

Si₃N₄/SiC 초미립복합재료의 고온가압소결중의 미세구조변화

황광택, 김창삼*, 정덕수*, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

*한국과학기술연구원 세라믹스연구부, 서울, 136-791

Microstructural development of Si₃N₄/SiC nanocomposites during hot pressing

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 소결조제로 2 wt% Al₂O₃와 6 wt% Y₂O₃를 첨가한 Si₃N₄/20 vol% SiC 초미립복합재료의 고온가압소결 중의 미세구조 발현과정을 sintering interruption법으로 관찰하였다. 밀도는 1500°C와 1700°C 사이에서 빠르게 증가하였으며, 1800°C에서 이론밀도에 가깝게 치밀화하였다. 질화규소의 상전이 속도는 1700°C와 1800°C에서 증가하였으며, 길게 자란 기지상결정립들이 나타났다. 작은 입경의 SiC는 치밀화속도와 기지상 상전이를 억제하는 효과를 보였다.

Abstract Microstructural development of Si₃N₄/20 vol% SiC nanocomposites doped 2 wt% Al₂O₃ and 6 wt% Y₂O₃ as sintering additives were analyzed by sintering interruption. Density of samples was significantly increased between 1500°C and 1700°C, and near full density was achieved at 1800°C. Transformation rate from α-Si₃N₄ to β-Si₃N₄ was increased at 1700°C and 1800°C, and then elongated matrix grains were appeared. Small size SiC particles had suppressive effect on densification rate and transformation of Si₃N₄ phase.

고온구조용 세라믹스에서 많이 연구되고 있는 질화규소(Si₃N₄)는 Si-N의 강한 공유 결합성 때문에 소결이 어려우며[1], Y₂O₃나 MgO, 희토류 산화물 등의 소결조제를 필요로 한다[2,3]. 이들 소결조제는 질화규소 표면에 존재하는 SiO₂와 액상을 형성하여, 용해-확산-석출의 액상소결기구를 통해 질화규소의 소결을 가능하게 한다[4].

근래에 질화규소에 nano-크기의 SiC를 분산시킨 초미립 복합재료는 실온 및 고온에서의 기계적 특성이 단립의 질화규소에 비해 우수함이 보고되고 있다[5,6]. 그러나 첨가되는 SiC가 이들 복합체의 소결에 미치는 영향이나 미세구조의 발현과정 등에 대한 연구가 충분하게 진행되지 않고 있다.

본 연구에서는 가압소결 과정 중의 미세구조의 변화를 확인하기 위하여 최종 소결온도 이전의 각각의 온도에서 sintering interruption 방법을 이용하여 Si₃N₄/SiC 초미립복합재료의 미세구조발현 과정을 분석하고자 하였다.

2. 실험 방법

출발원료는 기지상으로 α -Si₃N₄(SN-E10, Ube Co., Japan, α content > 95 %)와 이차상으로 입경이 다른 두 종류의 β -SiC(Betarundum, Ividen Co., Japan, 평균입경 270 nm, T-1, Sumitomo Co., Japan, 평균입경 30 nm)를 사용하였다. 소결조제로 6 wt% Y₂O₃(Johnson Matthey Co., USA)와 2 wt% Al₂O₃(Sumitomo Co., Japan)를 사용하였으며, SiC의 첨가량은 20 vol%로 고정하였다.

각각의 분말을 에탄올 용매를 사용하여 습식불밀한 후 슬러리는 rotary evaporator를 이용하여 건조하였다. 건조불밀과 체가름을

거쳐 과립화한 혼합분말은 graphite sleeve에 충전한 후 고온가압소결(hot press) 하였다. 이때 소결중의 온도에 따른 미세구조 변화를 관찰하기 위하여, 승온속도를 10°C/min으로 하여 1500, 1600, 1700, 1800°C까지 승온한 후 전원을 차단하여 노냉하였으며, 1800°C에서 2시간 동안 소결하여 99.5% 이상 치밀화한 시편과 비교하였다. 압력은 1000°C부터 가하기 시작하여 1500°C에서 최대압력인 25 MPa이 되도록 하였다. 두 종류의 SiC 분말을 사용한 조성에 대해 270 nm SiC는 SB, 30 nm SiC는 ST로 표시하였으며, SB-15 표기중 끝의 두자리 수는 1500°C까지 승온 후 노냉한 것을 나타낸다.

각각의 온도로부터 노냉한 소결체의 밀도는 Archimedes법으로 측정하였고, JCPDS card로부터 계산한 이론밀도와 상대밀도를 구하였다. 소결 과정에서의 결정상 변화는 X-ray diffractometer를 사용하여 분석하였고, α -Si₃N₄의 (210) 피크와 β -Si₃N₄의 (210) 피크의 intensity로부터 Gazzara등[7]이 제시한 다음의 식으로부터 α/β 상전이 정도를 구하였다.

$$\text{wt\% of } \beta\text{-Si}_3\text{N}_4 = \frac{(210)_\alpha}{(210)_\alpha + (210)_\beta}$$

표면을 1 μm 까지 최종연마한 시편은 350°C NaOH 용융액에서 45~60초 동안 에칭하여, 주사전자현미경(Hitachi Co. FE-SEM)을 이용하여 각각의 온도에 따른 Si₃N₄ 기지상 결정립의 형상과 입경변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

각각의 유지온도에서 노냉한 시편의 밀도 측정 결과를 Fig. 1에 나타내었다. SB와 ST

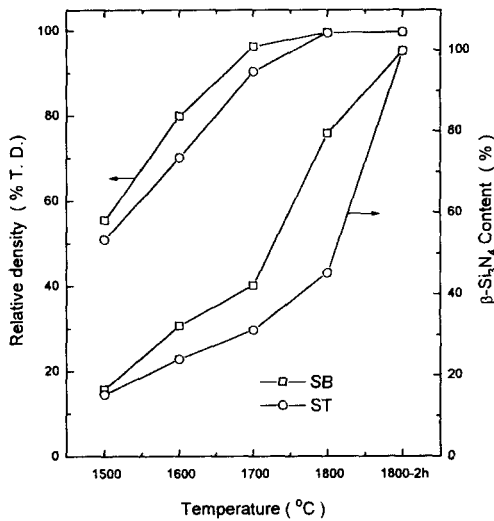


Fig. 1. Plot of relative density and weight fraction of β -Si₃N₄ versus temperature.

조성은 1500°C와 1700°C 사이에서 소결이 진행함에 따라 상대밀도가 약 40% 정도 급격히 증가하였다. 그 이상의 온도에서 밀도 증가량은 SB는 3%로 작았지만 ST는 약 10% 밀도가 증가하여, SB-18과 ST-18 두 조성 모두 이론밀도의 99.5% 이상 소결되었다. 평균입경이 작은 SiC를 사용한 조성에서는 소결이 늦게 일어나고 있으며, 1800°C 2시간 유지한 후의 최종밀도는 비슷하게 나타났다.

노냉한 후 시편의 XRD 측정으로부터 계산된 β 상 함량도 밀도 결과와 함께 Fig. 1에 나타내었다. SB-15와 ST-15의 β 상 함량은 약 15%로, 출발원료분말(α -Si₃N₄ > 95%) 중에 이미 존재하고 있는 것과 1500°C까지

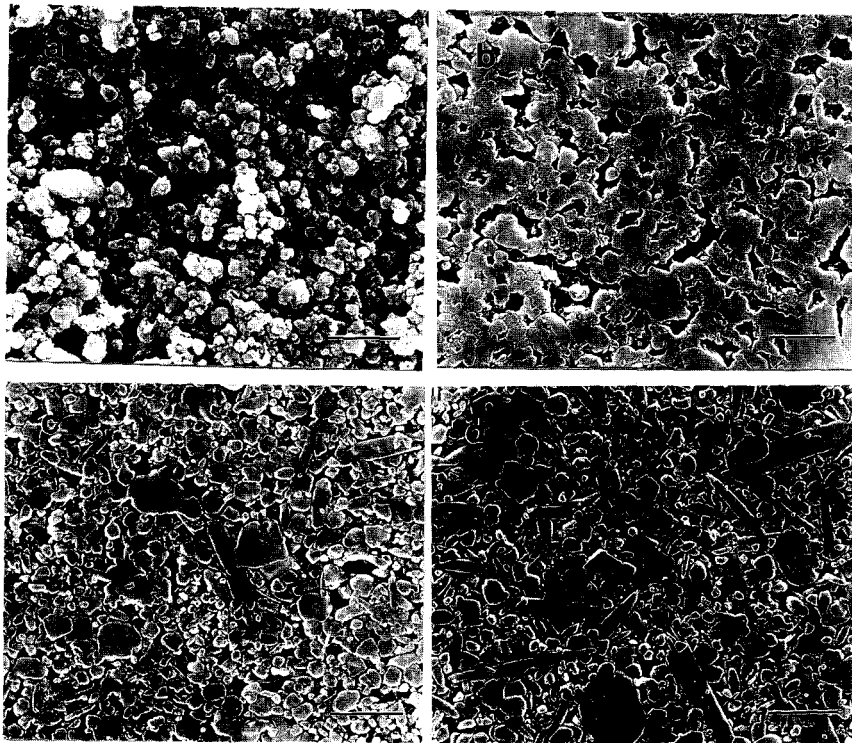


Fig. 2. SEM micrographs for etched surface of Si₃N₄/270 nm SiC nanocomposites, (a) SB-15, (b) SB-16, (c) SB-17, (d) SB-18, Bar = 1 μ m.

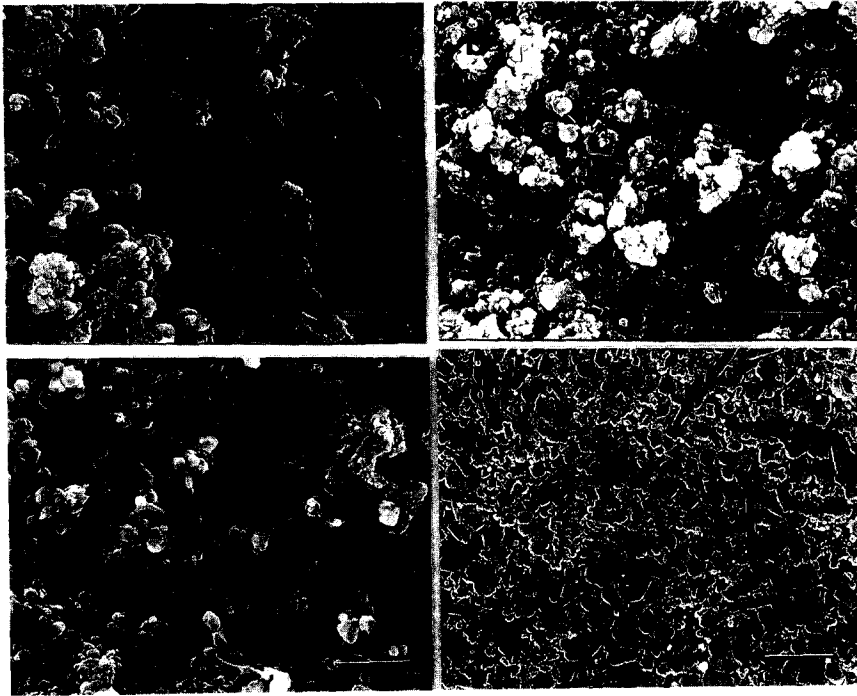


Fig. 3. SEM micrographs for etched surface of Si₃N₄/30 nm SiC nanocomposites, (a) ST-15, (b) ST-16, (c) ST-17, (d) ST-18, Bar = 1 μ m.

승온과정에서 상전이에 의한 것이다. 두 조성에서의 β 상 함량은 1600 $^{\circ}$ C에서 부터는 차이를 보이고 있다. SB는 1700 $^{\circ}$ C와 1800 $^{\circ}$ C에서 40%의 빠른 상전이가 일어나는데, ST는 1800 $^{\circ}$ C까지 완만하게 β 상 함량이 증가하고 1800 $^{\circ}$ C 이상의 온도에서 빠른 상전이를 보였다. Fig. 1의 밀도 변화와 β 상 함량변화로부터 SB조성은 ST조성에 비해 낮은 온도에서 치밀화 하는 것을 알 수 있다.

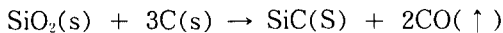
SB-15와 ST-15는 1500 $^{\circ}$ C에서 15%로 β 상 함량이 같지만 SB-15가 ST-15에 비해 밀도가 높은 것은 액상소결 초기 단계인 입자재배열이 쉽게 일어나는 것을 알 수 있다. 온도가 1600~1700 $^{\circ}$ C에서는 입자재배열과 상전이가 빠르기 때문에 SB조성의 밀도가 약 10% 높게 나타나고 있다. SB는 1700 $^{\circ}$ C

에서 입자재배열이 거의 종료 되었으므로 SB-17과 SB-18 사이의 밀도 증가는 상전이에 의한 것으로 판단된다. 반면 ST-17은 상대밀도가 90%로 1800 $^{\circ}$ C까지도 입자재배열과 상전이에 의한 밀도 증가를 나타내고 있다.

Fig. 2와 3은 SiC 평균입경과 노냉온도에 따른 소결체의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. Si₃N₄ 표면에 존재하는 SiO₂와 소결조제인 Al₂O₃-Y₂O₃ 3성분계의 공용액상온도[8]가 1360 $^{\circ}$ C이므로, 본 실험의 시작온도인 1500 $^{\circ}$ C에서는 이미 액상이 형성될 것으로 생각된다. Fig. 2의 SB-15와 SB-16은 생성된 액상에 의해 입자가 서로 미끄러지면서 재배열하여 충전되는 모습을 보이고 있다. 상전이에 의해 β 상 함량이 40%

증가한 SB-18에서는 막대형의 결정립이 성장하였으므로 1700~1800°C 사이의 밀도증가는 주로 액상소결의 중간단계[9]인 용해-석출에 의한 것으로 판단된다. Fig. 3의 ST는 SB에 비교하여 100°C 고온인 1800°C까지도 입자재배열이 일어나고 있다.

ST가 SB에 비해 치밀화가 늦은 것은 입자재배열이 어렵고 상전이가 늦게 일어나는 것에 기인한다. ST의 상전이가 늦은 이유로서는 소결 초기단계인 입자재배열이 어려워 입자간의 접촉면적이 적은 것에 기인한다. 또한 출발원료중에 포함되어 있는 free carbon의 양이 많아 Si_3N_4 표면에 존재하는 SiO_2 와 다음의 반응[10]을 통해 액상량을 줄이는 것도 상전이를 늦추는 이유로 생각된다 (SB ; 0.46 %, ST ; 2.05 %).



주사전자현미경 관찰로는 명확하지 않지만 SB-17의 각주상으로 자란 결정립의 내부에 intragranular SiC 입자들이 나타나고 있으며, SB-18에서 더 많이 볼 수 있다. ST 조성의 경우에는 ST-18의 크게 자란 결정립에서 관찰되고 있다. SiC 입자가 Si_3N_4 기지상 입내로 trap되는 것은 기지상 결정립성장예 의한 것으로 생각되며, 투과전자현미경을 통한 보다 정확한 연구가 필요하다.

4. 결 론

Si_3N_4 에 평균입경 270 nm와 30 nm인 SiC를 20 vol% 첨가하고, 소결조제로서 6 wt% Y_2O_3 와 2 wt% Al_2O_3 를 사용한 조성에 대해 sintering interruption법으로 미세구조 발현 과정을 고찰하여 다음의 결과를 얻었다.

1) 두 조성 모두 1500°C에서 1700°C 사이에서 밀도가 빠르게 증가하였으며, α/β - Si_3N_4 상전이속도는 SB의 경우 1700°C, ST의 경우 1800°C 이상에서부터 급격히 증가하였다. 따라서 SB 조성의 1700°C까지의 밀도증가는 주로 입자재배열에 의한 것이며, ST 조성은 더 높은 온도인 1800°C까지도 입자재배열이 일어나고 있다.

2) 주사전자현미경으로 관찰결과 SB는 1700°C까지 입자재배열이 일어났으며, 1800°C에서 각주상의 기지상결정립이 성장하였다. 이에 비해 ST는 1800°C까지 입자재배열이 일어나고 있음을 보였으며, 밀도변화와 상전이 함량변화의 결과와 일치하였다.

3) 작은 SiC를 사용한 조성의 치밀화 속도가 늦게 나타났는데 이는 입자재배열이 어렵고 상전이가 늦게 일어나기 때문이다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] C. Greskovich and J.H. Rosolowski, J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 336.
- [2] G.E. Gazza, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 62.
- [3] K. Negita, J. Mat. Sci. Lett. 4 (1985) 755.
- [4] O. Abe, J. Mat. Sic. 25 (1990) 3641.
- [5] G. Sasaki, H. Nakase, K. Sugauma, T. Fujita and K. Niihara, J. Ceram.

- Soc. Japan 100 (1992) 536.
- [6] Y. Akimune, N. Hirosaki and T. Ogasawara, J. Mat. Sci. 27 (1992) 6017.
- [7] C.P. Gazzara and D.R. Messier, Am. Ceram. Soc. Bull. 56 (1977) 777.
- [8] F.F. Lange, S.C. Singhal and R.C. Kuznicki, J. Am. Ceram. Soc. 60 (1977) 249.
- [9] L.J. Bowen, R.J. Weston, T.G. Carruthers and R.J. Brook, J. Mat. Sci. 13 (1978) 341.
- [10] K. Ishizaki, Acta Metal. 38 (1990) 2059.