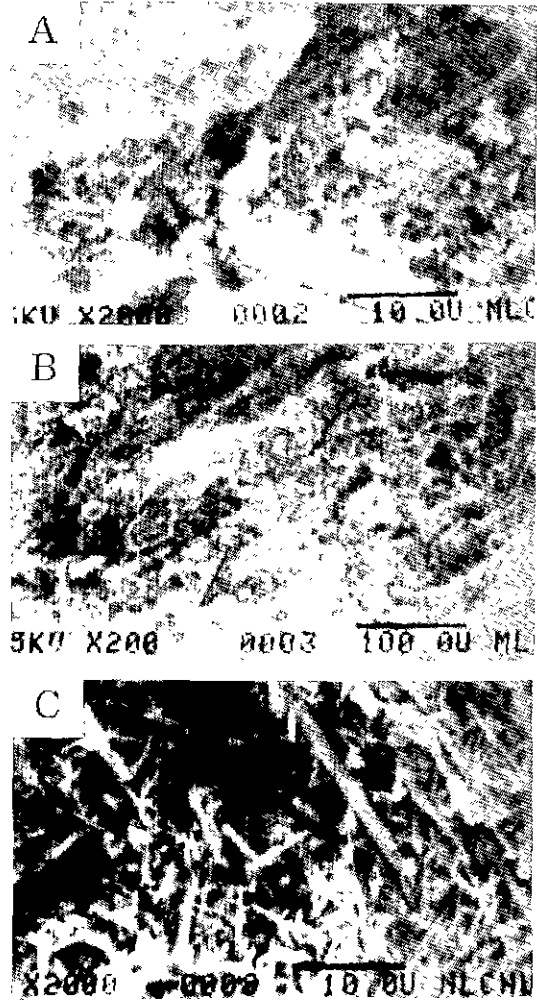


Fig. 8. SEM photographs of specimens. (a) SiC_w 0%, (b) SiC_w 30%, (c) SiC_w 40%

SiC_w 30%에서 최대값을 나타낸 후 그 이상으로 되면 다시 감소하고 있었다.

3.2.3. 미세구조 관찰

시편의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에서 SiC_w 0%의 경우 질화반응으로 합성된 Si₃N₄ whisker들이 interlocking되어 있는 상태를 나타내고 있다. 30% 첨가된 경우 whisker가 pull-out된 흔적들이 보이나 그 주위의 조직이 치밀하지 못하였다.

SiC_w 40%인 시편에서는 첨가된 SiC_w와 그 주위에 생성된 Si₃N₄ 결정들이 보이고 있으며 조직의 치밀한 정도가 30% 첨가 경우 강도가 가장 높고 그 이상으로

첨가되면 반대로 낮아지는 것과 일치하고 있다.

4. 결 론

SiC-Si 혼합분말을 질화반응시킬 때 미치는 Al_2O_3 의 영향과 Si_3N_4 결합 SiC 소결체에 SiC whisker가 첨가되었을 때 기계적 물성에 미치는 영향을 구명한 결과는 다음과 같다.

- 1) 질화율은 Al_2O_3 1.5%에서 최대로 되었으며 그 이상으로 첨가되면 오히려 감소하였다.
- 2) Al_2O_3 만을 첨가하였을 때 질화반응에 따른 물성을 보면 상대밀도 및 쥘임강도는 질화율에 비례하였다.
- 3) β - Si_3N_4 는 Al_2O_3 5.0%부터 크게 증가하고 있다.
- 4) SiC whisker 30%를 첨가한 경우 파괴인성값이 최대로 되었다.

감사의 글

이 논문은 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 지방대 육성 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. S.C. Danforth and H.H. Richman, "Strength and Fracture Toughness of Reaction-Bonded Si_3N_4 ," *Ceram Bull.*, **62**(4), 501-504 (1983).
2. J.A. Mangels and G.J. Tennenhouse, "Densification of Reaction-Bonded Silicon Nitride," *ibid.*, **58**(12), 1216-1218 (1980).
3. J.A. Mangels, "Effect of Rate Controlled Nitriding and Nitriding Atmospheres on the Formation of Reaction-Bonded Si_3N_4 ," *ibid.*, **60**(6), 613-617 (1981).
4. A.J. Moulson, "Review: Reaction-Bonded Silicon Nitride," *J. Mater. Sci.*, **14**, 1017-1051 (1979).
5. F.F. Lange, "Dense Si_3N_4 : Interrelation between Phase Equilibria, Microstructure and Mechanical Properties," Technical Report No. 9 (1976).
6. A. Atkinson and P.J. Moulson, "The Role of Nitrogen Flow into the Nitriding Compact in the Production of RBSN," *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **22**, 253 (1973).
7. A. Atkinson and A.J. Moulson, Progress Report No. 5 (1975).
8. J.T. Konyenburg and J. Larr, "Silicon Carbide-a new material for the Blast Furnace Stack," *Iron & Steel Engineer*, (6), 57-60 (1976).
9. R.H. Herron and K.A. Baab, "Refractories for the Blast Furnace Bosh," *Ceram Bull.*, **54**(7), 654-656 (1975).
10. M.E. Washburn and R.W. Love, "A Silicon Carbide Refractory with a Complex Nitride Bond Containing Silicon Oxynitride," *Bull Amer. Ceram. Soc.*, **104**, 640-644 (1957).
11. J.G. Lee and I.B. Cutler, "High Performance Ceramics," **14**, 33-49 (1977).
12. T.G. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(5), 249-253 (1972).
13. G.C. Wei and P.F. Becher, "Development of SiC Whisker-Reinforced Ceramics," *Am Ceram Soc. Bull.*, **64**(2), 298-304 (1985).
14. P.F. Becher and G.C. Wei, "Toughening Behavior in SiC Whisker-Reinforced Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(12), C267-C269 (1984).
15. A.H. Chokshi and J.R. Porter, "Creep Deformation of an Alumina Matrix Composite Reinforced with Silicon Carbide whisker," *J. Am Ceram. Soc.*, **68**(6), C144 (1985).
16. J.J. Petrovic and R.B. Roof, "Fracture Toughness of a Beta-SiC Whisker," *J. Am Ceram. Soc.*, **67**(10), C219 (1984).
17. W. Duckworth, "Discussion of Ryskewitch Paper," *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**(2), 68 (1953).