

## 고강도 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 구조세라믹스에 관한 연구

김병수 · 김인솔\* · 장윤식 · 박홍채 · 오기동

부산대학교 무기재료공학과

\*산업과학기술연구소

(1993년 7월 10일 접수)

## High Strength $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Structural Ceramics

Byoung-Su Kim, In-Sool Kim\*, Yun-Sik Jang,

Hong-Chae Park and Ki-Dong Oh

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

\*Research Institute of Industrial Science & Technology

(Received July 10, 1993)

### 요 약

$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})\text{-SiC}(\text{p})$  복합체를 1900°C에서 1시간 동안 분위기 가압소결하여 제조하였다. 평균입경 0.5  $\mu\text{m}$ 인  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  입자에 평균입경 0.48  $\mu\text{m}$ 인  $\alpha\text{-SiC}$  입자를 0, 10, 20, 30, 40 및 50 vol%로 균일하게 분산시키고, 소결조제로  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계를 사용하였다. 10 vol%  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$  복합체가 이론밀도의 98.8%, 꺾임강도 930 MPa, 파괴인성 5.9  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 경도 1429  $\text{kg}/\text{mm}^2$ 으로 기계적 성질이 가장 우수하였다.  $\text{SiC}$  첨가량이 증가함에 따라  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 입성장은 억제되었으며, 10, 20 및 30 vol%  $\text{SiC}$ 를 첨가한 복합체에서  $\text{Si}_3\text{N}_4$  입내에  $\text{SiC}$  입자의 존재를 확인할 수 있었다.

### ABSTRACT

$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})\text{-SiC}(\text{p})$  composites were prepared by gas pressure sintering at 1900°C for 1 hour.  $\alpha\text{-SiC}$  with average particle size of 0.48  $\mu\text{m}$  were dispersed from zero to 50 vol% in  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  with average particle size of 0.5  $\mu\text{m}$ .  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  system was used as sintering aids. When 10 vol% of  $\text{SiC}$  was added to  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , optimum mechanical properties were observed; relative density of 98.8%, flexural strength of 930 MPa, fracture toughness of 5.9  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  and hardness value of 1429  $\text{kg}/\text{mm}^2$ . Grain growth of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  was inhibited as the amount of added  $\text{SiC}$  was increased.  $\text{SiC}$  particles were found inside the  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  intragrans in case of 10, 20 and 30 vol%  $\text{SiC}$  added composites.

### 1. 서 론

질화규소( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )는 고온강도 및 내산화성이 우수하고, 저열팽창성, 높은 마모저항성, 그리고 경량(輕量)으로 인하여 고온구조재료로서 주목을 받아 왔다. 1985년 자동차의 turbocharger roter<sup>1)</sup>에 사용되어진 이래 엔진부품과 절삭공구 등에도 사용되어져 왔으나 brittle하고 열충격에 의한 균열의 발생이 쉬워 다양한 분야로의 응용을 위해서는 파괴강도와 파괴인성의 개선이 필요하다.

이를 위하여 질화규소에 제2상을 분산시킨 복합체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 여러 종류의 제2상

중에서 탄화규소( $\text{SiC}$ )는 고경도, 높은 고온강도를 보유했는 등의 장점으로 인하여  $\text{SiC}$ 를 particle<sup>2, 6)</sup>이나 fiber<sup>7, 8)</sup>, whisker<sup>9-11)</sup>의 형태로 질화규소에 분산시킨 복합체에 관한 연구가 행해지고 있다. 복합체를 제조하는 방법으로는  $\text{SiC}$  particle을  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에 분산하여 가압소결<sup>2, 6)</sup>, 열간등압소결<sup>12)</sup> 또는 분위기가압소결<sup>13)</sup>하거나  $\text{SiC}$ -whisker를 분산하여 가압소결<sup>9-11)</sup>하는 방법이 보고되어 있다.

본 연구에서는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 기지료하여  $\text{SiC}$  입자를 기지내에 균일하게 분산시키고, 소결조제로서 비교적 적은 양의  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 계를 사용하여, 질화규소의 분해를 억제하고 고온에서 소결이 가능한 분위기가압소결을 행함으로써 고강도  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  복합체를 제조하고, 제조조건이

기계적 특성에 미치는 영향을 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발물질

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말로는 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 90 wt% 이상이고 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 약 3 wt%인 LC-12S(α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Hermann C. Stark Co., Ltd., Germany)를 사용하였다. α-SiC 분말로는 Acheson법으로 제조된 UF-15(α-SiC, Lonza-Werke GmbH, Switzerland)를, 소결조제로서의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말은 grade fine (Hermann C. Stark Co., Ltd., Germany)을, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말은 AES-11C(Sumitomo Chem. Co., Ltd., Japan)를 각각 사용하였다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말의 평균입경과 비표면적은 각각 0.50 μm, 19~22 m<sup>2</sup>/g이었으며, SiC, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 평균입경은 각각 0.48, 0.40, 0.40 μm이었다.

### 2.2. 시편제조

시편의 조성은 Table 1에서와 같이 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말에 소결조제로서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 5 wt% 첨가하고, α-SiC 분말을 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대하여 0, 10, 20, 30, 40, 및 50 vol%(이후 SNSC-0, 10, 20, 30, 40, 50라 표기함)가 되도록 첨가하였고 결합제로서 PVB를 사용하였다.

각 원료조합물을 폴리에칠렌 용기에 500 cc의 아세톤과 함께 넣어 24시간 동안 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ball을 사용하여 ball milling하였다. ball milling 후, 분산된 현탁액을 자기교반기에서 분산상태를 유지하면서 건조기로 건조하였으며, 건조 후 마노유발을 이용하여 분쇄하고, 70 mesh 분급망을 통과시킴으로써 과립화하였다.

시편의 성형은 유압 press를 이용하여 1000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 먼저 일축성형한 다음 3000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 냉간정수압성형(CIP)하였다. 이때 기계적 특성조사를 위한 시편은 15×15×60 mm의 크기로, 소결에 따른 수축 및 수축속도의 측정을 위한 시편은 5×5×15 mm의 크기로 각각 성형하였다.

정수압 성형한 시편을 건조기속에 넣고 120℃에서 24시간 유지하여 건조시킨 후 판상로를 이용하여 공기중

에서 600℃, 3시간 동안 가열하여 유기물질을 제거하였다. 이때 시편에 대한 열충격을 최소화하기 위하여 600℃까지 승온속도는 4℃/min으로 하였다.

### 2.3. 분위기 가압소결

소결은 수축율과 수축속도의 연속측정이 가능한 dilatometer가 내장된 분위기 가압소결로(FPW 100/150-2200-100-LA, KCE Special Furnace Co., Ltd., Roedenthal Germany)를 이용하여 행하였다.

Fig. 1에서와 같이 1200℃까지는 진공으로, 1200℃부터 최고소결온도인 1900℃까지는 질소(N<sub>2</sub>)가스압을 30 bar로 승압한 후, 소결체의 치밀화를 위하여 30분간 유지하고 다시 80 bar로 승압하였다. 1200℃까지는 승온속도 25℃/min으로, 그 이후 소결최고온도인 1900℃까지는 승온속도 5℃/min로 가열한 후 1시간 유지시킨 뒤, 10℃/min 속도로 상온까지 냉각하였다.

### 2.4. X-선 회절분석

분위기 가압소결법으로 제조된 각 조성의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC 복합체의 결정상의 분석을 위하여 각 소결체의 표면을 연마한 후, X선 회절분석기(D/max-IIA, Rigaku Co., Ltd., Japan.)를 이용하여 Ni-filtered Cu-Kα target, 40 kV, 20

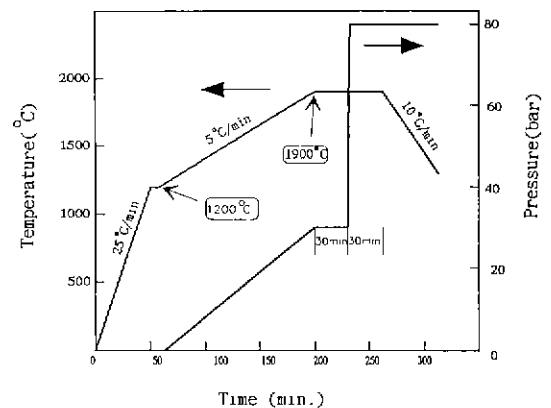


Fig. 1. Sintering program of Si<sub>3</sub>N<sub>4(p)</sub>-SiC(p) composites.

Table 1. Compositions of Si<sub>3</sub>N<sub>4(p)</sub>-SiC(p) Composites.

(Unit: wt%)

Raw materials	SNSC-0	SNSC-10	SNSC-20	SNSC-30	SNSC-40	SNSC-50
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	90.00	80.90	71.84	62.80	53.80	44.78
SiC	0.00	10.10	20.16	30.20	40.24	50.26
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.00	4.50	4.00	3.50	2.98	2.48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.00	4.50	4.00	3.50	2.98	2.48

mA의 조건으로 상분석하였다.

2.5. 미세구조 및 기계적 특성

소결된 시편의 밀도는 Archimedes법에 의하여 측정하였다. 꺾임강도는 다이아몬드 질단기(MX-833, Maruto Co., Ltd., Japan)를 이용하여 4×4×50 mm 크기의 시편으로 절단한 후, 10 μm-다이아몬드 분말로 표면을 연마하여 Instron(Model-6025, Instron, England)을 이용하여 3개의 시편을 4점법, cross head speed 0.5 mm/min의 조건으로 측정하였다.

파괴인성과 경도는 10 μm-다이아몬드 분말로 연마한 3개의 시편을 1 μm-다이아몬드 분말로 다시 연마한 후 0.5 μm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말과 0.03 μm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 연마하여 indentation technique[136°-Vicker's indenter DUH-200, SIMADZU Co., Ltd., Japan)]을 이용하여 하중 10 kg, 유지시간 10초의 조건으로 시험하였으며, Nihara식 (1) 과 식 (2)에 의하여 계산으로 구하였다.

$$K_{Ic} = 0.064 \cdot a^2 \cdot H_v \cdot c^{-1/2} \tag{1}$$

$$H_v = 1.8544 \cdot P \cdot D^{-2} \tag{2}$$

- 단, K<sub>Ic</sub> : fracture toughness(MPa·m<sup>1/2</sup>)
- H<sub>v</sub> : hardness(kg·mm<sup>-2</sup>)
- c : length of fracture(mm)
- a : D/2(mm)
- D : diagonal(D=2a, mm)
- P : load(kg)

반응소결체의 미세구조는 파괴인성의 측정에 사용한 시편의 표면을 광학현미경과 SEM으로 관찰하였으며, indentation에 의하여 발생하는 균열의 진행과정과 꺾임강도 시험 후의 파단면을 500℃의 NaOH 용액에 2분간 etching하여 SEM으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 소성수축과 수축속도

Fig. 2에 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 단미에 대하여 가열에 따른 연속적인 수축계동과 수축속도를 나타내었다. SNSC-0은 약 1200℃부터 소결에 의한 수축이 일어나기 시작하며 진공으로부터 N<sub>2</sub> 30 bar로 분위기 가압시 수축속도가 0.19%/min으로 증가하여 약 1530℃에서 가장 빠른 수축속도(0.34%/min)를 나타내었다. 온도가 그 이상으로 상승함에 따라 수축속도는 계속 둔화되다가 최고소결온도인 1900℃에서 N<sub>2</sub> 30 bar에서 80 bar로 승압에 의한 효과로 인

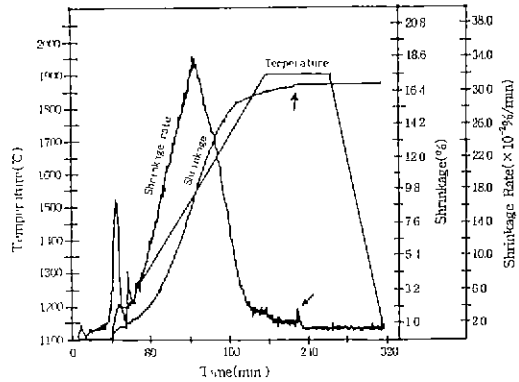


Fig. 2. Shrinkage and shrinkage rate curves of SNSC-0.

하여 1.5% 정도의 수축속도의 증가와 0.2% 정도의 수축율의 향상을 나타내었다. 분위기 가압에 의한 수축속도 및 수축율의 증가는 '↑'로 표시하였다 1900℃에서 약 30분 경과 후 수축은 아주 완만하게 증가하여 수축은 거의 종료됨을 알 수 있었다.

1400℃ 이상에서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계에서 3성분의 반응에 의하여 액상이 형성<sup>13)</sup>되고 온도가 그 이상으로 증가함에 따라 잔류 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 액상으로 점차 용해되면서 전체 액상량은 증가하여 용해-재석출 반응에 의하여 수축율 및 수축속도가 증가된다고 생각된다.

3.2. X-선 회절분석 결과

1900℃에서 1시간 분위기 가압소결에 따른 각 조성 시편의 상변화를 알아 보기위하여 X-선 회절분석을 행하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

조성에 관계없이 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>상만이 검출되었으며 이로부터 출발물질로 사용한 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 β상으로 거의 모두 진이한 것으로 생각된다. 또한, 소결조제로 첨가한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 냉각과정 중에 생성될 것으로 예상되는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, 3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등과 같은 결정상은 X-선 회절분석으로는 검출할 수 없었으며, 존재하더라도 X-선 회절분석으로는 감지할 수 없을 정도의 극소량일 것으로 추정되며, Fig. 3에 나타난 X-선 회절분석에서 저각도의 base line의 높은 back ground는 비정질상이 존재함을 암시한다.

3.3. 미세구조의 관찰

각 조성의 복합체의 최종 상대소결밀도를 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 SiC의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>에 대한 소결억제 효과로 인하여 SiC 첨가량이 증가하면 소결체의 밀도는

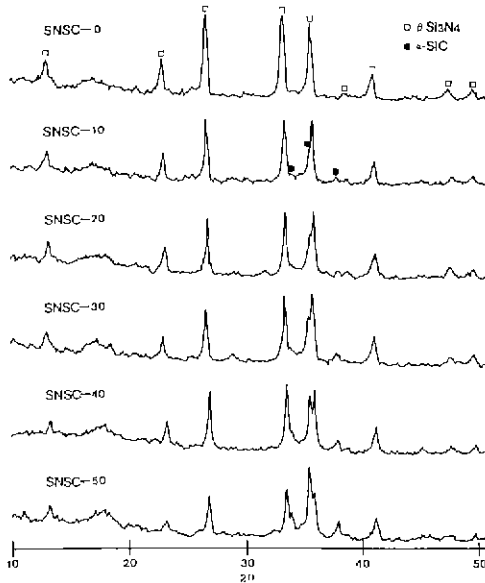


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})$ - $\text{SiC}(\text{p})$  composites sintered at  $1900^\circ\text{C}$  for 1 h.

감소하는 경향<sup>2,3,11)</sup>을 나타내나, 본 연구에서는 SNSC-0의 시편의 소결밀도가 이론밀도의 96.7%인 반면에 SNSC-10에서는 98.8%로 가장 높았다. SiC가 20 vol% 이상 함유된 경우에는 소결밀도가 점차 감소하는 경향을 나타내다가 SNSC-40, 50에서는 이론밀도의 91%이하로 낮아졌다.

Tani 등<sup>13)</sup>은  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 소결에 효과적인 여러 산화물을 첨가하여 밀도의 변화를 조사한 바 있다. 그들의 연구 결과에 의하면  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 5 wt%로 고정하고  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 양을 변화시킬 때 1 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 첨가할 경우 가장 높은 밀도를 나타내었으며  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가량이 그 이상으로 증가하면 부피밀도는  $3.0 \text{ g/cm}^3$  이하로 감소하였고,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 1.5~2 wt%일 경우 가장 좋은 기계적 성질을 나타내었다. 본 연구에서는  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 각각 5 wt% 첨가하였을 때 SNSC-0의 부피밀도는  $3.20 \text{ g/cm}^3$ (이론밀도의 96.7%)이었다.

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 에 대하여 소결조제로  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 각각 5wt% 첨가하였으므로 시료의 전체조성으로 보면 SNSC-10, 20, 30, 40, 50의 복합체에서는 첨가되어진 소결조제의 양은 각각 4.5, 4.0, 3.5, 3.0, 2.5 wt%가 된다. 따라서, SNSC-30, 40, 50에서는 소결조제의 양이 적은데 비하여 SiC의 양은 상대적으로 과잉이 되어 낮은 소결밀도를 나타낸 것으로 생각된다. 따라서 적당한 SiC 첨가량은 20 vol%이며 이 이상의 SiC 첨가는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  소결에 저해요인으로

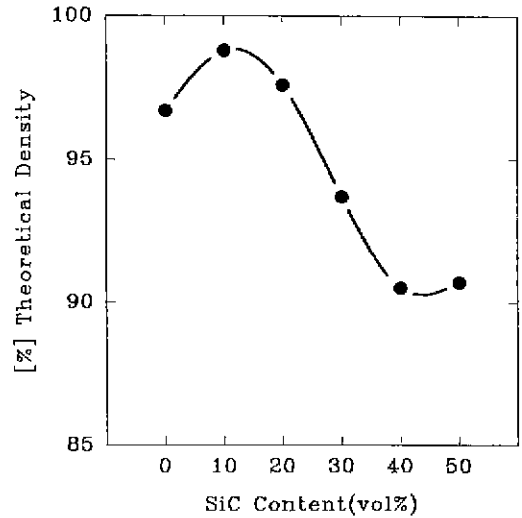


Fig. 4. [%] Theoretical densities as a function of SiC content.

작용한다.

각 조성을 갖는 복합소결체의 연마표면의 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. SNSC-0에서는 aspect ratio가 큰 이상입성장한  $10 \mu\text{m}$  이상의  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  입자와  $1\sim 2 \mu\text{m}$  정도의  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  입자로 구성된 bimodal 미세구조를 하고 있다. SiC의 첨가량이 증가할 때  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 이상입성장은 현저히 줄어들었고, aspect ratio 및 입자크기가 작은 균일한 미세조직을 하고 있음을 알 수 있다. 또한, SiC의 첨가량이 증가함에 따라 기공은 점차적으로 증가하고 커짐을 알 수 있다. SNSC-40, 50에서는 기공이 서로 연결되어 평균 입경보다 큰 기공이 상당량 존재하였다. SiC입자는 주로  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  입계에 존재하고 있으며 SNSC-10, 20, 30에서  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  입자내에 ball milling 과정 중에 분쇄된 것으로 보이는 출발원료의 평균입경인  $0.5 \mu\text{m}$ 보다 작은 intra-SiC 입자가 존재함을 확인할 수 있었다. 이러한 intra-SiC는 소결과정 중에 용해-재석출 과정에서  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  상의 핵형성 자리로 작용한 것으로 추정된다<sup>2,14)</sup>.

### 3.4. 기계적 특성

$1900^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결한 각 조성의 복합소결체에 대하여 썪임강도와 파괴인성을 시험하고 결과를 Fig. 6에, 파단면의 SEM 사진을 Fig. 7에, indentation으로 생성된 균열의 SEM 사진을 Fig. 8에 각각 나타내었다.

Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이  $\text{Si}_3\text{N}_4$  단미인 SNSC-0의 썪임강도는  $529 \text{ MPa}$ 이었으나 10 vol% 첨가된 SNSC-10의 경우는 높은 소결밀도(Fig. 4b)와  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 입

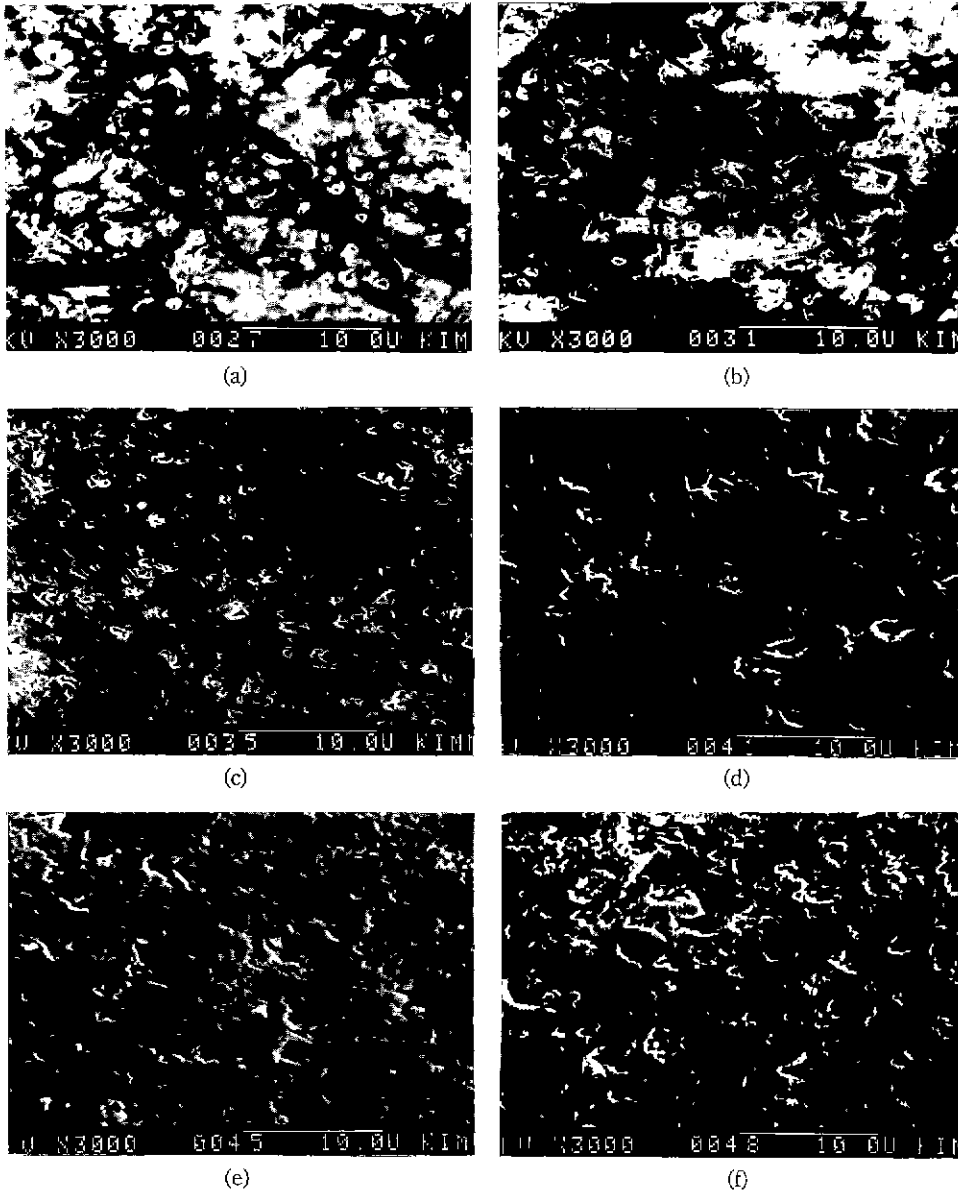


Fig. 5. SEM micrographs showing polished surface of  $\text{Si}_3\text{N}_{4(p)}\text{-SiC}_{(q)}$  composites.  
 (a) 0 vol%-SiC, (b) 10 vol%-SiC, (c) 20 vol%-SiC, (d) 30 vol%-SiC, (e) 40 vol%-SiC, (f) 50 vol%-SiC

성장억제(Fig. 5b)에 의하여 꺾임강도값이 약 60% 향상된 851 MPa으로 가장 높게 나타났다.

Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 복합소결체에서 입내파괴가 일어났으며, 균열의 굴절과  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  입자의 pull-out도 관찰되었다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  탄미인 SNSC-0에 있어서도 이상입성장된 큰  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  입자를 통한 입내파괴가 일어났고 그 보다 작은 크기의  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  입자들 중에서는 다

수의 pull-out된 것들이 확인되었다. 또한 SiC량의 증가에 따른 이상입성장된  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  입자의 감소와 균일한 미세 조직이 SNSC-30, 40, 50 경우에 있어서 낮은 소결밀도 (Fig. 4)에도 불구하고 꺾임강도값의 저하를 막는 요인으로 작용하는 것 같다. 표면연마한 시편과 꺾임강도 시험한 파단면의 SEM 사진(Figs. 5, 7)으로부터 SNSC-10, 20, 30에서 다수의 SiC 입자가  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  입내에 위치

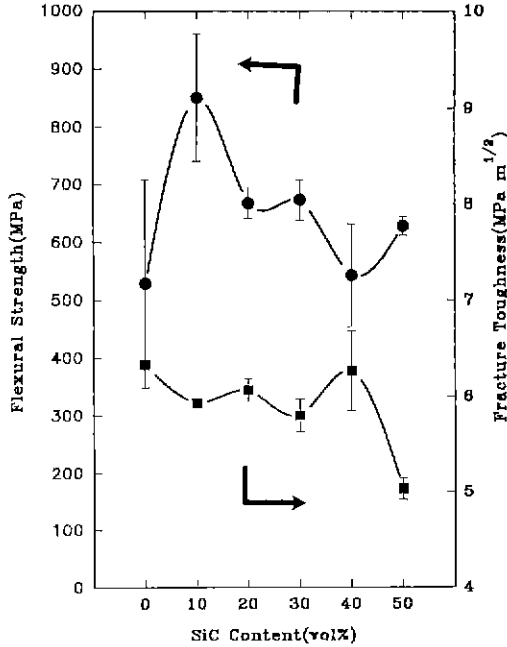


Fig. 6. Flexural strengths and fracture toughnesses as a function of SiC contents.

하는 intra-SiC가 존재함을 확인할 수 있었다.

SNSC-0일때가 가장 높은  $6.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 의 파괴인성치를 나타내었고, SiC량이 증가함에 따라 파괴인성치는 다소간 감소하는 경향을 나타내다가 SNSC-50의 경우가  $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 로 제일 낮았다. Lang<sup>6)</sup>은 5, 9, 32  $\mu\text{m}$ 의 SiC 입자를 분산한  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 기계적 성질을 조사하여 제 2상 입자로  $\text{Si}_3\text{N}_4$  기지내에 분산된  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  입자와 크기가 비슷한 SiC 입자(5, 9  $\mu\text{m}$ )는 균열의 선단(crack front)과 작용하지 않고 이 보다 큰 SiC 입자(32  $\mu\text{m}$ )는 균열의 선단과 작용하여 파괴에너지를 증가시킨다고 보고하였다. 그러나 본 연구에서 사용한 SiC 입자는 상당히 작은 SiC입자(0.48  $\mu\text{m}$ )를 첨가하였으므로 균열의 선단과 SiC 입자와의 상호작용에 의한 인성의 증가는 기대하지 않았다. SNSC-50의 낮은 파괴인성은  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 가 석출할 때 핵으로 작용하는 SiC의 수가 많아서 봉상의  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 성장을 저해했기 때문으로 생각된다. 균열은 균열의 진행방향에 대한 수직방향으로 큰 폭으로 진행하였으며 SiC량이 증가함에 따라 그 폭은 점차적으로 감소함을 관찰할 수 있었다(Fig. 8).

Vicker's indenter로 측정된 경도(Hardness,  $H_v$ )를 Fig. 9에 나타내었다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 경도는  $1500\sim 1700 \text{ kg/mm}^2$ 이고 SiC의 경도는  $2500\sim 3500 \text{ kg/mm}^2$ 이므로 SiC가  $\text{Si}_3\text{N}_4$

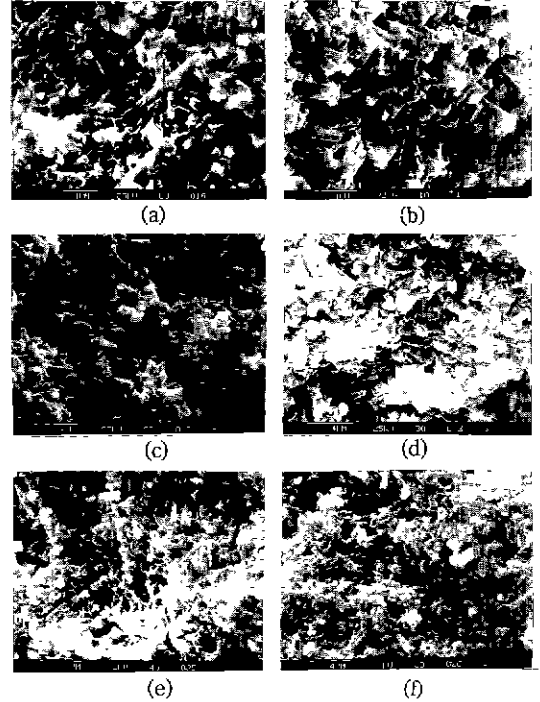


Fig. 7. SEM micrographs showing fracture surface of  $\text{Si}_3\text{N}_{4(m)}\text{-SiC}_{(p)}$  composites.

(a) 0 vol%-SiC, (b) 10 vol%-SiC, (c) 20 vol%-SiC, (d) 30 vol%-SiC, (e) 40 vol%-SiC, (f) 50 vol%-SiC

보다 상당히 높은 경도를 가지고 있다. 본 연구에서는 SNSC-0일 경우 경도는  $1399 \text{ kg/mm}^2$ 이었으며 SiC량이 증가함에 따라 경도값은 증가하여 SNSC-20에서  $1587 \text{ kg/mm}^2$ 으로 최대를 나타내었다. SiC가 30 vol% 이상에서는 다시 감소하였다. SiC가 30 vol% 이상 첨가되었음에도 불구하고 경도의 감소는 소결체의 밀도의 감소에 기인하는 것 같다.

#### 4. 결 론

평균입경 0.5  $\mu\text{m}$ 인  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 를 기지로 하여 평균입경 0.48  $\mu\text{m}$ 인  $\alpha\text{-SiC}$  입자를 0~50 vol% 범위내에서 균일하게 분산시키고,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계를 소결조제로 사용하여  $1900^\circ\text{C}$ , 1시간 분위기 가압소결을 행함으로써 고강도  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  복합소결체를 제조하고, 이의 미세구조의 발달 및 기계적 성질에 미치는 SiC 첨가량의 영향을 검토하였다.

(1)  $1900^\circ\text{C}$  분위기 가압소결에서  $\text{Si}_3\text{N}_4$  단미의 최종

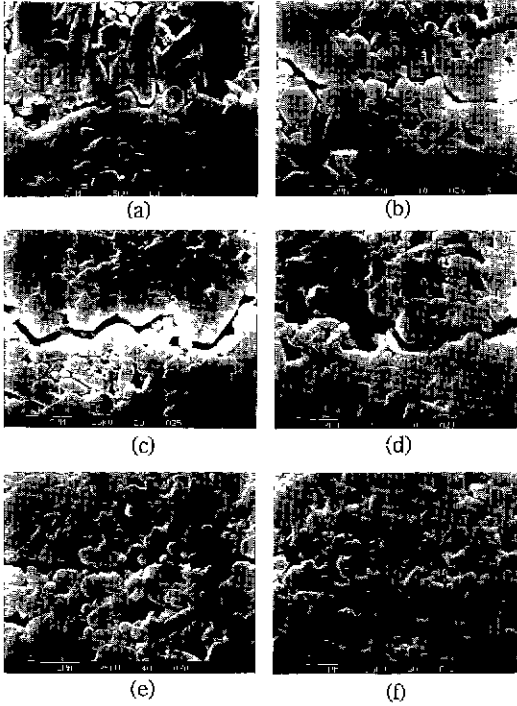


Fig. 8. SEM micrographs showing crack path of of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(<sub>99</sub>)-SiC(<sub>0</sub>) composites. (a) 0 vol%-SiC, (b) 10 vol%-SiC, (c) 20 vol%-SiC, (d) 30 vol%-SiC, (e) 40 vol%-SiC, (f) 50 vol%-SiC

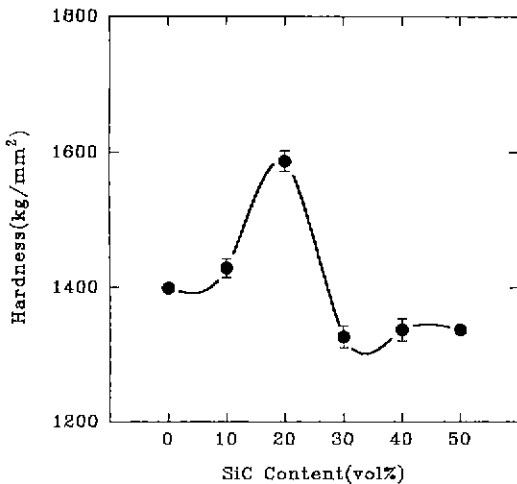


Fig. 9. Vicker's hardnesses as a function of SiC content.

수축율은 약 16.7%이었으며 1500°C 부근에서 최고의 수축속도(0.34%/min)를 나타내었고 상대소결밀도는 이론

치의 96.7%이었다.

(2) 10 vol% SiC를 첨가한 복합소결체의 소결밀도는 이론밀도의 98.8%로 가장 높았으며 이때 꺾임강도는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 단미에 비하여 60% 정도 향상된 최고 930 MPa를 보유하였으며, 파괴인성치는 5.9 MPa·m<sup>1/2</sup>, 경도는 1429 kg/mm<sup>2</sup>이었다.

(3) SiC는 주로 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 입계에 존재하였으나 10, 20, 30 vol% SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 소결체에서는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>입내에 SiC입자의 존재도 확인할 수 있었다.

(4) SiC의 첨가는 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 이상입성장을 억제하고 aspect ratio를 감소시킴으로써 균일한 미세구조를 발달 시키는데 기여하였다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사합니다.

REFERENCES

1. M. Taguchi, "Applications of High-Technology Ceramics in Japanese Automobiles," *Adv. Ceram. Mater.*, **2**(4), 754-62 (1987)
2. Gen Sasaki, Hirofumi Nakase, Katsuo Saganuma, Teruaki Fujita and Koichi Niihara, "Mechanical Properties and Microstructure of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Matrix Composite with Nano-Meter Scale SiC Particles," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **100**(4), 536-540 (1992).
3. Eiji Tani, Mitsuhiko Nishijima, Kazushi Kishi and Seiki Umabayashi, "Gas Pressure Sintering of Composite of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC System," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **95**(9), 917-920 (1987).
4. Yoshio Akimune, Toshio Ogasawara and Naoto Hiro-saki, "Influence of Starting Powder Characteristics on Mechanical Properties of SiC-Particle/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **100**(4), 463-467 (1992).
5. C. Greskovich and J.A. Palm, "Observations on the Fracture Toughness of β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β-SiC Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(9-10), 597-599 (1980).
6. F.F. Lange, "Effect of Microstructure on Strength of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC Composite System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (9), 445-450 (1973).
7. H. Kodama, H. Sakamoto, and T. Miyoshi, "Silicon Carbide Monofilament-Reinforced Silicon Nitride or Silicon Carbide Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 551-59 (1989).
8. H. SaKamoto, H. Kodama, and T. Miyoshi, "In-Situ Observation of Fracture Behavior of SiC Fiber-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Matrix Composites," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **95**(9), 869-74

- (1987).
9. Peter D. Shalek, John J. Petrovic, George F. Hurley, and Frank D. Gac, "Hot-Pressed SiC Whisker/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Matrix Composites," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **65**(2), 351-56 (1986)
  10. Sergei T Buljan, J. Gary Baldoni, and Marvin L. Hucla Bee, "Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC Composites." *Am Ceram. Soc Bull.*, **66**(2), 347-52 (1987).
  11. Robert Lundberg, Lars Kahlmun, Robert Pompe, and Roger Carlsson, Richard Warren, "SiC-Whisker-Reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites," *Am. Ceram. Soc Bull.*, **66**(2), 330-33 (1987).
  12. Y. Akimune, N Hirosaki, T. Ogasawara, "Mechanical Properties and Microstructure in Sintered and HIPed SiC Particle/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites," *J. Mat Sci.*, **27**, 6017-21 (1992).
  13. E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. McMurdie. in "Phase Diagrams for Ceramists." Vol. 2 (The American Ceramic Society, Ohio, 1969), Figs 2388 and 2568.
  14. K. Nihara, K. Izaki and T. Kawakami, "Hot-pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-32% SiC Nanocomposite from Amorphous Si-C-N Powder with Improved Strength above 1200°C," *J. Mat. Sci. Lett.*, **10**, 112-14 (1990).
  15. Eiji Tan, Seiki Umebayashi, Kazushi Kishi, and Kazuo Kobayashi, "Gas-Pressure Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Concurrent Addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 5wt% Rare Earth Oxide. High Fracture Toughness Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Fiber-Like Structure," *Am. Ceram Soc. Bull.*, **65**(9), 1311-15 (1986).