한국해양공학회지 제27권 제2호, pp 8-12, 2013년 4월 / ISSN(print) 1225-0767 / ISSN(online) 2287-6715

Journal of Ocean Engineering and Technology 27(2), 8-12, April, 2013
http://dx.doi.org/10.5574/KSOE.2013.27.2.008

배향된 휘스커 종자에 의해 제조된 질화규소 세라믹 복합체의 기계적 특성

김한길* · 방국수** · 정상진*** · 박찬*

*부경대학교 재료공학과
**부경대학교 신소재시스템공학과
***경성대학교 신소재공학과

Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramic Composites with Aligned Whisker Seeds

Han-Gil Kim*, Kook-Soo Bang**, Sang-Jin Jung*** and Chan Park*

*Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
**Department of Advanced Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
***Department of Advanced Materials Engineering, Kyungsung University, Busan 608-736, Korea

KEY WORDS: Si_3N_4 composites 질화규소 복합체, Gas pressure sintering, 가스압소결, Flexural strength 휨 강도, Whisker seeds 휘스커 종자, Mechanical property 기계적 특성, Tape casting 테이프 캐스팅

ABSTRACT: *Four kinds of silicon nitride composites with tri-laminate structure were prepared by stacking tapes with aligned β-Si_3N_4 whisker seeds. The composites were fabricated using a modified tape casting method for enhanced alignment of the whisker seeds. The relative densities of all four samples reached 99% at room temperature. The three-point flexural strengths of the samples according to the stacking sequences were measured at both room temperature and 1723 K. The high temperature strength of sample WWW was 457 ± 14 MPa. The fracture of sample WWW occurred mainly along the grain boundary. The room temperature strengths of samples OOO, OWO, WOW, and WWW were 430 ± 32 MPa, 470 ± 19 MPa, 700 ± 14MPa, and 940 ± 14 MPa, respectively.*

1. 서 론

질화규소는 다른 산화물 세라믹스에 비해 낮은 열팽창 계수(Thermal expansion constant), 높은 열전도율(Thermal conductivity), 내마모성, 비교적 고온에서 고강도(High strength), 고인성(High toughness)을 나타내는 등 우수하고 균형적인 열적, 기계적 특성을 가지고 있어 구조용 재료로서의 연구가 활발히 진행되고 있으며(Frank, 2000; Maalmi et al., 1998)(Noh et al.,2007) 현재 자동차의 연료절약과 배기가스에 의한 공해를 줄일 수 있는 터보차져 로터가 개발되어 있고 추후 해양선박용 부품으로의 응용이 예상된다. 이와 비교하여, 탄화규소는 고온강도는 뛰어나지만 파괴인성이 너무 낮은 문제점을 갖고 있다(Hong and Cho, 1994). 그러나 전체 구조재료의 입장에서 보면 아직도 파괴인성과 신뢰성 등을 더욱 향상 시켜야 한다. 질화규소는 확산계수가 낮고 고온에서의 열분해 현상 때문에 소결성이 매우 낮은 문제점을 갖고 있다. 이러한 난소결성을 해결하기 위하여 가스압소결(Gas pressure sintering, GPS)과 고온정수압소결(Hot isostatic pressing, HIP)이 널리 사용되고 있다(Mitomo and Uenosono, 1992). GPS 공정의 경우에 치밀화에 대한 주요 구동력은 온도이고 압력은 질화규소의 분해를 막는 역할을 하는데 비하여, HIP 공정의 경우는 압력이 치밀화에 대한 주요 구동력일 뿐만 아니라 질화규소의 분해를 막는 역할도 한다. 따라서 그 미세구조에도 공정에 따라 차이가 난다. 세라믹 재료는 충격 및 하중을 가했을때 재료의 표면과 내부의 미세결함에 민감하며, 거의 소성변형 없이 탄성거동을 나타냄으로 인해 취성파괴 양상을 가짐으로서 신뢰성이 저하된다. 이러한 단점은 미세구조의 설계를 통해서 개선될 수 있는데, 그 대표적인 예가 복합재료로 제작하는 것이다. 우수한 세라믹 복합체를 제작하기 위해서는 적절한 기지와 보강재 및 재료의 선택, 그리고 기지와 보강재간에 있어서 최적의 계면 조절이 수행되어야 한다. 보강재의 종횡비가 클 수록 효과적이다. 따라서 섬유와 휘스커 보강방법은 일반적인 분말취급 및 소결공정으로 용이하게 제조될 수 있고 슬립캐스팅, 압출 및 사출 성형, 테

Received 7 November 2012, revised 20 February 2013, accepted 19 April 2013
Corresponding author Chan Park: +82-51-629-6360, chanpark@pknu.ac.kr
ⓒ 2013, The Korean Society of Ocean Engineers

이프 캐스팅등의 여러가지 성형공정을 적용할 수 있어 최근 파괴인성 강화용 세라믹 복합재료 개발에 활발히 이용되고 있는 방법이다. 휘스커강화 복합체에 있어서 파괴인성은 휘스커에 의한 균열 굴절(Crack deflection)과 균열가교(Crack bridging) 등의 강화기구에 의해 증진되는데, 휘스커의 체적분율과 직경이 클수록 이러한 효과는 커진다. 휘스커(Naoto and Akira, 1988; Mamoru and Mizuno, 1986; Lonald and Rowcliffe, 1980; Naoto and Akira, 1992) 강화 복합체의 소결특성 및 기계적 물성은 휘스커의 배열 상태(Wang et al., 1996; Lange, 1982; Priest et al., 1977; Kijima and Shirasaki, 1976)에 따라서도 크게 좌우된다. 만약 휘스커가 불규칙하게 배열되어 있는 경우, 소결시 휘스커가 성장하는 과정에서 길이 방향으로의 성장이 휘스커들간에 상호 저지되므로 종횡비의 감소를 초래하여 파괴인성 향상에 불리하다. 이러한 현상은 휘스커의 적절한 배열을 통해 극복될 수 있다. 휘스커를 일방향으로 배열하게 되면 복합체의 치밀화와 균질화에 유리하며, 기계적 물성의 이방성을 부여함으로써 특정방향으로 더욱 우수한 물성을 지니는 복합체도 제작할 수 있게 된다. 휘스커를 일방향으로 배향시킬 수 있는 공정 중에서, 특히 테이프 캐스팅법은 캐스팅 이후의 적층 과정을 통해서 최종 소결체 내의 휘스커 배열 상태를 조절하는데 유용한 공정이다(Wu and Messing, 1994). Hirao 등은 테이프캐스팅을 통하여 β-Si_3N_4 휘스커를 일방향 배향시킨 질화규소 복합체의 경우, 휘스커 배열 방향에 대하여 수직한 방향의 파괴인성과 강도는 휘스커가 불규칙하게 배열된 경우보다 증진된다고 하였다(Hirao et al., 1995). 본 연구에서는 테이프캐스팅을 통하여 3wt%의 β-Si_3N_4 휘스커를 일방향으로 배향시켰고 가장 우수한 특성을 나타내는 소결조건을 택하여 적층방향을 달리 함으로써 휘스커 배열 형태에 따른 기계적 특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편의 제조

β-Si_3N_4는 종결정을 일방향으로 배향시키기 위해 테이프 캐스팅법을 이용하였고, 통상적인 방법보다 효율적으로 일방향으로 배열하기 위해 추가로 가이드 핀을 장착한 수정된 테이프 캐스팅법을 이용하였다. β-Si_3N_4 종결정의 적층방향을 각각 달리하여 미세구조와 고온에서 강도에 미치는 영향을 조사하기 위해 실험을 행하였다. 본 실험에 비교 시편으로 휘스커 종자(Seed)를 첨가하지 않은 분말압축으로 제조된 시편을 준비하였다. Fig. 1은 본 실험의 전체적인 공정도이다. Green tape를 제조하기 위하여 Si_3N_4 세라믹스 분말에 소결조제로 0.8wt%Y_2O_3와 0.4wt%Al_2O_3, 그리고 1.6wt%Y_2O_3와 0.7wt%Al_2O_3, 2.4wt%Y_2O_3와 1.1wt%Al_2O_3, 4.8wt%Y_2O_3와 2.2wt%Al_2O_3를 각각 첨가한 혼합분말에 유기용매인 Methyl-Ethyl ketone과 분산제로 3wt%의 KD-1(ICI Chemical Co., Barcelona, Spain)을 첨가하였다. 본 실험에서 사용된 모든 분말의 특성을 Table 1에 나타냈으며 조성은 Table 2에 나타냈다. 테이프 캐스팅으로 β-Si_3N_4휘스커를 일방향으로 배향시켰으며, 배향된 테이프는 휘스커 방향에 평행하게 적층한 WWW시편과 수직하게 적층한 시편 OOO 그리고 양쪽에 평행하게 적층하고 가운데 수직하게 적층한 WOW시편, 양쪽에 수직하게 적층하고 가운데 평행하게 적층한 OWO시편의 네가지 방법으로 각기 적층방식을 달리하였고, 시편의 적층방식은 Fig. 2와 같다. 휘스커를 첨가한 시편과 비교하기 위한 시편으로 분말압축으로 제조된 시편을 준비하였다. 준비된 시편은 바인더 소성과 냉간정수압압축을 한 뒤 2050°C에서 3.10 Mpa 압력에서 4시간동안 가스압소결하여 상온에서의 강도와 1450°C의 고온에서 강도를 측정하였다.

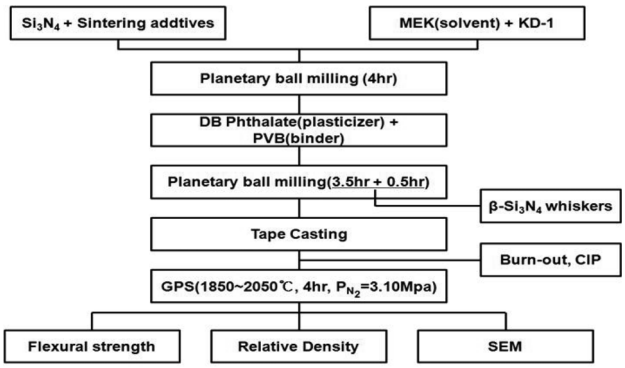

Fig. 1 Schematic diagram of experimental procedure.

Table 1 Powders used for the experiment

Powder	Manufacturer	Grade	Crystalline type
Si_3N_4	Ube Industry, Japan	E 10	α
Y_2O_3	H.C. Starck Co., Germany	Fine	
Al_2O_3	Sumitomo Chemical Co., Japan	AKP 30	
Si_3N_4 whisker	Ube Industry, Japan	SN-WB	β

Table 2 Compositions of the Samples

	0.8Y-0.4A	0.6Y-0.7A	2.4Y-1.1A	4.8Y-2.2A
Si_3N_4	95.8	94.7	93.5	90
Y_2O_3	0.8	1.6	2.4	4.8
Al_2O_3	0.4	0.7	1.1	2.2
β-Si_3N_4 whisker	3	3	3	3

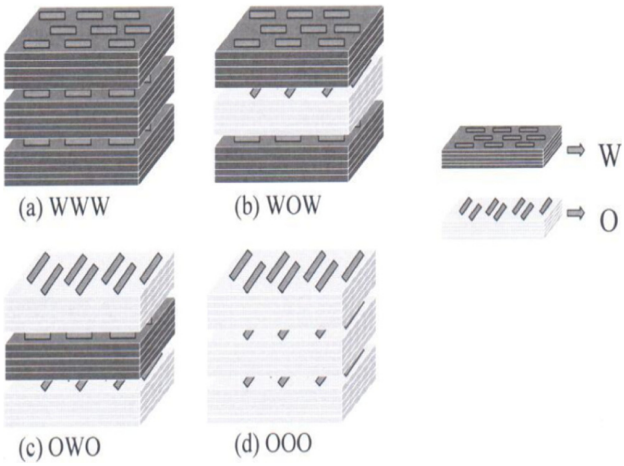

Fig. 2 Schematic illustration of stacking sequences

2.2 물성 측정

소결수축률은 소결 전 · 후의 치수를 0.01mm까지 측정하여 계산하였다. 휘스커의 방향성에 따른 수축률의 변화를 조사하기 위하여 테이프 캐스팅 면에서는 테이프 캐스팅방향, 즉 휘스커 배열 방향과 평행한 방향으로의 수축률(*P*)과 수직한 방향의 수축률(*N*)을, 적층면에서는 적층 두께 방향의 수축률(*L*)을 구하였다. 치밀화 정도를 조사하기 위해 시편의 표면을 #600 휠로 연삭 가공하여 표면 반응층을 제거한 후 수침법(Water immersion)법으로 밀도를 측정하였다. 측정된 밀도는 출발 원료의 혼합 법칙에 의한 이론 밀도에 준하여 상대 밀도로 계산하였다. 밀도 측정 이후 다이아몬드 휠을 사용하여 시편을 폭 4mm, 두께 3mm가 되도록 테이프 캐스팅 방향과 평행하게 절단한 후 다이아몬드 페이스트로 1μm까지 연마하여 3점굽힘 강도를 측정하였다. 측정 조건으로서 Span은 20mm, Crosshead는 0.5mm/min로 상온의 공기 분위기에서 측정하였고, 고온강도는 1450°C까지 10°C/min로 승온하여 질소 분위기에서 3점굽힘강도를 측정하였다. 파괴인성을 측정하기 위해 시편의 테이프 캐스팅면을 비커스 인덴터(Vickers indentor)를 사용하여 196N의 하중으로 15초간 압입한 후 생긴 균열 길이를 측정하여 Evans와 charles (Evance and Charles, 1976)의 식에 따라 계산하였다. O_2 가스와 CF_4 가스를 9:8의 혼합비로 플라즈마 에칭한 후 주사현미경으로 미세구조와 파단면을 관찰하였다. 휘스커를 종자로 한 주상정결정립의 배열 양상을 조사하기 위하여 XRD (X-ray Diffraction)분석을 행하였다. 테이프 캐스팅면, 테이프 캐스팅면에 수직한 단면, 그리고 적층면을 측정하여 비교 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 적층 방향에 따른 기계적 특성

3.1.1 적층방향에 따른 상온,고온 강도 측정

Fig. 3은 4.8Y-2.2A의 시편을 2050°C에서 450psi로 4시간동안 소결한 후의 상대 밀도를 측정한 값을 나타내고 있다. 적층방향을 달리한 모든 시편에서 99.0%이상의 상대밀도를 나타내었으며, 휘스커 종자를 첨가하지 않은 분말압축으로 제조된 시편도 99.0%이상의 높은 상대밀도를 나타내었다. Fig. 4는 상온과 고온에서의 적층방향에 따른 3점굽힘강도를 나타낸 것이다. 3점굽힘강도는 상온에서 휘스커를 평행하게 배향시킨(WWW)시편이 927±68MPa로 가장 높게 나타났고, 휘스커 종자를 수직하게 배향시킨(OOO) 시편이 425±41MPa로 가장 낮게 나타났다. 휘스커 종자를 평행하게 배향시킨 W층의 두께가 클수록 그 강도값은 증가하였다. 1450°C에서의 고온강도 또한 휘스커 종자를 평행하게 배향시킨 WWW시편이 457±14MPa로 가장 높게 나타났으며, W층이 표면에 존재했을 경우에 강도가 더 높게 나타났다. 이는 세라믹스의 굽힘 강도 값은 주로 인장표면에서의 결함이나 결정형태에 영향을 많이 받기 때문이다. 고온에서는 입계에 형성된 비결정질의 영향도 크게 좌우되지만 보강재로 첨가한 휘스커 종자의 배향 형태에 따라서도 많은 영향을 받음을 알 수 있었다.

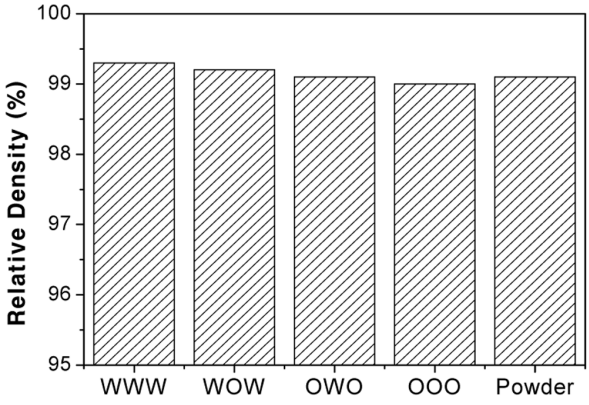

Fig. 3 Relative density of the samples according to stacking direction

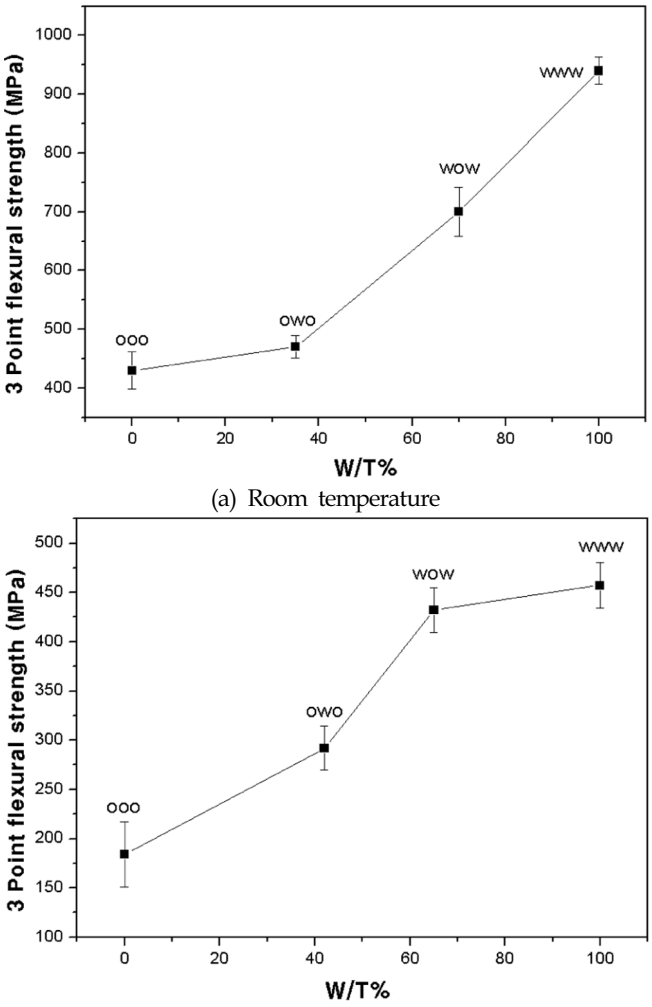

Fig. 4 The three point flexural strengths of the samples according to stacking direction (a) room temperature (b) high temperature(1450°C)(T Total thickness, W Thickness of W layer)

3.1.2 적층방향에 따른 미세구조

Fig. 5는 소결한 후에 적층형태에 따른 미세구조를 SEM으로 촬영한 것이다. (a)는 WWW시편의 단면을 촬영한 것인데, 조대한 결정들을 자세히 보면 결정내부에 또 다른 명암을 가진 결

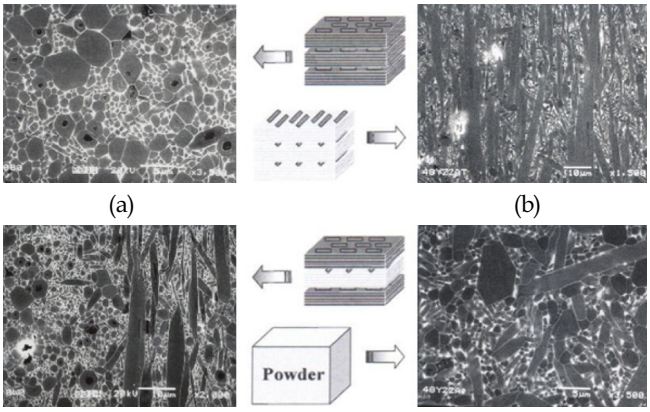

Fig. 5 Microstructure as orientation of sintered Si_3N_4 with whisker seeds

정들이 보인다. 이러한 구조를 Core/Rim 구조라고 한다. 이것은 질화규소의 소결을 위하여 첨가하는 소결조제들 중 Al_2O_3가 질화규소 입자내로 고용되어 이루어진 질화규소계 고용체다. 이들을 모두 통칭하여 Sialon계라고 칭하며 기본적인 결정구조 및 물성들이 질화규소계와 거의 동일하여 질화규소계 세라믹스의 범주에 속한다(Shen and Ekstrom, 1997; Havier, 1996). 즉, 휘스커 Seed가 핵으로 작용하여 코어가 되고, 코어를 중심으로 하여 성장한 외부, 즉 그 둘레가 Rim이 되는 것이다. 코어는 β-Si_3N_4 휘스커 종자 그 자체이다. 그리고 Rim은 Sialon이 된다. 이와 같은 Core/Rim 구조가 나타나는 것은 소결조제인 Al_2O_3에 의한 것이며, 이 Al_2O_3를 소결조제로 함유하는 질화규소 소결체에서 나타나게 되는 것이다. 질화규소는 액상소결에 의해 치밀화가 이루어진다. 출발 분체인 α-Si_3N_4가 액상에 용해되고 다시 재석출될 때 결정내에 Al을 고용체로 가지게 되고 그것이 Sialon을 형성하게 되는 것이다. 모든 시편에 있어서 또한 Core/Rim 구조가 잘 나타났다(Walls and Ueki, 1996). (b)는 OOO시편의 단면을 나타낸 것이다. 휘스커 종자의 배향이 잘되어 있음을 볼 수 있다. (c)는 WOW의 단면으로 평행하게 배향된 부분과 수직하게 배향된 부분의 경계면을 나타낸 것이고, (d)는 휘스커 종자를 첨가하지 않은 시편의 단면을 나타낸 것이다. Fig. 6은 고온강도 테스트 후에 단면을 SEM으로 촬영한 것으로 전형적인 파단면을 보여주고 있다. Fig. 4에서 보면 고온에서의 3점굽힘강도는 휘스커 종자의 배열방향에 따라서 상당한 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 WWW의 경우 굽힘 시험을 행할 때 길이 방향으로 길게 배향된 휘스커종자들이 Crosshead 즉 주어진 최대하중점의 방향에 수직한 방향으로 하중을 지지하는 역할을 하였다고 생각된다. OOO의 경우 크로스헤드의 방향에 평행한 방향이라 그 지지효과가 거의 없었고, 분말의 경우 또한 마찬가지다.

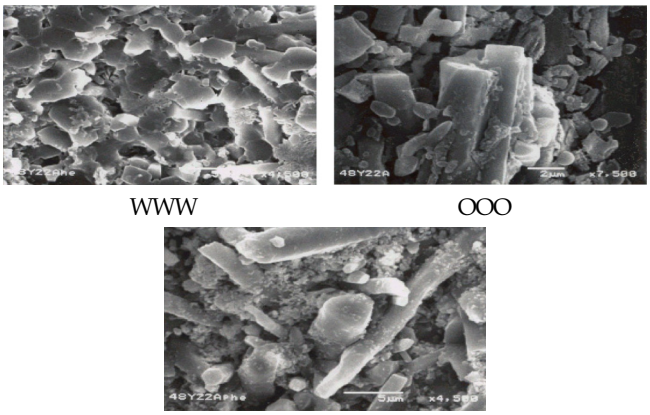

Fig. 6 SEM micrographs of the fracture surface of samples WWW, OOO, and Powder after high temperature flexural strengths

4. 결 론

기존의 테이프 캐스팅 법을 수정 하여 개선 시킨 방법을 통해 효과적으로 β-Si_3N_4 휘스커를 일방향 배향하였고, 이들 휘스커r를 종자로 한 과대 성장 결정립으로 보강된 치밀한 질화규소 복합 소결체를 제작하여 휘스커 배열방향에 따른 특성의 변화를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 2050°C에서 450psi로 4시간동안 소결한 적층방향이 다른 4.8Y-2.2A의 시편들은 모두 99.0%이상의 상대밀도를 나타내었으며, 휘스커 종자를 첨가하지 않은 분말압축에 제조된 시편과 거의 유사한 값을 나타내었다.

(2) 상온에서 적층방향에 따른 3점 굽힘강도를 측정한 결과, 평행하게 배향시킨 (WWW)시편이 927±68MPa로 가장 높게 나타났고, 휘스커 종자를 수직하게 배향시킨(OOO) 시편이 425± 41 MPa로 가장 낮게 나타났으며 (OWO)의 경우는 470±19MPa (WOW)는 700±14MPa였다. 즉 휘스커종자를 평행하게 배향시킨 W층의 두께가 클수록 그 강도값은 증가하였다.

(3) 1450°C에서의 고온강도 측정값의 경우 또한 휘스커 종자를 평행하게 배향시킨 (WWW) 시편이 507±14MPa로 가장 높게 나타났다. 이러한 결과는 WWW의 경우 굽힘 시험을 행할 때 길이 방향으로 길게 배향된 휘스커 종자들이 Crosshead의 방향에 수직한 방향으로 하중을 지지하는 역할을 하였다고 생각된다.

후 기

이 논문은 2011학년도 부경대의 지원을 받아 수행한 연구임(PK-2011-0832).

참고문헌

Evance, A., Charles, E., 1976. Fracture Toughness Determination by Indentation. J. Am. Ceram. Soc., 59(7), 371-372.

Frank, L.R., 2000. Silicon Nitride and Related Materials. J. Am. Ceram. Soc., 83(2), 245-265.

Havier, M., 1996. The Influence of alpha-Si_3N_4 and beta-Si_3N_4 Precusors on formation of Alpha-Sialon Ceramics. J. Euro. Ceram. Soc., 16, 665-670.

Hirao, K., Ohashi, M., Brito, M., Kanzaki, S., 1995. Processing

Strategy for Producing Highly Anisotropic Silicon Nitride. J. Am. Ceram. Soc., 78(6), 1687-1690.

Hong, K.G., Cho, D.H., 2004. Properties of Silicon Nitride Ceramics, Science and Technology of Ceramic Materials. 9(2), 141-148

Kijima, K., Shirasaki, S.I., 1976. Nitrogen Self Diffusion. J. Chem, Phys., 65, 2668-2671.

Lange, F.F., 1982. Volatilization Associated with the Sintering of Polyphase Si_3N_4 Materials. J. Am. Ceram. Soc., 65(8), C-120-C-121.

Loehman R.E., Powcliffe D.J., 1980, Sintering of Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3, J. Am. Ceram. Soc., 63, 144-148.

Maalmi, Mn., Varma, A., Strieder, WC., 1998. Reaction-bonded silicon nitride synthesis: experiments and model. Chemical Engineering Science, 53(4), 679-689.

Mitomo, M., Uenosono, S., 1992. Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α-Silicon Nitride. J. Am. Ceram. Soc., 759(1), 103-108.

Mitomo, M., Mizuno, K.I., 1986. Sintering Behavior of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 Addition. Yogyo-Kyokai-Shi 94(1), 106-111.

Naoto, H., Akira, O., Kazuo, M., 1988. Sintering of Si_3N_4 with the Addition of Rare-Earth Oxides. J. Am. Ceram. Soc., 71(3), C-144-C-147.

Naoto, H., Akira, O., 1992. Effect of Additive-Oxide Amount on Sintering of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Nd_2O_3. J. Mat. Sci., 27, 3743-3748.

Noh, S.H., Kim, B.A., Moon, C.K., Jeong, H.Y., Seo, W.C., Yoon, H.G., 2007, The Effects of $Y_3Al_5O_{12}$ on the Mechanical Properties of Silicon Nitride. J. Korean Society of Ocean Engineers, 21(6), 96-100.

Priest, H.F., Priest, G.L., Gazza, G.E., 1977. Sintering of Si3N4 under high Nitrogen Pressure. J. Am. Ceram. Soc., 60(1-2), C-81.

Shen, Z.J., Ekstrom, T., 1997. Preparation and Properties of stable dysprosium-doped Alpha-Sialon Ceramics. J. Mat. Sci., 32, 1325-1332.

Walls, P.A., Ueki, M., 1996. Microstructural Features of the Alpha-Sialon to Beta-Sialon Phase-transformation. J. Euro. Ceram. Soc., (16), 525-534.

Wang, C.M., Xiaoqing, P., Hoffmann, M.J., Cannon, R.M., Manfred, R., 1996. Grain Boundary Films in Rare-Earth-Grass-Based Silicon Niteide. J. Am. Ceram. Soc., 79(3), 788-792.

Wu, M., Messing, G.L., 1994. Fabrication of Oriented SiC-Whisker-Reinforced Mullite Matrix Composites by Tape Casting. J. Am. Ceram. Soc., 77(10), 2586-2592.