

SiC 입자크기가 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 mean particle size 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 다른 SiC 분말을 0, 10, 20, 30, 40 vol% 첨가하여 고온가압소결법으로 초미립복합재료를 제조하였다. SiC의 첨가량에 따라 Si₃N₄의 결정립성장이 억제되어 원형의 미세한 결정립들이 많아졌다. 이러한 경향은 평균입경이 작은 SiC를 사용한 조성에서 현저하게 나타났다. 이에 따라 파괴강도와 경도는 작은 SiC를 첨가한 시편에서 높은 값을 나타냈으며, 파괴인성은 낮았다.

Abstract Si₃N₄/SiC nanocomposites reinforced with two different mean particle size were fabricated by hot press. Grain growth of matrix grain was inhibited by adding of SiC particles, and then number of equiaxed and fine grains were increased. The effect of grain growth inhibition was higher in the nanocomposites dispersed small size SiC. Therefore fracture strength and hardness were increased, but fracture toughness was decreased in small size SiC dispersed samples.

기계적 특성을 향상시키기 위하여 고순도 미분말합성, 소결기술의 개선 등의 제조공정상의 변수를 조절하여 미세구조 제어에 의해 소결체내에 존재하는 결함을 없애거나 그 크기를 조절하는 연구가 행해지고 있다[1,2]. 단립의 질화규소(Si₃N₄)에 대한 연구에는 출발분말의 결정상 변화, 새로운 소결방법, seed 첨가 등의 방법으로 기계적 특성을 향상시키는 노력이 진행되고 있다[3-5]. 그러나 질화규소 단일상으로는 파괴강도, 파괴인성, 크리프 저항성 등의 향상에 한계가 있어 기지상에 입자나 판상, 휘스커, 화이버 등의 이차상을 첨가하는 복합재료에 대한 연구가 행해지고 있다[6-9]. 이차상이 첨가된 복합재료중에서 평균입경이 nano order인 SiC를 첨가한 초미립복합재료는 실온 및 고온에서 기계적 특성이 우수하다고 보고되었다[10,11].

본 연구에서는 출발원료로 미분말을 혼합하는 방법으로 초미립복합재료를 제조하였으며, 평균입경이 30 nm인 SiC를 이차상으로 사용하였으며, 270 nm SiC를 사용한 전보[12]와 비교하여 이차상 입자크기가 복합체의 소결과 미세구조 변화, 기계적 특성에 미치는 영향을 비교검토하였다.

2. 실험 방법

출발원료는 α -Si₃N₄(SN-E10, Ube Co., Japan)와 평균입경이 다른 두 종류의 β -SiC (Betarundum, Ibiden Co., Japan, 평균입경 270 nm, T-1, Sumitomo Co. Japan, 평균입경 30 nm)를 사용하였으며, 소결조제로써 6 wt% Y₂O₃(Johnson Matthey Co., USA)와 2 wt% Al₂O₃(Sumitomo Co., Japan)를 사용하였다. SiC의 첨가량은 전보[12]와 같이 10, 20, 30, 40 vol%로 변화시켰으며,

270 nm SiC를 사용한 조성은 SB, 30 nm SiC를 사용한 조성은 ST로 표시하였고, SiC 부피분율을 SB와 ST 다음에 기입하였다.

출발원료들은 에탄올 용매와 Si₃N₄ 볼을 사용하여 습식볼밀하였고, 슬러리는 microwave를 이용하여 건조하였다. 건식볼밀과 체거름을 거쳐 과립화한 혼합분말은 BN을 칠한 graphite sleeve에 충전한 후 고온가압소결(hot press) 하였다. 소결조건은 질소분위기에서 1800°C, 2시간이었으며, 압력은 25 MPa로 하였다.

고온가압소결후 Archimedes법으로 소결밀도를 측정하였고, 상대밀도는 각 성분의 이론밀도로부터 계산한 복합체의 이론밀도와 측정값의 비율로 하였다. 소결체의 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 grinding, dimpling, ion beam thinning의 순으로 준비하였다.

기계적 특성 측정은 파괴강도, 파괴인성과 경도를 측정하였다. 파괴강도는 2×1.5×25 mm 크기의 시편을, span 20 mm, cross head speed 0.5 mm/min 조건으로 3점 적임 강도를 측정하였으며, 파괴인성과 경도는 Vicker's indenter를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

소결한 시편의 밀도측정 결과를 Table 1에

나타내었으며, SiC의 첨가량에 관계없이 이론밀도의 99% 이상 치밀화 하였으며, ST40의 밀도가 가장 낮게 나타났다. 밀도변화는 270 nm SiC를 사용한 조성의 결과와 같은 양상을 나타내었다.

고온가압소결 후의 결정상을 XRD로 분석한 결과 270 nm SiC를 사용한 초미립복합재료와 같이[12] β - Si_3N_4 와 β -SiC 피크가 나타났다으나, 30 nm SiC가 첨가된 조성에서는 입계결정상인 yttrium silicate의 작은 피크가 관찰되었다.

첨가된 SiC의 평균입자크기와 첨가량에 따른 기지상 결정립의 변화를 주사전자현미경으로 관찰하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. SiC의 첨가량이 많아지고 평균입경이 작은 SiC는 기지상 결정립성장을 억제하여, Fig. 1 (d)의 ST40이 가장 작은 결정립들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이차상 입자는 기지상의 결정립성장을 억제하며, Zener에 의해 처음 제시된 모델에서 입계 이동을 억제하는 최대 pinning force, F_{\max} 는 다음의 (1) 식으로 표현된다[13].

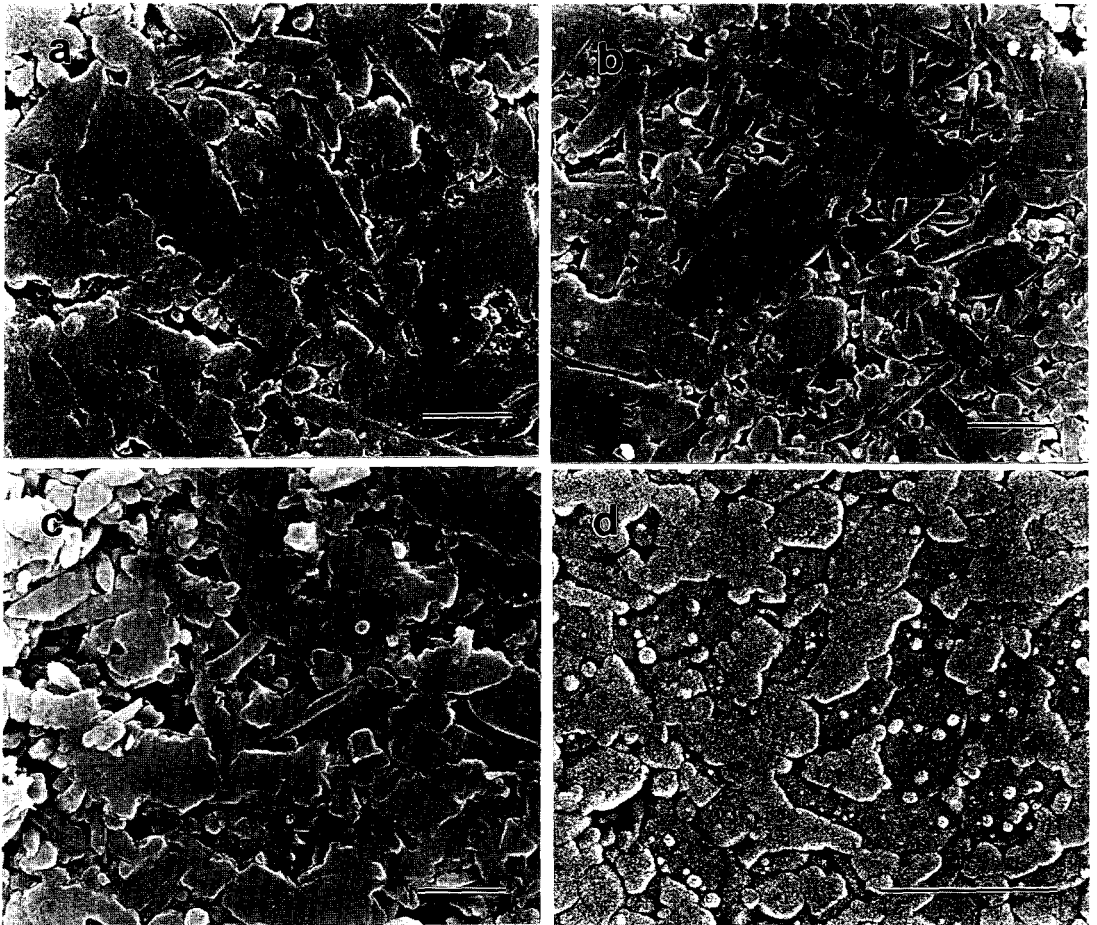


Fig. 1. SEM micrographs for chemically etched surface of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposites. (a) SB20, (b) ST20, (c) SB40 and (d) ST40, Bar=1 μm .

$$F_{\max} = \pi \cdot r \cdot \gamma \quad (1)$$

(r : 이차상 입자크기, γ : 표면장력)

이차상분율이 f 일때 단위면적당 입자수는 $3f/2\pi^2$ 이므로 입계 단위면적당 pinning force, F_{area} 는 (2)식과 같다.

$$F_{\text{area}} = 3f\gamma/2r \quad (2)$$

이 힘과 입자성장 구동력 γ/D_m (D_m : 기지상의 평균입경)과의 평형상태에서 최대 결정 입자크기는 $4r/3f$ 이다[14]. 따라서 첨가되는 이차상 부피분율이 증가할수록, 또 이차상 평균입경이 작아질수록 기지상 결정립 크기도 작아진다. Fig. 1 (d)의 ST40은 단축입경이 $1 \mu\text{m}$ 이하의 둥근모양의 미세한 결정립들로 구성되고 있는데 (2)식의 계산에 따르면 $0.1 \mu\text{m}$ 인데 실제로는 크게 나타나고 있다. 이것은 첫째 Zener 모델이 단분산의 비교적 큰 입자($>1 \mu\text{m}$)를 가정한 것인데 비해 본 연구에 사용된 분말은 수십에서 수백 nm 범위의 작은 분말이며, 둘째 고온에서 열적활성화의 영향으로 이차상입자와 입계간에 상호작용에 의해 pinning force가 감소하게 된다[15]. 또한 Zener 모델은 무가압 고상소결인데 비해 본 초미립복합재료는 고온가압의 액상소결로 모델과 실제 소결체의 결과에 차이를 나타낸 것으로 판단된다.

투과전자현미경으로 SiC 평균입경에 따른 미세구조를 관찰한 결과가 Fig. 2이다. 소결 과정에서 기지상의 결정립이 성장함에 따라 입계가 SiC 입자에 접촉하게 되고, 기지상 결정립 성장구동력이 pinning force보다 크면 이차상 입자를 포함하면서 기지상 결정립 성장이 진행된다. 같은 분율의 SiC가 첨가될 때 SiC 평균입경이 작은 ST20의 기지상 입내에 존재하는 SiC(intragranular SiC) 수가

SB20에 비해 많음을 알 수 있으며(Fig. 2 (a), (b)), 입내의 SiC 크기는 약 100 nm 이하이다. 이보다 큰 SiC 입자들은 입내에

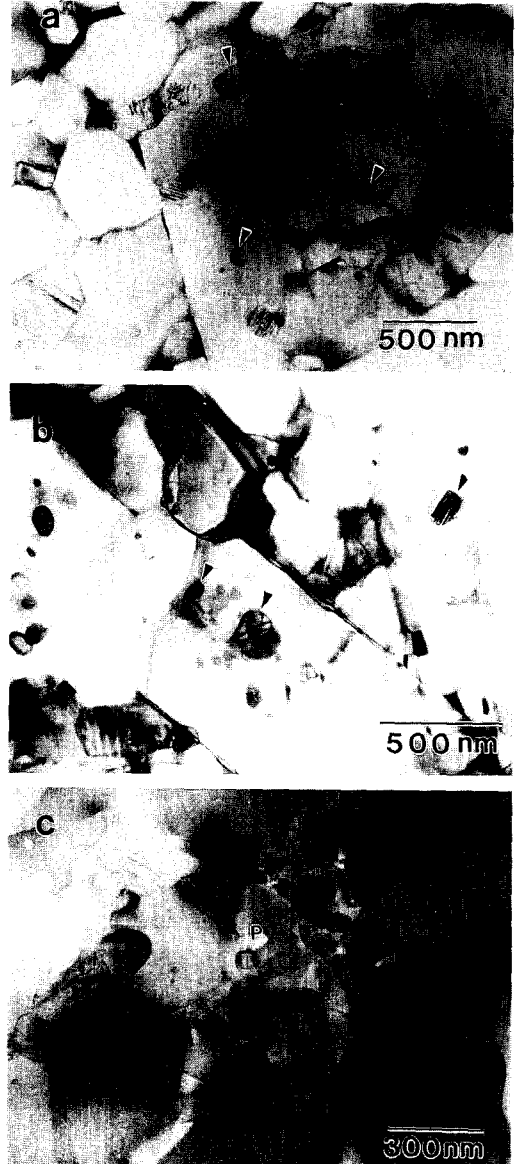


Fig. 2. TEM micrographs of Si₃N₄/SiC nanocomposites with SiC particle size. (a) SB20, (b) ST20 and (c) SiC agglomerate in ST20(p : pore).

Table 1

Change of relative density and mechanical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/30$ nm 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	99.6	1392	4.9	15.2
80	20	99.7	1393	5.0	16.5
70	30	99.6	1368	4.8	17.1
60	40	99.4	1503	4.6	18.2

포함되지 못하고 기지상의 입계에 존재 (intergranular SiC)하는 미세구조를 가지게 된다. Fig. 2 (c)는 ST20 시편에 존재하는 SiC 응집을 보여주는 것으로 응집주위에 기공들이 존재하는 것을 알 수 있다.

평균입경이 30 nm인 SiC 첨가에 따른 기계적 특성들을 Table 1에 나타내었다. SB 조성과 마찬가지로 ST 조성에서의 강도도 SiC 첨가량에 따라 약간 증가후 감소하는 경향을 보였으나 ST40의 경우에 다시 증가하였다. 또 ST 조성의 강도가 SB에 비해 높게 나타났다[12]. Fig. 1과 Fig. 2의 미세구조 관찰 결과 SiC 첨가량이 많아짐에 따라 소결체는 미세한 결정립들로 구성되며, 강도가 향상되었다. 강도향상이 작은 것은 Fig. 2 (c)에서 처럼 SiC 응집과 주변에 존재하는 기공들에 의한 것으로 이차상을 균일하게 분산시키는 연구를 통해 강도를 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다. 결정립의 미세화 경향은 ST 조성에 크므로 상대적으로 높은 강도를 나타내는 것으로 판단된다[16]. 결정립의 미세화 이외에 SiC 입자에 의한 입계상 강화[17]와 두 상의 열팽창계수 차이에 의한 잔류응력[18]도 강도를 증진시키는 기구로 제시되었다. 이차상에 의한 입계강화와 잔류응력은

파괴양상을 입계파괴에서 입내파괴로 변화시켜 강도증진이 가능하게 하는 기구이다.

파괴인성은 SB 조성과 ST 조성에서 SiC 부피분율의 증가에 따라 약간의 감소하는 경향을 나타냈으며, ST 조성이 SB에 비해 더 낮았다[12]. 이는 Fig. 1과 Fig. 2에서 제시한 것과 같이 기지상 결정립이 미세화하기 때문으로 판단된다[19]. 반면 경도값은 결정립 미세화와 탄성율과 경도가 높은 SiC 첨가량이 많아짐에 따라 증가하였으며, 같은 부피분율일 때 미세한 결정립에 의해 ST 조성의 경도가 SB 조성에 비해 모두 높게 나타났다.

4. 결 론

평균입경이 30 nm인 SiC를 각각 10, 20, 30, 40 vol% Si_3N_4 에 첨가하고, 소결조제로서 6 wt% Y_2O_3 와 2 wt% Al_2O_3 를 사용하여 고온가압소결법으로 초미립복합재료를 제조하였으며, 평균입경이 270 nm인 SiC를 첨가한 조성과 미세구조 및 기계적 특성을 비교하였다.

1) 소결체의 밀도는 SiC 평균입경이나 부피분율에 관계없이 이론밀도의 99% 이상

치밀화하였으며, 소결후 기지상과 이차상은 차이가 없었으나 30 nm SiC를 첨가한 조성에서 작은 입계결정상의 피크가 나타났다.

2) SiC의 부피분율이 커짐에 따라 기지상의 결정립은 미세해졌으며, 30 nm SiC를 사용한 조성에서 그 경향이 크게 나타났다. 이는 소결시 이차상이 기지상 입성장을 억제하는 역할을 하며, 이차상의 부피분율이 같은 경우에는 작은 입계의 SiC 입자들이 입성장 억제효과가 크기 때문이다. SiC는 기지상의 입내와 입계에 존재하는 미세구조를 가지고 있으며, 이차상을 같은 부피분율로 첨가하면 30 nm SiC를 사용한 조성에서 입내에 존재하는 입자가 많이 관찰되었으며, SiC 입자들이 작을수록 입내에 포함되기 쉬운 것을 알 수 있었다.

3) 강도는 10~20 vol% SiC가 첨가된 시편에서 높게 나타났으며, 작은 SiC 입자를 사용한 조성에서 결정립의 미세화에 의해 파괴인성은 감소하였다. SiC가 높은 탄성율과 경도를 가지므로 이차상 첨가량에 따라 소결체의 경도가 증가하였다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] J.D. Birchall and D.R. Stanley, Brit. Ceram. Proc. 49 (1993) 127.
- [2] P. Stanley, Brit. Ceram. Proc. 49 (1993) 167.
- [3] M. Mitomo, M. Tsutsumi, H. Tanaka, S. Uenosono and F. Saito, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 2441.
- [4] M. Mitomo and S. Uenosono, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 103.
- [5] K. Hirao, T. Nagaoka, M.E. Brito and S. Kanzaki, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 1857.
- [6] F.F. Lange, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 445.
- [7] G. Pezzotti, B.T. Lee, K. Hiraga and T. Nishida, J. Mat. Sci. 29 (1994) 1786.
- [8] P.F. Becher, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 428.
- [9] D. Singh, J.P. Singh, S. Majumdar, D.S. Kupperman, E. Cowdin and R. T. Bhalt, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 2561.
- [10] F. Wakai, Y. Kodama, S. Saleaguchi, N. Murayama, K. Izaki and K. Niihara, Nature 344 (1990) 421.
- [11] G. Sasaki, H. Nakase, K. Sugauma, T. Fujita and K. Niihara, J Ceram. Soc. Japan 100 (1992) 536.
- [12] 황광택, 김창삼, 정덕수, 오근호, 한국 결정성장학회지 6 (1996), will be published.
- [13] C. Zener, Trans TMS-AIME 175 (1948) 115.
- [14] D.A. Porter and K.E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys (Van Nostrand Reinhold, New York, 1981) p. 141.
- [15] M.J. Gore, M. Grujicic, G.B. Olson and M. Cohen, Acta Metall. 37

- (1989) 2849.
- [16] N.J. Petch, J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25.
- [17] T. Yanai and K. Ishizaki, J. Ceram. Soc. Japan 101 (1993) 764.
- [18] G. Pezzotti and M. Sakai, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 3039.
- [19] K. Matsuhiro and T. Takahashi, Ceram. Eng. Sci. Proc. 10 (1989) 807.