

Si₃N₄/SiC Nano Composite의 제조

이 수 영* · 이 한 섭**

The Fabrication of Si₃N₄/SiC Nano-Composite

Soo-Young Lee* · Han-Sub Lee**

ABSTRACT

Si₃N₄/SiC nano-composites were fabricated by hot-pressing, gas pressure sintering. The composites contained up to 50 wt.% of SiC. The mechanical properties such as strength, toughness, and hardness of the composite are compared each other. The flexural strength of the composites was improved significantly by introducing fine SiC particles into Si₃N₄ matrix, while the fracture toughness was not improved. The increase in flexural strength is attributed to the formation of uniformly elongated β -Si₃N₄ grains as well as the reduction of grain size.

1. 서 론

SiC가 2차상으로 첨가된 Si₃N₄의 강화 및 인성 증진에 관한 연구는 비산화물 ceramics 구조 재료에서의 우수한 특성 때문에 다양하게 수행되어 왔다. Si₃N₄/SiC 복합체의 물성은 2차상으로 첨가되는 SiC 입자의 크기에 의존하게 되며^(1~3) 임계 크기(micron scale) 이상의 SiC 입자가 첨가되면 인성이 증가되는 반면에 미세한 SiC 입자(sub-

micron)가 첨가될 때는 인성의 감소와 강도의 증진이 보고되었다.⁽⁴⁾ 입자분산 복합체에서 강도 및 인성의 증진을 동시에 유도하기는 힘든 것으로 알려져 왔는데 최근 Niihara 등은 비정질 Si-C-N precursor를 이용해서 Si₃N₄/SiC nano-composite를 제조했으며 이 복합체에서 상당한 강도 및 인성 증진을 보고했다.⁽⁵⁾ Si₃N₄는 난소결정 물질로서 소결조제가 필요하고 이에 따라 고온물성이 입계의 softening에 의해 저하되게 된다. 이를

* 재료기술연구부 요업재료그룹 선임연구원
** 경남대학교 무기재료공학과 대학원생

보완하기 위해서는 silica를 포함하지 않는 고순도의 출발원료 또는 첨가제를 줄이거나 유리상의 결정화 방법 등이 거론되었다.^[6] 본 연구에서는 소결조제를 최소한으로 줄일 수 있는 소결방법인 HP 및 GPS를 이용해서 미세한 SiC를 분산입자로 하는 Si₃N₄/SiC nano-composite를 제조했다. 복합체의 물성은 제조공정 및 미세구조 제어 측면에서 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 실험방법

실험에 사용한 Si₃N₄분말은 H. C. Stark사의 LC12SX급으로 평균입경 0.43μm이고 SiC는 Sumitomo사의 T-1으로 평균입경이 0.03μm인 β-SiC를 사용했다. 소결조제로는 Al₂O₃ 및 Y₂O₃를 Sumitomo사의 AKP30과 H. C. Stark사의 fine급 분말을 각각 사용했다. 분말의 합성은 SiC를 0-50wt. %까지 첨가하면서 소결조제로는 Al₂O₃ 2wt. %, Y₂O₃ 6wt. %로 일정하게 유지했다. 각 조성을 칭량후 Ethanol용매에서 암모니아수로 PH를 11로 조절하고 Nylon jar와 SiC ball을 이용한 planetary ball mill을 5시간 했으며 milling한 분말은 hot plate에서 stirring 및 drying하고 건조된 cake를 seiving한후 HP 및 GPS로 소결했으며 개략적인 실험 공정도는 Fig. 1과 같다.

2.2 소 결

합성된 분말은 Fig. 2와 Fig. 3에서 나타난 승온, 승압 schedule로 HP 및 GPS로 소결했다. hot press를 이용한 소결은 N₂ gas분위기에서 1800°C/100min로 30MPa의 압력하에서 실시했으며 GPS는 먼저 합성된 분말을 rubber bag을 이용 CIP로 2500kg/cm²의 압력을 가했으며 56%의 green density를 얻었다. 시편은 graphite도가니에서 Si₃N₄와 BN이 1:1의 비율로 혼합된 packing powder를 이용 소결했다. 소결조건은 2000°C/120min로 N₂ gas로 1MPa-7MPa의 two step가

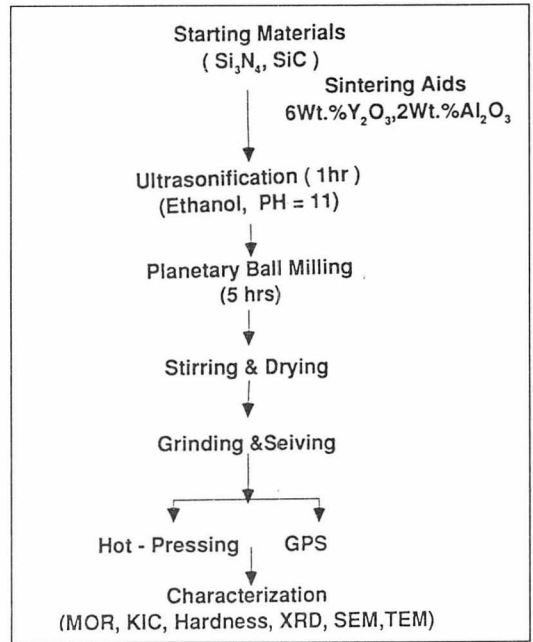


Fig. 1 실험공정도

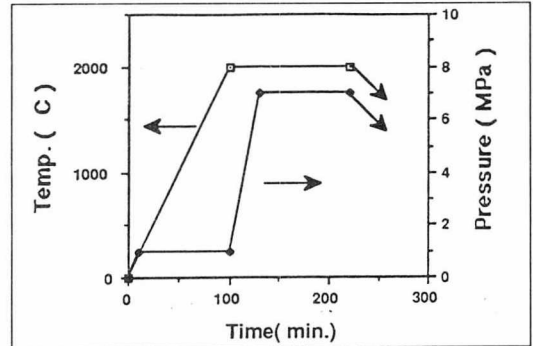


Fig. 2 HP승온 및 승압 schedule

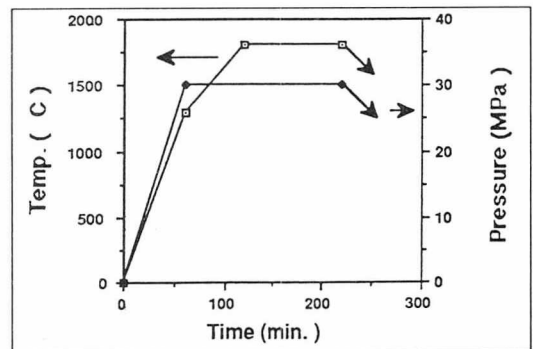


Fig. 3 GPS승온 및 승압 schedule

압을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 밀도 및 곡강도

시편들의 밀도는 Table.1에 나타난 바와 같이 미세한 SiC (T-1)가 조립한 SiC (A20)보다 높게 나타났으며 또한 HP를 이용한 것이 GPS보다 높은 소결 밀도를 얻을 수 있었다.

Table.1 소결된 시편의 밀도

I.D.No	density	%ofT.D.	I.D.No	density	%ofT.D.
Densification Hot-Pressing					
SNO	3.224	98.5			
ST10	3.251	99.2	SA10	3.253	99.3
ST20	3.265	99.6	SA20	3.252	99.2
ST30	3.270	99.7	SA30	3.264	99.5
ST35	3.276	99.8	SA35	3.259	99.3
ST40	3.277	99.8	SA40	3.255	99.1
ST50	3.279	99.8			
Densification Gas Pressure Sintering					
SNO	3.248	99.2			
ST10	3.267	99.7	SA10	3.257	99.4
ST20	3.261	99.5	SA20	3.256	99.3
ST30	3.271	99.7	SA30	3.265	99.5
ST35	3.261	99.4			
ST40	3.274	99.7	SA40	3.263	99.4
ST50	3.263	99.4			

*SNO;0 wt.% SiC, ST series contain SiC (T-1), SA Series contain SiC (A20). Numerical number indicates wt.% of SiC

SiC의 size가 작을 때 더 치밀한 소결체를 얻었으며 이는 TEM을 통해서 분석해 본 결과 미세한 입자가 grain내부에 존재할 수 있는 반면 큰 입자는 grain boundary에 존재함으로 SiC의 균일한 분산이 되지 못함에서 기인한 것 같다.

HP 및 GPS시편 모두다 99% 이상의 소결밀도를

얻었으며 소결된 시편은 diamond cutter와 auto polisher를 이용 cutting과 polishing을 한 후 MOR (3point)를 측정했으며 Fig.4에는 hot press에 의해 제조된 시편의 곡강도를 나타냈고 Fig.5는 gas pressure sintering한 시편의 곡강도 값이다. 측정치는 6개의 data를 평균한 것이고 곡강도 값이 SiC의 입자 size에 영향이 있음을 알 수 있다. fine한 SiC (T-1)을 35wt.% 첨가해서 HP 소결한 시편은 1355MPa의 높은 평균강도를 나타냈다.

전반적인 강도값이 hot press로 제조한 시편이 높은 것은 GPS의 소결온도가 HP보다 고온이므로 입성장이 많이 일어날 수 있었고 밀도가 낮은

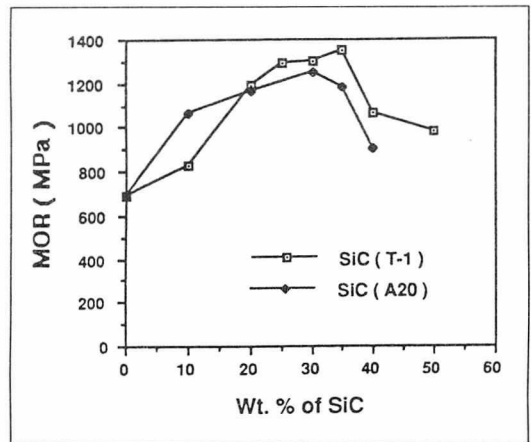


Fig.4 HP제조시편의 곡강도

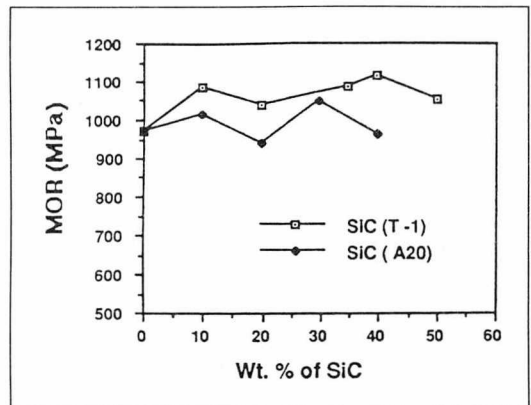


Fig.5 GPS 제조시편의 곡강도

원인이었음을 알 수 있다.

따라서 복잡한 형상의 제조와 고온 소결에 의한 소결조제의 감소 효과 등 장점을 가지고 있지만 고강도의 Si₃N₄구조재료 제조에는 hot press가 적합하다고 사료된다.

3.2 인성 및 경도

파괴인성(K_{IC})은 indentation fracture method를 이용해서 Lawn과 Fuller⁽⁷⁾가 제시한 다음식에 의하여 파괴인성치를 구하였다.

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

여기서 K_{IC}는 재료의 파괴 인성, P는 가해진 하중(10kg/10sec), θ는 Indentor모서리 각의 1/2 (=68°), D는 형성된 균열의 길이를 나타낸다. 파괴 인성값은 시편당 20개의 균열을 발생시키고 이 중 가장 긴 균열 2개 값을 제외한 평균값으로 data 처리 하였다.

HP소결한 시편의 인성변화를 SiC의 함량에 대해 plotting한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. SiC가 포함되지 않은 SNO시편의 인성값은 7.3MPam^{1/2}를 나타내었고 SiC가 첨가됨에 따라 점차적인 감소를 보였다. Fig. 7은 HP시편의 경도값을 나타낸 것으로 SiC가 첨가될 때 경도의 증가를 보이고 있다.

SiC가 포함되지 않은 SNO시편이 1440kg/mm²을 나타내었고 SiC가 첨가됨에 따라 점차적으로 경도가 증가되어 SiC(T-1)이 50wt.% 포함된 시편의 경도는 2050kg/mm²을 나타내었으며 따라서 경도의 증가는 결정입자의 미세한 발달에 기인하고 이에 반해 인성의 감소는 rod-like β-Si₃N₄의 감소로 grain의 interlocking network형성에 의해 유도되는 crack bridging효과 감소에서 기인함을 알 수 있다.⁽⁸⁾

3.3 미세구조

소결된 시편들의 미세구조를 관찰하기 위해서

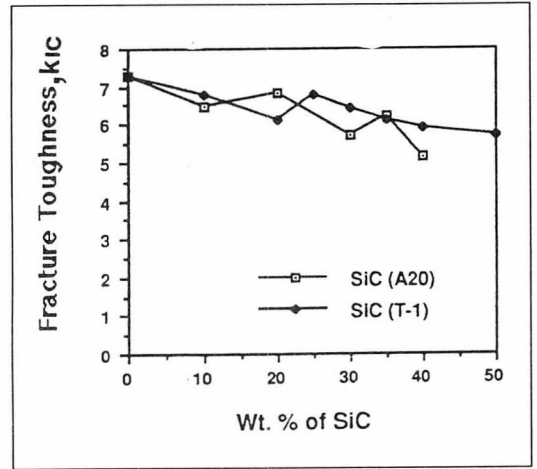


Fig. 6 HP소결시편의 인성

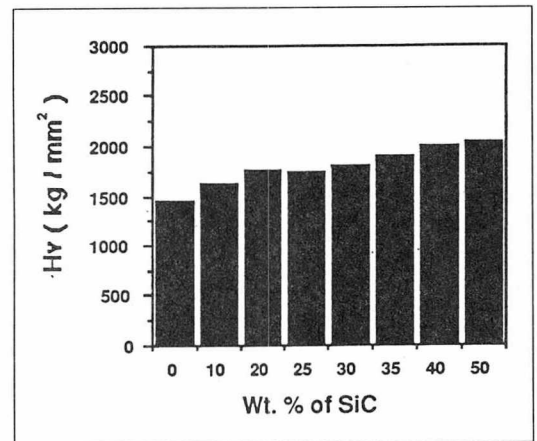
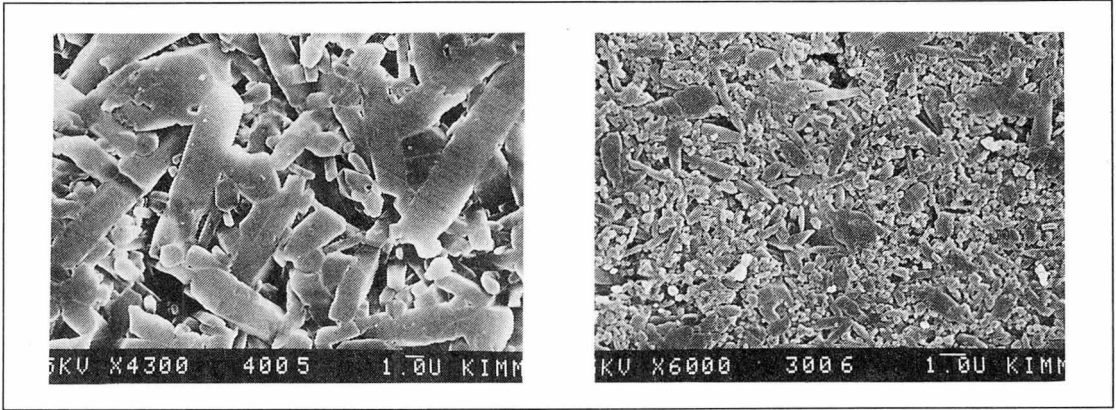


Fig. 7 HP시편의 경도변화

용융 NaOH에서 30초간 Chemical Etching을 한 후의 표면은 SEM사진이 Fig. 8이다.

Fig. 8에서 elongated β-Si₃N₄의 입자가 크게 발달된 모습을 보이고 있으며 SiC가 첨가됨에 따라 β-Si₃N₄의 grain growth가 상당히 억제됨을 알 수 있고 작은 size의 SiC입자가 분산될 때 미세하고 균일한 β-Si₃N₄ 소결체가 관찰되었다. Fig. 9는 곡강도 시편의 fracture surface에 대한 SEM사진이다.

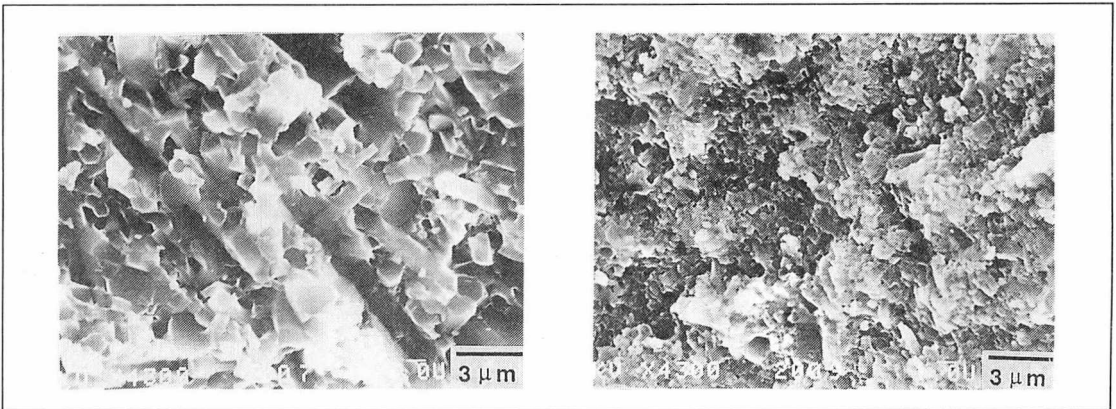
파단면의 SEM사진을 통해서 SiC가 포함되지 않은 SNO시편의 경우 주상형(rod-like)으로 발달



(a) SN

(b) ST30

Fig. 8 HP제조시편의 표면



(a) SNO

(b) ST30

Fig. 9 HP제조시편의 파단면

한 입자들과 hexagonal 형태의 구멍들을 볼 수 있는데 이로 인해 crack deflection과 bridging에 의한 인성기구를 예측할 수 있으며 SiC가 첨가됨에 따라 미세하고 균일한 입자의 형성으로 강도증진에는 효과적이며 인성에는 감소 영향을 주었음을 알 수 있다.

인성의 급격한 감소가 일어나지 않은 것은 입계의 glass phase가 큰 입자를 가진 미세구조에서보다 입계면적이 늘어나므로 존재하는 유리상이 상당히 줄어들게 되고 결과적으로 단미의 Si_3N_4 조정 효과를 유도한 것으로 사료된다. Fig. 10은 SiC의

분포상태를 보여주는 TEM사진이다.

TEM을 통해서 nano size의 SiC입자가 소결체 내에 존재하는 양상을 관찰할 수 있는데 사진에 나타나듯이 nano size의 미세한 SiC는 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ grain 내부에 분포하고 입계에는 조립한 SiC입자들이 agglomerate된 것을 볼 수 있다. 따라서 nano composite의 제조에는 size가 작을수록 동일한 weight %에서 비표면적이 많으므로 인해 solution-diffusion-precipitation의 reconstructive monotropic변태를 하는 Si_3N_4 에 SiC가 확산경로를 방해하므로 미세한 구조를 얻는데 효과

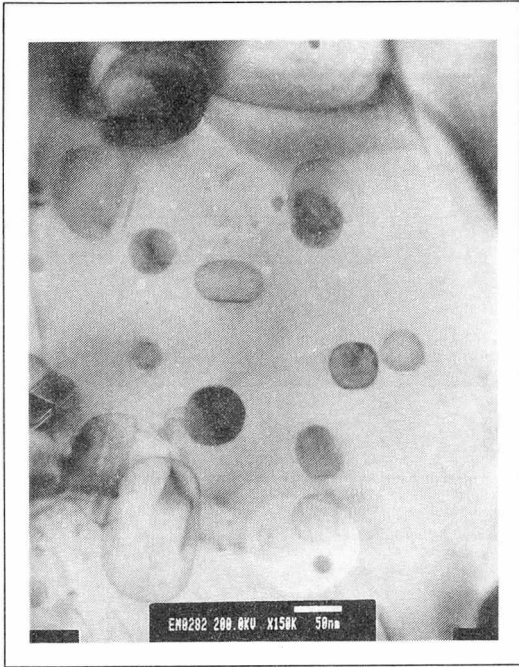


Fig. 10 HP제조시편에서 SiC의 분포 TEM사진

적이라고 판단된다.⁽⁹⁾ 입자내에 존재하는 SiC입자는 TEM을 통한 분석결과 β - Si_3N_4 의 grain growth 과정에서 trap된 것이 지배적임을 알 수 있었다. high resolution TEM을 통해서 grain 내부에 존재하는 각각의 SiC입자와 Si_3N_4 matrix는 coherent interface를 하고 있음이 관찰되었으며 glass phase는 존재하지 않음이 확인되었고, 소결된 시편의 상전이 상태는 XRD로 분석했는데 Fig. 11은 XRD결과를 나타낸 것으로 β - Si_3N_4 와 첨가된 SiC peak가 뚜렷이 나타나는 반면에 α - Si_3N_4 peak는 전혀 관찰이 되지 않았고 따라서 출발 α 상은 β 상으로 모두 전이 되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

평균입경 0.03 μm 의 SiC입자를 2차상으로 분산시켜 얻은 Si_3N_4 /SiC nano composite의 제조에 관한 연구 결과는 다음과 같다.

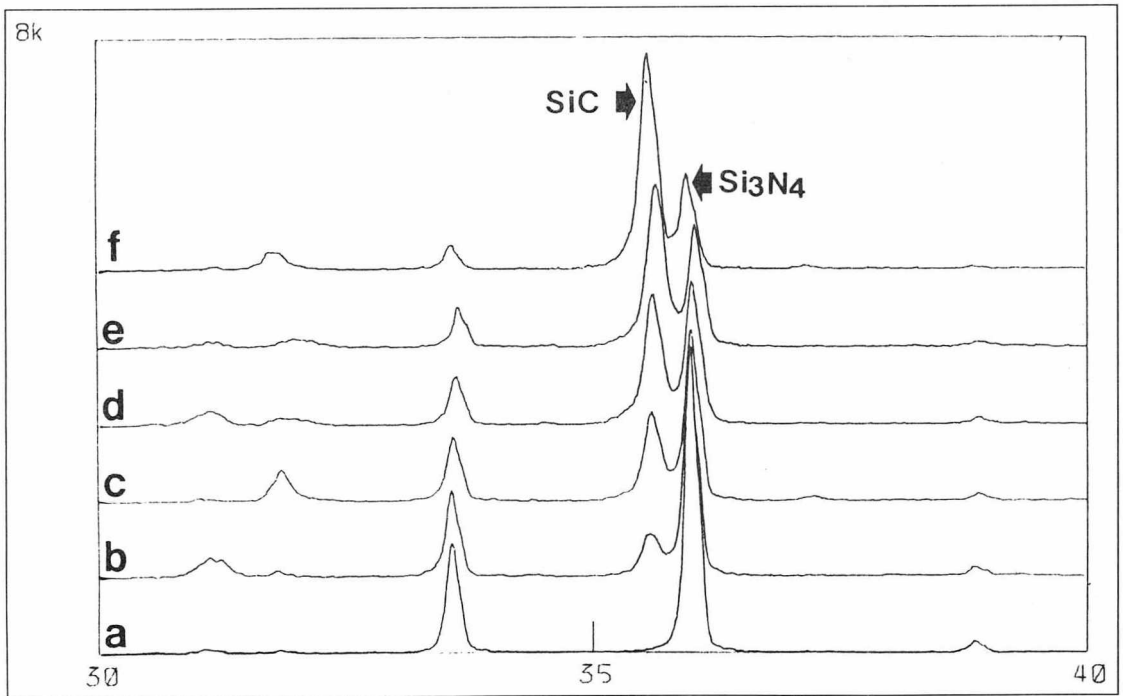


Fig. 11 소결된 시편의 XRD patterns

1. Nano scale의 SiC particle을 이용해서 Si₃N₄ matrix SiC nano composite를 제조할 수 있었으며 기계적 물성이 매우 증진된 값을 나타내었다. 특히 강도는 35wt. %의 SiC가 첨가되었을 때 평균 1355MPa의 값을 나타내었고 이에 반해 인성은 약간의 감소를 보였다.
2. 고강도를 얻을 수 있는 것은 matrix의 입성장 제어에 의한 영향으로 미세하고 균일하게 발달된 β-Si₃N₄에 기인함을 알 수 있었다.
3. SiC입자의 크기가 미치는 영향으로는 미세한 SiC Powder가 입성장 억제를 보다 효과적으로 유도할 수 있었고 따라서 높은 강도가 얻어짐을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

1. F. F. Lang, J. Am. Ceram. Soc., 56(1973) 445
2. K. Ueno, J. Ceram. Soc. Jpn., 91(1983) 1040
3. C. Greskovich and J. A. Palm, J. Am. Ceram. Soc., 63(1980) 597
4. G. Sasaki, J. Ceram. Soc. Jpn, 100(4)536 (1992)
5. K. Niihara, J. Ceram. Soc. Jpn., 99(10) (1991) 974
6. Y. Ukyo., Nippon. Cer. K. G. R. 97(8) 872 (1989)
7. B. R. Lawn and E. R. Fuller, J. Mat. Sci., 10, 2016(1975)
8. E. Tani, S. Umebayashi., Am. Ceram. Soc. Bull., 65(9)1311(1986)
9. S. Hampshire, K. H. Jack, Proc. Bri. Ceram. Soc., 31(6), 37(1981)