

초미립 SiC가 첨가된 질화규소에서 미세구조에 미치는 Bedding의 영향

이훈한 · 김득중
성균관대학교 재료공학과

Effect of Bedding on the Microstructure of Si₃N₄ with Ultrafine SiC

Hong-Han Lee and Deug-Joong Kim

Department of Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received 20 January 2003 ; Accepted 14 February 2003)

Abstracts The effect of bedding on the microstructure of Si₃N₄ added with ultra-fine SiC was investigated. The bedding and the addition of ultra-fine SiC effectively inhibited grain growth of Si₃N₄ matrix grain. The microstructures of the specimens sintered with bedding powder consisted of fine-grains as compared with the specimens sintered without bedding powder. In addition, the grain size and the difference of grain size between the specimens sintered with bedding and without bedding was reduced with increasing SiC content. Some ultra-fine SiC particles were trapped in the Si₃N₄ grains grown. The number of SiC particles trapped in the Si₃N₄ grains increased with increasing the grain growth. When ultra-fine SiC particles were added in the Si₃N₄ ceramics, the strength was improved but the toughness was decreased, which was considered to be resulted from the decrease of the grain size.

Keywords : Silicon nitride, Nanocomposite microstructure bedding

1. 서 론

세라믹스 재료는 금속재료와는 다른 특성을 가진다. 이들 특성 중 고온에서의 물성유지는 최근의 에너지의 효율문제나 환경보호 측면에서 살펴보면 각종 기자재의 핵심부품으로 활용되어 그 가능성을 보여주고 있다¹⁾. 그러나 이들 결합특성은 한편으로는 소성 변형을 방해하므로 강도 및 인성이 낮고 취성을 유발하며 이로 인해 응용확대가 제한되고 있다. 질화규소의 파괴인성과 강도의 증진을 위하여 소결체 내의 입경, 기공, 잔류응력, 입계상 등의 미세구조를 제어하여 큰 성과를 거둔바 있고²⁾ 단상재료의 결점을 해소하기 위한 복합화를 통하여 제2상으로서 이종입자, 혹은 휘스커 등의 단상유입의 첨가효과를 얻기도 하였다³⁻⁶⁾.

최근에는 질화규소 재료의 고온물성을 향상시키기 위한 방법으로 Si₃N₄ 기지에 나노크기의 SiC 입자를 직접 분산시키거나 Si-C-N 전구체를 사용하여 제조한 Si₃N₄/SiC 나노복합체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다⁷⁻¹³⁾. SiC 입자가 Si₃N₄ 입자 내부와 입계에 존재하는 이러한 나노복합체는 상온 및 고온에서 우수한 기계적 물성을 나타내었다. 지금까지 SiC 분산에 의한 물성 향상의 이유는 명확하지 않지만 기지상의 입계에 존재하는 SiC 입자들이 입계 미끄러짐을 방해하기 때문인 것으로 설명되어지고 있다. 또한 박 등은¹⁴⁾ SiC 입자들이 입계에 놓일 경우에만 강도가 증가함을 보고한 예가 있다. 따라서 이러한 복합재료의 고온강도를 결정하는데 있어 SiC 입자의 위치는 매우 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다.

본 연구에서는 세라믹스 나노복합체를 개발하기 위하여 이차상으로 SiC 입자를 선택하여 SiC 분말의 첨가량에 따른 미세구조의 변화와 소결과정에서 bedding의 여부가 미세구조 변화에 주는 영향을 살펴보고 이 미세조직의 변화가 물성에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 92 wt.%의 α - Si_3N_4 분말에 소결 첨가제로 2 wt.%의 Al_2O_3 , 6 wt.%의 Y_2O_3 를 각각 첨가하였고 SiC 분말을 5, 10, 20 wt.%로 변화시켜 첨가하였다. 비교를 위하여 SiC를 첨가하지 않은 Si_3N_4 를 제조하였다. α - Si_3N_4 분말은 일본 UBE사의 평균입자크기가 0.5 μm , α 상이 95%인 UBE 10분말을 사용하였고, Al_2O_3 은 일본 스미토모사의 AKP 30을 사용하였으며, Y_2O_3 은 일본 SHIN-ETSU사의 grade A분말을 사용하였다. SiC 분말은 IBIDEN Co. Ltd사의 UF-0755 Grade Ultrafine을 사용하였다.

첨가한 SiC 분말을 균일하게 분산시키기 위하여 먼저 SiC 분말을 초음파 분산과 기계적 분산을 이용하여 분산시키고 미리 α - Si_3N_4 , Y_2O_3 , Al_2O_3 를 볼밀링으로 10시간 동안 혼합한 분말과 혼합하여 다시 10 시간동안 밀링을 행하였다. 슬러리는 85°C에서 rotary vacuum evaporator를 이용하여 건조시킨 후 100°C에서 24시간 최종 건조시켰다. 건조된 분말은 분쇄한 후, 100-mesh 체를 통과시켰다. 혼합된 분말은 직사각형(27×47 mm) 모양으로 성형하여 100 MPa의 압력으로 정수압 성형한 후, 질소분위기 하에서 1850°C, 5시간, 5.5기압, 1950°C, 2시간, 40기압의 조건으로 2단계 가스압 소결을 하였다. 승온속도는 10°C/min, 냉각속도는 20°C/min로 하였다. 소결할 시편은 성형체 주위를 α - Si_3N_4 분말로 Bedding한 시편과 Bedding을 하지 않은 시편으로 구분하여 소결하였다.

소결된 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 1 μm 까지 최종 연마한 후 플라즈마 에칭기를 이용하여 CF_4+O_2 분위기에서 에칭한 뒤, 주사현미경(HITACHI Co., S-2150, Japan)을 이용하여 미세구조의 변화를 관찰하였다. Image Analyzer(Image Pro-Plus, Media Cybernetics, MD, USA)를 이용하여 미세구조 사진으로부터 각 조성별로 입자의 크기 변화를 정량적으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

모든 조성의 시편에서 α - Si_3N_4 상은 소결 후에 β - Si_3N_4 로 상전이 되어 시편 내에 존재하는 상은 β - Si_3N_4 , SiC와 소결 첨가제에 의한 유리상으로 이루어져 있었다. 각 시편들의 상대밀도는 98% 이상의 높은 밀도 값을 보였으며, Bedding한 시편과 Bedding을 하지 않은 시편에서의 밀도 값은 큰 차이가 없었다. 이차상으로 첨가한 SiC의 양이 증가할수록 밀도 값이 점점 감소하였는데, 이는 소결조제의 양이 적었을 뿐만 아니라 첨가된 SiC가 소결을 방해하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 1은 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 복합체의 조성별로 소결한 시편의 Bedding한 시편과 Bedding을 하지 않은 시편의 미세구조 사진을 보여주고 있다. 전체적으로 Bedding을 하지 않은 시편의 경우 Bedding을 한 시편에 비해 더 큰 입자를 가진 미세구조를 나타내었음을 알 수 있었으며 이 차이는 첨가한 SiC의 양이 증가할수록 감소하였다. 또한 SiC 첨가량이 증가될수록 Si_3N_4 의 결정립의 크기가 현저하게 작아지는 모습을 확인할 수 있는데 이것은 Greskovich 등⁸⁾과 Izaki 등이¹⁵⁾ 보고한 바와 같이 SiC 입자의 첨가량이 증가될수록 Si_3N_4 의 입성장이 억제된 때문으로 해석된다. 20 wt.% SiC가 첨가된 시편에서 Si_3N_4 입자의 입성장을 저지하여 1 μm 이하의 등축상 결정이 다량 존재하고 있으며 긴 주상형의 입자는 SiC를 첨가 안한 시편보다 나타나는 빈도가 적었다. 같은 조성의 Bedding 조건에 따른 상전이 과정을 살펴본 Lee 등의 연구결과¹⁶⁾에 의하면 Bedding을 한 경우 용해-재석출을 통한 $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이가 느리게 일어나고, 이로 인하여 입자성장이 Bedding을 하지 않은 시편보다 느리다고 보고하고 있다. 따라서 Al_2O_3 과 Y_2O_3 를 소결조제로 사용한 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 복합체의 소결에서 Bedding 조건을 변화하여 소결하였을 때 복합체의 미세구조를 변화시킬 수 있음을 확인하였다.

Fig. 2는 각각 0 wt.%와 20 wt.%의 SiC를 첨가하였을 때 Bedding 조건에 따른 Si_3N_4 입자의 크기 분포를 정확하게 살펴보기 위해 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 복합체의 Si_3N_4 입자를 선택하여 구형으로 가정된 입자크기를 측정하고 그 크기분포를 그래프로 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, SiC 첨가 여부와 상관없이 Bedding을 하지 않은 입자의 크기가 Bedding을 한 시편의

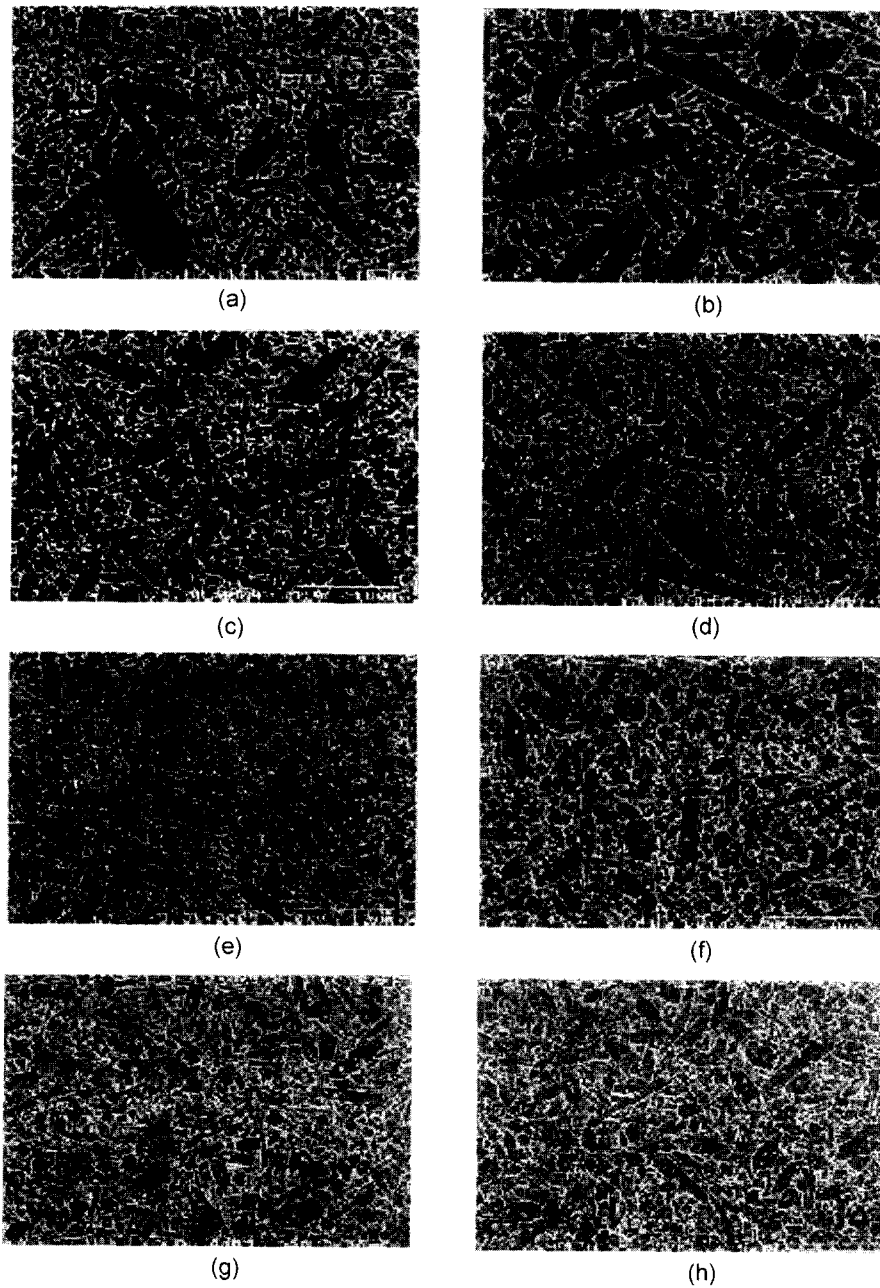


Fig. 1. Microstructure of the specimens sintered at 1950°C for 2 h. (a) 0 wt.% SiC Bedding, (b) 0 wt.% SiC No Bedding, (c) 5 wt.% SiC Bedding, (d) 5 wt.% SiC No Bedding, (e) 10 wt.% SiC Bedding, (f) 10 wt.% SiC No Bedding, (g) 20 wt.% SiC Bedding, (h) 20 wt.% SiC No Bedding.

입자 크기와 비교하여 볼 때 상대적으로 큰 것으로 확인되었다. 또한 Fig. 1에서 살펴본 바와 같이 SiC를 첨가하지 않은 경우 Bedding한 시편과 Bedding

하지 않은 시편의 입자크기 차이와 20 wt%를 첨가한 시편의 입자크기 차이를 비교하여 보면 SiC 첨가량이 증가할수록 그 차이가 현저히 줄어드는 경향을 알

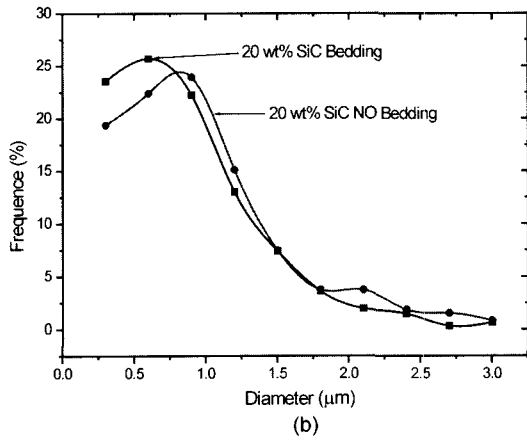
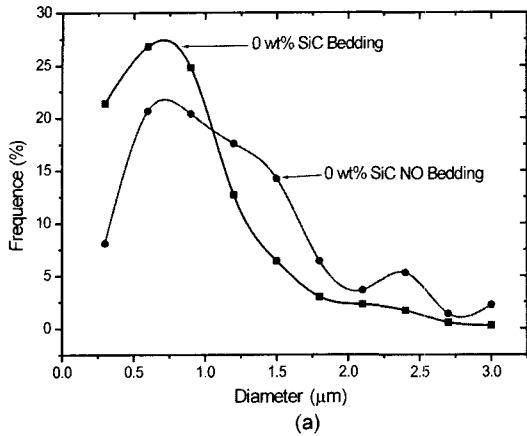


Fig. 2. Si_3N_4 grain diameter as a function of sintering condition. (a) 0 wt.% SiC (b) 20 wt.% SiC.

수 있었다.

소결과정에서 기지상의 Si_3N_4 입자가 성장함에 따라 입자성장을 저지하던 첨가한 SiC 입자는 Si_3N_4 입자 내로 포획되며 이차상 입자의 입내 또는 입계의 존재 위치는 복합체의 물성을 좌우하는 중요한 요소가 될 수 있다. Fig. 3은 SiC를 각각 5 wt.%와 20 wt.%를 첨가한 시편에서 Si_3N_4 입내로 포획된 SiC 입자의 크기와 입자수를 보여주고 있다. 첨가한 SiC의 입자수가 많아지면 입내로 포획된 입자수도 증가하였으며, Bedding을 하지 않은 시편이 Bedding을 한 시편에 비해 전체적으로 기지상 입내에 많은 양의 SiC가 포획된 것을 볼 수 있다. Bedding한 시편에서 기지상의 입내에 위치하는 SiC의 양이 상대적으로 Bedding을 하지 않은 시편보다 적은 것은 Si_3N_4 의 입자성장과 관련되어 있는 것으로 보인다. 기지상 내

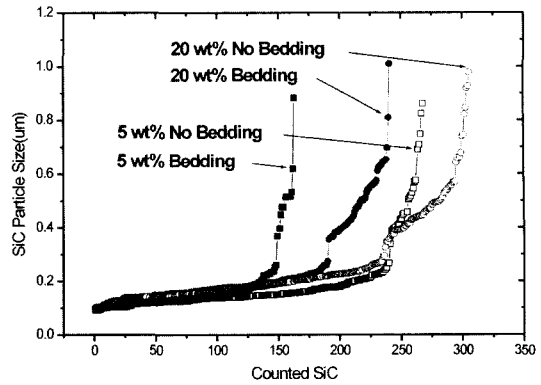


Fig. 3. Number of SiC particles trapped in Si_3N_4 grains.

로 포획된 SiC의 입자는 1.0 μm 의 비교적 큰 입자도 포획되었으나 이는 일부 큰 Si_3N_4 에서만 관찰된 것이고 포획된 대부분의 입자는 0.3 μm 이하의 작은 입자로 이루어져 있다. 이는 기지상인 Si_3N_4 입자의 크기가 클수록 더 큰 입자의 SiC를 포획할 수 있다는 것으로, 입자성장이 빠를수록 많은 양의 SiC를 포획할 수 있다는 것을 의미한다. 포획된 SiC의 입자크기를 살펴보면 Bedding을 하지 않은 시편이 Bedding을 한 시편보다 더 큰 크기의 SiC가 더 많은 양이 포획되고 있음을 발견할 수 있는데 이는 Bedding을 하지 않은 시편의 입성장이 전체적으로 Bedding을 한 시편에 비해 빠르기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4는 소결조제로 Al_2O_3 와 Y_2O_3 를 첨가하여 소결한 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 시편들에서 SiC의 함량변화에 따른 파괴강도의 상관관계를 나타낸 것이다. 이차상으로

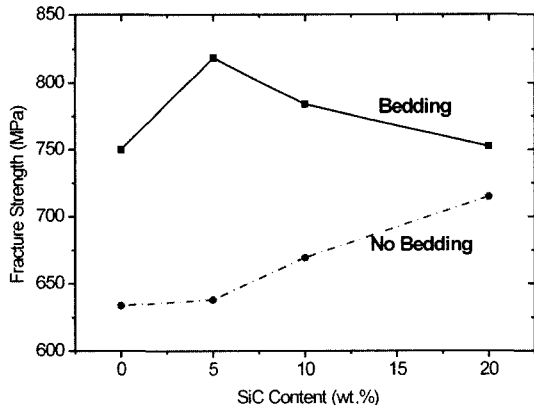


Fig. 4. Fracture strength of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposite with SiC content.

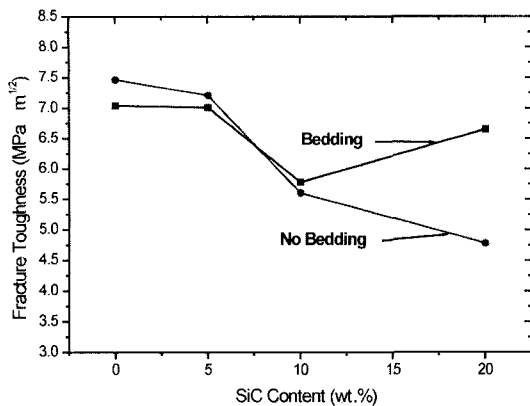


Fig. 5. Fracture toughness of Si₃N₄/SiC nanocomposite with SiC content.

SiC를 첨가한 Si₃N₄/SiC 복합재료의 파괴강도 값은 SiC를 첨가하지 않은 시편과 비교하여 볼 때 파괴강도 값이 약간 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 소결 조건을 다르게 하여 소결한 결과, Bedding한 시편의 파괴강도 값이 Bedding을 하지 않은 시편의 파괴강도 값과 비교해 볼 때 더 높은 파괴강도 값을 나타내었다. 이는 소결조건과 이차상 첨가로 인하여 기지상의 입자크기가 작아졌기 때문으로 생각되어지며, K. Izaki 등이¹⁶⁾ 보고한 바와 같이 SiC 첨가에 의한 SiC 입자 주위에 소결과정 중에 발생된 국부적인 잔류응력에 의한 강화효과도 강도값의 증가에 기여할 수 있을 것으로 생각된다. Fig. 5는 위의 시편들의 SiC의 함량변화에 따른 파괴인성의 변화를 나타내었다. 소결조건을 다르게 하여 소결한 결과 Bedding한 시편의 파괴인성 값이 Bedding을 하지 않은 시편의 파괴인성 값과 비교해 볼 때 더 낮은 파괴인성 값을 나타내었고, 이차상인 SiC의 첨가량을 증가할수록 파괴인성이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 세라믹재료에서의 파괴인성 값은 입자가 큰 것이 유리하다는 연구결과와 같이 균열의 진행을 억제할 수 있는 큰 입자가 없기 때문에 파괴인성 값은 다소 감소한 것으로 사료된다. SiC 첨가는 영율의 증가나 내부응력 형성과 같은 파괴인성 증가 기구를 기대할 수 있으나, 본 실험에서는 파괴인성의 증가보다는 감소하는 경향을 나타내었고, 이를 통하여 Si₃N₄/SiC 복합체의 물성변화는 SiC 첨가 결과보다는 미세구조의 변화를 통한 입자크기 감소가 주 원인으로 생각되었다.

4. 결 론

- 1) Si₃N₄/SiC의 미세구조는 Bedding한 시편에서 더 작은 입자크기를 보였으며 SiC 첨가에 따라 이 입자크기 격차가 점점 작아지는 경향을 나타내었다.
- 2) SiC 첨가는 효과적으로 입성장을 저지하였으며, SiC의 분율이 커짐에 따라 Si₃N₄의 입자크기가 작아졌다. 이는 첨가된 SiC가 Si₃N₄의 입성장을 효과적으로 억제시키는 역할이 크기 때문이다.
- 3) 입내에 위치한 SiC의 입자크기 및 양은 Si₃N₄ 입자의 성장정도에 비례하였다.
- 4) SiC를 첨가한 시편에서 약간 낮은 강도 값을 나타낸 반면 파괴인성 값은 약간 낮은 값을 나타내었다. 이는 SiC 첨가에 의한 것이라기보다는 Si₃N₄의 입자성장과 관련된 입자크기 변화에 기인한 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Jurgen G. Heinrich and Hartmut Kruner: *Tailoring of Mechanical Properties of Si₃N₄ Ceramics*, M. J. Hoffmann and G. Petzow (Ed.), (1994) 19.
2. Giuseppe Pezzotti and Mototsugu Sakai: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) 3039.
3. M. Backhaus-Ricoult, J. Castaing and J. L. Routbort: *Rev. Phys. Appl.*, **23** (1988) 239.
4. B. J. Hockey, S. M. Weiderhorn, W. Liu, G. Baldoni and S. T. Buljan: *J. Mater. Sci.*, **26** (1991) 3931.
5. C. Y. Chu, J. P. Singh and J. L. Routbort: *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993) 1349.
6. N. Claussen: *Proceedings of the 11th Riso International Symposium on Metallurgy and Materials Science Ceramic-Processing, Microstructure, and Properties*, J. J. Bentzen, J. B. Bilde-Sorensen, N. Christiansen, A. Horsewell, and B. Ralph (Ed.), Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, (1990) 1.
7. M. Herrmann, C. Schuber, A. Rendtel and H. Hueber: *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998) 1095.
8. C. Greskovich and J. A. Palm: *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** (1980) 597.
9. G. Sasaki, H. Nakase, K. Suganuma, T. Fujita and K. Niihara: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** (1992) 536.
10. T. Hirano, A. Nakahira and K. Niihara: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **41** (1994) 1243.
11. K. Niihara, T. Hirano, A. Nakahira, K. Suganuma, K. Izaki and T. Kawakami: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **36** (1989) 243.

12. K. Niihara, K. Izaki and T. kawakami: J. Mater. Sci. Lett., **10** (1990) 112.
13. K. Niihara, K. Izaki and A. Nakahira: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., **37** (1990) 352.
14. H. J. Park, H. E. Kim and K. Niihara: J. Eur. Ceram. Soc., **18** (1998) 907.
15. K. Izaki, A. Nakahira and K. Niihara: in Proceedings of the 1st International Symposium on Sci. of Eng. Ceramics, The ceramic Society of Japan, Koda, (1989) 443.
16. H. R. Lee, C. J. Lee and Deug J. Kim: Materials Letters, **52** (2002) 355.