

SiC/Si₃N₄ 하이브리드 복합체의 제조 및 특성

강종봉 · 조범래* · 이수영**

경남대학교 무기재료공학과

*경남대학교 신소재연구소

**한국기계연구원

Fabrication and Properties of SiC/Si₃N₄ Hybrid Composite Materials

Jong-Bong Kang, Bum-Rae Cho*, Soo-Young Lee**

Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyungnam University

*New Materials Research Institute, Kyungnam University

**Korea Institute Machinery & Metals

초 록 초미립 SiC분말과 SiC platelet을 2차상으로 Si₃N₄에 첨가하여 SiC/Si₃N₄ 하이브리드 복합체를 가압소결로 제조한 후 2차상의 영향을 조사한 결과 핫프레스법을 이용한 경우 SiC platelet은 Si₃N₄ 기지 복합체의 치밀화를 저해하지 않고 초미립의 SiC 첨가는 β-Si₃N₄의 입성장을 효과적으로 억제하여 미세한 β-Si₃N₄의 grain을 형성함을 관찰하였다. 초미립 SiC첨가를 통한 복합체의 강도 증진은 상대적으로 β-Si₃N₄ 입자의 미세화에 의한 인성의 저하를 유도하나 SiC platelet을 첨가하여 급격한 강도 저하 없이 높은 인성을 갖는 하이브리드 복합체를 제조할 수 있었으며 SiC/Si₃N₄ 하이브리드 복합체의 인성증진은 elongated β-Si₃N₄와 platelet SiC의 debonding에 의한 grain pull-out 영향임을 알 수 있었다.

Abstract Ultra fine SiC particles and SiC platelets were added to Si₃N₄ matrix to fabricate SiC/Si₃N₄ hybrid composites by pressure sintering. It was shown that SiC platelets did not inhibit the densification of the composites fabricated by hot-pressing. The fine SiC particles restricted the grain growth of β-Si₃N₄ grains, which resulted in homogeneous microstructure. The hybrid composite having high fracture toughness was successfully fabricated without large decrease in strength. The enhancement of the toughness for the hybrid composites could be explained by the grain pull-out mechanism through debonding of elongated β-Si₃N₄ and SiC platelets.

1. 서 론

구조용 세라믹스 재료는 금속과 비교하여 상온 및 고온에서의 높은 강도, 높은 stiffness, 화학적 안정성, 및 낮은 밀도 등의 장점을 가지고 있다. 그러나 이러한 특성도 낮은 인성 그리고 작은 결함의 존재에 의한 치명적 파괴 등의 이유로 사용이 크게 제한되고 있다. 즉 세라믹 재료는 표면이나 내부에 결함이 있을 경우 낮은 응력하에서 파괴되기 쉽고 제조 중 또는 사용 중에 열적, 기계적 충격을 받아 파괴되기 쉽다. 이러한 세라믹스의 약점인 낮은 인성을 증가시키거나 또는 강도

를 더욱 증진시키기 위하여 많은 개념이 제안되어 왔으며 비교적 높은 인성을 가지는 단일 재료의 개발과 함께 제 2상을 첨가하여 복합 재료를 만드는 연구가 활발하게 진행되고 있다¹⁾. 화이버 강화 세라믹 기지 복합재료의 경우, 인성 증진 효과는 크지만 제조하기가 어렵고 제조원가가 비싸다는 등의 제한이 있어 최근에는 입자 강화형 복합재료의 개발이 관심을 모으고 있다^{2~3)}. 즉, 화이버를 강화재로 사용하여 제조하는 세라믹 복합체는 제조 공정이 복잡하고 어려운 단점과 또한 화이버 배열에 따른 기계적 특성의 이방성이 두드러진다. 반면에 휘스커나 platelet 또는 미세입자

를 강화재로 사용하는 복합체는 인성 증진의 효과가 하이브리드 강화 복합체 보다는 작지만 공정이 비교적 간단하고 물성의 이방성을 줄일 수 있다는 장점이 있다. 이러한 입자강화형 복합재료의 인성증진은 기지상과 제 2상 간의 열팽창계수의 차이로 인한 잔류응력 및 제 2상 주위의 미세균열에 의한 크랙의 전파 방해가 주 인성증진 기구로 알려져 있다. 입자 강화형 복합재료의 제조 공정에서의 문제점은 첨가하는 2차상의 균일한 분산이 용이하지 않아 휘스커 분산 복합체의 경우 고온 크립 저항성 등의 물성 증진에는 상당한 기여를 하지만^{4,5)} 휘스커 덩어리 (whisker cluster)가 복합체의 파괴원이 될 수 있고⁶⁾ 입자나 platelet 보다 분산이 어려운 단점이 있다.

세라믹스 인성증진을 위해서 분산이 용이한 platelet을 첨가한 경우 인성증진 효과는 있지만 첨가된 platelet이 결함으로 작용하여 강도가 감소하며⁷⁾ 입자의 분산 상태 뿐 아니라 첨가하는 platelet의 양과 크기 조절이 물성 증진의 중요한 요소임을 알 수 있다⁸⁾.

본 연구에서는 선행 연구에서 확인된 강도가 아주 높은 SiC/Si₃N₄ 나노 복합체를 기본 기지재로 사용하고 인성의 증진을 목적으로 platelet SiC를 첨가하여 하이브리드 복합체 (hybrid composites)를 가압소결방법으로 제조하여 첨가된 platelet이 복합체의 물성에 미치는 영향을 미세구조와 연관하여 관찰하였다.

2. 실험 방법

분말합성

본 실험에서는 기지 재료로서 평균 입경이

0.43 μ m인 α -Si₃N₄ 분말(H.C. Stark, LC 12SX)을 사용하였고 강화재료로서 평균 입경이 0.03 μ m인 SiC분말(Sumitomo, T-1)과 평균 두께 3 μ m, 너비 30 μ m의 aspect ratio가 약 10인 SiC platelet(C-Axis, F)을 사용하였다. 소결조제는 Al₂O₃(Sumitomo, AKP30) 및 Y₂O₃(H.C.Stark, fine급)를 사용하였다.

Si₃N₄ 기지에 분말 SiC를 20wt%로 고정하고 platelet SiC를 0, 10, 20, 30wt%로 변화시켜 첨가하였으며 또한 platelet SiC를 20wt%로 고정하고 분말 SiC의 양을 0, 10, 30wt%로 변화시켰으며 소결조제는 Al₂O₃와 Y₂O₃를 각각 2wt%와 6wt%로 고정하였다. 본 실험에서 사용한 조성 및 시편의 이름을 Table 1에 나타내었다.

Si₃N₄와 분말 SiC를 에탄올을 이용하여 습식 볼 밀링을 하였고 이때 미세한 SiC 분말의 균일한 분산을 위하여 암모니아수로 pH를 11로 조절했으며 소결조제인 Al₂O₃ 및 Y₂O₃를 함께 혼합하였다. 밀링을 하기 전에 초음파 분산을 1시간 하였으며 밀링은 Si₃N₄ 볼을 이용하여 nylon jar에서 24시간 행하였다. Platelet SiC는 그 형상의 파손을 줄이기 위하여 24시간 밀링한 슬러리에 조성 wt%별로 첨가한 후 12시간 혼합하였다. 혼합 후 핫플레이트에서 자석 막대를 이용하여 교반 및 건조를 하였으며 건조된 분말은 막자사발로 분쇄한 후 40번체를 통과시켜 핫프레스법(Hot Pressing, HP) 및 가스압소결(Gas Pressure Sintering, GPS)용 분말로 준비하였다.

소결 및 특성 평가

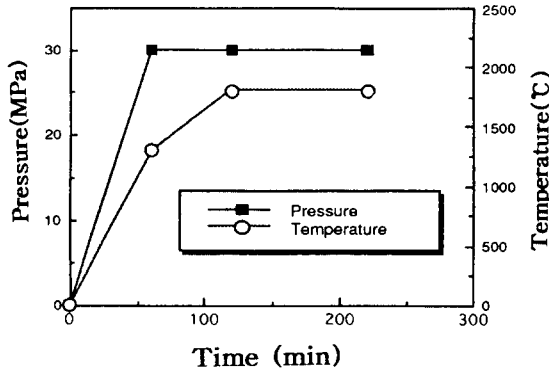
각 조성 별로 합성된 분체는 HP와 GPS로

Table 1. Composition and identification number of the specimens.

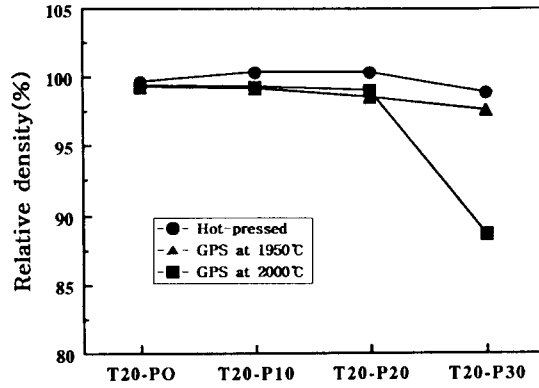
I.D. No. comp.	T30-P0	T20-P0	T20-P10	T20-P20	T20-P30	T0-P20	T10-P20	T30-P20
	SiC*	30	20	20	20	20	0	10
SiC**	0	0	10	20	30	20	20	20
Al ₂ O ₃	2	2	2	2	2	2	2	2
Y ₂ O ₃	6	6	6	6	6	6	6	6
Si ₃ N ₄	62	72	62	52	42	72	62	42

* : particulate SiC

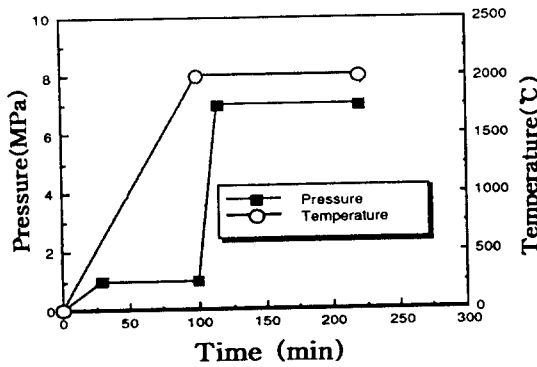
** : platelet SiC



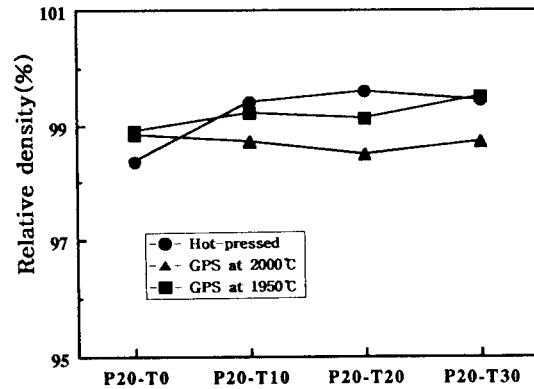
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 1. Heat and pressure schedules for HP(a) and GPS(b).

Fig. 3. Relative density of the specimens sintered by HP and GPS. (a) with a various amount of SiC platelets, (b) with a various amount of SiC particles.

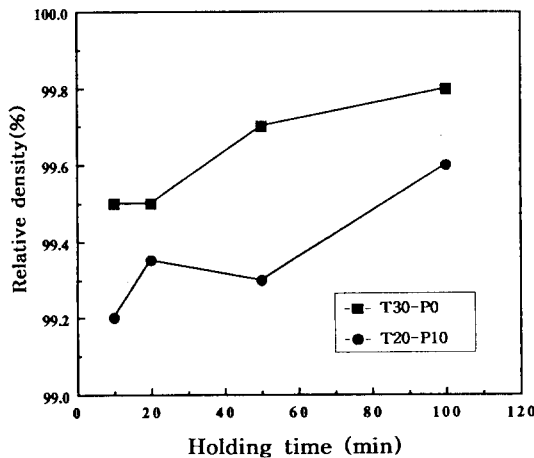


Fig. 2. Relative density of the specimens hot-pressed at 1800°C as a function of holding time.

소결을 행하였는데 소결시 압력 및 온도 조건을 Fig. 1에 나타내었다. 각 조건별로 소결된

시편은 다이아몬드 연삭가공을 통해서 표면 불순물 층을 제거한 후 전자 저울을 이용하여 밀도를 측정하였다. 절단기(multi cutter)와 연마기(auto polisher)를 이용하여 2mm×3mm×20mm 시편을 제작하고 각 시편당 6개씩 꺾임강도시험(3-point bendig test)을 0.5mm/min의 cross head 속도의 조건으로 하였다. 300μm 다이아몬드 톱날을 이용하여 시편 주입 속도를 3cm/min, 1회 깊이는 왕복 0.05mm, 회전수는 분당 300±50의 조건으로 single-edge notched-beam(SENB) 테스트용 시편을 만들고 파괴인성(K_{IC})은 최고하중치로부터 아래식에 의해 계산하였다.

$$K_{IC} = Y \frac{3PL}{2bd^2a}^{1/2}$$

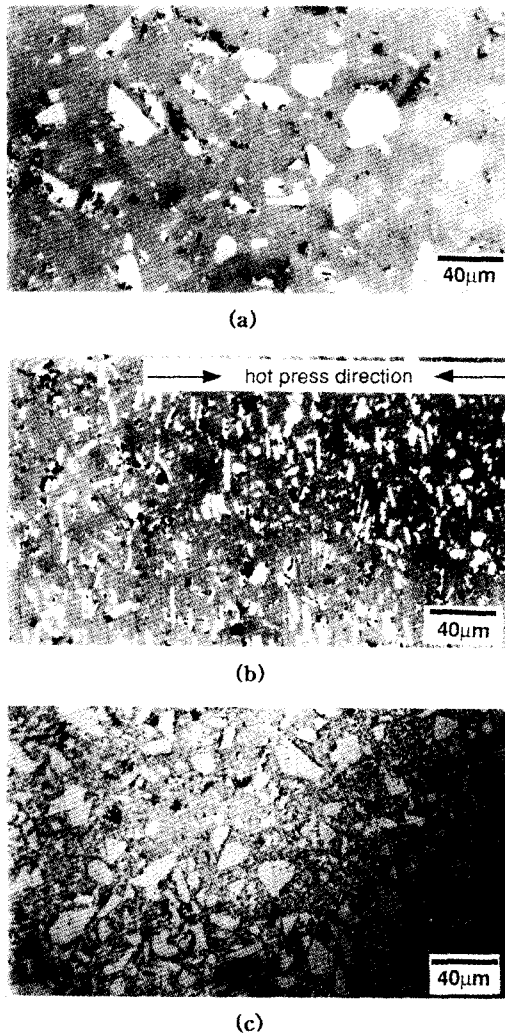


Fig. 4. Optical micrographs of the specimens containing 20 wt% of SiC platelet. (a) perpendicular to the HP axis, (b) parallel to the HP axis, (c) with 30 wt% of SiC particle.

$$Y = 1.972 - 1.747(a/d) + 13.44(a/d)^2 - 22.85(a/d)^3 + 23.86(a/d)^4$$

이때, Y는 기하학적 요소(geometrical factor), P는 최대하중, L은 span거리, b는 시편너비, d는 시편두께이며 a는 notch의 깊이이다.

전자현미경으로 용융 NaOH(약 350°C)에 1분 30초 정도 화학에칭을 한 시편의 표면과 강도 측정 후 각 시편의 파단면의 미세구조를 관찰하였고 광학현미경을 통하여 첨가된 platelet SiC 분포와 indenter의 압흔 후 균열 전파 양상(crack propagation mode)을 관찰하였다.

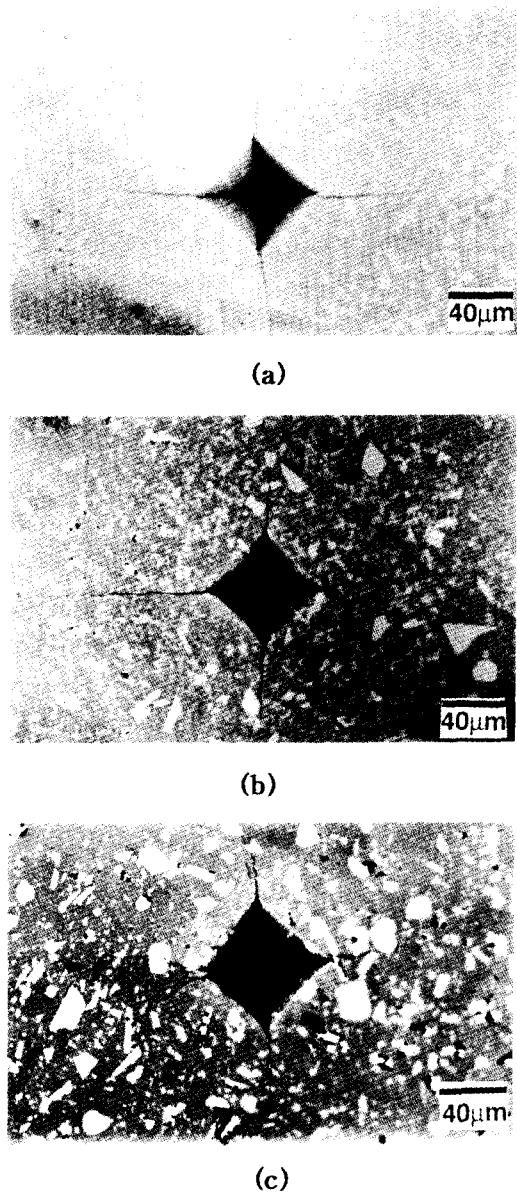


Fig. 5. Crack propagation modes by Vicker's indentation with a load of 10kg. (a) T20-P0, (b) T20-P10, (c) T0-P20.

3. 결과 및 고찰

복합체의 밀도

Platelet SiC를 첨가하지 않은 시편과 첨가한 하이브리드 복합체의 소결시간에 따른 밀도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. HP로 1800°C에서 10분 유지한 30wt% T-1 SiC 분산 복합체는 이미 99.5%의 높은 밀도를 가지며

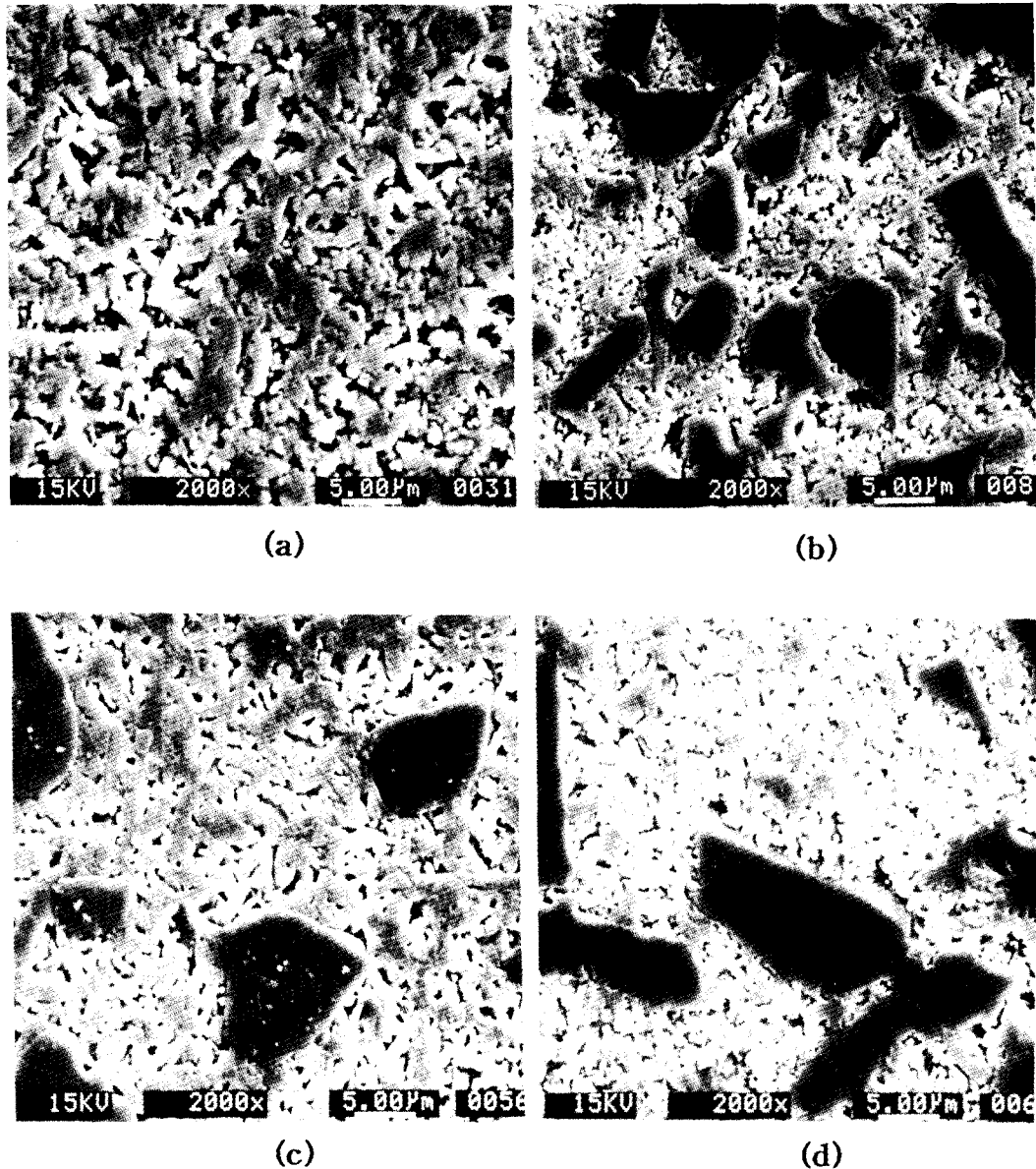


Fig. 6. SEM micrographs of the surface of the specimens hot-pressed at 1800°C for 100 minutes. (a) T20-P0, (b) T20-P30, (c) T0-P20, (d) T30-P20.

10wt% platelet SiC를 첨가한 하이브리드 복합체인 경우도 99% 이상의 상대밀도 값을 가짐을 보여 platelet SiC는 치밀화거동에 미치는 영향이 HP 소결시 큰 장애요소가 되지 않음을 알 수 있었다. 또한 1800°C에서 30MPa의 압력으로 소결한 시편과 2000°C에서 1MPa 및 7MPa의 2단계 GPS한 시편의 소결시간에 따른 밀도 변화를 Fig. 3에 나타내었는데 GPS로 소결한 시편들이 HP로 소결한 시편들

보다 소결 온도는 높았지만 낮은 소결밀도를 나타냈다. Fig. 3(a)에서 보여주듯이 SiC 분말을 20wt%로 고정하고 platelet SiC의 첨가량을 증가시킨 경우 platelet SiC가 증가될수록 밀도가 낮아짐을 알 수 있다. 특히 SiC platelet을 30wt% 첨가하여 낮은 1950°C에서 GPS한 경우 매우 낮은 밀도를 나타내었는데 낮은 온도에서는 구형이 아닌 판상의 SiC로 인해 발생한 압력구배를 충분히 제거하지 못하

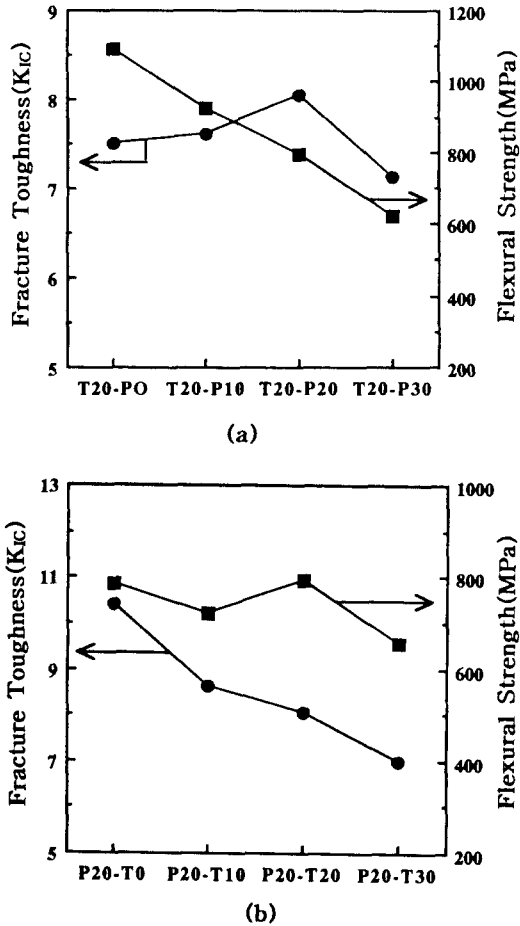


Fig. 7. Fracture toughness and bending strength of the specimens. (a) with a various amount of SiC platelets, (b) with a various amount of SiC particles.

었기 때문으로 생각된다. Fig. 3(b)에는 platelet SiC를 고정하고 SiC 분말을 증가시킨 시편의 상대밀도를 나타내었는데 미세한 2차상의 SiC는 HP를 할 경우 치밀화 거동에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.

기계적 특성 및 미세구조

HP로 소결한 시편의 SiC platelet의 분포 및 배열 상태를 확인한 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 platelet SiC는 비교적 균일한 분포를 나타내고 있으며 소결시 가압방향에 따라 platelet의 배열이 각각 다른 것을 알 수 있다. 판상의 SiC는 가압 방향에 대해 수직 방향으로 배열을 하게 되고 따라서 특성의 이방성이 예상할 수 있다^{7,9}. SiC platelet의 첨가에 따른 미세균열의 전파 양상을 관찰해 보면 (Fig. 5) SiC 분말만 20wt% 첨가된 시편인

경우 미세균열의 전파가 직선적으로 이루어지고 10wt%의 platelet SiC가 첨가되더라도 그 전파 양상은 유사하다. 하지만 가장 높은 인성을 나타내는 T0-P20시편의 미세균열은 굴절되면서 전파되고 그 길이도 상당히 짧아짐을 알 수 있다. 시편의 표면을 NaOH로 에칭한 후의 전자현미경 사진을 Fig. 6에 나타내었는데 미세한 SiC 분말이 20wt% 함유된 시편(a,b)에서는 비교적 균일한 β-Si₃N₄ grain들이 분포됨을 보이고 있다. 또한 platelet의 양이 20 wt%로 같고 SiC 분말의 양을 다른 경우에도(c,d) 30 wt% SiC 분말을 첨가한 시편이 더욱 미세한 grain을 형성함을 알 수 있다. Platelet SiC가 첨가됨을 따라 platelet SiC가 직접적으로 Si₃N₄의 입성장을 억제하는 요소는 아니지만 기지재(matrix)인 Si₃N₄에 대한 SiC의 상대적인 함량이 증가하게 되어서 입성장을 억제하게 되며 상당히 미세한 β-Si₃N₄들로 구성됨을 알 수 있다. Fig. 7(a)는 SiC 분말을 20wt%로 고정하고 SiC platelet의 첨가에 따른 강도 및 인성을 보여주고 있는데 platelet이 증가됨에 따라 인성 값이 약간 증가하는 경향을 보이고 있는 반면에 강도는 감소함을 보이고 있다. SiC platelet양을 20wt%로 고정하고 SiC 분말의 함량을 증가시킨 경우(b) 인성은 감소하며 강도는 크게 변하지 않음을 보이고 있다. 즉, 초미립의 SiC를 첨가할수록 β-Si₃N₄의 입성장이 억제되기 때문에 SiC의 양이 증가하여도 강도는 저하되지 않는 반면에 β-Si₃N₄의 미세화에 따른 인성은 저하하는 것으로 생각된다.

Fig. 8(a)는 T20-P0 시편의 파단면 형상이며 높은 강도를 나타내는 것은 미세한 elongated β-Si₃N₄ grain이 균일하게 분포되었기 때문인 것으로 설명되며 10wt%의 platelet이 첨가된 (b)에서는 SiC platelet의 debonding이 관찰되고 있다. Zhuang⁹, Wittmmer¹⁰ 등은 β-Si₃N₄의 자체만으로도 crack bridging이 일어나 인성이 증가한다고 하였고 Priest¹¹나 Rossignol¹² 등은 platelet SiC가 whisker처럼 bridging이 힘들다고 하였는데 분말 SiC가 전혀 첨가되지 않은 T0-P20 시편의 경우(c) 그 파단면에서 elongated β-Si₃N₄ grain의 bridging 뿐만 아니라 grain의 pull-out 및 platelet의 debonding이 상호작용하고 있어 높은 인성

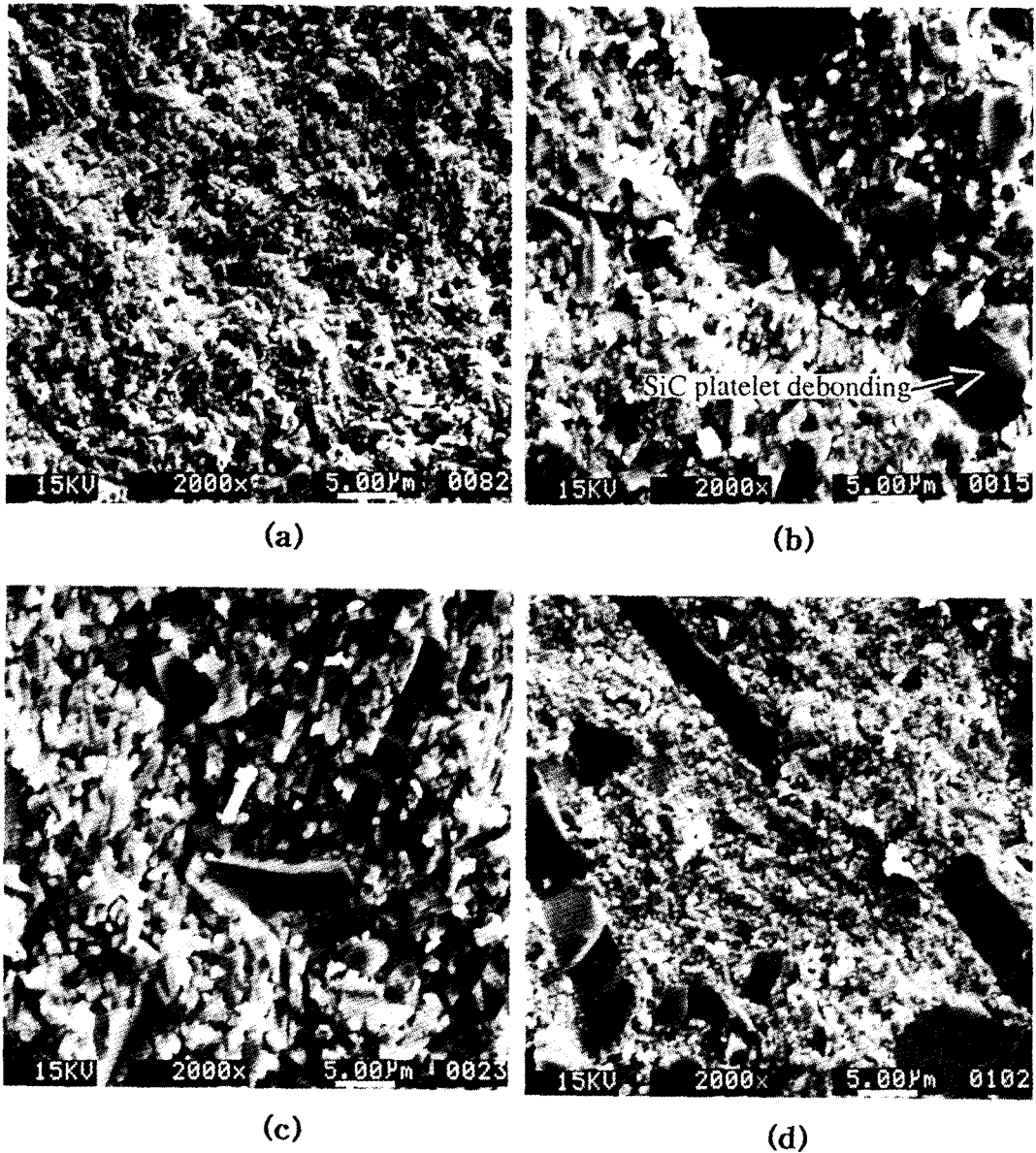


Fig. 8. SEM micrographs of the fracture surface. (a) T20-P0, (b) T20-P10, (c) T0-P20, (d) T30-P20.

치($10.4\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)를 나타낸 것으로 설명된다.

T30-P20 시편의 경우(d) 동일한 platelet SiC의 함량에 대해 분말 SiC가 첨가될 때 미세한 SiC 입자의 상대적인 양이 많아져 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ grain의 입성장을 억제하게 되므로 grain의 크기가 상당히 작아지며 강도는 크게 변하지 않으나 인성은 상당히 감소하게 된다. 시편의 파단면을 보면 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 debonding에 의한 grain pull-out 현상은 매우 약하고 SiC plate-

let도 transgranular fracture 양상을 보이고 있다.

전반적으로 파괴인성 및 강도의 영향은 서로 상반된 관계 즉, 기지재료인 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 에 platelet이 첨가되면서 강도가 낮아지고 인성은 증가하게 되는데 재료의 파단면 사진에서 platelet SiC의 debonding이 관찰되는 것으로 미루어 복합체의 인성증진의 주요 기구는 elongated $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 와 platelet SiC의 debonding에 의한 것임을 알 수 있다.

4. 결 론

초미분 SiC 분말과 aspect ratio가 큰 platelet SiC를 Si₃N₄ 기지(matrix)에 첨가하여 SiC/Si₃N₄ 하이브리드(hybrid) 복합체를 제조하고 물성과 미세구조를 관찰한 결과 첨가한 초미립의 SiC 분말과 SiC platelet은 Si₃N₄ 기지 복합체의 치밀화에 큰 영향을 주지 않았으며 초미립의 SiC는 β-Si₃N₄의 입성장을 효과적으로 억제하여 미세하고 균일한 β-Si₃N₄의 grain을 형성을 유도함을 관찰하였다. 초미분 SiC첨가를 통한 복합체의 강도증진은 상대적으로 β-Si₃N₄ 입자의 미세화에 의한 인성의 저하가 유도되나 SiC platelet을 첨가하여 급격한 강도 저하 없이 높은 인성(10.4MPa · m^{1/2})을 갖는 하이브리드 복합체를 제조할 수 있었고 복합체의 인성증진은 elongated β-Si₃N₄와 platelet SiC의 debonding에 인한 것임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. Warren, *Ceramic-Matrix Composites*, pp. 1, Blackie(1992).
2. P.F. Becher, J. Am. Ceram. Soc., 71(12) 1050 (1988).
3. A. G. Evance, J. Am. Ceram. Soc., 71(12) 2300 (1988).
4. T. Ohji and Y. Yamauch, J. Am. Ceram. Soc., 76(12) 3105 (1993).
5. J. L. Ding, K. C.Liu, K. L. More and C. R. Brinkman, J. Am. Ceram. Soc., 77(4) 867 (1994).
6. J. Dusza, J. Eur. Ceram. Soc., 9, 9(1992).
7. C. A Willikens, N. D. Corbin, V. K. Pujari, R. L. Yeckley and Mangaudis, Ceram. Eng. Sci. Proc., 9(9-100) 1367 (1988).
8. M. Hannien, R. A. Harber and D. E. Niesz, Ceramic Transactions, 19, 749 (1991).
9. F. Wu, H. Zhuang, L. Ma, and X. Fu, Ceram. Eng. Sci. Proc., 14(1-20) 321 (1993).
10. D. E. Wittmer, D. Doshi and T. E. Paulson, Ceram. Eng. Sci. Pro., 13(9-10), 907 (1992).
11. H. F. Priest, G. L. Priest and G. E. Gazza, J. Am. Ceram. Soc., 60(1-2), 81 (1987).
12. F. Rossignol, P. Goursat and J. L. Besson, J. Eur. J. Eur. Ceram. Soc., 13, 299(1994).