

소결조제에 따른 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 초미립복합재료의 고온강도변화

황광택, 김창삼*, 정덕수*, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

*한국과학기술연구원 세라믹스연구부, 서울, 136-791

Change of high temperature strength of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposites with sintering additives

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 첨가된 소결조제가 다른 $\text{Si}_3\text{N}_4/20 \text{ vol}\%$ SiC 초미립복합재료의 파괴강도를 측정하였다. 소결조제로서 6 wt% Y_2O_3 와 2 wt% Al_2O_3 를 사용한 시편의 실온강도는 높았지만 낮은 입계상의 연화온도에 기인하여 급격한 강도저하가 나타났다. 소결조제로서 8 wt% Y_2O_3 만을 사용한 시편의 1400°C에서의 고온강도가 높았는데 이는 높은 입계상 연화온도와 입계유리상의 결정화에 기인하는 것으로 판단하였다.

Abstract Fracture strength of $\text{Si}_3\text{N}_4/20 \text{ vol}\%$ SiC nanocomposites with different sintering additives was measured. Strength of nanocomposites with 6 wt% Y_2O_3 and 2 wt% Al_2O_3 as sintering additives was higher at room temperature but significant strength degradation at elevated temperature was occurred due to the softening of grain boundary phase. Fracture strength of 8 wt% Y_2O_3 doped sample was higher than that of Al_2O_3 added sample at 1400°C. The retention of high temperature strength in 8 wt% Y_2O_3 doped sample can be attributed to high softening temperature and crystallization of grain boundary glassy phase.

1. 서 론

엔진이나 세라믹 가스터빈 등에 응용되는 질화규소(Si_3N_4)에 대한 많은 연구가 진행되

어 왔다. 초기의 연구 중에는 질화규소의 난소결성을 극복하려는 연구들이 있으며, 소결조제를 사용하는 것이 일반적인 방법이다[1, 2]. 소결조제로서는 MgO, Y₂O₃, Al₂O₃과 같이 주로 금속산화물이 사용되어 왔다[3]. 치밀화를 위해 첨가되는 소결조제들은 질화규소 입자 표면에 산화상으로 존재하는 SiO₂와 비정질의 액상을 형성하여 고온강도를 저하시키는 원인이 된다[4].

고온강도를 향상시키기 위한 연구로서는 소결조제의 양을 줄이는 방법, 연화온도가 높은 소결조제의 사용, 소결후 열처리에 의해 입계 유리상을 결정화하는 방법 등이 있다[5-7]. 이들 방법들이 입계상을 제어하여 고온강도를 증진시키는 연구이며, 이차상을 첨가한 복합재료도 고온강도 향상을 위한 방법으로 연구되고 있다[8,9].

본 연구에서는 복합화하는 방법 중에서 이차상으로 nanometer-size의 SiC 입자를 분산시키는 Si₃N₄/SiC 초미립복합재료를 제조하였다. 실험조건 중에서 이차상의 평균입경과 사용되는 소결조제의 변화가 초미립복합재료의 고온강도에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험 방법

기지상은 α -Si₃N₄(SN-E10, Ube Co., Japan)분말과 이차상으로 입경이 다른 두 종류의 β -SiC(Betarundum, Ibdien Co., Japan, 평균입경 270 nm, T-1, Sumitomo Co., Japan, 평균입경 30 nm)를 사용하였다. SiC의 첨가량은 밀도와 강도가 높았던 20 vol%로 하였으며[10,11], 소결조제로 Y₂O₃(Johnson Matthey Co., USA)와 Al₂O₃(Sumitomo Co., Japan)를 사용하였다. 첨가한 SiC 분말에 따라 270 nm SiC는 SB, 30 nm SiC는 ST로

표시하였으며, 소결조제로서 6 wt% Y₂O₃와 2 wt% Al₂O₃를 사용한 조성은 AY, 8 wt% Y₂O₃를 사용한 조성은 8Y로 표시하였다.

각각의 분말들을 습식볼밀하였으며, 슬러리는 micro wave와 rotary evaporator를 이용하여 건조하였다. 건식볼밀과 체거름한 혼합분말은 graphite sleeve에 충전한 후 질소분위기하에서 1800°C, 2시간, 25 MPa의 조건으로 고온가압소결(hot press) 하였다.

소결조제와 이차상 평균입경에 따른 소결체의 밀도는 Archimedes법으로 측정하였고, 계산된 이론밀도와와의 상대밀도를 구하였다. 소결체의 결정상은 X-ray diffractometer를 사용하여 분석하였다.

소결체의 실온강도는 2 × 1.5 × 25 mm 크기의 시편을 span 20 mm, cross head speed 0.5 mm/min 조건으로 3점 꺾임강도를 측정하였으며, 고온강도는 1200°C와 1400°C까지 온도를 승온한 후 시편내의 온도를 일정하게 하기 위하여 5분간 유지한 후에 실온강도와 같은 조건으로 측정하였다.

강도측정 후의 파단면은 코팅후 주사전자현미경(Hitachi Co. FE-SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

첨가한 SiC 분말과 소결조제의 종류에 따른 밀도측정 결과 모든 조성에서 이론밀도에 가깝게 치밀화하였으며 소결조제나 SiC 입경에 따른 차이는 보이지 않았다.

각 조성의 가압소결한 후의 XRD 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 기지상인 α -Si₃N₄의 β -Si₃N₄로의 상전이가 나타났으며, 이차상 β -SiC는 변화가 없었다. 소결조제로서 Y₂O₃와 Al₂O₃를 사용한 SB-AY에서 입계상의 피크

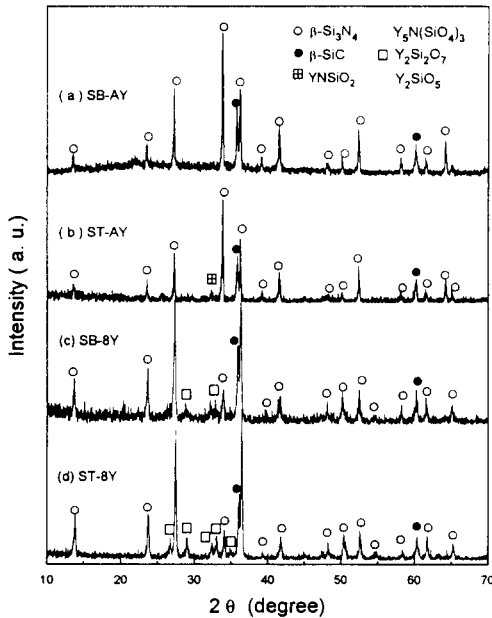


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Si}_3\text{N}_4/20$ vol% SiC nanocomposites with different sintering additives and mean particle size of SiC.

는 나타나지 않았지만, ST·AY에서 YNSiO_2 나 yttrium silicate의 작은 피크가 나타났다. Y_2O_3 만을 사용한 조성에서는 Al_2O_3 가 첨가된 조성에 비해 입계상의 피크가 커졌으며, 특히 30 nm SiC를 사용한 ST·8Y에서 뚜렷이 나타나고 있다. 이들 입계상은 Si_3N_4 분말 표면의 산화에 의한 SiO_2 와 소결조제인 Y_2O_3 가 반응하여 생성되는 yttrium silicate상으로, 결정상으로는 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 과 Y_2SiO_5 가 나타나고 있으며, 일부의 Si_3N_4 와 반응상인 $\text{Y}_5\text{N}(\text{SiO}_4)_3$ 나 YNSiO_2 상도 나타나고 있다. 이들 입계결정상들은 다른 연구자의 결과[12]에서도 나타나고 있는데, 입계상들의 피크가 혼재되어 있어 정확한 상분석에 대한 연구가 필요하다.

온도에 따른 각 조성의 강도변화를 Fig. 2에 나타내었다. 실온에서는 SB·AY와 ST·AY의 강도가 SB·8Y와 ST·8Y보다 높으며,

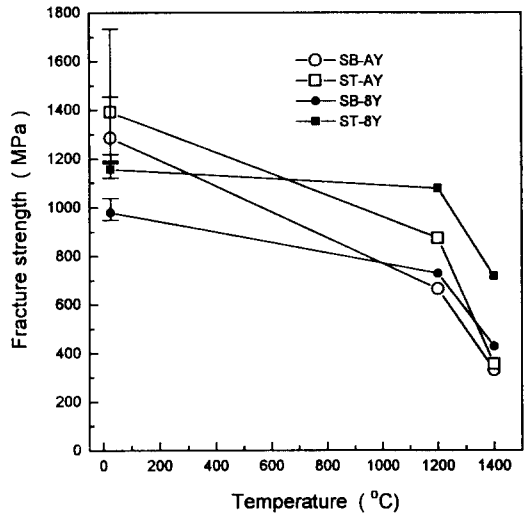


Fig. 2. Temperature dependence of fracture strength in $\text{Si}_3\text{N}_4/20$ vol% SiC nanocomposites.

30 nm SiC를 사용한 시편의 강도가 높음을 알 수 있다[10,11]. 온도 상승에 따라 SB/T·AY는 1200°C에서 약 40% 정도의 급격한 강도열화가 나타났지만, SB·8Y의 강도저하는 25%로 낮으며 ST·8Y는 실온강도를 거의 유지하고 있다. 첨가된 소결조제와 질화규소 입자표면에 존재하는 SiO_2 의 반응에 의해 비정질 입계상이 생성되는데 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 상의 상평형도에서 공융온도가 1360°C이고, 유리 전이온도가 850~900°C로[13] 입계상의 연화온도가 낮지만 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 상의 공융온도[14]는 1660°C로 유리상 연화온도가 상대적으로 높다. 따라서 실온강도에 대한 1200°C에서의 강도저하 정도는 Al_2O_3 가 첨가된 시편에서 크게 나타났다. 측정온도가 1400°C가 되면 AY조성의 고온강도는 1200°C의 50% 이상 급격히 열화하지만 8Y 조성은 Fig. 2에서 보인 것처럼 강도저하가 AY 조성에 비해 작게 나타났다. 단립의 질화규소 세라믹스는 입계유리상이 결정화되면

고온강도 저하가 작게 나타난다[15]. ST-8Y의 1400°C에서 강도는 720 MPa로 단립의 질화규소[7,15,16]가 200~500 MPa인데 비해 높게 나타났다. Fig. 2에 나타난 소결조건에 따른 고온강도와 강도저하량의 차이는 입계유리상의 연화온도 차이와 XRD 분석결과 입계유리상의 결정화 차이에 의한 것으로 판단된다. 최근 Si₃N₄/SiC 초미립복합재료에서 첨가된 SiC와 기지상의 계면에 유리상 없이 두 상이 직접 결합한다는 연구결과[17]가 보고되었으며, 이러한 미세구조분석으로부터 입계에 존재하는 SiC는 입계유리상에 의한 입계미끄러짐을 억제하여 고온강도 저하를 억제하는 역할을 할 것으로 기대 된다.

그러나 Al₂O₃가 첨가된 시편에서는 입계 SiC에 의한 강도저하 억제효과에도 불구하고 강도저하가 큰 것은 낮은 입계상의 연화온도에 의한 강도저하 효과가 크기 때문으로 판단된다. 이에 비해 Y₂O₃가 첨가된 시편에서는 높은 고온강도와 강도저하가 낮은 또 하나의 기구로서 입계에 존재하는 SiC에 의한 강화효과로 판단하였다.

고온에서 강도측정 후 주사전자현미경으로 파단면 관찰결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3 (a)는 ST-AY의 파단면으로 화살표로 표시한 부분을 경계로 subcritical crack growth(SCG) 영역인 rough한 파단면과 빠른 파괴 양상의 smooth한 파단면이 나타나

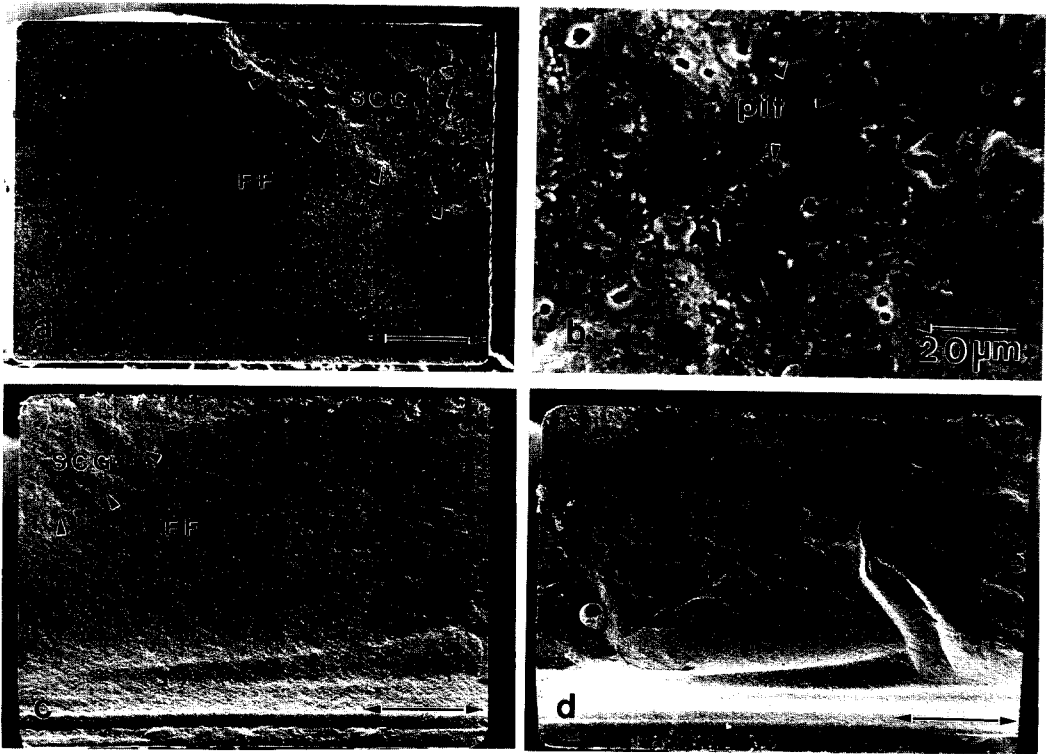


Fig. 3. SEM micrographs for fracture surface of Si₃N₄/20 vol% SiC nanocomposites tested at 1400°C. (a) ST-AY, (b) higher magnification of (a), (c) SB-8Y, (d) ST-8Y, (SCG ; slow crack growth region, FF ; fast fracture region, arrows of (a) (c) (d) indicates 500 μm).

고 있다. (b)는 파단면의 고배율 사진으로 측정온도인 1400°C에서 산화에 의해 산화층이 파단면을 덮고 있다. 또 화살표로 표시한 기공과 같은 형태의 corrosion pit[18]이 생성되어 산화에 대한 저항성이 낮음을 알 수 있다. SB/T·AY와 SB/T·8Y의 파단면은 1200°C에서는 큰 차이를 보이지 않았지만 1400°C에서는 Fig. 3과 같이 고온강도가 높아질수록 SCG 영역의 면적이 감소되고 있다 (Fig. 3 (a)와 (c)). 가장 높은 고온강도를 나타낸 ST·8Y에서는 SCG가 아주 적은 영역이었으며(Fig. 3 (d)), 파단면은 실온에서의 파단면과 같이 파괴면과 mirror, hackle 등이 나타나는 특징을 가지며, 측정온도인 1400°C에서 720 MPa의 높은 강도를 나타냈다.

4. 결 론

소결조제로서 6 wt% Y_2O_3 와 2 wt% Al_2O_3 와 8 wt% Y_2O_3 를 사용한 $Si_3N_4/20$ vol% SiC 초미립복합재료를 제조하였고, 기계적 특성과 미세구조분석을 실시하여 다음의 결과를 얻었다.

1) 이차상 평균입경이나 소결조제에 따른 치밀화정도의 차이는 없었으며, Y_2O_3 를 8 wt% 첨가한 조성은 입계상이 결정화되었고 특히 30 nm SiC를 첨가한 조성의 결정화 정도가 뚜렷하였다.

2) 실온에서 파괴강도는 작은 크기의 이차상이 첨가된 조성이 결정립의 미세화에 의해 높았으며, 고온에서는 입계상의 연화점이 높은 Y_2O_3 를 첨가한 조성의 강도가 높았다. 또 입계상의 결정화 정도가 뚜렷한 ST·8Y 조성에서 가장 높은 강도를 나타냈다.

3) 고온강도가 높은 시편의 파단면은 실온에서와 유사한 파괴양상을 보였으며, 강도

저하가 크게 나타난 조성의 파단면에서는 subcritical crack growth 영역이 크게 나타났다. 입계상의 연화온도가 낮은 Y_2O_3 와 Al_2O_3 소결조제가 첨가된 조성의 파단면에는 강도 측정 중에 산화에 의한 corrosion pit이 생성되어 산화 저항성이 낮음을 알 수 있다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] G.E. Gazza, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 62.
- [2] K. Negita, J. Mat. Sci. Lett. 4 (1985) 417.
- [3] K. Negita, J. Mat. Sci. Lett. 4 (1985) 755.
- [4] F.F. Lange, J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) 84.
- [5] I. Tanaka, G. Pezzotti, T. Okamoto, Y. Miyamoto and M. Koizumi, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 1656.
- [6] J.T. Smith and C.L. Quakenbush, Am. Ceram. Soc. Bull. 59 (1980) 529.
- [7] A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 323.
- [8] F.F. Lange, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 445.
- [9] K. Niihara, K. Izaki and T. Kawakami, J. Mat. Sci. Lett. 10 (1990) 112.
- [10] 황광택, 김창삼, 정덕수, 오근호, 한국

- 결정성장학회지 6 (1996) 386.
- [11] 황광택, 김창삼, 정덕수, 오근호, 한국
결정성장학회지 6 (1996) 392.
- [12] T. Hirano and K. Niihara, *Mat. Letters*
22 (1995) 249.
- [13] Y. Murakami and H. Yamamoto, *J.*
Ceram. Soc. Japan 99 (1991) 215.
- [14] F.F. Lange, S.C. Singhal and R.C.
Kuznicki, *J. Am. Ceram. Soc.* 60
(1977) 249.
- [15] D.A. Bonnell, T.Y. Tien and M. Rühle,
J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 460.
- [16] I. Tanaka, G. Pezzotti, T. Okamoto
and Y. Miyamoto, *Ceram. Eng. Sci.*
Proc. 10 (1989) 817.
- [17] X.Q. Pan, J. Mayer, M. Rühle and K.
Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996)
585.
- [18] D. Cubicciotti and K.H. Lau, *J. Am.*
Ceram. Soc. 61 (1978) 512.