

Si₃N₄/SiC 초미립복합체의 미세조직에 미치는 SiC 입자크기의 영향

이창주 · 김득중
성균관대학교 재료공학과
(1999년 12월 11일 접수)

Effect of SiC Particle Size on Microstructure of Si₃N₄/SiC Nanocomposites

Chang Ju Lee and Deug Joong Kim

Department of Materials Engineering, Sungkyunkwan University Suwon 440-746, Korea
(Received December 11, 1999)

초 록

SiC 분말을 침강법으로 평균입자크기가 각각 0.2, 0.5 μm인 두 종류로 분급하고 이를 α-상 및 β-상 질화규소 분말 기지에 5 wt%로 분산시켜 2000°C에서 가스압소결로 Si₃N₄/SiC 복합체를 제조하여 SiC 입도에 따른 미세조직의 변화를 관찰하였다. Si₃N₄의 입자성장은 첨가된 SiC 입자들에 의해 억제되었으며, 특히, 조대한 SiC 분말을 첨가한 경우에서보다 미세한 분말을 첨가한 경우 더 효과적으로 억제되었다. SiC 입자는 Si₃N₄ 입내와 입계에 균일하게 분포하고 있었다. 미세한 SiC를 첨가한 경우에는 주로 Si₃N₄ 입자의 내부에, 조대한 SiC를 첨가한 경우에는 대부분 입계에 SiC 입자들이 분포하고 있었다. 특히 입계에 존재하는 SiC 입자의 양은 β-Si₃N₄를 출발원료로 사용한 경우가 α-Si₃N₄를 출발원료로 사용한 경우보다 더 많았다.

ABSTRACT

Si₃N₄/SiC nanocomposite ceramics containing 5 wt% dispersed SiC particles were prepared by gas-pressure-sintering at 2000°C under nitrogen atmosphere. SiC particles with average sizes of 0.2 and 0.5 μm were used, and the effect of the SiC particle size on the microstructure was investigated. The addition of SiC particles effectively suppressed the growth of the Si₃N₄ matrix grains. The effect of grain growth inhibition was higher in the nanocomposites dispersed with fine SiC. SiC particles were dispersed uniformly inside Si₃N₄ matrix grains and on grain boundaries. When the fine SiC particles were added, large fraction of the SiC particles was trapped inside the grains. On the other hand, when the large SiC particles were added, most of the SiC particles were located on grain boundaries. Typically, the fraction of SiC particles located at grain boundaries was higher in the specimen prepared from β-Si₃N₄ than in the specimen prepared from α-Si₃N₄.

Key words : Si₃N₄/SiC nanocomposites, Gas pressure sintering, Microstructure, Grain boundary, Grain growth inhibition

1. 서 론

질화규소는 상온 및 고온에서 강도, 파괴인성, 내열성 등의 기계적 특성이 우수하기 때문에 고온구조재료로서 주목을 받아 왔다. 그러나 1000°C 이상의 온도에서는 현저한 강도저하가 일어나고, 입계에 존재하는 유리상의 연화에 의한 낮은 크립저항성으로 인해 사용에 제한을 받아 왔다.¹⁻³⁾

이를 해결하기 위한 방법으로서 질화규소에 고경도, 높은 고온강도의 SiC를 whisker^{4,5)}나 platelet^{6,7)}의 형태로 질화규소에 분산시킨 복합재료에 대한 연구가 진행되었고, 최근에는 Si₃N₄ 기지에 나노크기의 SiC 입자를 직접 분산시키거나⁸⁻¹⁰⁾ Si-C-N 전구체¹¹⁻¹³⁾를 사용하여 제조한 Si₃N₄/SiC 나노복합체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. SiC 입자가 Si₃N₄ 입자 내부와 입계에 존재하는 이러한 나노복합체는 상온 및 고온에서 우수한 기계적 물성을 나타내고 있다.

Si₃N₄/SiC 나노복합체의 기계적 물성은 입자의 형상, SiC 입자의 분포, 입계의 구조와 화학적 성질, 입계상 같은 미세조직의 변화와 복합체의 화학적 성질에 의해 크게 좌우될 수 있다. 예를 들어 Hirano 등은¹⁴⁾ Y₂O₃를 소결조제로 Si₃N₄/30 vol%-SiC를 제조하여 1400°C에서 1 GPa 이상의 높은 강도를 가진 nanocomposites를 제조하였으며, 강도 향상의 이유를 기지상 입자와 직접 결합하고 있는 입계 SiC 입자들에 의한 입계 미끄러짐 억제효과로 설명하고 있다. 또한, Park 등은¹⁵⁾ 20 vol%의 SiC를 첨가한 Si₃N₄의 상온강도가 1150 MPa 임을 보였으며, 강도는 SiC 입자들이 입계에 놓일 경우에만 향상되었음을 보고하였다. 따라서 이러한 복합재료의 고온강도를 결정하는데 있어 SiC 입자의 위치는 매우 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다.

본 연구에서는 α- 및 β-Si₃N₄를 기지로서 하여 평균입자크기가 서로 다른 두가지 SiC 입자를 직접 분산시켜 Y₂O₃-Al₂

O₃계 소결조제를 사용하여 가스압소결법으로 Si₃N₄/SiC 복합체를 제조하였으며 SiC 입자크기에 따른 미세조직의 변화와 기지상 내 SiC 입자의 위치 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 분말은 α-Si₃N₄ (UBE, SN-E10, Japan), β-Si₃N₄ (ShmEtsu, KSN-80SP, Japan), Y₂O₃, Al₂O₃를 사용하였으며, SiC 분말은 β-SiC(Ibiden Co., Ltd., HF grade, Japan) 분말을 사용하였다. SiC 분말의 첨가량은 5 wt%, 소결조제로는 6 wt%의 Y₂O₃와 2 wt%의 Al₂O₃를 첨가하였으며, 비교를 위하여 SiC를 첨가하지 않은 monolithic Si₃N₄를 제조하였다. SiC 입자크기에 따른 미세조직의 변화를 조사하기 위해 상업적으로 이용되는 β-SiC 분말(평균입자크기: 0.3 μm)을 첨가법으로 분류하여 평균크기가 서로 다른 두 종류의 SiC 분말을 준비하였다. Fig. 1은 첨가법에 의해 분류된 SiC 분말의 SEM 사진으로 Fig. 1 (a)의 미세한 SiC 분말은 평균입자크기가 0.2 μm 이하였으며 (b)의 큰 SiC 분말의 평균입자크기는 0.5 μm 이상이었다.

SiC분말을 균일하게 분산시키기 위하여 먼저 SiC 분말을 초음파 분산과 기계적 분산을 이용하여 분산시키고 미리 α-

Si₃N₄ 및 β-Si₃N₄에 Y₂O₃, Al₂O₃를 볼 밀링으로 10시간 동안 혼합한 분말과 혼합하여 다시 10 시간동안 밀링을 행하였다. 슬러리는 85°C에서 rotary vacuum evaporator를 이용하여 건조시킨 후 100°C에서 24시간 최종 건조 시켰다. 건조된 분말은 분쇄한 후, 100-mesh 체를 통과시켰다. 혼합된 분말은 100 MPa의 압력으로 일방향 압축성형 하여 원통형 모양의 시편을 제작한 후, 질소분위기 하에서 2000°C, 5시간, 40기압의 조건으로 가스압소결 하였다. 승온속도는 10°C/min, 냉각속도는 20°C/min였다. 소결된 시편은 표면을 1 μm까지 최종연마하여 경면을 만든 후, 플라즈마 에칭기를 이용하여 CF₄+O₂ 분위기에서 에칭한 뒤, 주사전자 현미경(Hitachi Co. S-2150, Japan)을 이용하여 SiC 평균입자크기에 따른 미세조직의 변화를 관찰하였다. Image Analyzer (Image Pro-Plus, Media Cybernetics, MD, USA)를 이용하여 미세조직 사진으로부터 각 입자의 크기, 면적을 정량적으로 분석하여 Hirosaki 등이¹⁶⁾ 제안한 방법에 따라 입자크기에 따른 입자면적 비의 분포를 도식적으로 나타내었으며, 고온 물성에 중요한 역할을 하는 것으로 생각되는 SiC 입자의 위치를 알아보기 위하여 비교적 관찰이 용이한 Si₃N₄ 입자 내에 존재하는 SiC의 양과 크기도 같은 방법에 의해 정량적으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

SiC 입자크기에 따른 미세조직의 변화를 살펴보기 위하여 α- 및 β-Si₃N₄를 출발원료로, 평균입자크기가 각각 0.2 μm 이하인 것과 0.5 μm 이상인 서로 다른 두 가지의 SiC를 첨가하여 미세조직의 변화양상을 살펴보았다. Fig. 2는 α-Si₃N₄를 출발원료로 SiC 분말을 5 wt% 첨가한 시편을 2000°C에서 5시간 소결한 시편의 미세조직 사진이다. 일반적으로 질화규소는 액상소결 중 용융-계석출 과정에 의해 주상의 입자로 성장하며, SiC가 첨가되지 않은 시편(Fig. 2 (a))에서는 장축의 길이가 30 μm 이상 길게 자란 입자들이 관찰된다. SiC가 첨가되면 기지상 입자의 크기가 작아짐을 알 수 있으며, 미세한 SiC를 첨가한 시편이 조대한 SiC를 첨가한 시편에 비해 기지상 입자의 성장이 더 많이 억제되었음을 알 수 있다. 이를 더욱 정확하게 분석하기 위하여 이미지 분석 프로그램을 이용하여 Si₃N₄ 입자의 단경에 대한 면적의 비를 측정하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 미세한 SiC를 첨가한 시편의 단경이 큰 입자가 차지하는 면적비가 큰 SiC를 첨가한 경우보다 더 크게 줄어들었으며 전체적으로 Si₃N₄ 기지상 입자크기가 더욱 균일하게 되었음을 알 수 있다. 즉 첨가한 SiC 입자의 평균입자크기가 작을수록 입자성장 억제효과는 더 큰 것으로 보인다.

2차상에 의한 입자성장 억제효과를 설명한 Zener에¹⁷⁾ 의 하면 안정한 이차상의 입자들이 입계에 있을 때 이 입자들은 입계의 이동, 즉, 입자성장을 방해하며 입자성장 억제효

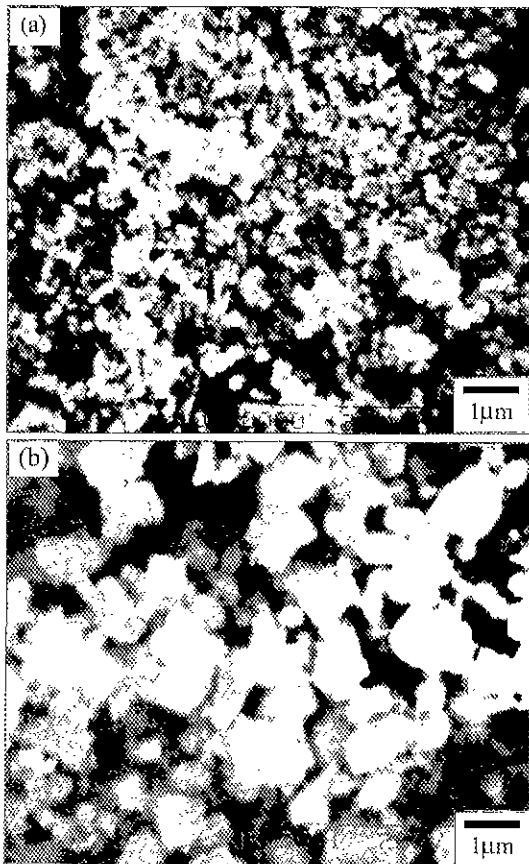


Fig. 1. SEM photographs of SiC powders. (a) classified fine SiC (b) classified large SiC.

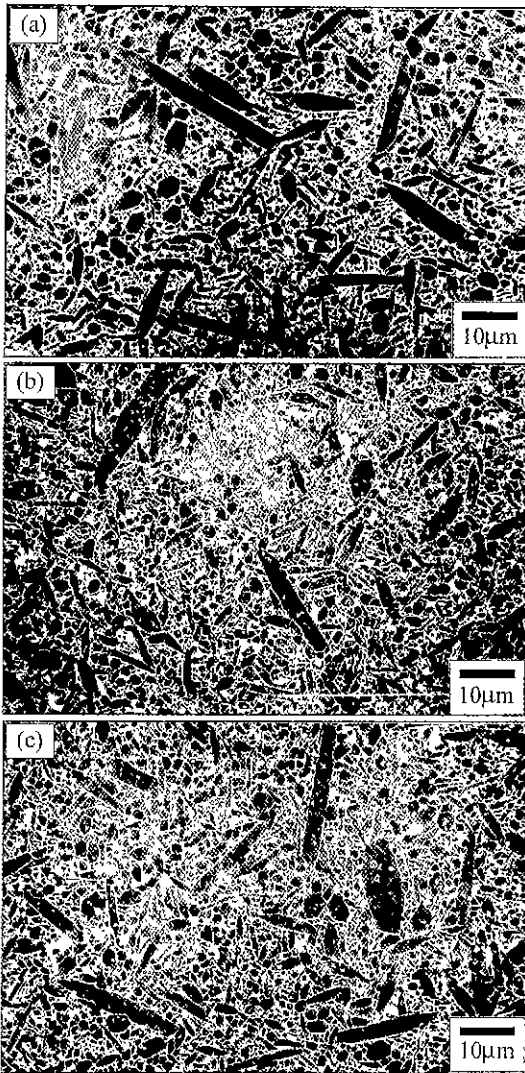


Fig. 2. Microstructures of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites prepared from $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ powder. (a) without SiC (b) classified fine SiC (c) classified large SiC.

과는 이차상의 양이 증가할수록 이차상 입자의 크기가 작을수록 크다고 설명하고 있다. 이차상 입자크기가 작을수록 입계 이동을 방해하는 힘이 커지는 것은 같은 양의 이차상을 첨가할 때 단위면적 당 입계에 걸리는 입자수가 더 많아서 입자의 성장을 저지하는 효과는 더 크기 때문이다. Fig. 4는 SiC 입자의 분포양상을 보여주기 위하여 고배율에서 관찰한 미세조직 그림이다. 소결과정에서 기지상 입자들이 성장함에 따라 입계가 SiC 입자에 접촉하게 되고, 기지상 입자의 성장 구동력이 입계 이동을 방해하는 힘보다 크면 이차상 입자를 포함하면서 기지상 입자의 성장이 진행된다. 평균입자크기가 작은 SiC와 큰 SiC를 첨가한 두 경우에서 모두 SiC 입자들은 입계와 입자 내부에 골고루 분산되어 있으나, 특히, 미세한 SiC를 첨가한 경우에서 더 많은 SiC 입자들이 Si_3N_4 입자 내부에 존재하고 있음을 알 수 있다. 입내에

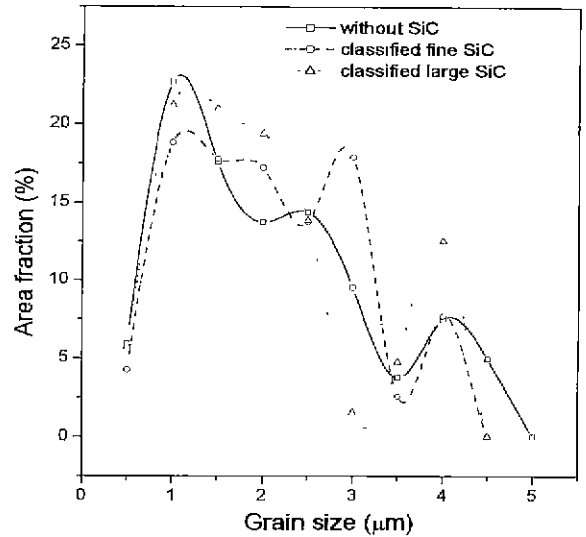


Fig. 3. Area fraction as a function of grain size for the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites prepared from $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ powder.

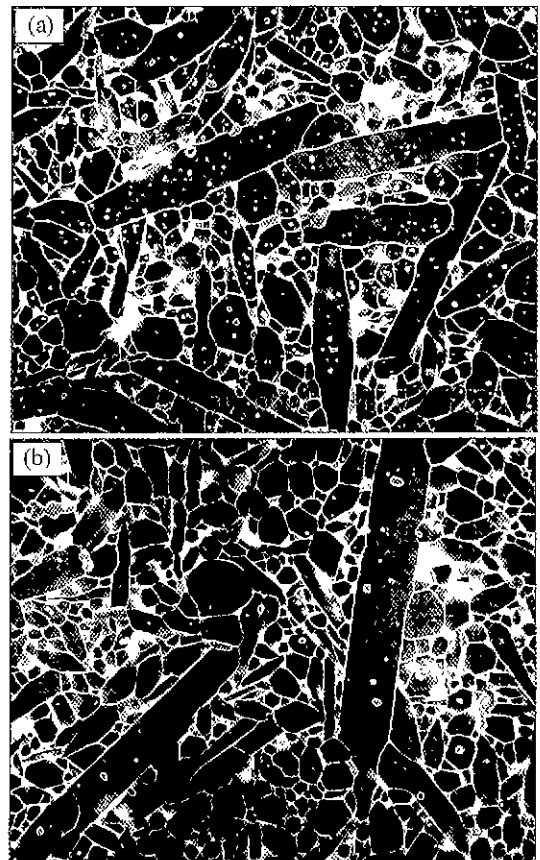


Fig. 4. Position of SiC particles for the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites prepared from $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ powder. (a) classified fine SiC (b) classified large SiC.

존재하는 SiC 입자의 수와 크기를 보다 정량적으로 분석하기 위해 Fig. 4의 미세조직을 바탕으로 이미지 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Si_3N_4 입자 내부에 존재하는 SiC의

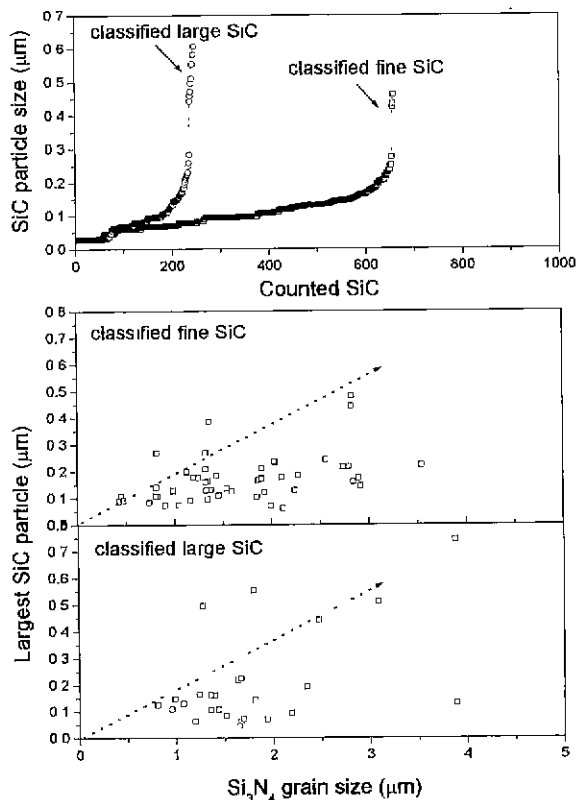


Fig. 5. The number and the largest size of SiC particles trapped into the Si₃N₄ matrix grains of Si₃N₄/SiC composites prepared from α-Si₃N₄ powder.

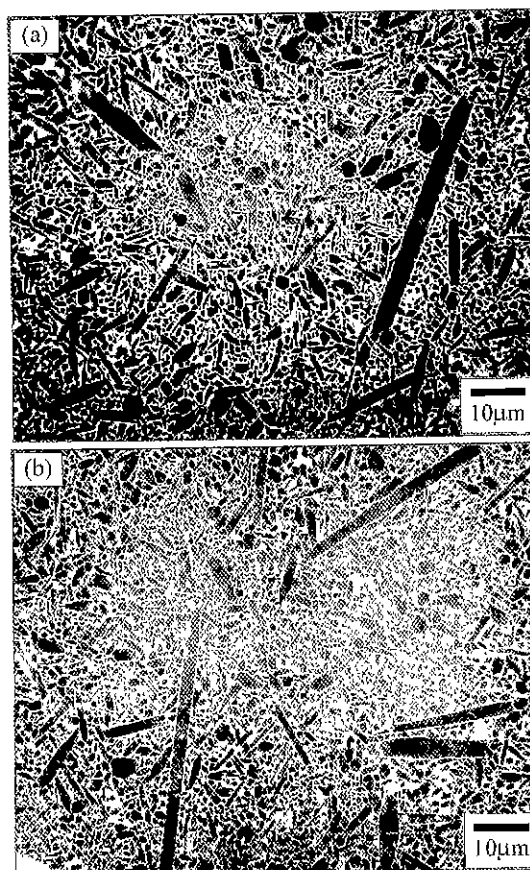


Fig. 6. Microstructures of Si₃N₄/SiC composites prepared from β-Si₃N₄ powder. (a) classified fine SiC (b) classified large SiC.

양적인 면에서 미세한 SiC를 첨가한 시편에서 조대한 SiC를 첨가한 경우에서 보다 더 많은 양의 SiC 입자들이 입내에 존재하고 있음을 확인 할 수 있다. Si₃N₄ 입자 내부에 존재하는 SiC 입자의 크기는 조대한 SiC를 첨가한 경우와 미세한 SiC 입자를 첨가한 두 경우에서 모두 대략 0.3 μm였으며, 그 이상의 크기를 가지는 입자들은 입계에 존재하고 있는 것으로 추측된다. 이는 결국 평균입자크기가 큰 SiC를 첨가한 경우 상대적으로 더 많은 SiC 입자들이 입계에 존재하고 있음을 의미한다.

Fig. 6은 출발상을 β-Si₃N₄로 달리하여 소결한 시편의 미세조직 사진이다. 일반적으로 β-Si₃N₄를 출발원료로 하여 소결할 경우 등축형의 입자들로 이루어진 균일한 미세조직을 가지는 것으로 알려져 있으나, 본 실험에서는 일부 입자들의 장축길이가 30~40 μm 이상 길게 성장한 입자들을 관찰할 수 있으며, Fig. 2의 α-Si₃N₄를 출발원료로 한 실험에서와 마찬가지로 조대한 SiC를 첨가한 경우에서 크고 길게 자란 입자를 더 많이 관찰할 수 있다. 이를 보다 정확하게 분석하기 위하여 Si₃N₄ 입자의 단경에 대한 면적의 비를 측정하고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 미세한 SiC를 사용한 시편의 입자성장 억제효과가 큰 SiC를 첨가한 경우보다 더 크기 때문에 단경이 큰 입자가 차지하는 면적비가 더 많이 줄어들었으며, 전체적으로 Si₃N₄ 기지상 입자크기가 더

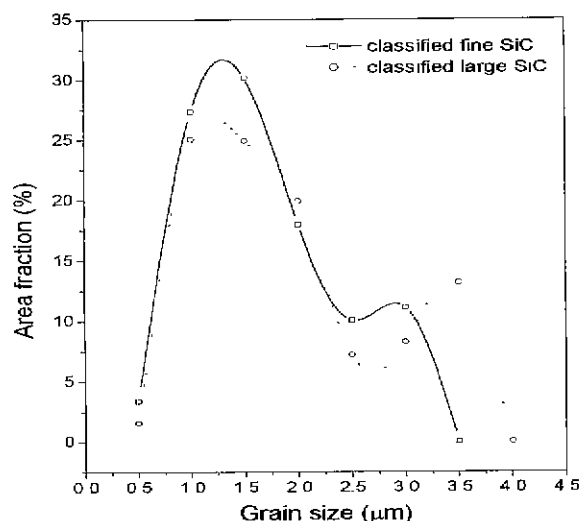


Fig. 7. Area fraction as a function of grain size for the Si₃N₄/SiC composites prepared from β-Si₃N₄ powder.

욱 균일하게 되었음을 알 수 있다. Fig. 8은 SiC입자의 분포 양상을 보여주기 위하여 고배율에서 관찰한 미세조직 그림이다. 미세한 SiC를 첨가한 시편에서 더 많은 SiC 입자



Fig. 8. Position of SiC particles for the Si₃N₄/SiC composites prepared from β-Si₃N₄ powder. (a) classified fine SiC (b) classified large SiC.

들이 Si₃N₄ 입자 내에 존재하고 있음을 알 수 있다. 반면에 Si₃N₄ 입자 내에 존재하는 SiC 입자 수는 미세한 SiC와 조대한 SiC를 첨가한 두 경우 모두 α-Si₃N₄를 출발원료로 사용한 경우(Fig. 4)보다 더 적었다. Al₂O₃-SiC 계의 입성장을 연구한 Sterns 과 Harmer에^{18,19)} 의하면 입계에 존재하는 SiC의 분율은 Al₂O₃의 평균입자크기가 줄어들수록 증가함을 보였다. 또한 Park등은¹⁵⁾ Si₃N₄/SiC 계의 핵생성 단계를 조절 한 실험에서 핵생성 자리 수가 많을 때 β-Si₃N₄ 입자의 크기는 첨가된 SiC에 의해 작아졌으며, 대부분의 SiC 입자들이 입계에 놓여 있음을 보였다. 결국, SiC 입자는 β-Si₃N₄ 입자가 성장하는 과정에서 입자내부에 위치하게 되므로 입계와 입내에 놓이는 SiC 입자의 상대적인 양은 β-Si₃N₄ 입자의 성장 정도에 의해 결정된다고 볼 수 있다. 따라서 모든 입자가 불균일 핵생성 위치인 β-Si₃N₄ 입자 위에서 성장하는 β-Si₃N₄를 출발원료로 사용한 경우가 대부분의 입자가 균일 핵생성에 의해 성장하는 α-Si₃N₄를 출발원료로 사용하는 경우보다 입자성장의 정도는 더 적기 때문에 입내에 존재하는 SiC 입자의 양은 α-Si₃N₄를 출발원료로 사용하는 경우보다 더 적은 것으로 생각된다. 이를 Fig. 5에서의와 같은 방법으로 SiC 입자의 분포양상을 분석한 결과를 Fig. 9에

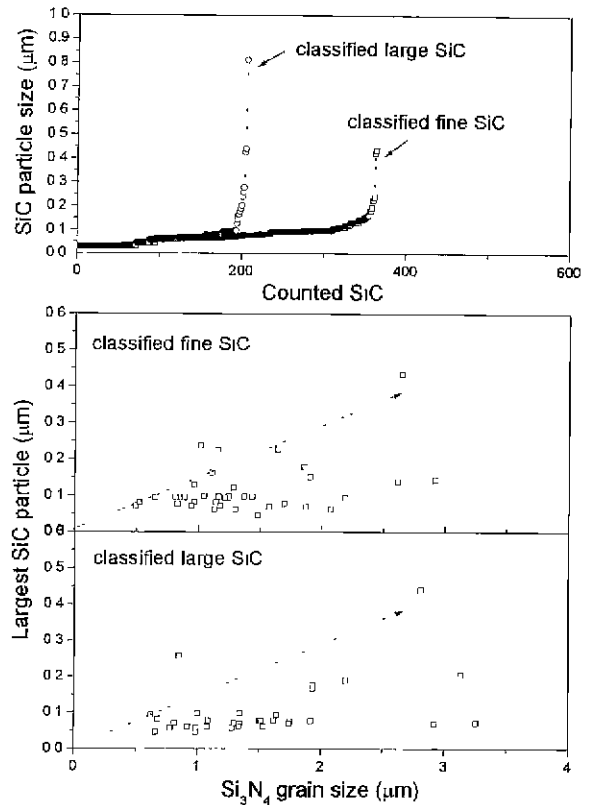


Fig. 9. The number and the largest size of SiC particles trapped into the Si₃N₄ matrix grains of Si₃N₄/SiC composites prepared from β-Si₃N₄ powder.

나타내었다. Si₃N₄ 입자 내에 존재하는 SiC의 양은 미세한 SiC를 첨가한 시편에서 더 많으며, 두 경우에서 모두 0.3 μm 이하의 SiC 입자들은 β-Si₃N₄ 입자 내부에 존재하고 그 이상의 크기를 가지는 입자들은 입계에 존재하고 있는 것으로 보인다. 이것은 α-Si₃N₄를 출발원료로 하여 실험한 결과(Fig. 5)와 비슷한 경향을 보여주고 있다.

4. 결 론

가스압 소결에 의해 제조된 Si₃N₄/SiC 초미립복합체의 미세조직 분석결과는 다음과 같다.

1. 평균입자크기가 서로 다른 SiC를 첨가하였을 경우 Si₃N₄ 기지상 입자성장은 미세한 SiC를 첨가했을 때가 조대한 SiC를 첨가하였을 때 보다 더 효과적으로 억제되었다.
2. SiC 입자는 Si₃N₄ 입자내부와 입계에 균일하게 분포하고 있었으며, 미세한 SiC를 첨가한 경우에는 주로 Si₃N₄ 입자의 내부에, 조대한 SiC를 첨가한 경우에는 대부분 입계에 분포하고 있었다.
3. Si₃N₄ 입자 내에 존재하는 SiC 입자의 최대 크기는 기지상인 Si₃N₄ 입자크기가 증가함에 따라 선형적으로 증가하였으며, 대략 0.3 μm이하의 SiC는 입자내부에 그 이상의 SiC는 입계에 존재하였다. 또한 β-Si₃N₄를 출발원료로 사용

했을 때 더 많은 양의 SiC 입자들이 입계에 놓여 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(97-0300-0201-3) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. F. F. Lange, "High Temperature Strength Behavior of Hot-Pressed Si₃N₄: Evidence for Subcritical Crack Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(2), 84-87 (1994).
2. W. A. Sanders and L. E. Groseclose, "Flexural Stress Rupture and Creep of selected Commercial Silicon Nitrides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 553-556 (1993).
3. S. H. Knickerbocker, A. Zangvil and S. D. Brown, "High-temperature Mechanical Properties and Microstructures for Hot-pressed Silicon Nitrides with Amorphous and Crystalline intergranular Phases," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C99-C101 (1985).
4. G. Pezzotti, I. Tanaka and T. Okamoto, "Si₃N₄/SiC-Whisker Composites without Sintering Aids: III, High-Temperature Behavior," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 326-332 (1991).
5. Y. Goto and A. Tsuge, "Mechanical Properties of Unidirectionally Oriented SiC-whisker-Reinforced Si₃N₄ Fabricated by Extrusion and Hot-Pressing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(6), 1420-1424 (1993).
6. G. Pezzotti "Si₃N₄/SiC-Platelet Composites without Sintering Aids: A Candidate for Gas Turbine Engines," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(5), 1313-1320 (1993).
7. A. Rendtel, H. H bner and C. Schubert, "Effect of Platelet Addition on the Strength and Creep Resistance of Hot-Pressed Silicon Nitride," *Silic. Ind.*, **60**(11-12), 305-312 (1995)
8. C. Greskovich and J. A. Palm, "Observation on the Fracture Toughness of β-Si₃N₄-β-SiC Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(9-10), 597-598 (1980).
9. G. Sasaki, H. Nakase, K. Sukanuma, T. Fujita and K. Niihara, "Mechanical Properties and Microstructure of Si₃N₄ Matrix Composite with Nano-Meter Scale SiC Prticles," *J. Ceram. Soc., Jpn.*, **100**(4), 536-540 (1992).
10. T. Hirano, A. Nakahira and K. Niihara, "Effects of SiC Particles on α-β Phase Transformation and Mechanical Properties of Si₃N₄/SiC Composites," *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **41**(10), 1243-1248 (1994).
11. K. Niihara, T. Hirano, A. Nakahira, K. Sukanuma, K. Izaki and T. kawakami, "Nanostructure and Thermomechanical properties of Si₃N₄/SiC Composites Fabricated from Si-C-N Precursor Powders," *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **36**(2), 243-247 (1989).
12. K. Niihara, K. Izaki and T. kawakami, "Hot-Pressed Si₃N₄-32% SiC Nanocomposite from Amorphous Si-C-N Powder with Improved Strength above 1200°C," *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 112-114 (1990).
13. K. Niihara, K. Izaki and A. Nakahira, "The Silicon Nitride and Silicon Carbide Nanocomposites with High Strength at Elevated Temperature," *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **37**(2), 352-356 (1990).
14. T. Hirano and K. Niihara, "Microstructure and Mechanical Properties of Si₃N₄/SiC Composites," *Mater. Lett.*, **22**(5-6), 249-254 (1995).
15. H. J. Park, H. E. Kim and K. Niihara, "Microstructure and High Temperature Strength of Si₃N₄-SiC Nanocomposite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 907-914 (1998).
16. N. Hirotsaki, Y. Akimune and M. Mitomo, "Quantitative Analysis of Micro-structure of Self-Reinforced Silicon Nitride Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**(11), 1239-1243 (1993).
17. C. Zener, Private Communication to C. S. Smith, "Grains, Phases and Interfaces :An Interpretation of Microstructures," *Am. Inst. Min. Metall. Engrs.*, **175**, 15-51 (1949).
18. L. C. Sterns and M. P. harmer, "Particle-inhibited Grain Growth in Al₂O₃-SiC: I, experimental results," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 3013-3019 (1996).
19. L. C. Sterns and M. P. harmer, "Particle-inhibited Grain Growth in Al₂O₃-SiC: II, equilibrium and kinetic analyses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 3020-3028 (1996).