

SiC 휘스커 강화 질화규소 복합재료의 기계적 성질에 미치는 카본 코팅 SiC 휘스커의 영향

배인경 · 이영규 · 조원승 · 최상욱 · 장병국* · 임실묵**

인하대학교 무기재료공학과

*한국에너지 기술연구소

**한국산업기술대학교 재료금속공학과

(1999년 1월 20일 접수)

Effects of Carbon-coated SiC Whiskers on the Mechanical Properties of SiC Whisker Reinforced Silicon Nitride Ceramic Composite

In Kyung Bae, Young Gue Lee, Won Seung Cho, Sang Wook Choi,
Byung Koog Jang* and Sil Mook Lim**

Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Korea Institute of Energy Research, Taejon 305-343, Korea

**Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Korea

Polytechnic University, Shihung, 429-450, Korea

(Received January 20, 1999)

초 록

SiC 휘스커 강화 Si_3N_4 복합재료의 기계적 성질에 미치는 카본 코팅 휘스커 첨가의 영향을 조사하기 위해, 일간 가압(1800°C, 2 h)에 의해 카본 코팅 SiC 휘스커 강화 Si_3N_4 복합재료를 제조하였다. 카본 코팅 SiC 휘스커를 첨가한 Si_3N_4 복합재료의 강도는 915 MPa로, 단미 Si_3N_4 에 비해 카본 코팅 휘스커 첨가에 의해 약 7~9% 향상되었다. 파괴 인성은 $7.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로, 코팅처리하지 않은 SiC 휘스커 복합재료 및 Si_3N_4 단미의 파괴인성에 비해 각각 12%, 35% 향상되었다. 이것은 카본 코팅 SiC 휘스커를 첨기함으로써 카본 코팅층이 매트릭스와 약한 계면을 형성하여 균열 편향, 휘스커 pull-out이 증진되었기 때문으로 판단된다.

ABSTRACT

The Si_3N_4 composites reinforced with carbon-coated SiC whiskers were fabricated by hot-pressing at 1800°C for 2 hours to examine the effects of carbon-coated whiskers on the mechanical properties of SiC whisker reinforced Si_3N_4 composites. The flexural strength of the Si_3N_4 composites reinforced with carbon-coated SiC whiskers was 915 MPa which was 7~9% higher than that of the Si_3N_4 monolith. The fracture toughness of the composite was $7.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ which was 12% and 35% higher than those of as-received SiC whisker/ Si_3N_4 composite and Si_3N_4 monolith, respectively. The weak interfacial bond between carbon-coated SiC whiskers and Si_3N_4 matrix, which enhances the crack deflection and whisker pull-out, could contribute to the improvement of mechanical properties of the composites.

Key words : Si_3N_4 composite, Carbon-coated SiC whiskers, Interfacial bond, Fracture toughness, Crack deflection

1. 서 론

질화규소(Si_3N_4)는 고경도, 고강도, 저밀도, 내마모성, 내열충격성, 내식성 등의 우수한 기계적·화학적 성질을 가지고 있기 때문에, 현재 자동차 부품, 절삭공구, 베어링 등의 기계부품, 공구재료로서 실용화되고 있으며, 고온 구조용 재료로 응용이 기대되고 있다. 그러나 Si_3N_4 의 파괴인성이 비교적 낮기 때문에 응용분야가 제한되고

있다. 따라서, Si_3N_4 의 파괴인성을 증진시키기 위한 방법으로 섬유, 입자, 휘스커를 강화재로 첨가한 복합재료의 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻¹¹⁾ 그 중 휘스커 강화 복합재료는 섬유 강화 복합재료에 비해 제조가 용이하고, 입자 강화 복합재료에 비해서는 더 높은 파괴인성치를 기대할 수 있는 등의 장점이 있다.

한편, 휘스커 강화 복합재료의 파괴인성에 영향을 미치는 조직적 인자로는 (1) 매트릭스의 특성, (2) 휘스커의 특

성, (3) 매트릭스/휘스커 계면특성 등이 있다. 이들 (1)~(3) 중에서 매트릭스/휘스커 계면은 복합재료의 특성을 좌우하는 중요한 인자이기 때문에 매트릭스와 강화재 사이의 계면 성질을 제어하는 것이 중요하다. 세라믹 복합재료에 있어서 계면 결합이 강한 경우에는 외부에서 재료에 하중인가시, 하중전달(load transfer) 효과를 증진시킬 수 있으나 이 효과에 의한 강인화와의 기여는 적고, 계면 결합을 약하게 제어함으로써 균열 편향(crack deflection), 휘스커 pull-out, 휘스커 가교(whisker bridging) 등의 효과가 증대되어 파괴인성의 증가를 기대할 수 있다. 따라서 계면 결합력을 제어하기 위한 방법으로는 휘스커의 표면 처리^{12,13)} 및 코팅^{14,17)} 등과 같은 방법을 사용하여 휘스커를 코팅시킨 후, 이를 매트릭스내에 강화시킨 복합재료에 관한 연구가 진행되고 있다. 그러나, 종래의 연구에 있어서는 코팅 휘스커 첨가에 따른 Si_3N_4 복합재료의 기계적 성질을 평가함에 있어서, (1) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 결정립 크기 및 침상 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 결정립 배향도, (2) 계면 결합력의 강·약에 따른 균열 편향도의 정량적인 평가 등의 조직적 인자에 대한 연구가 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 Si_3N_4 매트릭스와 약한 계면 결합을 형성할 것으로 기대되는 카본이 코팅된 SiC 휘스커를 Si_3N_4 매트릭스에 첨가하여 열간 가압(1800°C, 2 h, 20 MPa, 0.1 MPa N_2)에 의해 복합재료를 제조하였다. 그리고 제조한 카본 코팅 SiC 휘스커 강화 Si_3N_4 복합재료에 대하여, (1) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 결정립 크기 및 침상 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 결정립 배향도, (2) 균열 편향도 등을 조사하여 그 결과를 Si_3N_4 및 as-received SiC 휘스커 강화 Si_3N_4 복합재료의 결과와 비교·검토함으로써 본 복합재료의 기계적 성질에 미치는 카본 코팅 휘스커의 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제조

본 실험에서 제조한 복합재료의 매트릭스 분말로는 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($\alpha\text{-phase} > 95\%$, 평균 입자 크기 : 0.17 μm , E-10,

Ube Kosan사, 일본)를 사용하였고, 소결조제로는 Y_2O_3 (순도 : 99.5% 이상, 평균 입자 크기 : 0.25 μm , Shinetsu Chemical사, 일본)와 Al_2O_3 (99.99% 이상, 평균 입자 크기 : 0.39 μm , Sumitomo Chemical사, 일본)를 사용하였다. 그리고 휘스커로는 SiC 휘스커(평균직경 : 1.3 μm , 길이 : 50 μm , TWS-400, Tokai Carbon사, 일본)를 사용하였다. 휘스커의 카본 코팅처리는 이미 발표한 본 저자들의 연구결과¹⁸⁾를 토대로 행하였는데, 페놀수지의 열분해법에 의해 균일하고 약 10~16 nm의 코팅 두께를 갖는 코팅층을 제조하였다.

Table 1에 본 실험에서 제조한 복합재료의 조성 및 휘스커의 첨가량과 종류를 나타내었다. 각 조건에서 제조한 시편은 Table 1에 나타낸 바와 같이 단위 Si_3N_4 는 M으로, SiC 휘스커 복합재료는 Was, Wc로 생략하여 표기하였다. 매트릭스 분말인 Si_3N_4 에 소결조제인 Y_2O_3 와 Al_2O_3 및 결합제(camphor)를 소량 첨가한 후 M.C. 나일론 pot에서 70시간 동안 Si_3N_4 볼(ϕ 10 mm, 250개)을 사용하여 에틸 알콜중에서 습식 밀링하였다. 이후 as-received SiC 휘스커 및 카본 코팅 SiC 휘스커를 각각 첨가하였다. 그리고 휘스커를 매트릭스 분말에 균일하게 분산하기 위해 초음파 분산과 교반기(560 rpm)를 동시에 사용하여 20분 동안 분산시켰다. 이후 M.C. 나일론 pot에서 2시간 동안 에틸 알콜중에서 습식 밀링하였다. 이때 불밀링에 의한 휘스커의 기계적 손상을 최소화하기 위하여 Si_3N_4 볼의 수를 절반으로 줄여서 사용하였다. 그리고 복합재료와의 특성비교를 위해서 휘스커를 첨가하지 않은 Si_3N_4 분말을 72시간 동안 같은 조건에서 불밀링하였다. 불밀링 후 분말을 건조기에서 100°C에서 3시간 동안 건조하여 혼합 분말을 얻었다. 혼합 분말을 체질(18 mesh)하여 1 mm 이하의 조립분말을 얻었다. 조립분말을 열간 가압(1800°C, 2 h, 20 MPa, 0.1 MPa N_2)하여 4×28×35 mm³의 가압 소결체를 제조하였다. 열간 가압소결체를 다이아몬드 절삭기를 이용하여 절삭한 후 평면 연삭(diamond wheel, #200), 연마(diamond wheel, #1200)를 통해 3×4×35 mm³의 크기의 사각 시편을 제조하였다.

Table 1. Compositions of Matrices and the Kinds of SiC Whiskers

Symbols of specimens	Compositions of matrices	Amount of SiC(w)	Kinds of SiC(w)
M	Si_3N_4 -4 mol% Y_2O_3 -3 mol% Al_2O_3 (S-4Y-3A)	-	-
Was		20 vol%	as-received
Wc		20 vol%	carbon-coated
M	Si_3N_4 -8 mol% Y_2O_3 -6 mol% Al_2O_3 (S-8Y-6A)	-	-
Was		20 vol%	as-received
Wc		20 vol%	carbon-coated

2.2. 물성측정 및 미세조직관찰

SiC 휘스커 강화 질화규소 복합재료내의 휘스커의 형상비(aspect ratio) 및 배향상태는 광학현미경으로 측정하였다. 그리고 단미 Si_3N_4 및 SiC 휘스커 강화 Si_3N_4 의 조직 및 파단면은 주사전자현미경(SEM; X-4200, Hitachi)으로 관찰하였다. 각 시편의 밀도는 파라핀을 사용하여 아르키메데스법으로 측정하였고, 혼합법칙으로 계산한 이론밀도와외의 비로부터 상대밀도를 계산하였다. 단미 Si_3N_4 와 SiC 휘스커 강화 Si_3N_4 복합재료의 강도는 각 시편의 모서리를 연마한 후 만능시험기(R300, 대경정밀공업(주))를 사용하여 크로스 헤드 속도 0.5 mm/min의 조건하에서 3점 굽힘시험(하부지점 사이의 거리 30 mm)을 하여 측정하였다. 파괴인성은 압자 압입법(indentation fracture method)¹⁹⁾과 압자 가상법(controlled surface flaw technique)²⁰⁾으로 5회 측정후 평균값을 구하였다. 우선 압자 압입법은 압입면을 정면연마후 미세경도기(TUKON MODEL 300, Wilson Instruments)를 사용하여 98 N의 하중으로 비커스 압흔을 생성시킨후 식 (1)에 의해 파괴인성값을 측정하였다.

$$K_{IC} = 0.203(c/a)^{-3/2} \cdot HV \cdot a^{1/2} \quad (1)$$

여기서, K_{IC} 는 파괴인성($Pa \cdot m^{1/2}$), a 는 압입흔적 대각선 길이의 절반(m), c 는 생성된 크랙 길이 평균의 절반(m), HV는 비커스 경도(Pa)를 나타낸다. 그리고 압자 가상법은 역시 각 시편을 정면 연마후 미세경도기를 사용하여 98 N의 하중으로 비커스 압흔을 도입한 후 3점 굽힘 강도 시험을 통해 식 (2)에 의해 파괴인성치를 측정하였다.

$$K_{IC} = M \cdot FS(\pi a)^{1/2} / \Phi \quad (2)$$

$$\Phi = \int_0^{\pi/2} \left[\sin^2 \phi + \frac{a^2}{c^2} \cos^2 \phi \right]^{1/2} d\phi$$

여기서, M은 자유표면 보정인자(1.03), FS는 3점 굽힘 강도(Pa), a 는 반 타원형 크랙 길이(m), Φ 는 제 2종의 타원 적분을 나타낸다. 경도는 KS L 1603에 따라 비커스 압흔(하중은 98 N)을 도입하여 측정하였다.

단미 Si_3N_4 및 SiC 휘스커 강화 Si_3N_4 복합재료의 결정상 및 입계상을 분석하기 위하여 X-선회절분석(XRD; PW3719, Philips)을 행하였다. 측정 조건은 Cu $K\alpha$ 선을 이용하여 $10^\circ \sim 70^\circ$ 의 범위에서 행하였다. 그리고, 위의 XRD 분석 결과를 토대로 β - Si_3N_4 침상 입자의 배향도를 조사하였다. β - Si_3N_4 의 제 1피크(peak)인 (200)면은 β - Si_3N_4 결정립의 c -축에 평행한 면이고 제 2피크인 (101)면은 c -축에 66° 경사진 면이다. 따라서 (200)면과 (101)면의 X선 강도비로써 β - Si_3N_4 침상 입자의 배향도를 식 (3)⁶⁾에 의해 반정량적으로 조사하였다.

$$A = \frac{I_{(200)}}{I_{(200)} + I_{(101)}} \quad (3)$$

여기서, A는 배향도를 나타내고 $A \rightarrow 0$ 이면 침상 β - Si_3N_4 의 결정립의 장축이 열간 가압방향으로 배향, $A=0.5$ 이면 침상 β - Si_3N_4 의 결정립의 장축이 무질서하게 배향, $A \rightarrow 1$ 이면 침상 β - Si_3N_4 의 결정립의 장축이 열간 가압방향에 수직하게 배향되는 것을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 본 실험에서 제조한 각 조성의 시료를 열간 가압 방향에 수직한 면과 평행한 면을 정면연마하여 광학 현미경으로 관찰한 것이다. 열간 가압 방향에 수직한 면과 평행한 면의 SiC 휘스커의 배향상태를 비교하여 보면, 잘 알려진 바와 같이 SiC 휘스커의 장축이 열간 가압에 의해 수직한 방향으로 배향되어 무질서하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 그리고 휘스커의 형태 및 형상비는 as-received SiC 휘스커를 첨가한 경우나 코팅 휘스커를 첨가한 경우에서 거의 동일하였다. 따라서 휘스커를 코팅하는 과정에서 휘스커의 손상은 거의 없었던 것으로 생각된다.

Fig. 2에 단미 Si_3N_4 (M) 및 휘스커 강화 Si_3N_4 복합재료(Was, Wc)의 상대 밀도, 굽힘 강도, 파괴인성(압자 압입법) 및 경도를 측정된 결과를 나타내었다. 우선 상대 밀도는 단미 Si_3N_4 나 휘스커 강화 Si_3N_4 복합재료 모두 98% 이상으로 치밀화 되었다. 강도는 단미 Si_3N_4 에 비해 카본 코팅 휘스커 첨가에 의해 증가하였으나, 증가폭은 약 7~9%로 적었다. 그리고 as-received SiC 휘스커를 첨가한 경우와 카본 코팅 SiC 휘스커를 첨가한 경우는 비슷한 강도값을 나타내었다. Yamada 등²¹⁾에 의하면, 상압 소결에 의해 제조한 Si_3N_4 에서 카본 첨가량이 0.1 wt% 이상일 경우에는 산소를 CO나 SiO의 형태로 휘발시켜 치밀화나 굽힘 강도값을 저하시킨다고 보고하였다. 그러나, 본 실험에 사용한 카본 코팅 SiC 휘스커 첨가에 의해서 가해지는 카본의 양은 약 0.05 wt% 정도¹⁹⁾이고, 또한 열간 가압에 의해 제조하였으므로 CO나 SiO의 휘발은 거의 없을 것으로 판단되므로, 카본 코팅층이 치밀화나 굽힘 강도값에는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다.

파괴인성의 경우 역시 단미 Si_3N_4 보다는 SiC 휘스커를 첨가한 Si_3N_4 복합재료의 경우가 파괴인성이 약간 큰 것으로 나타났다. 휘스커 첨가 시편간에는 카본 코팅 SiC 휘스커 첨가의 경우가 as-received SiC 휘스커 첨가의 경우보다 파괴인성 값이 증가하였다. 카본 코팅 휘스커 첨가시편의 파괴인성은 단미 Si_3N_4 의 파괴인성에 비해

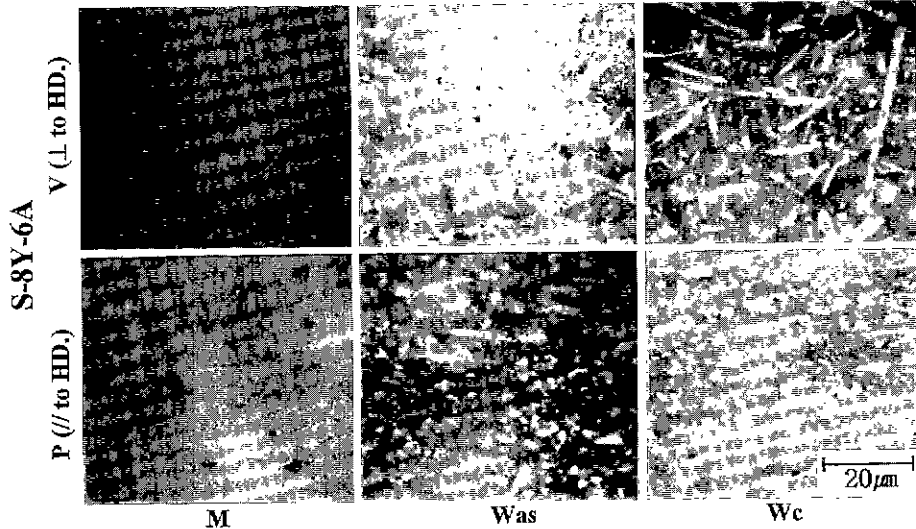


Fig. 1. Optical micrographs of polished surface for monolithic (M) and SiC/Si₃N₄ composite specimens (Was and Wc) The observed planes are vertical (V) or parallel (P) to the hot-press direction (HD).

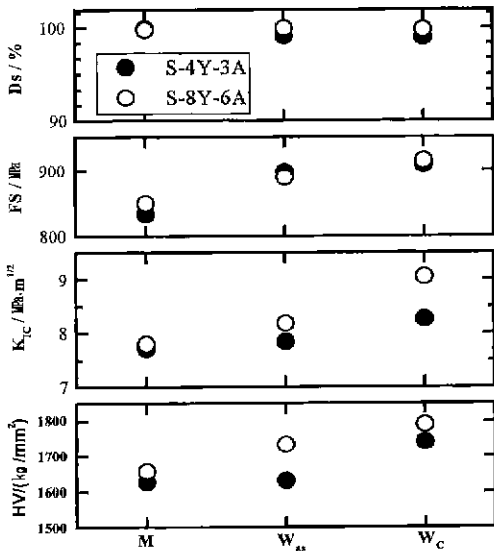


Fig. 2. Relative density (Ds), flexural strength (FS), fracture toughness (K_{IC}, indentation fracture method) and Vickers hardness (HV) of monolith (M) and two kinds of SiC(w)/Si₃N₄ composites (Was and Wc).

증가하였으나, 그 증가폭은 7~15%로 예상외로 적게 나타났다. 따라서, 압자압입법에 비해 좀 더 정확한 파괴인성 측정방법인 압자가상법을 사용하여 Si₃N₄-8 mol% Y₂O₃-6 mol% Al₂O₃(이후, S-8Y-6A로 생략하여 표기)의 조성의 시편에 대하여 파괴인성을 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 압자압입법으로 측정한 결과와 마찬가지로 단미 Si₃N₄보다는 첨가 휘스커의 종류에 무관하게 휘

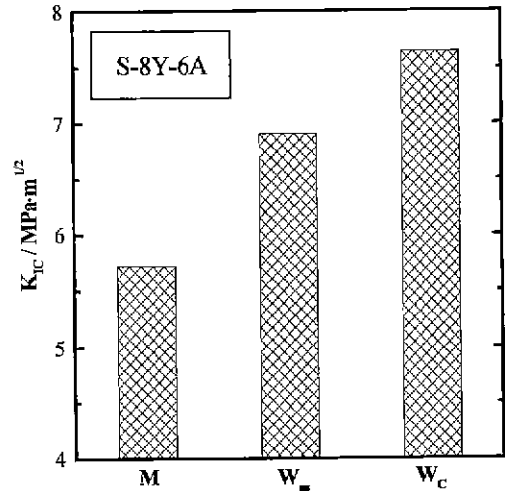


Fig. 3. Fracture toughness (K_{IC}; controlled surface flaw method) of the monolith (M) and two kinds of SiC(w)/Si₃N₄ composites (Was and Wc).

스커 첨가에 의해 파괴인성이 증가하였다. 특히, 카본 코팅 SiC 휘스커 첨가에 의해, 본 Si₃N₄ 복합재료의 파괴인성은 약 7.7 MPa·m^{1/2}로 증가하여, as-received SiC 휘스커 복합재료 및 Si₃N₄ 단미의 파괴인성값에 비해 각각 약 12%, 35% 향상되었다. 경도 역시 단미 Si₃N₄에 비해서는 휘스커 첨가의 경우가 경도 값이 증가하였다. 이것은 SiC 휘스커의 탄성계수가 480 GPa²¹로 Si₃N₄의 377 GPa²²에 비해 크기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 각 시료의 연마면을 HF+HNO₃ 용액에서 화학 부식(80°C, 1시간)후 미세조직을 SEM으로 관찰한 것

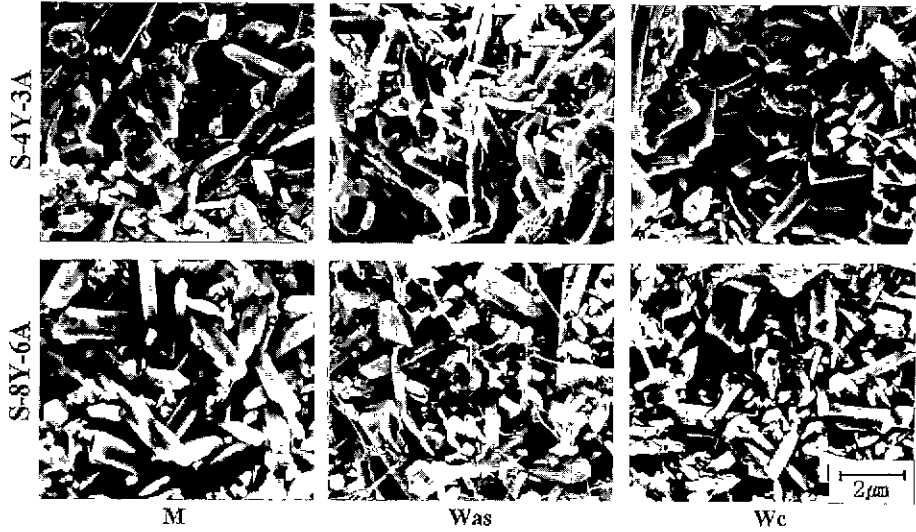


Fig. 4. Scanning electron micrographs of etched surfaces. Polished surfaces were chemically etched by mixed acid of HF and HNO₃ solution.

이다. 전반적으로 β -Si₃N₄의 결정립이 침상으로 잘 발달되어 있음을 확인할 수 있다. 한편, 휘스커 복합재료의 미세조직중의 SiC 휘스커는 β -Si₃N₄의 결정립과 동일하게 침상의 형상이므로, SEM 조직상에서 휘스커와 β -Si₃N₄ 결정립을 구별할 수 없었다. 그러나, SiC 휘스커의 첨가량이 소량인 것을 고려하면, β -Si₃N₄ 결정립 크기는 as-received 혹은 카본 코팅 SiC 휘스커 복합재료와 단미 Si₃N₄에서 큰 차이가 없는 것으로 판단된다.

한편, 소결체내의 입계간에 존재하는 입계상의 종류 및 양이 계면강도에 영향을 미칠 것으로 생각되었다. 따라서, 휘스커 첨가에 따른 소결체의 결정상 및 입계상의 변화유무를 분석하기 위해 XRD 분석을 행한 결과를 Fig. 5

에 나타내었다. S-4Y-3A와 S-8Y-6A의 조성의 모든 시편에서 α -Si₃N₄는 100% β -Si₃N₄로 상전이하였음을 확인할 수 있었다. Fig. 5(a)의 S-4Y-3A의 조성에서는 모든 시편에서 입계상은 검출할 수 없었다. 참고로, 이 조성의 소결체를 투과 전자현미경으로 관찰한 본 저자의 이전의 연구결과²³⁾에 따르면, Si₃N₄ 결정립의 삼중점(triple point)에 주로 입계상이 결정질과 비정질상태로 존재하고 있음을 확인한 바 있다 따라서, XRD 분석에서 입계상이 검출되지 않았던 것은 소결체내의 양이 소량이기 때문으로 생각된다. 한편, Fig. 5(b)의 S-8Y-6A의 조성의 경우, 단미 Si₃N₄, as-received 휘스커 및 카본 코팅 휘스커를 첨기한 시편에서 주된 입계상으로 Y₂SiO₅가 소량 검출되

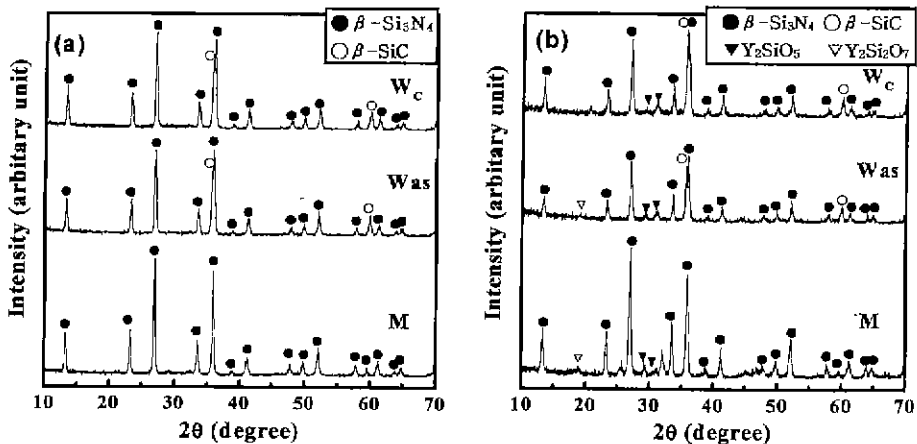


Fig. 5. XRD patterns for monolithic (M) and SiCw/Si₃N₄ composite specimens (W_{as} and W_c) in surface vertical to hot-press direction : (a) S-4Y-3A and (b) S-8Y-6A.

었다. 따라서, 소결조제의 조성이 동일한 경우에는 본 휘스커 복합재료의 입계상의 종류 및 양은 단미의 입계상과 본질적으로 큰 차이를 보이지 않는 것으로 판단된다.

다음으로, XRD 분석 결과를 토대로 β - Si_3N_4 의 침상 입자의 배향도를 조사한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 열간 가압 방향에 수직인 면에서 배향도를 분석한 결과, S-4Y-3A와 S-8Y-6A 두 조성의 단미 Si_3N_4 , as-received 혹은 카본 코팅 SiC 휘스커 첨가의 경우 배향도는 약 0.7~0.8 정도로 어느 정도 열간 가압 방향에 수직으로 β - Si_3N_4 의 침상 입자가 배향되어 있었고, 휘스커 첨가에 의해 배향도는 다소 증가하였음을 알 수 있었다. 침상의 β - Si_3N_4 가 수직으로 배향 될수록 전파 균열에 대한 저항성은 커지므로,¹⁰⁾ 휘스커 첨가에 따른 파괴인성의 향상에 대해서는 β - Si_3N_4 의 침상 입자의 배향성도 약간은 기여한 것으로 생각된다. 참고로, β - Si_3N_4 의 침상 입자가 열간 가압 방향에 수직으로 배향하는 이유는 열간 가압면에 평행한 β - Si_3N_4 면에서는 소결시에 가압에 의해 압축

응력이 작용하여 액상 소결중 Si_3N_4 의 용해도가 커지고, 인장 응력이 작용하는 열간 가압 방향에 수직인 면에 석출이 발생하기 때문²⁴⁾으로 생각된다. 또한 β - Si_3N_4 는 c-축으로 결정립이 성장하는 경향이 있기 때문에 침상의 형태로 성장한 입자는 열간 가압에 의해서도 배향된다.²⁴⁾ 그리고 SiC 휘스커를 첨가한 경우에 배향도가 다소 증가하는 이유는 가압에 의해 배향된 휘스커에 의해 열간 가압 방향에 수직인 방향으로의 β - Si_3N_4 성장이 제한²⁴⁾되기 때문으로 생각된다. 한편, 열간 가압 방향에 평행한 면에서 조사한 배향도는 약 0.3~0.4였는데 이면에서 배향도가 감소한 것은 휘스커가 비교적 무질서한 분포를 이루고 있기 때문이다.

Fig. 7은 98 N의 하중으로 비커스 압흔에 의해 도입한 균열을 SEM으로 관찰한 것이다. 두 조성 모두 단미 Si_3N_4 에 비해서 휘스커 첨가에 의해 균열 편향 정도가 증가한 것을 확인할 수 있다. 그리고 S-8Y-6A의 조성보다는 S-4Y-3A의 조성의 경우가 균열 편향(crack deflection) 정도가 큰 것을 알 수 있다.

다음으로, 균열 편향 효과를 정량적으로 평가하기 위해 S-4Y-3A 조성의 시료에 대하여, 비커스 압흔을 시편의 열간 가압방향에 수직인 면에 전파시켰을 때의 균열 편향각도(θ)의 상대편도(F)와 각 편향각도에 있어서 균열 전진거리(ΔL)의 상대누적길이를 연마면의 SEM 사진상에서 총 길이 250 μm 의 균열에 대하여 조사하여, 결과를 Fig 8에 나타내었다. 여기서, F- θ 곡선이 오른쪽에 위치할수록 균열이 SiC 휘스커 혹은 β - Si_3N_4 결정립과 충돌하였을 때 보다 고 각도까지 편향되는 것을 의미한다. 상대누적길이- θ 곡선도 오른쪽에 위치할수록 고 각도까지 SiC 휘스커 혹은 β - Si_3N_4 결정립의 계면을 따라 균열이 전파하기 쉬운 것을 의미한다. Fig. 8(a)의 F- θ 곡선의 결과

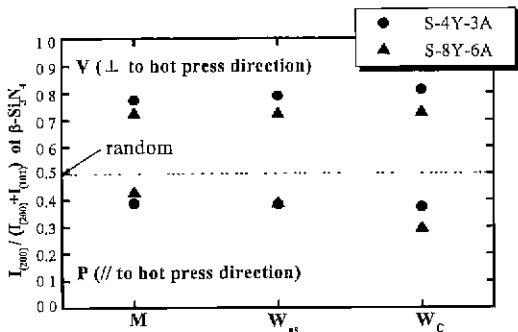


Fig. 6. X-ray intensity ratio of $I_{200}/(I_{200}+I_{101})$ of β - Si_3N_4 grains in surfaces vertical(V) and parallel(P) to hot-press direction for each specimen

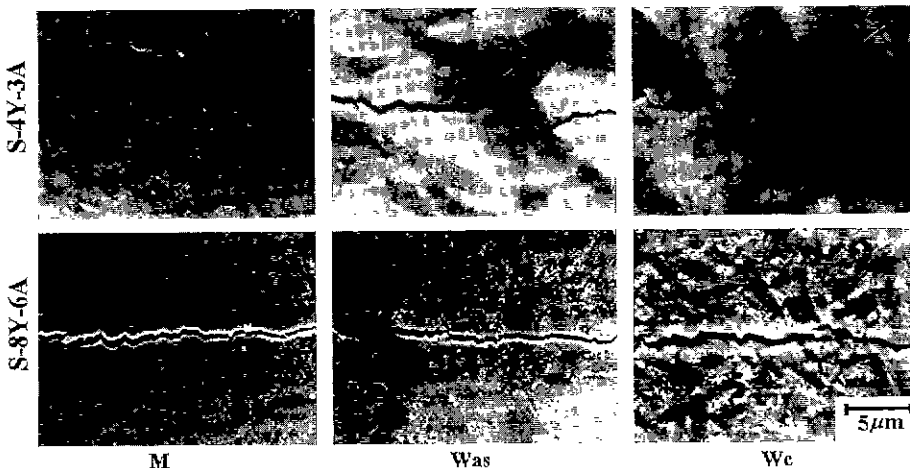


Fig. 7. Scanning electron micrographs of crack induced by Vickers indenter in each specimen

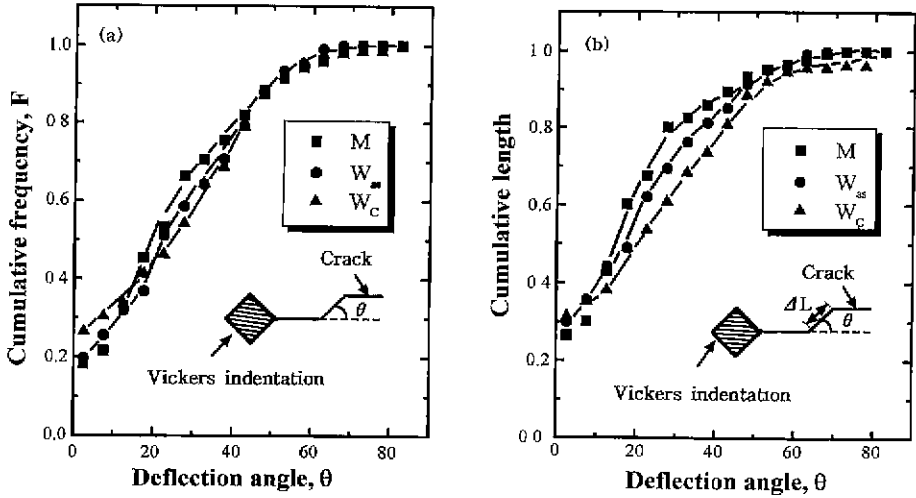


Fig. 8. Cumulative frequency (a) and length (b) of deflection angle of crack segment to main crack direction for monolith (S-4Y-3) and two kinds of SiC(w)/Si₃N₄ composites (Was and Wc).

로부터 단미 Si₃N₄에 비해서 as-received SiC 휘스커를 첨가한 경우가 더 큰 각도에서의 균열 편향 빈도가 많았고, 카본 코팅 SiC 휘스커를 첨가한 경우가 위의 두 경우보다 큰 각도에서의 편향 빈도가 많음을 알 수 있다. Fig. 8(b)의 상대누적길이- θ 곡선 역시 as-received SiC 휘스커, 카본 코팅 SiC 휘스커 첨가에 의해 큰 균열 편향 각도에서의 균열 길이가 길어진 것을 알 수 있었다. 특히, as-received SiC 휘스커를 첨가한 시편과 카본 코팅 휘스커 첨가한 시편의 결과를 비교해 보면, 카본 코팅 SiC 휘스커를 첨가한 경우가 큰 균열 편향 각도($\theta \geq 20^\circ$)에서의 균열 길이가 길은 것으로 나타났다. 이 이유는 Fig 9의 모식도에 나타낸 바와 같이, 계면 결합이 상대

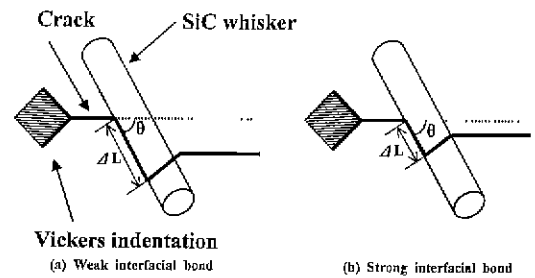


Fig. 9. Schematic model for the variation of length(ΔL) of cracks at the same deflection angle(θ) due to the difference of interfacial bond between whisker and matrix.

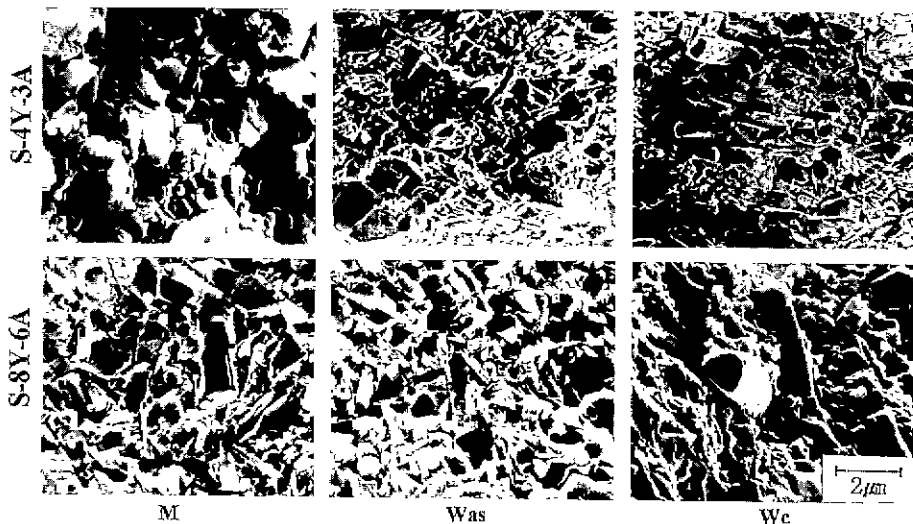


Fig. 10. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of each specimen

적으로 약한 경우에는 계면 결합이 강한 경우에 비해 균열 진전 길이(ΔL)가 더 길어질 수 있기 때문에 생각된다. 따라서, 카본 코팅 SiC 휘스커를 첨가한 경우에는 SiC 휘스커가 매트릭스와 약한 계면 결합을 형성하는 것으로 생각되며, 일반적으로 균열 편향도가 증가할수록 파괴인성이 증가하므로²⁵⁾ 카본코팅 SiC 휘스커를 첨가한 경우가 높은 파괴인성을 나타내었다고 생각된다.

Fig. 10은 3점 굽힘 강도 측정 후의 파단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 카본 코팅 SiC 휘스커를 첨가한 경우에서 휘스커 pull-out 빈도가 많은 것을 확인할 수 있다. 따라서, 카본 코팅 휘스커에 의해 pull-out 빈도가 많아진 것도 전술한 균열 편향효과와 함께 파괴인성의 증가에 기여하였다고 생각된다. 한편, 휘스커를 첨가한 경우에는, 파단면상에서 휘스커의 응집체가 일부 시편에서 관찰되었다. 따라서, 카본 코팅 휘스커 첨가에 의해 파괴인성이 단미 Si_3N_4 의 파괴인성에 비해 약 35% 증가하였음에도 불구하고 강도의 증가폭이 약 7~9%로 상대적으로 적었던 이유는 파괴원으로 작용하는 조직적 결합의 크기가 증대하였기 때문²⁶⁾으로 생각된다.

4. 결 론

카본이 코팅된 SiC 휘스커를 Si_3N_4 매트릭스에 첨가하여 열간 가압(1800°C, 2 h)에 의해 복합재료를 제조하여, 복합재료의 기계적 성질에 미치는 카본 코팅 휘스커의 영향을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 카본 코팅 휘스커를 첨가한 Si_3N_4 복합재료의 강도는 915 MPa로, 단미 Si_3N_4 에 비해 약 7~9% 향상되었다. 파괴인성 역시 휘스커 첨가에 의해 향상되었는데, 특히, 카본 코팅 SiC 휘스커 첨가에 의해 본 Si_3N_4 복합재료의 파괴인성(압차가상법)은 7.7 MPa·m^{1/2}로 증가하여, Si_3N_4 단미의 파괴인성값에 비해 약 35% 향상되었다. 카본 코팅 SiC 휘스커를 첨가한 복합재료의 파괴인성은 as-received SiC 휘스커를 첨가한 복합재료의 파괴인성값에 비해 약 12% 높은 것으로 나타났다.

2. 카본 코팅 SiC 휘스커를 첨가한 경우가 as-received SiC 휘스커를 첨가한 경우에 비해 높은 균열 편향(crack deflection)도를 나타내었고, 파단면에서 휘스커 pull-out도 많이 관찰되었다. 이것은 카본 코팅에 의해 휘스커/매트릭스간의 계면 강도가 비교적 약해져, 고인성기구가 효과적으로 작용하였기 때문으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R. Lundberg, L. Kahlman, R. Pompe, R. Carlsson and R. Warren, "SiC-Whisker-Reinforced Si_3N_4 Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(22), 330-333 (1987).
2. S. T. Buljan, J. G. Baldoni and M. L. Huckabee, " Si_3N_4 -SiC Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(2), 347-352 (1987).
3. J. Xinxiang and R. Taylor, "Dispersion of SiC Whiskers in SiC Whisker Reinforced Si_3N_4 Composite and Related Microstructural Characteristics," *Br. Ceram. Trans.*, **93**(1), 11-15 (1994).
4. S. A. Bradley and K. R. Karasck, "Silicon Carbide Whisker Stability During Processing of Silicon Nitride Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 628-636 (1989).
5. Y. Sato, M. Ueki and K. Shintana, "Slurry Processing for Fabrication of SiC Whisker-reinforced Si_3N_4 Composites," *J. Mater. Sci.*, **30**, 1373-1378 (1995).
6. W. S. Cho and K. Hayashi, "Effect of Kinds of Sintering Aids of Rare Earth Oxides on Si_3N_4 Grain Size and Fracture Toughness of SiC Whisker/ Si_3N_4 Composite Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**(7), 936-940 (1992).
7. W. S. Cho and K. Hayashi, "Effect of Uni-directional Orientation of SiC Whiskers on Mechanical Properties of SiC Whisker/ Si_3N_4 Composite Ceramics," *J. Jpn. Inst. Met.*, **56**(9), 1087-1092 (1992).
8. W. S. Cho and K. Hayashi, "Anisotropy of Room Temperature Mechanical Properties of Hot-Pressed SiC Whisker/ Si_3N_4 Composite Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**(11), 1316-1322 (1992).
9. W. S. Cho and K. Hayashi, "Effect of Uni-directional Orientation of SiC Whisker on Pressureless-sintering Densification of SiC Whisker/ Si_3N_4 Ceramic Composite," *J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metallurgy*, **40**(1), 16-19 (1993).
10. W. S. Cho and K. Hayashi, "Dependence of Fracture Toughness Anisotropy of Si_3N_4 and SiC Whisker/ Si_3N_4 Hot-Pressed Compact on Fracture Toughness Evaluating Method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(4), 346-350 (1995).
11. W. S. Cho and K. Hayashi, "Room Temperature Mechanical Properties of SiC Whisker/ Si_3N_4 Ceramic Composites," *J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metallurgy*, **45**(4), 293-301 (1998).
12. D. Qi and R. T. Coyle, "Effects of SiC Whisker Treatments on the Performance of SiC Whisker/Alumina Matrix Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **71**(11), 929-933 (1988).
13. J. Homey and W. Vaughn, "Silicon Carbide Whisker/Alumina Matrix Composites: Effect of Whisker Surface Treatment on Fracture Toughness," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(2), 394-402 (1990).
14. T. J. Mroz, E. A. Groat, J. P. Buckner and J. M. Prinzbach, "Improved Carbon Coating for Silicon Car-

- bide Whiskers" *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15**(9-10), 951-958 (1994).
15. T. Mroz, E. Groat and P. Finu, "Fabrication of AlN-SiC Whisker Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **14**(9-10), 1098-1106 (1993)
 16. C. C. Cheng and F. S. Yen, "Effects of Amorphous Silica Coatings on the Sintering Behaviors of SiC Whisker-Reinforced Al₂O₃ Composites," *J. Mater. Sci.*, **29**, 3215-3220 (1994).
 17. P. Yih and D. D. L. Chung, "Silicon Carbide Whisker Copper-Matrix Composites Fabricated by Hot Pressing Copper Coated Whiskers," *J. Mater. Sci.*, **31**, 399-406 (1996).
 18. I. K. Bac, W. S. Cho and S. W. Choi, "Effects of Coating Conditions on the Thickness and Morphology of Coated Layers on SiC Whiskers," pp. 177-181 in Proceedings of the 14th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, Kanazawa, Jpn. Nov. 25-27, 1997
 19. K. Niihara, "Indentation Microfracture of Ceramics." *Ceramics*, **20**(1), 12-18 (1985).
 20. J. J. Petrovic and M. G. Mendratta, "Fracture from Controlled Surface Flaws," pp. 83-102 in Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials. Ed by American Society for Testing and Materials, 1979.
 21. T. Yamada, Y. Kanetsuki, K. Fueda, T. Takahashi, Y. Kohtoku and H. Asada, "Effect of Powder Characteristics on Sintering Behavior of Silicon Nitride," *Key Eng. Mater.*, **89-91**, 177-180 (1994).
 22. Y. Kagawa and H. Hatta, "Tailoring Ceramic Composites," pp. 25-35, Agune press, Tokyo, 1990.
 23. 김완중, 이영규, 조원승, 최상욱. "미세구조 제어에 의해 제조한 자체 강인화 질화규소 세라믹의 기계적성질과 미세조직," *요업학회지*, **36**(4), 432-443 (1999).
 24. K. Tanaka and K. Ishizaki, "Sintering of Advanced Materials," pp. 15-25. Uchida Rokakuho Publishing Co., LTD., Tokyo, 1987.
 25. K. T. Faber and A. G. Evans, "Crack deflection Process, I Theory," *Acta Metall.*, **31**(4), 565-576 (1983).
 26. Y. Yanaba, W. S. Cho and K. Hayashi, "Observation of Fracture Source in High Strength Silicon Nitride-based Ceramics." *J. Jpn. Inst. Metals*, **57**(11), 1352-1359 (1993).