

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-A.2009.33.11.1233

SiO₂ 나노 콜로이드 첨가량에 따른 Si₃N₄의 고온강도 특성

남기우* · 이건찬*

(2009년 6월 19일 접수, 2009년 10월 7일 수정, 2009년 10월 26일 심사완료)

Characterization of High Temperature Strength of Si₃N₄ Composite Ceramics According to the Amount of SiO₂ Nano Colloidal Added

Ki Woo Nam and Kun Chan Lee

Key Words: Si₃N₄ Composite Ceramics(질화 규소 복합 세라믹스), Bending Strength(굽힘 강도), Crack Healing(균열치유), High Temperature Strength(고온강도), SiO₂ Nano Colloidal(SiO₂ 나노콜로이드)

Abstract

This study analyzed the characterization of high temperature strength of Si₃N₄ composite ceramics additive based on variations in the amount of nano colloidal SiO₂ added. Semi-elliptical cracks about 100 μm length were obtained from a Vickers indenter using a load of 24.5 N. The results showed that the heat-treated smooth specimens with SiO₂ nano colloidal coating exhibited the highest bending strength at 0.0 wt% SiO₂ nano colloidal added, which is amounted to a 187 % increase over that of smooth specimen. Limiting temperature for bending strength of crack-healed zone for bending strength was about 1273 K. However, the bending strength of SSTS-3 and SSTS-4 was considerably increased while that of SSTS-1 and SSTS-2 was decreased at a temperature of 1,573K.

1. 서론

질화규소(Si₃N₄)는 뛰어난 기계적 성질, 내마모성, 내식성 및 열적 특성 때문에 터보 차-저 로터, 디젤엔진부품, 공구류 및 베어링 등 산업에 많이 응용된다. 최근에는 각종 전자기적 특성을 나타내는 세라믹스가 많이 발견되고 응용되면서 전자기적 기능성을 또 하나의 장점으로 가지고 있다. 그러나 구조용 세라믹스는 파괴인성이 낮아 깨어지기 쉬워 가공성이 나쁘고, 공정 제어가 어려운 단점도 있다. 이러한 낮은 신뢰성은 세라

믹의 적용에 제한이 생기므로, 적용범위를 넓히기 위해 신뢰성을 높이는 것이 중요하다.

질화규소를 비롯하여 일부 세라믹스는 균열 치유 능력이 있다.⁽¹⁻⁴⁾ 자기 균열 치유 능력은 신뢰성 증가와 정밀 검사, 기계 가공 및 연마 단가의 감소와 같은 큰 장점이 있다.^(5,6) Si₃N₄,⁽⁸⁻¹²⁾ SiC^(13,14) 및 Al₂O₃^(7,15) 는 매우 흥미있는 균열 치유 능력을 가진다. 균열치유는 열처리에 의하여 표면에 형성된 SiO₂ 산화물에 의하여 이루어진다. 이와 같은 원리에 의하여 Si₃N₄는 SiO₂ 나노 콜로이드를 균열부에 도포하여 1,273K, 대기중에 1시간 유지함으로써 시험편 표면에 도입한 약 100 μm의 예균열을 완전히 치유할 수 있었다.^(4,7) SiO₂의 첨가량에 따른 상온 강도 특성은 저자들에 의하여 연구되었으나,⁽¹⁶⁾ SiO₂ 첨가량에 따른 고온 강도 특성에 관한 연구는 없었다.

따라서 본 연구에서는 소결 보조제 SiO₂ 나노 콜로이드 첨가량에 따른 Si₃N₄ 세라믹의 균열치

[이 논문은 대한기계학회 2009년도 부산지부 춘계학술대회(2009. 5. 8., 동명대) 발표논문임]

* 책임저자, 회원, 부경대학교 재료공학과
E-mail : namkw@pknu.ac.kr
TEL : (051)629-6358 FAX : (051)629-6353

* Institute for Fuel Cell Innovation, National Research Council of Canada
(현재 Showa Denko K.K.)

Table 1 Batch composition of specimens (wt.%)

	Si ₃ N ₄	SiC	Y ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂ colloidal
SSTS-1	80	20	5.0	3.0	0.0
SSTS-2					1.3
SSTS-3					2.6
SSTS-4					10.4

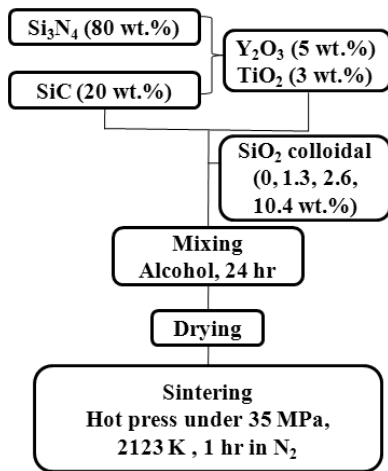


Fig. 1 Sintering flow chart

유 거동 및 고온강도 특성에 대하여 연구하였다.

2. 재료 및 실험 방법

본 실험에 사용한 분말은 평균 직경 0.2 μm의 Si₃N₄와 평균 직경 0.27 μm의 SiC 분말이다. 소결 보조제는 33 nm의 Y₂O₃, 아나타제 TiO₂ 그리고 12 wt.%의 SiO₂ 나노 콜로이드가 사용되었다. 그리고 SiO₂ 나노 콜로이드는 첨가량에 의한 고온강도 특성을 알아보기 위하여 0.0 wt.%, 1.3 wt.%, 2.6 wt.% 및 10.4 wt.%로 변경하였다. SiO₂ 콜로이드는 773 K 이상의 온도에서 SiO₂ 산화물을 형성한다. 각 시험편의 조성을 Table.1에 나타내었다. Fig. 1은 Si₃N₄ 세라믹의 소결 공정도를 나타낸다.

분말의 혼합은 Si₃N₄ 볼과 알코올을 첨가하여, 24시간 동안 실시하였다. 혼합한 분말은 용매가 증발할 때까지 진공로에서 건조시킨 후, 분말을 만들어 소결에 사용하였다. 분말의 소결은 N₂ 가스 분위기의 35 MPa 압력하에서 2,123 K, 1시간 동안 유지시켜 고온 가압 소결(Hot-press)을 실시

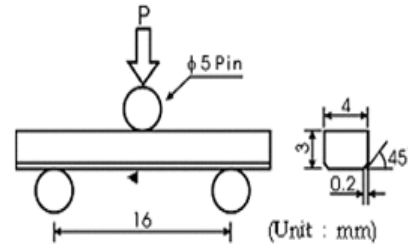


Fig. 2 Dimensions of the specimen and the three-point bending system used for this study

하였다. 생성된 소결체는 3 × 4 × 22 mm의 시험편으로 자른 후, 경면 연마하였다. 시험편의 모서리 부분은 가공 시에 미세 균열이 발생할 수 있으므로 45°의 각도로 모따기를 실시하였다. Fig. 2는 시험편의 형상과 3점 굽힘 시스템을 보여준다.

예균열은 24.5 N의 하중을 사용한 비커스 경도기로 시험편 표면의 중앙부에 길이 약 100 μm의 반타원형 균열을 만들었다. 예균열의 도입 후, 균열면위에 SiO₂ 나노 콜로이드를 도포하고 1273 K에서 1시간 동안 대기중에서 열처리 실시하였다. 굽힘 실험은 상온(RT), 1073 K, 1273 K, 1573 K에서 실시하였다. 모든 파단 시험은 스패(span) 길이 16 mm, 크로스헤드 속도 0.5 mm/min로 3점 굽힘시험을 실시하였다. 그리고 EPMA를 사용하여 고온 파단 후에 표면의 Si, O, C의 양을 조사하여 강도 변화와의 상관성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 모재의 상온 굽힘 강도

Fig. 3은 첨가제 SiO₂ 나노 콜로이드의 양에 따른 모재의 굽힘 강도 변화를 나타낸 것이다. 검은 원(●)은 모재시험편 위에 SiO₂ 나노 콜로이드를 도포하여 1,273 K의 공기 중에서 1시간 동안 열처리한 시험편이고, 흰원(○)은 모재시험편이다. SiO₂ 나노 콜로이드 0.0 wt.%인 모재(SSTS-1)의 평균 굽힘강도는 595 MPa이지만, SiO₂ 나노 콜로이드를 첨가한 모재는 첨가하지 않은 모재보다 157 % (1.3 wt.%, SSTS-2), 150 % (2.6 wt.%, SSTS-3), 117 % (10.4 wt.%, SSTS-4) 상승하였다. 열처리하지 않은 모재에서는 SiO₂ 1.3 wt.%(SSTS-2)를 첨가한 시험편이 최고 강도를 나타내어, 최적

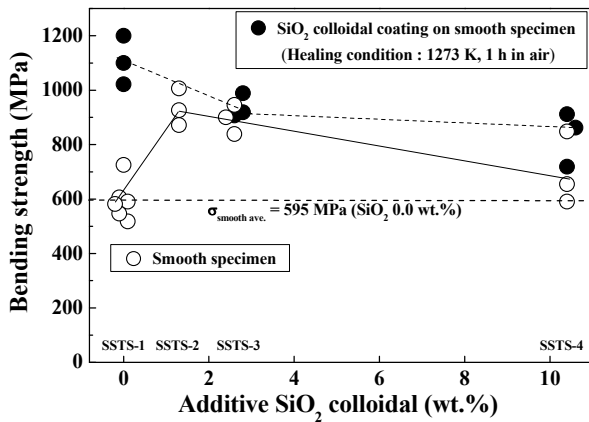


Fig. 3 Bending strength according to an amount of additive SiO₂ colloidal

조건이라 판단하였다.⁽¹⁶⁾ 한편, SiO₂ 나노 콜로이드를 도포하여 열처리한 0.0 wt.% 모재(●, SSTS-1)의 평균 굽힘강도는 1111 MPa를 나타내어, 모재(○)의 강도보다 187 % 상승하였다. 그러나 첨가량이 증가함에 따라서 SiO₂ 콜로이드를 도포한 모재시험편(●)의 강도는 미도포 모재시험편(○)과 비슷하거나 약간 높은 강도를 나타내었다. 이와 같이 균열 치유 물질로 알려진 SiO₂는 첨가량에 따라서 모재의 강도에 영향을 주었다. 즉, 모재시험편은 1.3 wt.%(SSTS-2)에서 최고 강도를 나타낸 후, 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. 그리고 SiO₂ 나노 콜로이드 도포 시험편은 0.0 wt.%(SSTS-1)에서 최고 강도를 나타내며, 첨가량 증가에 따라서 감소하여, SiO₂ 나노 콜로이드의 도포 영향은 거의 없었다. 이것은 균열 치유에 기여하는 SiO₂ 산화물의 양이 과도하면 유리상의 SiO₂가 적정량 이상으로 증가하여 취화한 것이라 판단된다.

Fig. 3에서 1,273 K의 공기 중에서 1시간 동안 열처리 시험편은 SiO₂ 나노 콜로이드 양이 증가함에 따라서 강도의 저하가 나타났다. 이러한 원인을 규명하기 위하여 SSTS-1, SSTS-3 및 SSTS-4의 파단면의 조직 사진을 Fig.4에 나타내었다. 각각의 파단조직은 서로 다른 조직 형상을 하고 있는 것을 볼 수 있다. 가장 높은 강도 값을 가진 SSTS-1 시험편의 결정립은 SSTS-3와 SSTS-4의 조직에 비하여 결정립이 미세하고 봉상의 것을 알 수 있다. 그리고 SSTS-3와 SSTS-4는 판상의 형상을 형성하며, 결정립이 성장한 것을 볼 수 있다. 이것은 SiO₂ 나노 콜로이드를 과도하게 첨가

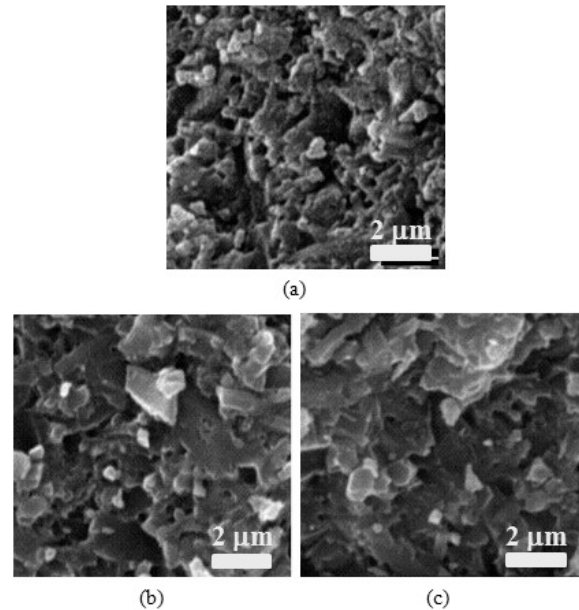


Fig. 4 Fracture surface structure by SEM of heat treated specimens at 1273 K, 1 h in air ; (a) SSTS-1, (b) SSTS-3 and (d) SSTS-4

함으로써 결정립이 성장하게 되고 결국 강도 저하의 원인으로 작용하게 됨을 의미한다. 그러나 이러한 원인 규명을 위한 연구는 차후 과제라 판단된다.

3.2 균열 치유재의 고온 굽힘 강도

Fig. 5은 SSTS-1, SSTS-2, SSTS-3 및 SSTS-4 시험편의 균열재 표면에 SiO₂ 나노 콜로이드를 도포하여 1,273 K에서 1시간 치유한 균열치유재의 굽힘 강도에 대한 온도와의 관계를 나타내었다.

그림에서 모재의 굽힘강도는 595 MPa를 나타내었으나, 균열재는 모재의 약 절반인 336 MPa를 나타내었다.

SSTS-1 시험편의 굽힘강도는 1,273 K까지 일정한 약 810 MPa를 나타내고, 1,573 K에서는 감소하였다. 1,273 K의 내열강도는 모재시험편보다 약 136 %를 나타내었다. 이러한 고온강도 특성은 Ando 등이 균열표면에 SiO₂ 나노 콜로이드를 코팅하지 않은 결과(균열치유시험편/모재시험편의 비 100%)보다 훨씬 높은 균열치유강도를 나타내었다.⁽⁵⁾ 이것은 균열이 유리상 SiO₂에 의하여 치유되므로,⁽¹³⁾ 균열부에 SiO₂ 나노 콜로이드를 도포함으로써 더 많은 유리상 SiO₂가 가교를 형성하였기 때문이다. SSTS-2 시험편은 상온에서 968 MPa를 나타내어 SSTS-1(810 MPa)보다 119 % 높은 강도값을 나타내었다. 그리고 온도 증가와 함께 SSTS-2 시험편은 1,073 K까지 내열강도가 약간

감소하였고, 그 이후는 좀 더 급격한 감소를 보였지만 대체로 SSTS-1 시험편과 비슷한 양상을 보였다. 더구나 1,573 K의 내열강도도 모재시험편(595 MPa)보다 약 123 %를 나타내었다. 그러나 SSTS-3과 SSTS-4 시험편은 온도가 증가함에 따라서 내열강도가 감소하여 1,273 K에서 최저 강도를 나타내었지만, 1,573 K에서 고온압축 강도가 상승하였다.

그러나 본 연구에서 SiO₂ 나노 콜로이드를 소결보조제로 첨가한 균열재에 SiO₂ 나노 콜로이드를 도포하여 얻은 1073 K~1573 K의 고온 강도

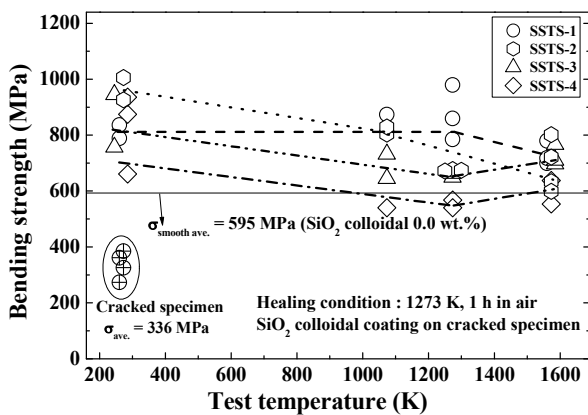


Fig. 5 Effect of test temperature on the bending strength of crack-healed specimens

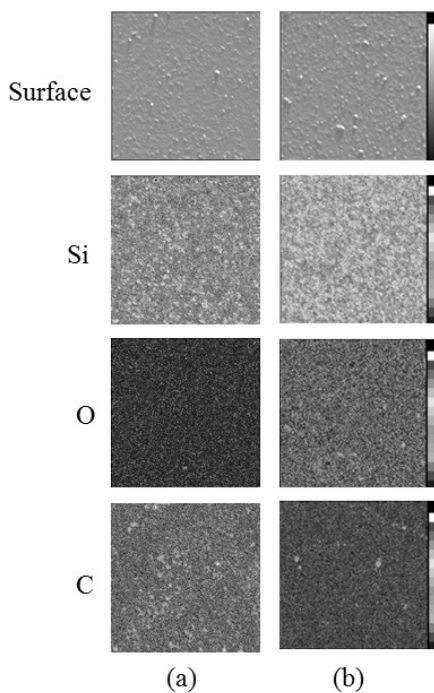


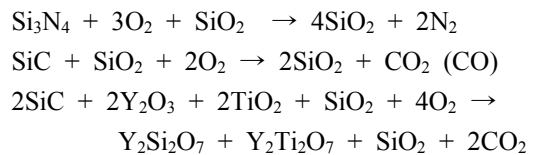
Fig. 6 The elemental mapping by EPMA after high temperature test (SSTS-1); (a) 1,273K, (b) 1,573K

는 미열처리 모재보다 평균 93 % ~ 147 %를 나타내었다. 한편 균열재보다는 평균 165 % ~ 260 % 높게 나타났다.

Fig. 5에서 1,573 K의 고온강도가 저하하고 (SSTS-1), 증가하는(SSTS-3) 원인을 조사하기 위하여 1,273 K와 1,573 K의 표면을 EPMA 분석하여 Fig. 6과 7에 나타내었다.

Fig. 6에서 (a)는 1,273 K의 결과이고, (b)는 1,573 K의 결과이다. (b)의 표면이 (a)보다 약간 거칠어진 것을 알 수 있다. 1,573 K에서 Si와 C는 감소하였고, O는 증가하였다. 결국 1,573 K에서 강도 저하의 원인은 높은 온도에 의하여 유리상 SiO₂의 기화가 원인이라 판단된다.⁽¹⁷⁾

Si₃N₄ 복합 세라믹스의 균열치유 반응은 아래와 같다.⁽¹⁶⁾



여기서 Y₂Si₂O₇과 Y₂Ti₂O₇은 결정상이고, 아나타제형 TiO₂는 773 °C 이상에서 루틸형인 결정상이 된다. SiO₂는 유리상과 결정상의 2가지 상태가 있으며, 결정상 SiO₂ 양은 균열치유 온도에 의존

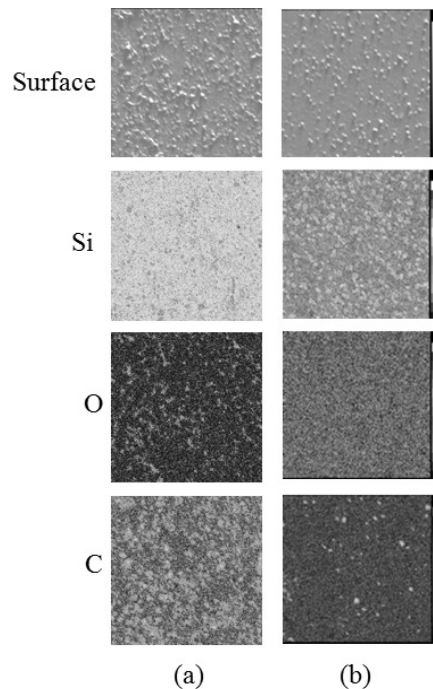


Fig. 7 The elemental mapping by EPMA after high temperature test (SSTS-3); (a) 1,273K, (b) 1,573K

Table 2 Composition of surface by EPMA (wt.%)

Speci.	Temp.	Compo.				
		Si	Y	Ti	C	O
SSTS-1	1273 K	75.874	8.856	2.162	13.107	0.000
	1573 K	74.843	7.937	3.484	10.496	3.241
SSTS-3	1273 K	77.044	7.574	2.302	11.344	1.736
	1573 K	77.474	7.667	2.482	3.566	8.812

한다. 따라서 Si를 함유하는 세라믹스는 유리상 SiO₂가 강도회복에 기여한다.

Fig. 7에서 (a)는 1,273 K의 결과이고, (b)는 1,573 K의 결과이다. 이와 같이 SiO₂ 나노 콜로이드를 많이 첨가한 경우는 1,573 K의 고온 굽힘 강도가 상승하였다. 표면은 (a)가 (b)보다 더 거칠다는 것을 알 수 있다. 또한 Si와 O의 양은 1,573 K에서 증가하였고, C는 감소하였다. 이것은 시험편의 소결 시 첨가된 많은 양의 SiO₂ 나노 콜로이드가 1,573 K에서 10분간 유지할 때 강도 회복으로 작용하였다고 판단된다. Table 2는 SSTS-1과 SSTS-3 시험편의 표면성분을 3번 측정하여 평균한 값(wt.%)이다.

따라서 강도 회복은 SiO₂ 나노 콜로이드의 첨가량 및 온도에 따라서 다르게 나타난다고 판단된다. 이와 관련된 상세한 연구는 향후 과제라 판단된다.

4. 결론

SiO₂ 나노 콜로이드의 첨가량에 따른 고온 강도 특성에 대하여 조사하였다. 본 연구에서는 균열 치유 물질로 알려진 SiO₂ 나노 콜로이드의 첨가량 및 표면 도포에 따른 Si₃N₄ 복합 세라믹스의 모재 및 열처리모재의 상온 굽힘, 균열 치유재의 고온 굽힘 강도를 조사하였다.

(1) 상온 강도는 1.3 wt.% SiO₂ 나노 콜로이드를 첨가한 것이 가장 높았다. SiO₂ 나노 콜로이드를 도포하여 열처리한 모재의 강도는 SiO₂ 나노 콜로이드를 첨가하지 않은 것이 가장 높았다.

(2) SiO₂ 나노 콜로이드를 도포하여 열처리한 균열치유재 고온 한계 온도는 1,273 K이었다.

(3) SSTS-1과 SSTS-3를 EPMA 분석한 결과, SSTS-1에서는 1,573 K에서 Si와 C가 감소하고, O가 증가하였다. SSTS-3에서는 1,573 K에서 Si와

O가 증가하고, C가 감소하였다. 이것은 시험편의 소결 시 첨가된 많은 양의 SiO₂ 나노 콜로이드가 1,573 K에서 10분간 유지할 때 강도 회복으로 작용하였다고 판단된다.

(4) 따라서 SiO₂ 나노 콜로이드를 첨가한 세라믹스는 첨가량 및 온도에 따라서 강도 회복이 다르게 나타난다고 판단된다.

참고문헌

- (1) Choi, S. R. and Tikara, V., 1992, "Crack-Healing Behavior Of Hot-Pressed Silicon Nitride Due to Oxidation," *Scripta. Metall. Mater.*, Vol. 26, pp 1263~1268.
- (2) Ogasawara, T., Hori, T. and Okada, A., 1994, "Thereshold Stress Intensity for Oxidative Crack Healing in Sintered Silicon Nitride," *J. Mat. Sci. Lett.*, Vol. 13, pp 404~406.
- (3) Zhang, Y. Z., Edwards, L. and Plumbridge, W.J., 1998, "Crack Healing in a Silicon Nitride Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, pp 1861~1868.
- (4) Ando, K., Ikeda, T., Sato, S., Yao, F. and Kobayashi, Y., 1998, "A Preliminary Study on Crack Healing Behaviour of Si₃N₄/SiC Composite Ceramics," *Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct.*, Vol. 21, pp 119~122.
- (5) Ando, K., Chu, M. C., Sato, S., Yao, F. and Kobayashi, Y., 1998, "The Study on Crack Healing Behavior of Silicon Nitride Ceramics," *Jpn. Soc. Mech. Engng.*, Vol. 64, pp 1936~1942 (in Japanese).
- (6) Ando, K., Shirai, Y., Nakatani, M., Kobayashi, Y. and Sato, S., 2002, "(Crack-healing + Proof test): a New Methodology to Guarantee the Structural Integrity of a Ceramics Component," *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 22, pp 121~128.
- (7) Nam, K. W., Kim, H. S., Son, C. S., Kim, S. K. and Ahn, S. H., 2007, "Cracked-Healing and Elevated Temperature Bending Strength of Al₂O₃ Composite Ceramics by an Amount of Y₂O₃," *Transactions of the KSME(A)*, Vol. 31, pp 1108~1114.
- (8) Nam, K. W., Kim, M. K., Kim, H. S., Kim, J. W. and Ahn, S. H., 2006, "Bending Strength of Si₃N₄

- Monolithic and Si₃N₄/SiC Composite Ceramics and Elastic Wave Characteristics by Wavelet Analysis," *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 20, No. 25-27, pp. 4279~4284.
- (9) Nam, K. W., Kim, M. K., Park, S. W., Ahn, S. H. and Kim, J. S., 2007, "Crack Healing Behavior and Bending Strength of Si₃N₄/SiC Composite Ceramics by SiO₂ Colloidal," *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 471, pp. 102~105.
- (10) Kim, M. K., Kang, S. B., Ahn, S. H. and Nam, K. W., 2007, "Strength and Surface Morphology of Si₃N₄ Composite Ceramics Coated with SiO₂ Gel," *Solid State Phenomena*, Vols. 124-126, pp. 719~722.
- (11) Kim, M. K., Park, S. W., Son, C. S., Ahn, S. H. and Nam, K. W., 2006, "Crack Healing and Bending Strength of Si₃N₄/SiC Composite Ceramics by Additive Powder TiO₂," *Proceeding of The KSME 2006 Fall Annual Meeting*, pp. 149~152.
- (12) Park, S. W., Kim, M. K., Ahn, S. H. and Nam, K. W., 2006, "Bending Strength of Crack Healed Si₃N₄/SiC Composite Ceramics by SiO₂ Colloidal," *2006 Annual Conference & International Workshops of the 20th Anniversary of the Korean Society of Ocean Engineers*, pp. 166~168.
- (13) Lee, S. K., Ishida, W., Lee, S. Y., Nam, K. W. and Ando, K., 2005, "Crack-Healing Behavior and Resultant Strength Properties of Silicon Carbide Ceramic," *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 25, pp. 569~576.
- (14) Nam, K. W., Park, S. W. and Ahn, S. H., 2008, "Crack-healing Behavior and Strength Properties of SiC Ceramics According to Additives SiO₂," *Proceeding of Korea Ocean Science Technique Council 2007 Joint Meeting*, pp. 2430.
- (15) Kim, H. S., Kim, M. K., Kim, J. W., Ahn, S. H. and Nam, K. W., 2007, "Strength of Crack Healed-Specimen and Elastic Wave Characteristics of Al₂O₃/SiC Composite Ceramics," *Transactions of the KSME(A)*, Vol. 31, No. 4, pp. 425~431.
- (16) Nam, K. W., Park, S. H. and Kim, J. S., 2007, "Cracked-healing and the Bending Strength of Si₃N₄ Composite Ceramics with SiO₂ Additions," *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 10, No. 1. (in printing)
- (17) Ando, K., Ikeda, T., Sato, S., Yao, F. and Kobayashi, Y., 1998, "A Preliminary Study on Crack Healing Behaviour of Si₃N₄/SiC Composite Ceramics," *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, Vol. 21, pp. 119~22.