

SiC 부피분율이 Si₃N₄/SiC 초미립복합재료의 기계적 특성과 미세구조에 미치는 영향

황광택, 김창삼*, 정덕수*, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

* 한국과학기술연구원 세라믹스연구부, 서울, 136-791

Effect of SiC volume fraction on mechanical properties and microstructure of Si₃N₄/SiC nanocomposites

Kwang Taek Hwang, Chang Sam Kim*, Deock - Soo Cheong* and Keun Ho Auh

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

** Ceramics Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea*

요 약 Si₃N₄에 평균입경이 270 nm인 SiC 분말을 0, 10, 20, 30, 40 vol% 첨가하여 고온 가압소결법으로 Si₃N₄/SiC 초미립복합재료를 제조하였다. 소결후 기지상인 α -Si₃N₄는 β -Si₃N₄로 상전이하였으며, 이차상인 β -SiC는 변화가 없었다. 소결조제의 첨가에 의한 입계결정상은 검출되지 않았다. SiC의 첨가량이 많아짐에 따라 Si₃N₄ 결정립성장은 억제되어 미세한 결정립이 나타났으며, 작은 SiC 입자는 기지상 입내에 큰 SiC는 입계에 존재하였다. SiC 첨가에 따라 파괴강도는 약간 증가후 감소하였으며, 파괴인성은 감소하였고, 경도는 직선적으로 증가하였다.

Abstract SiC particles (average size is 270 nm) of 0, 10, 20, 30, 40 vol% were dispersed in Si₃N₄, and Si₃N₄/SiC nanocomposites were fabricated by hot press. After sintering, matrix phase, α -Si₃N₄ was transformed to β -Si₃N₄, and second phase, β -SiC was not changed. No grain boundary crystalline phase by adding of sintering additives was detected. Grain growth of Si₃N₄ was suppressed with increasing of SiC contents, and then fine grain was occurred. The highest fracture strength was obtained at 10 vol% SiC, and fracture toughness was decreased, but hardness was linearly increased with SiC content.

1. 서 론

Si₃N₄는 구조세라믹스에서 요구되는 파괴 강도, 파괴인성, 내열성 등의 기계적 특성이 우수하여, 엔진이나 gas turbine 등의 내열 부품으로 사용되고 있다[1,2]. 그러나 Si₃N₄는 고온에서 현저한 강도저하가 일어나고, creep에 대한 저항성이 작기 때문에 1200°C 이상의 고온에서의 응용이 제한되고 있다[3]. 이를 해결하기 위한 방법의 하나로 복합재료에 관한 연구가 수행되어 왔으며, 최근에는 nano-size의 SiC 입자를 첨가한 초미립복합재료(nanocomposite)에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[4-6].

Si₃N₄/SiC 초미립복합재료는 Niihara[7]에 의해 처음 개발되었으며, [Si(CH₃)₂NH와 NH₃, N₂의 기상반응을 통하여 얻어진 Si-C-N amorphous precursor 분말을 출발원료로 사용하였고, 실온뿐만 아니라 고온에서도 기계적 특성이 우수하다고 보고되었다. 기상합성된 amorphous precursor 분말은 응집이 없는 초미립복합재료를 제조할 수 있는 장점이 있지만, 대량생산과 복잡한 제조공정의 단점이 있다.

본 연구에서는 출발원료로서 분말을 사용하는 일반적인 세라믹스 제조방법으로 초미립복합재료를 제조하였으며, 첨가되는 SiC의 부피분율이 Si₃N₄/SiC 초미립복합재료의 소결과 기지상 결정립 성장에 미치는 영향을 연구하였으며, 기계적 특성과의 관계를 검토하였다.

2. 실험 방법

출발원료는 기지상으로 α -Si₃N₄(SN-E10, Ube Co., Japan)와 이차상으로 β -SiC

(Betarundum, Ividen Co., Japan, 평균입경 270 nm)를 사용하였으며, 소결제로써 6 wt% Y₂O₃(Johnson Matthey Co., USA)와 2 wt% Al₂O₃(Sumitomo Co., Japan)를 사용하였다. SiC의 첨가량은 10, 20, 30, 40 vol%로 변화시켰으며, 비교를 위하여 SiC를 첨가하지 않은 monolithic Si₃N₄를 제조하였다.

혼합분말은 polyethylen jar에서 고순도에 탄올 용매와 Si₃N₄ 볼을 사용하여 습식볼밀한 후 microwave를 이용하여 건조하였다. 건조된 분말을 건식볼밀한 후 #100 표준체로 체거름하였다.

과립화한 혼합분말은 BN으로 칠해진 graphite sleeve에 충전한 후 고온가압소결(hot press)하여 disc 형태의 소결체를 제조하였다. 이때 소결조건은 질소분위기에서 1800°C, 2시간이었으며, 압력은 25 MPa로 하였다.

소결체의 밀도는 Archimedes법으로 측정하였고, 각 조성의 이론밀도는 각 성분의 이론밀도를 이용하여 혼합법칙에 의해 구하였다. 소결 전후의 결정상은 X-ray diffractometer를 사용하여 분석하였다.

소결체의 표면을 1 μ m까지 최종연마한 후 350°C NaOH 용융액에서 100~120초 동안 에칭하여, 주사전자현미경(Hitachi Co. FE-SEM)을 이용하여 SiC 첨가량에 따른 Si₃N₄ 기지상 결정립의 형상과 입경변화를 관찰하였다 또 분산상인 SiC가 기지상에 존재하는 형태는 투과전자현미경(JEOL JEM-200CX)을 이용하여 분석하였다. TEM 시편은 직경 3 mm, 두께 200 μ m disc를 dimpler로 약 20 μ m까지 dimpling한 후 ion miller를 이용하여 hole이 생길 때까지 thinning하고, 최종적으로 시편표면에 carbon을 20~40 Å 두께로 coating하여 준비하였다.

파괴강도는 2×1.5×25 mm 크기의 시편

을 span 20 mm, cross head speed 0.5 mm/min 조건에서 3점 꺾임강도를 측정하였으며, 파괴인성과 경도는 Vicker's indenter를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

소결한 시편의 밀도측정 결과를 Table 1에 나타내었다. 모든 시편에서 이론밀도의 99% 이상 치밀화하였으며, 각 조성에서 SiC의 부피분율에 따라 밀도의 차이는 크지 않았으나, SiC 부피분율이 40 vol%인 경우에 밀도가 다소 낮았다.

고온가압소결 후의 결정상을 XRD로 상분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 출발원료에서 기지상인 α - Si_3N_4 는 모두 β - Si_3N_4 로 상전이 하였으며, 이차상인 β -SiC는 변화가 없었다. 첨가된 소결조제와 Si_3N_4 분말의 표면에 존재하는 SiO_2 와의 반응에 의한 입계상의 피크는 나타나지 않았기 때문에, 비정질상으로 입계에 남아있을 것으로 판단된다.

소결체의 표면을 화학 에칭한 후 첨가된 SiC의 분율이 기지상의 결정립 성장에 미치는 영향을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 단립의 질화규소는 액상소결 과정에서 용해-확산-석출의 기구를 통하여 각주상의 β - Si_3N_4 결정립이 성장하는데[8], Fig. 2 (a)에서 장축이 6 μm 까지 길게 자란 결정립이 관찰된다. SiC의 첨가량이 많아질수록 기지상 결정립의 성장이 억제되어, 40 vol% 첨가된 (d)의 경우 대부분 기지상 결정립의 aspect ratio가 2 이하인 등근형태를 하고 있다. 초기의 초미립복합재료에 대한 연구들[9-11]에서 제시한 모델에 의하면 SiC 입자가 α - Si_3N_4 에서 β - Si_3N_4 로 상전이와 결정 성장에 대한 핵으로 작용하며,

SiC의 첨가량이 많아짐에 따라 과잉의 핵형성 site를 제공하여 결정립성장이 억제된다고 보고하였다. 이 모델에서는 SiC가 핵 역할을 할지라도 기지상 내부로 trap되는 과정은 설명하기 어렵다. 또 다른 모델은 이차상의 첨가가 치밀화를 방해하며, 결정립 성장을 억제하는 것으로[12-14], 본 연구의 복합체에서도 SiC가 Si_3N_4 기지상의 결정립을 억제하는 역할을 하기 때문에, 40 vol% SiC가 첨가된 시편에서는 1 μm 이하의 등축상의 미세한 결정립들이 많이 나타나는 것으로 판단된다.

투과전자현미경으로 소결체의 미세구조를 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, (a)가 단립의 질화규소이며, (b)는 SiC가 30% 첨가된 시편이다. 화살표는 분산된 SiC를 나타내며, 기지상 결정립내와 입계에 존재하는

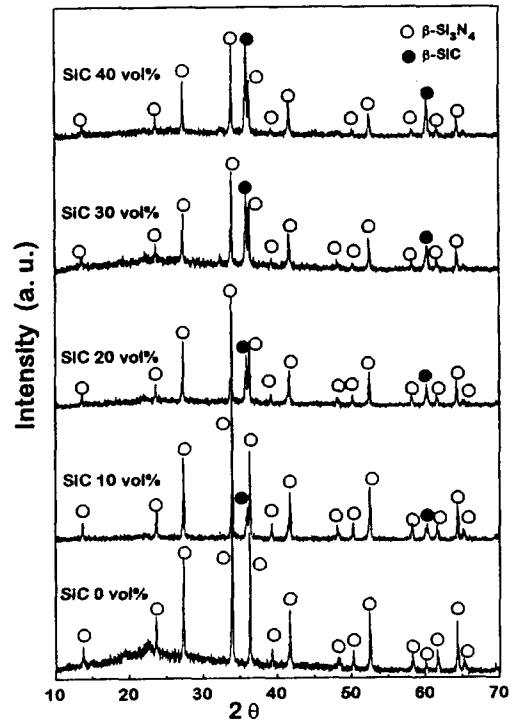


Fig. 1. XRD profiles of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposites with SiC contents.

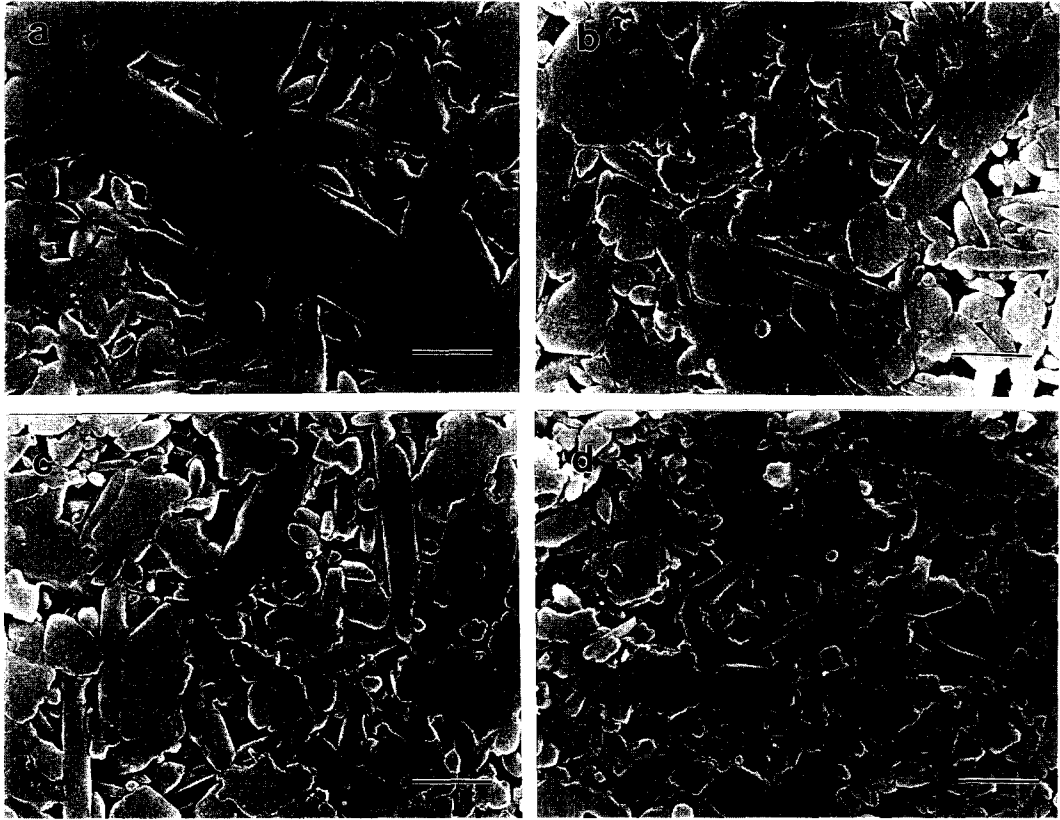


Fig. 2. SEM micrographs for chemically etched surface of Si₃N₄/SiC nanocomposites with SiC contents. (a) 0 vol%, (b) 10 vol%, (c) 30 vol% and (d) 40 vol%, Bar=1 μm.



Fig. 3. TEM micrographs of monolithic Si₃N₄, (a) and Si₃N₄/30 vol% SiC nanocomposites (b).

Table 1

Change of relative density and mechanical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposites with SiC contents

Si_3N_4 (vol%)	SiC (vol%)	Relative density (% of T. D.)	Fracture strength (MPa)	Fracture toughness ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	Hardness (GPa)
100	0	99.5	1226	6.6	14.4
90	10	99.5	1332	5.5	14.9
80	20	99.8	1286	5.3	15.5
70	30	99.5	1262	5.4	16.9
60	40	99.2	1086	5.3	18.0

미세구조를 가지고 있으며, 입내에 존재하는 SiC는 약 100 nm보다 작은 크기의 입자이다.

이차상의 분율에 따른 기계적 특성도 Table 1에 나타내었다. SiC의 첨가량이 증가함에 따라 강도는 약간 증가하여 10 vol%에서 최고값을 나타내었고, 40 %에서는 다시 강도가 저하하였다. 파괴강도의 증가는 SiC 첨가에 의해 기지상의 결정립이 미세해지고 [4], 소결체의 입계가 SiC에 의해 강화되는 것[15]에 기인하는 것으로 판단된다. SiC 첨가에 따른 강도증가가 크지 않은 것은 분말의 습식볼밀 후 건조과정에서 생성되는 SiC 응집에 의한 것으로 판단되며, microwave 건조방법을 사용한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 계 초미립복합재료에서도 SiC 응집에 의한 강도저하가 관찰되었다[16].

각 시편의 indenter를 사용하여 측정된 파괴인성과 경도값도 Table 1에 함께 보였다. Si_3N_4 단립의 파괴인성은 $6.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 인 반면 SiC가 첨가됨에 따라 파괴인성은 감소하였으며, 10 vol% 이상에서는 거의 일정하였다. 단립 질화규소의 파괴인성과 길게 자란 기지상 결정립의 단축경 d 는 다음의 (1)식과 같은 관계가 있음이 보고되었다[17].

$$K_{IC} \propto d^{-1/2} \quad (1)$$

SiC가 첨가된 초미립복합재료에서는 Fig. 2의 주사전자현미경 관찰에 본 것처럼 SiC 첨가량이 많아짐에 따라 결정립이 작아지므로 파괴인성은 감소할 것으로 기대되지만, SiC 부피분율이 증가함에 따라 SiC 입자에 의한 crack deflection[15] 효과에 의해 크게 감소하지 않고, 거의 일정한 것으로 판단된다. 파괴인성과 비교하여 경도값은 SiC의 첨가량이 많아짐에 따라 직선적으로 증가하고 있다. 이는 주로 기지상에 비해 탄성율과 경도가 높은 SiC의 첨가량이 증가함에 기인하며, SiC의 첨가에 의한 기지상의 결정립크기 감소도 경도를 높이는 것[18]으로 판단된다.

4. 결 론

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 에 평균입경 270 nm인 $\beta\text{-SiC}$ 를 각각 0, 10, 20, 30, 40 vol% 첨가하고, 소결조제로서 6 wt% Y_2O_3 와 2 wt% Al_2O_3 를 사용한 조성을 고온가압소결하여 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 초미립복합재료를 제조하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 모든 조성에서 이론밀도의 99 % 이상의 치밀한 소결체를 얻었으며, 소결후 기지상은 α 에서 β 상으로 상전이하였으며, 이차상은 결정구조의 변화가 없었다. 소결조제의 첨가에 의한 입계상은 결정화하지 않고 유리상인 것으로 판단되었다.

2) SiC의 첨가량이 증가함에 따라 기지상의 결정립성장은 억제되어 40 vol% 첨가된 조성은 둥근모양의 미세한 결정립으로 구성되었다. 작은 크기의 SiC 입자들은 기지상의 결정립내에 존재하였으며, 큰 입자들은 결정 입계에 존재하는 구조를 가졌다.

3) SiC가 10 vol% 첨가된 시편에서 강도가 가장 높았으며, 기지상의 입경이 작아짐에 따라 파괴인성은 감소하고, 경도는 직선적으로 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 과기처 연구비 지원에 의한 한국과학기술연구원 KIST-2000 program 수행 결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] C.S. Kim and D.S. Cheong, J. Kor. Ceram. Soc. 33 (1996) 321.
- [2] S. Ohama, J. Powder and Powder Metall. 43 (1996) 407.
- [3] T. Ohji, S. Sakai, M. Ito, Y. Yamauchi and W. Kanematsu, High Temp. Tech. 5 (1987) 139.
- [4] T. Hirano and K. Niihara, Mat. Lett. 22 (1995) 249.
- [5] K. Niihara, J. Ceram. Soc. Japan 99 (1991) 974.
- [6] E. Tani, M. Nishijima, K. Kishi and S. Umebayasi, J. Ceram. Soc. Japan 95 (1987) 917.
- [7] K. Izaki, K. Hakkei, K. Ando, T. Kawakami and K. Niihara, Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, Ed. (John Wiley & Sons, New York, 1988) p. 891.
- [8] M. Mitomo, J. Mat. Sci. 11 (1976) 1103.
- [9] K. Niihara, K. Izaki, T. Kawakami, J. Mat. Sci. Lett. 10 (1990) 112.
- [10] G. Sasaki, H. Nakase, K. Suganuma, T. Fusita and K. Niihara, J. Ceram. Soc. Japan 100 (1992) 536.
- [11] K. Niihara, K. Izaki and A. Nakahira, Powder and Powder Metall. 37 (1990) 352.
- [12] R.K. Bordia and R. Raj, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 302.
- [13] M.W. Weiser and L.C. DeJonghe, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) C-125.
- [14] L.C. Stearns, J. Zhao, H. Yamamoto and A. Kitamura, J. Ceram. Soc. Japan 99 (1991) 320.
- [15] T. Yanai and K. Ishizaki, J. Ceram. Soc. Japan 101 (1993) 764.
- [16] 이미향, Al₂O₃-SiC 나노복합체의 미세구조와 기계적 특성, 한양대 석사학위논문 (1996) p. 46.
- [17] T. Kawashima, H. Okamoto, H. Yamamoto and A. Kitamura, J. Ceram. Soc. Japan 99 (1991) 320.
- [18] R.W. Rice, C.C. Wu and F. Borchelt, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 2539.