



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

SiO₂ 나노 콜로이달 첨가량에 따른 질화규소의 균열치유거동



박 상 현

공학석사 학위논문

SiO₂ 나노 콜로이달 첨가량에 따른 질화규소의 균열치유거동

지도교수 남 기 우

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함



2010년 2월

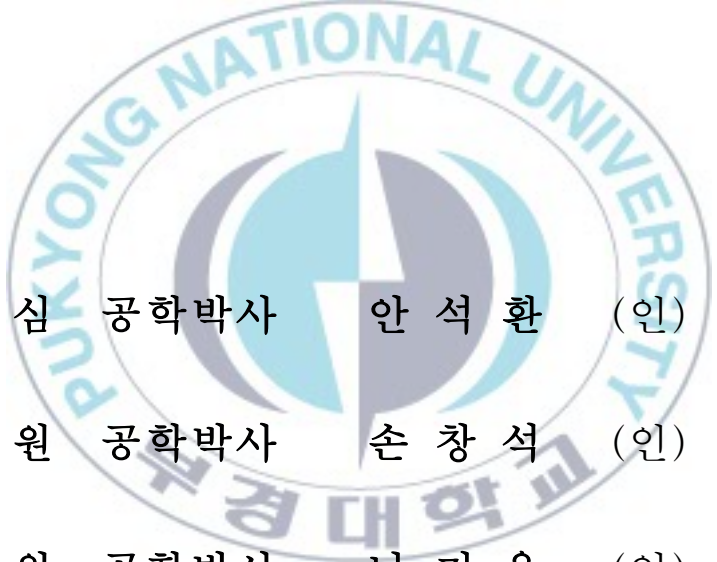
부경대학교 대학원

학연협동기계공학과

박 상 현

박상현의 공학석사 학위논문을 인준함

2009년 12월



주심 공학박사 안 석 환 (인)
위원 공학박사 손 창 석 (인)
위원 공학박사 남 기 우 (인)

목 차

Abstract

1. 서 론	1
2. 재료 및 실험 방법	3
2.1 재료 및 시험편	3
2.1.1 분말 및 혼합	3
2.1.2 소결과 가공	3
2.2 실험방법	7
2.2.1 예균열의 도입	7
2.2.2 SiO ₂ 코팅 처리	7
2.2.3 열처리 조건	7
2.2.4 상온 굽힘 실험	7
2.2.5 고온 굽힘 실험	8
2.2.6 파단면 관찰	8
3. 결과 및 고찰	9
3.1 균열 치유 표면 in-situ 관찰	9
3.2 균열 치유 온도에 의한 상온 굽힘 강도	13

3.3 모재의 상온 굽힘 강도	23
3.4 균열치유재의 고온 굽힘 강도	27
3.5 단수압입 균열의 균열치유특성	34
3.6 복수압입 균열의 균열치유특성	36
3.7 코팅 방법에 따른 장균열의 균열치유특성	41
4. 결론	44
참고문헌	46

감사의 글



Crack healing behavior of silicon nitride according to the amount of additive SiO₂
nano colloidal

Sang hyun Park

MR Interdisciplinary Program of Mechanical Engineering

Graduate School

Pukyong National University

Abstract

This study analyzed the characterization of bending strength of Si₃N₄ composite ceramics based on variations in the amount of nano colloidal SiO₂ added. Semi-elliptical cracks about 100 μ m in length were obtained from a Vickers indenter using a load of 24.5 N. The results showed that the use of an optimum amount of added colloidal SiO₂ and the coating of colloidal SiO₂ on the cracks could significantly increase the bending strength. The crack-healed specimens showed the highest crack-healing strength at the crack-healing temperature of 1,273 K regardless of whether SiO₂ nano colloidal was used. With regard to the bending strengths of Si₃N₄ composite ceramics according to additive SiO₂ nano colloidal, it can be concluded that 1.3 wt.% of the colloidal SiO₂, which gives the highest bending strength for smooth and crack-healed specimens, represents the optimum amount. The bending strength of a smooth specimen without the colloidal SiO₂ coating exhibited the highest crack-healing strength at the SSTS-2 specimens. However, the bending strength of heat-treated smooth specimen with the colloidal SiO₂ coating exhibited the highest crack-healing

strength at the SSTS-1 specimens. Limiting temperature for bending strength of a crack-healed zone for bending strength was about 1273 K. However, the bending strength of SSTS-3 and SSTS-5 increased considerably while that of SSTS-1 and SSTS-2 decreased at a temperature of 1,573 K. In addition, the crack-healing characteristics of specimens according to the crack lengths and the coating methods of Si_3N_4 composite ceramics with long cracks were analyzed. Cracks of about 100 ~ 500 μm in length were obtained from a Vickers indenter using the load of 24.5 ~ 98 N. In the case of a crack using a load of 24.5 N, the crack-healed specimen with SiO_2 nano colloidal coating exhibited the highest bending strength, which increased by about 140% compared to that of a smooth specimen, but the multi crack-healed specimens with SiO_2 nano colloidal coating had a lower bending strength than that of a smooth specimen. However, the bending strength of most multi-crack specimens slightly increased compared to that of the cracked specimens. Based on these results, the crack healing characteristic of multi indentation Si_3N_4 ceramics according to the coating methods was studied. In this study, the most effective coating method on the long-crack specimens was hydrostatic pressure coating.

1. 서론

최근에 세라믹스 재료의 특성에 대하여 많은 연구자와 제조회사가 연구 및 개발을 적극적으로 실시하여 새로운 계열의 재료가 사용되고 있다. 세라믹스 재료는 주로 공유결합으로 구성되어 강한 원자 간의 결합으로 인하여 금속재료에 비하여 내열성, 내마모성, 내식성, 비강도 등이 우수하여 기계, 전자, 통신, 우주항공, 컴퓨터 및 반도체 등 여러 산업분야에서 세라믹스를 사용하려는 시도는 지난 수십년간 계속되어 왔다. 이것은 세라믹스가 여러 가지 다양한 물성을 가지기 때문이다¹⁻³⁾. 그러나 세라믹스는 전형적인 취성재료의 특성을 가지며 금속에 비하여 인성이 매우 낮은 결점을 가진다. 더구나 소결 중 발생하는 내부 결함 때문에 신뢰성이 저하하므로 이용에는 제한이 따른다. 이를 극복하기 위한 사전 조치로서

- 1) 미시조직제어나 섬유, 입자분산에 의한 고인성화
- 2) 비파괴검사에 의한 결함검출 및 보수
- 3) 세라믹스재료에 대한 손상치유(healing of failure)능력을 부여하여 손상부를 치유하는 방법들이 제안되고 있다⁴⁻⁹⁾.

세라믹스는 기능성 세라믹스와 구조용 세라믹스로 구분할 수 있다. 기능성 세라믹스는 구조용 세라믹스 부품에 있어서는 경량성, 내열성, 내식성, 내마모성, 내마찰성 등을 이용하여 여러 가지 부품이 개발되고 있다. 구조용 세라믹스 부품은 자동차용 세라믹스 부품 소재로서 연구가 활발히 이루어지고 있지만, 사용조건에서 요구되는 구조용 세라믹스의 기계적 특성의 미달, 취성파괴로 인한 신뢰도 결여 및 경제성 등이 지적되고 있는 실정이다¹⁰⁾.

특히, 고온에서 고강도를 가지는 동시에 가혹한 환경조건에서도 견딜 수 있는 구조용 세라믹스¹⁾에 대한 연구개발은 Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC 에 대하여 고온강도

와 파괴인성의 향상, 복잡한 형상부품의 성형, 소결 등이 이루어지고 있다. 일반적인 응용환경에서 구조용 세라믹스에 요구되는 기계적, 물리적 특성은 상온강도, 고온강도(>600 MPa), 파괴인성(>10 $Mpa \sqrt{m}$), 열충격 저항, Weibull modulus(>20), 높은 내크리프성, 내마모성, 내침식성, 내산화성 등이 요구된다. 이러한 기계적, 물리적 특성에 현재 가장 가깝게 접근되고 있는 구조용 세라믹스는 Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 등 여러 가지가 있으며, 특히 고온강도 및 파괴인성 등을 향상시키기 위한 많은 연구가 진행 중이다. 구조용 세라믹스의 응용 범위는 단순한 절단재료로부터 최근 고정밀, 고정도의 산업부품에 이르기까지 다양하다¹⁰⁾.

그러나 세라믹스는 가공 중 또는 사용 도중에 어떤 원인에 의하여 많은 미세 균열이 발생할 가능성이 많다. 미세 균열은 성장하여 취성 파괴되어 구조물의 안전성에 치명적인 손상을 끼친다. 이러한 미세 결함을 치유할 수 있는 연구가 많은 연구자들에 의하여 실시되어, 균열치유 물질은 열처리에 의하여 표면에 형성된 SiO_2 산화물이었다. 이와 같은 원리에 의하여 Si_3N_4 복합체는 SiO_2 나노 콜로이드를 균열부에 도포하여 1,273K, 대기중에 1시간 유지함으로써 시험편 표면에 도입한 약 100 μm 의 예균열을 완전히 치유할 수 있었다. 그러나 치유 물질로 밝혀진 SiO_2 를 미리 합성하여 소결함으로서 치유 할 수 있는 연구는 현재까지 찾아 볼 수 없었다.

따라서 본 연구에서는 Si_3N_4/SiC 복합재와 소결 보조제 SiO_2 나노 콜로이드 첨가량에 따른 Si_3N_4 복합재의 상온·고온 조건에 따른 굽힘강도 및 균열치유 현상에 관하여 연구하였다. 또한 Si_3N_4 복합재의 단·복수압입균열에 SiO_2 나노 콜로이드 용액을 시편의 표면에 코팅하여 열처리한 후 균열치유 현상에 따른 강도변화와 표면에 생성된 산화물에 대하여 검토하였다. 또한, 복수압입균열 표면에 SiO_2 나노 콜로이드 용액의 코팅 방법을 달리 함으로써 나타나는 강도회복특성을 연구하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1 재료 및 시험편

2.1.1 분말 및 혼합

본 실험에 사용한 분말은 0.2 μm Si_3N_4 , 0.27 μm SiC 및 소결보조제 (33 nm Y_2O_3 , 일반시판용 아나타제 TiO_2 , 나노입자 분산 SiO_2 12 % 콜로이드)이다. 분말의 조성은 Si_3N_4 80 wt.%와 SiC 20 wt.%이다. 여기에 분말 조성에 대하여 Y_2O_3 5 wt.%와 TiO_2 3 wt.%를 첨가하였다.

Si_3N_4 분말 80 wt.%에 SiC 분말 20 wt.%을 혼합한 후, 소결 보조제로써 Y_2O_3 와 TiO_2 를 넣고, 세라믹 볼과 알코올을 첨가하여, 24시간 볼 밀링 (Ball-milling)을 실시하였다. 혼합이 완료되면 Hot-plate 위에서 용매를 추출하고 건조시켜 혼합물을 만들었다. 그리고 SiO_2 첨가량에 따르는 균열 치유 영향을 조사하기 위하여 SiO_2 12 % 콜로이드를 소결보조제로 Si_3N_4 와 SiC 의 총량에 대하여 각각 0.0, 1.3, 2.6, 5.2, 10.4 wt.% 첨가하였다. 조성은 Table 2.1에 나타낸다.

2.1.2 소결과 가공

시험편의 소결은 35 MPa의 압력 하의 질소분위기에서 2,123 K에 도달한 후, 1 시간 유지시켜 고온가압소결(Hot-press)을 실시하였다. 복합 세라믹스의 소결 흐름도를 Fig. 2.1에 나타낸다. 소결체는 $3.0 \times 4.0 \times 22$ mm 크기의 시험편으로 연삭 가공하여 경면 연마하였다. 시험편의 인장 면에 경면 연마 실시한 후, 가공 시에 발생하는 모서리 부분의 미세 결함을 없애기 위하여 45°의 각도로 모따기를 하였다. Fig. 2.2는 시험편의 형상과 치수를 나타낸다.

Table 2.1 Batch composition of specimen (wt.%)

	Si_3N_4	SiC	Y_2O_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					5.2
SSTS-5					10.4



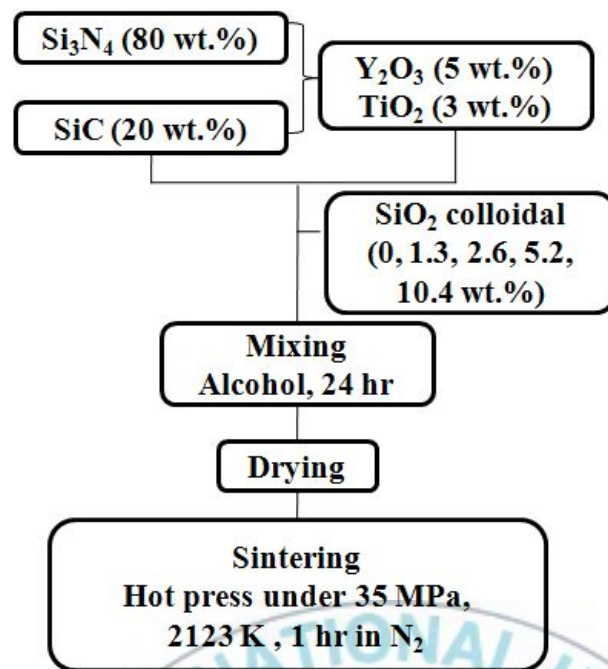


Fig. 2.1 Sintering flow chart

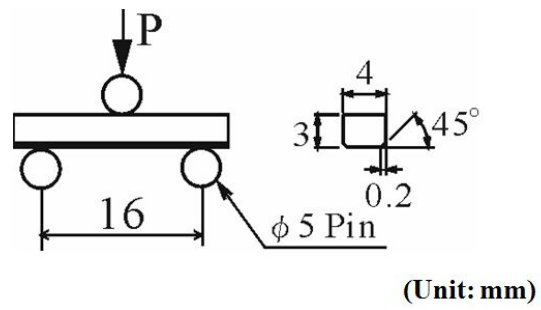


Fig. 2.2 Dimensions of the specimen and the three-point bending system used for this study



2.2 실험방법

2.2.1 예균열의 도입

시험편의 균열 치유 현상 및 강도 특성을 조사하기 위하여 시험편 표면에 비커스 경도기를 이용한 Indentation법으로 균열을 도입하였다. 예균열의 도입은 비커스 경도기를 이용하여 24.5 ~ 98 N의 하중으로, 하중 부하 시간을 5 sec, 유지 시간을 10 sec, 제하 시간을 5 sec로 각각 설정하여 실험을 실시하였다. 균열은 시험편 표면의 중앙부에 길이 약 100 ~ 500 μm 를 만들었다.

2.2.2 SiO₂ 코팅 처리

일반적으로 코팅은 딥(dip)코팅으로 실시하였다. 그러나 코팅 방법에 따른 표면균열의 강도회복을 알아보기 위해서는 세 가지 방법으로 실시하였다. 즉, 딥(dip)코팅, 롤(roll)코팅 및 정수압(Hydrostatic pressure) 코팅이다. 딥코팅은 시험편을 용액에 담구에서, 롤코팅은 회전체에 용액을 적시어 코팅하였다. 정수압코팅은 밀폐된 용기에 용액과 시험편을 넣고 58.8 MPa의 압력으로 10 분간 실시하였다. 코팅 방법에 따르는 영향을 조사하기 위한 치유처리는 1,273 K에서 1시간 동안 대기중에서 열처리 실시하였다.

2.2.3 열처리 조건

상온 굽힘 시험편의 최적 균열치유 조건을 알아보기 위한 치유 조건은 비커스 하중 24.5 N으로 예균열을 도입한 균열재를 773 ~ 1,573 K의 온도조건하에서 1시간동안 대기 중에서 열처리를 실시하였다. 고온 굽힘 시험편은 최적 치유 조건인 1,273 K에서 1시간 동안 대기 중에서 균열을 치유하였다. 그리고 SiO₂ 콜로이드의 균열부 도포에 의한 치유 영향을 알아보기 위하여 상온 굽힘 시험편과 같은 조건에서 열처리 하였다. 균열 치유 현상의 관찰은 고온 분위기 상태(in-situ)인 1,273과 1,573 K, 1시간 공기중에서 실시하였다.

2.2.4 굽힘 시험

상온 및 고온 굽힘 시험은 실온에서 3점 굽힘 시험하였으며 스패(span)은 16 mm이며, Cross head speed는 0.5 mm/min으로 실시하였다. 고온 굽힘 강도는 1,073 ~ 1,573 K의 고온에서 10분간 유지한 후 굽힘 시험을 실시하였다.

2.2.5 파단면 관찰

표면 균열 치유 상태와 표면 거칠기는 SPM(scanning probe microscope)에 의하여 조사하였다. SiO₂ 나노 콜로이달 코팅에 의한 열처리 균열부는 SEM으로 변화를 조사하였고, 성분 분석은 EDX를 사용하여 실시하였다.

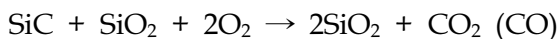
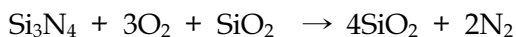


3. 결과 및 고찰

3.1 균열 치유 표면 고온 분위기 상태 (in-situ)에서 관찰

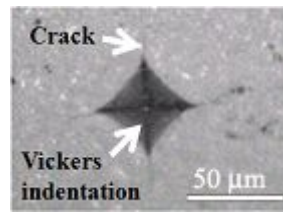
Fig. 3.1은 1,273 K와 1,573 K에서 1시간 열처리에 의한 SSTs-1 시험편의 in-situ에서 균열 치유 현상을 나타낸다. (a)는 비커스압입에 의한 균열재를 나타낸다. 균열재의 균열 치유는 (b)와 (d)는 SiO₂ 콜로이달 미코팅재이고, (c)와 (e)는 SiO₂ 콜로이달 코팅재이다. in-situ 관찰에서 1,273 K의 (b)와 (c)는 1,573 K의 (d)와 (e)에 비하여 깨끗한 면을 나타내고 있으며, 균열 치유는 SiO₂ 콜로이달 코팅재 (c)와 (e)가 더욱 진행 된 것으로 판단된다. 그리고 1,573 K에서 치유 처리한 것은 1,273 K보다 외관상으로는 치유가 더욱 진행된 것으로 보인다. 그러나 Fig. 3.4에서 강도는 1,273 K가 가장 높은 결과를 나타내었다.

이러한 원인을 관찰하기 위하여 SPM을 사용하여, in-situ 관찰 시험편의 표면 균열 치유 상태와 표면 거칠기를 조사하였다. 그 결과를 Fig. 3.2에 나타내었다. 1,273 K에서 SiO₂ 콜로이달 미코팅재를 열처리한 (a)와 SiO₂ 콜로이달 코팅재 (b)는 균열 치유가 완전하게 되었다. 그러나 (a)는 (b)보다 표면이 약간 거칠다는 것을 알 수 있다. 한편, 1,573 K에서 열처리한 (c), (d)는 1,273 K에서 열처리한 (a), (b)와 유사한 경향을 나타내고 있다. 그러나 (c), (d)는 (a), (b)에 비하여 균열이 남아있는 것을 알 수 있으며, 표면 거칠기도 거친 것을 알 수 있다. 이것이 강도 저하를 가져온 것이다. 따라서 균열치유는 EPMA 분석에서 Si 산화물이라 판단하였다^{8,12)}. Si₃N₄ 복합 세라믹스의 균열치유 반응은 아래와 같다¹⁵⁾.

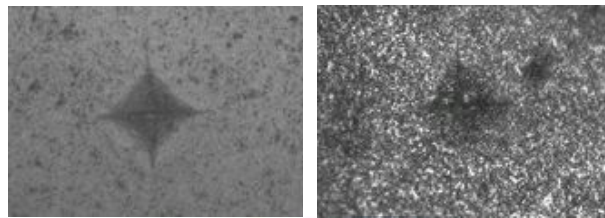


여기서 $Y_2Si_2O_7$ 과 $Y_2Ti_2O_7$ 는 결정상이고, 아나타제형 TiO_2 는 773 K 이상에서 루틸형인 결정상이 된다. SiO_2 는 유리상과 결정상의 2가지 상태가 있으며, 결정상 SiO_2 양은 균열치유 온도에 의존한다. 따라서 Si를 함유하는 세라믹스는 유리상 SiO_2 가 강도회복에 기여한다. 즉, 높은 온도에서 균열 치유한 Fig 3.2 (c), (d)의 균열은 유리상 SiO_2 의 기화에 의하여 만들어진 것이다⁸⁾.



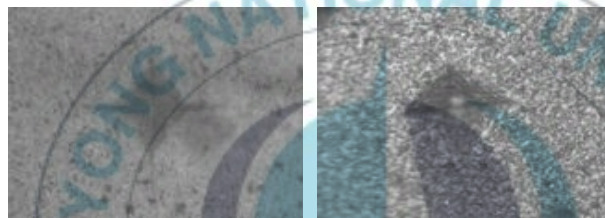


(a)



(b)

(d)



(c)

(e)

(a) as-cracked (crack length : 100 μm)

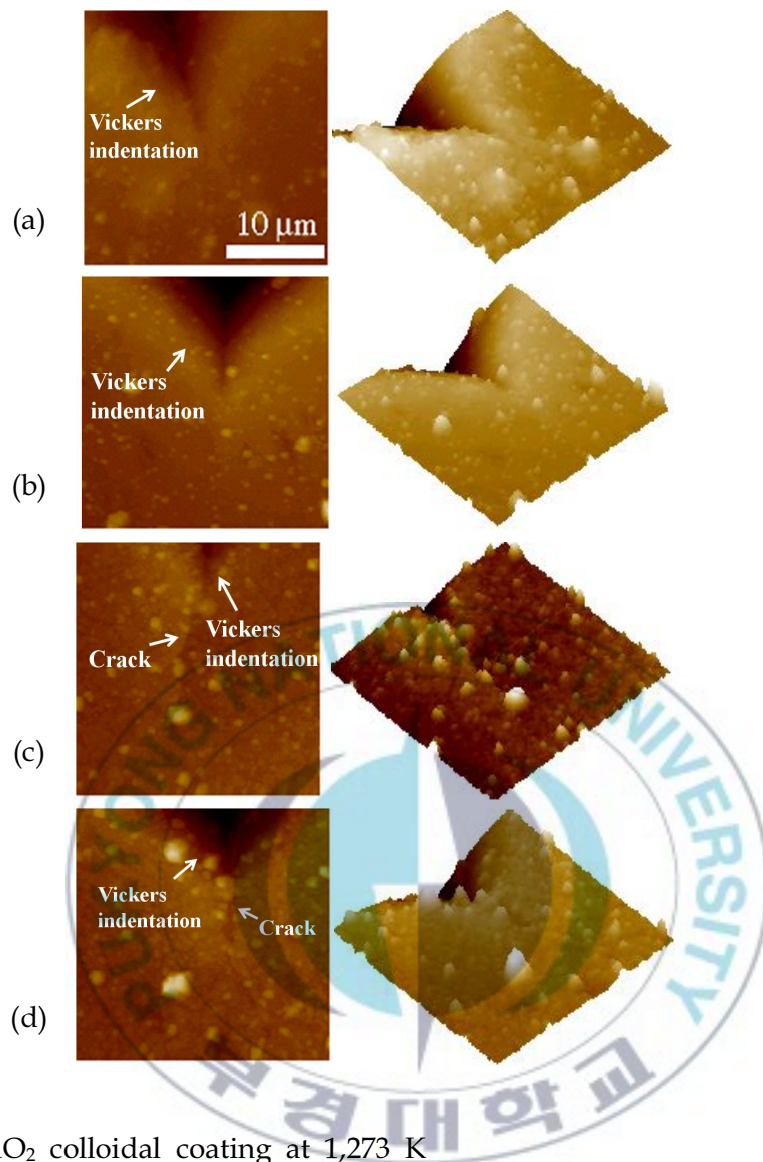
(b) without SiO_2 colloidal coating at 1,273 K

(c) with SiO_2 colloidal coating at 1,273 K

(d) without SiO_2 colloidal coating at 1,573 K

(e) with SiO_2 colloidal coating at 1, 573 K

Fig. 3.1 crack healing during 1 h in air without/with SiO_2 colloidal coating (SSTS-1 specimen)



(a) without SiO₂ colloidal coating at 1,273 K

(b) with SiO₂ colloidal coating at 1,273 K

(c) without SiO₂ colloidal coating at 1,573 K

(d) with SiO₂ colloidal coating at 1,573 K

Fig. 3.2 crack healing appearance and surface roughness by SPM (SSTS-1 specimen)

3.2 균열 치유 온도에 의한 상온 굽힘 강도

Fig. 3.3은 SSTS-1과 SSTS-2 시험편의 모재(■, □), 균열재(●, ○) 및 열처리한 열처리재(▲, △)의 강도를 나타낸다. 검은 기호와 흰 기호는 각각 SSTS-1과 SSTS-2를 나타낸다. 모재의 평균 굽힘 강도는 각각 595 MPa (■)과 935 MPa (□)로서 SiO₂ 콜로이드 1.3 wt.%를 첨가한 시험편이 높은 강도를 나타내었다. 그리고 SSTS-1과 SSTS-2 시험편은 1,573 K에서 1 시간 열처리한 열처리재의 강도는 열처리하지 않은 모재와 거의 같은 강도를 보이고 있다. 그러나 균열재는 각각 모재의 약 60 % (371 MPa)와 약 55 % (518 MPa)를 나타내었다.



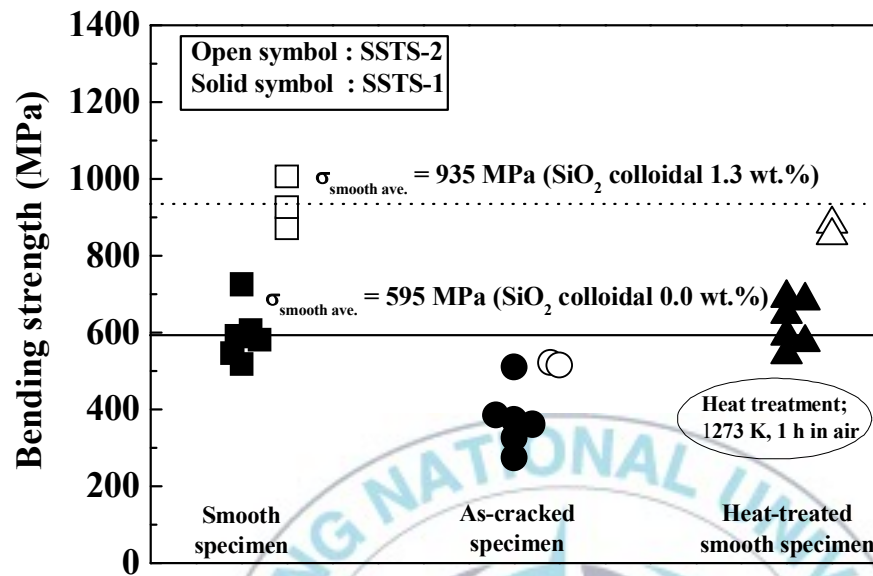


Fig. 3.3 Bending strength of smooth and as-cracked for SSTS-1 and SSTS-2 specimen

Fig. 3.3에서 균열재는 모재에 비하여 강도의 저하가 현저하게 나타났다. Si_3N_4 세라믹스는 열처리를 함으로서 SiO_2 산화물에 의하여 자기 균열 치유하는 특성이 있다. 따라서 SST-1 균열 치유재의 강도특성에 미치는 SiO_2 콜로이드의 코팅 영향을 조사하여, 균열 치유 온도와의 관계를 Fig. 3.4에 나타내었다. 그림에서 흰 기호($\circ$)와 검은 기호($\bullet$)는 각각 균열 표면에 SiO_2 콜로이드 코팅재와 미코팅재를 나타낸다. 실선은 평활재의 평균 굽힘 강도를 나타낸다. SiO_2 콜로이드 미코팅재의 균열 치유재는 1,273 K에서 최고의 강도를 보이고, 평활재와 비슷한 강도를 나타내었다. 이것은 Si_3N_4 세라믹스가 1,573 K에서 최고의 강도를 나타낸다는 보고¹³⁾와는 다른 현상이다. 즉, 소결보조제 TiO_2 를 사용함으로서 더 낮은 치유온도에서 최적의 강도를 얻을 수 있었다¹¹⁾.



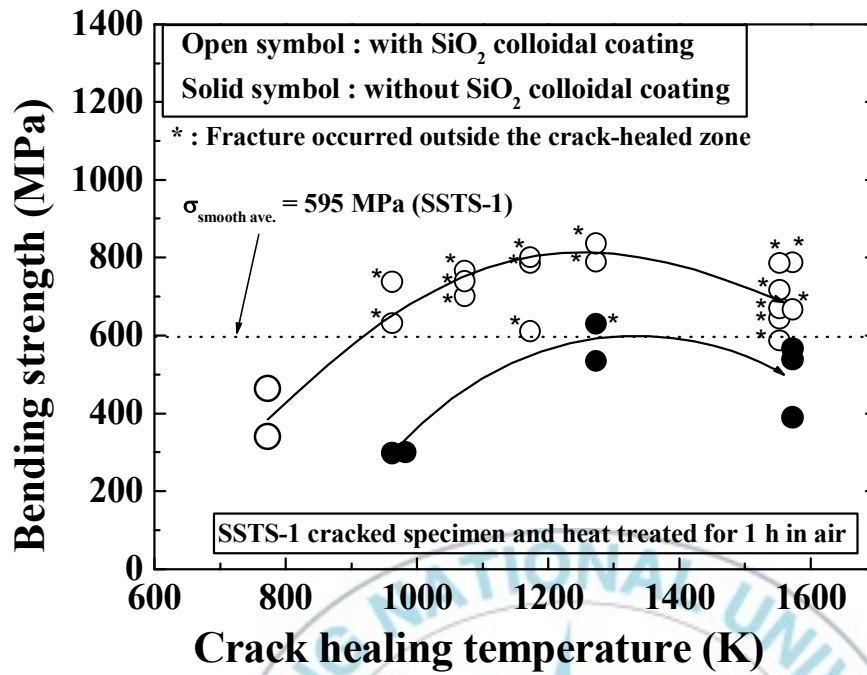


Fig. 3.4 Relation of bending strength and crack healing temperature using SSTS-1 cracked specimen without/with SiO₂ colloidal coating

한편, SiO_2 콜로이달 코팅재의 균열 치유재는 973 ~ 1,573 K의 범위에서 모재의 강도보다 높게 나타났다. SiO_2 콜로이달 코팅재는 미코팅재보다 각각 230 % (973 K), 140 % (1,273 K), 125 % (1,573 K)의 강도가 상승하여, 낮은 온도에서도 강도의 회복이 크게 나타났다. SiO_2 콜로이달 코팅재의 균열 치유재는 1,273 K에서 최적 강도를 나타내었다. 이와 같이 표면균열에 SiO_2 콜로이달을 코팅함으로서 균열 치유재의 강도를 향상시킬 수 있었다¹¹⁾.

그림에서 *는 Fig. 3.5에 나타내는 것과 같이 균열 치유부 이외에서 파단한 것(b)을 의미한다. 이것은 앞에서 설명한 균열치유 반응식의 유리상 SiO_2 가 강도회복에 기여하였다. (a)는 균열부에서 파단된 것을 나타낸다.



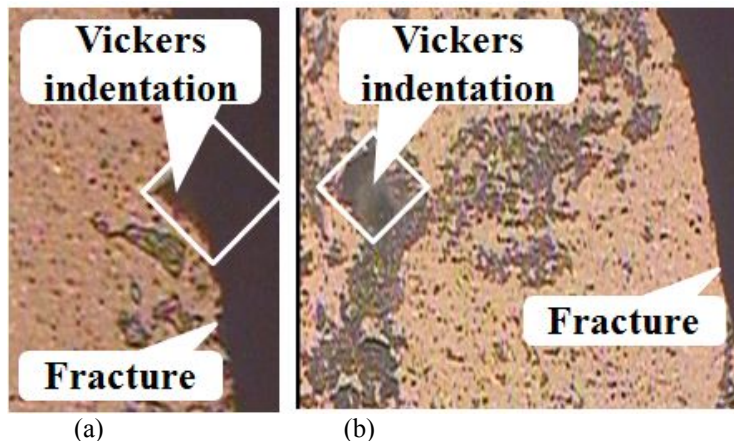


Fig. 3.5 Fracture patterns fractured from (a) crack-healed zone, (b) outside of crack-healed zone (SSTS-1 specimen)



Fig. 3.6은 첨가제 SiO_2 콜로이드의 양에 따른 굽힘 강도 변화를 나타낸 것이다. 흰 기호($\circ$)는 모재, 검은 기호($\bullet$)는 균열부에 SiO_2 콜로이드를 코팅하고 1,273 K에서 공기중, 1시간 동안 치유 처리한 균열치유재의 강도를 나타낸다. 모재와 균열치유재는 SST-2 시험편까지는 강도가 상승하지만, 그 이후는 감소하고 있다. SSTS-1 시험편의 균열치유재는 모재에 비하여 강도의 상승이 크게 나타났으나, SSTS-2 시험편은 모재와 균열치유재가 거의 비슷한 강도를 나타내었다. 그러나 SSTS-3, SSTS-4 및 SSTS-5 시험편의 모재는 SiO_2 콜로이드 첨가량이 증가할수록 강도가 감소하는 경향을 나타내고 있고, 균열치유재는 거의 일정한 강도를 나타내고 있다. 이것은 유리상의 SiO_2 가 적정량 이상으로 증가하여 취화한 것이라 판단된다. 따라서 모재와 균열치유재에서 가장 높은 강도를 나타낸 SiO_2 콜로이드 1.3 wt.%가 최적 조건이라 판단된다.



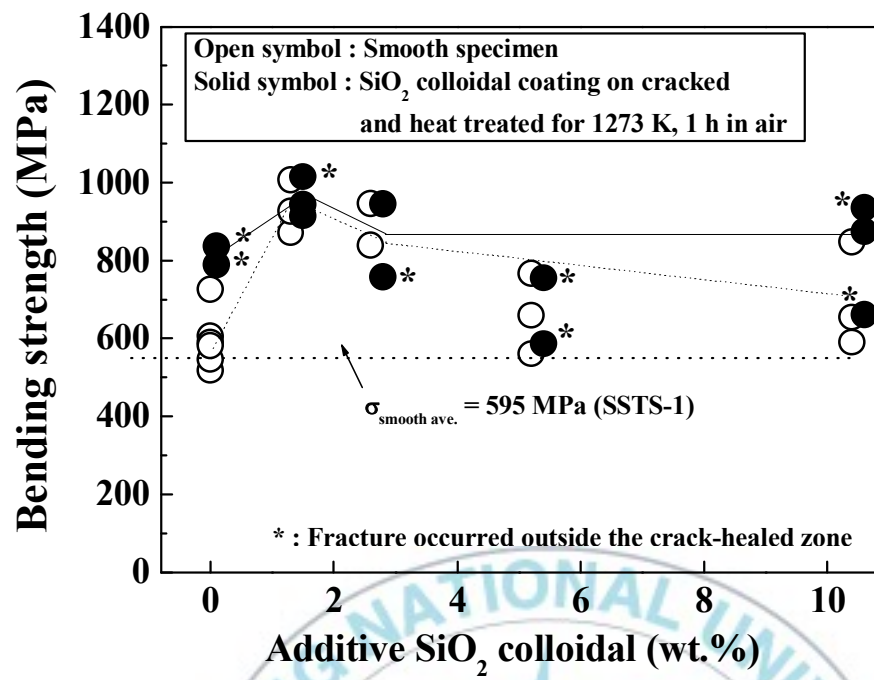


Fig. 3.6 Bending strength according to an amount of additive SiO₂ colloidal

Fig. 3.7은 SSTS-1과 SSTS-2시험편의 균열재에 SiO_2 콜로이드를 코팅하여 치유한 균열치유재의 굽힘 강도와 치유온도의 관계를 나타낸다. SiO_2 콜로이드 코팅한 SSST-1 균열치유재의 강도는 SSTS-2보다 강도의 상승폭이 훨씬 많았다. 즉, 1,273 K에서 SSTS-1 시험편은 136 % ($\sigma_{ave.}=813$ MPa) 상승하였으나, SSTS-2 시험편은 평활재($\sigma_{ave.}=935$ MPa)와 거의 같은 강도를 나타내었다. 그러나 SSTS-2 시험편의 균열부에 SiO_2 콜로이드를 코팅한 균열치유재의 강도 역시 1,273 K에서 최고 강도를 얻었으며, SSTS-1 시험편에 비하여 160 % 상승하였다.



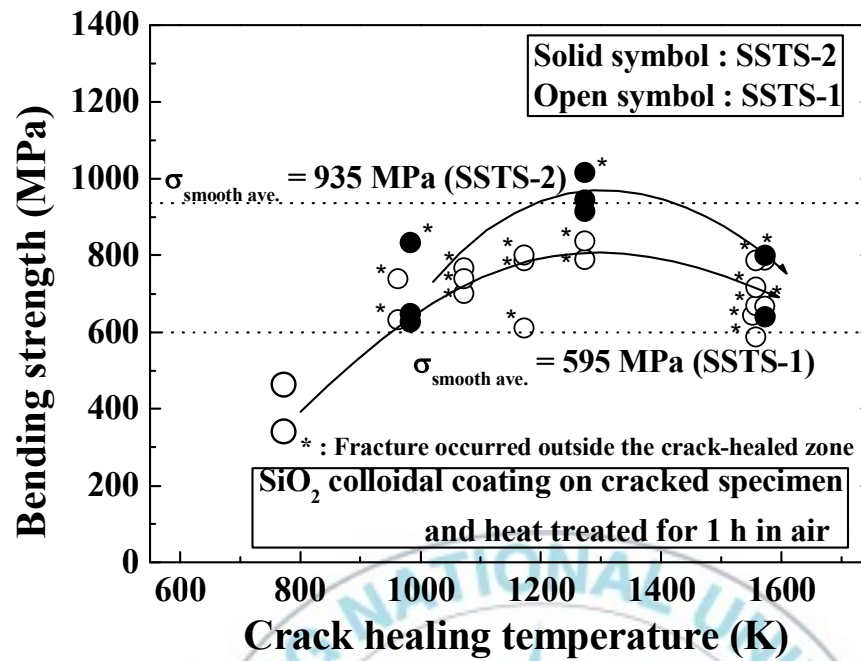


Fig. 3.7 Relation of bending strength and crack healing temperature using cracked specimen with SiO₂ colloidal coating

3.3 모재의 상온 굽힘 강도

Fig. 3.8은 첨가제 SiO_2 나노 콜로이드의 양에 따른 모재의 굽힘 강도 변화를 나타낸 것이다. 흰 원($\circ$)은 모재시험편이며, 검은 원($\bullet$)은 모재시험편 위에 SiO_2 나노 콜로이드를 코팅하여 1,273 K의 공기 중에서 1시간 동안 열처리 시험편이다. SiO_2 나노 콜로이드 0.0 wt.%인 모재(SSTS-1)의 평균 굽힘강도는 595 MPa이지만, SiO_2 나노 콜로이드를 첨가한 모재는 첨가하지 않은 모재보다 157 % (1.3 wt.%, SSTS-2), 150 % (2.6 wt.%, SSTS-3), 128 % (5.2 wt.%, SSTS-4), 117 % (10.4 wt.%, SSTS-5) 상승하였다. 열처리하지 않은 모재에서는 SiO_2 1.3 wt.%(SSTS-2)를 첨가한 시험편이 최고 강도를 나타내어, 최적 조건이라 판단하였다¹⁶⁾. 한편, SiO_2 나노 콜로이드를 코팅하여 열처리한 0.0 wt.% 모재($\bullet$, SSTS-1)의 평균 굽힘강도는 1111 MPa을 나타내어, 모재($\circ$)의 강도보다 187 % 상승하였다. 그러나 첨가량이 증가함에 따라서 SiO_2 콜로이드를 코팅한 모재시험편의 강도는 미코팅 모재시험편과 비슷하거나 약간 높은 강도를 나타내었다. 이와 같이 균열 치유 물질로 알려진 SiO_2 는 첨가량에 따라서 모재의 강도에 영향을 주었다. 즉, 모재시험편은 1.3 wt.%(SSTS-2)에서 최고 강도를 나타낸 후, 첨가량이 증가함에 따라서 감소하였다. 그리고 SiO_2 나노 콜로이드 코팅 시험편은 0.0 wt.%(SSTS-1)에서 최고 강도를 나타낸 후, 첨가량 증가에 따라서 감소하여, SiO_2 나노 콜로이드의 코팅 영향은 거의 없었다. 이것은 균열 치유에 기여하는 SiO_2 산화물의 양이 과도하면 유리상의 SiO_2 가 적정량 이상으로 증가하여 취화한 것이라 판단된다.

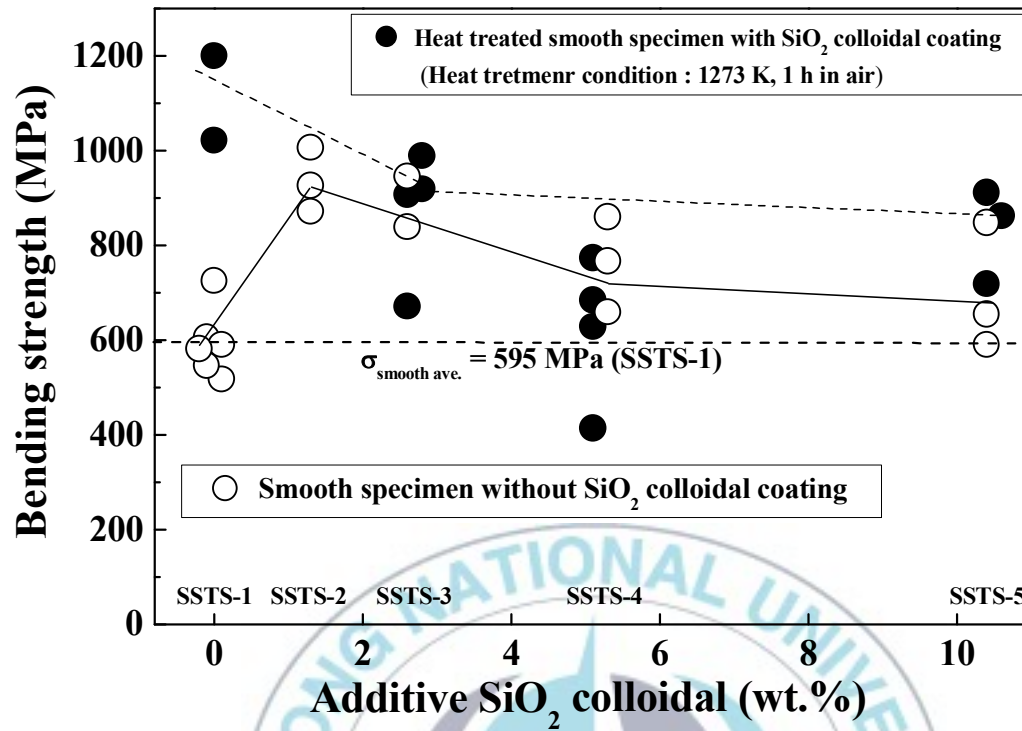


Fig. 3.8 Bending strength according to an amount of additive SiO_2 colloidal

Fig. 3.8에서 1,273 K의 공기 중에서 1시간 동안 열처리 시험편은 SiO_2 나노 콜로이드 양이 증가함에 따라서 강도의 저하가 나타났다. 이러한 원인을 규명하기 위하여 SSTS-1, SSTS-3, SSTS-4 및 SSTS-5의 파단면의 조직 사진을 Fig. 3.9에 나타내었다. 각각의 파단조직은 서로 다른 조직 형상을 하고 있는 것을 볼 수 있다. 가장 높은 강도 값을 가진 SSTS-1 시험편의 결정립은 SSTS-3, SSTS-4 와 SSTS-5의 조직에 비하여 결정립이 미세하고 봉상의 것을 알 수 있다. 그리고 SSTS-3, SSTS-4 및 SSTS-5는 결정립이 성장하여 판상의 형상을 형성한 것을 볼 수 있다. 특히 강도가 낮은 SSTS-4는 더욱 큰 판상을 형성하였다. 이와 같이 SiO_2 나노 콜로이드를 과도하게 첨가함으로써 결정립이 성장하게 되고 결국 강도 저하의 원인으로 작용하게 됨을 의미한다.



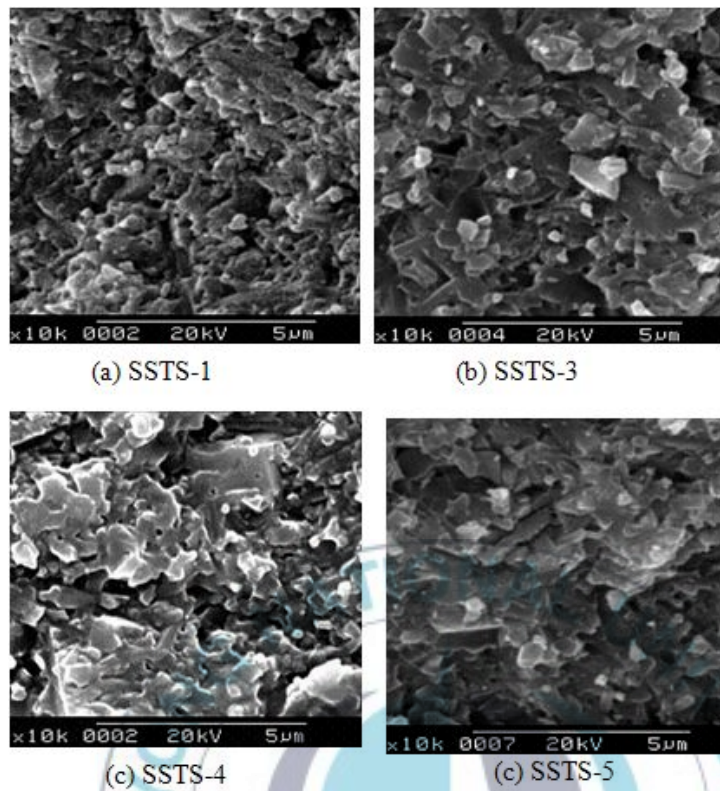


Fig. 3.9 Fracture surface structure by SEM of heat treated specimens at 1273 K, 1 h in air ; (a) SSTS-1, (b) SSTS-3, (c) SSTS-4, (d) SSTS-5

3.4 균열치유재의 고온 굽힘 강도

Fig. 3.10은 SSTS-1, SSTS-2, SSTS-3 및 SSTS-5 시험편의 균열재 표면에 SiO_2 나노 콜로이드를 코팅하여 1,273 K에서 1시간 치유한 균열치유재의 굽힘 강도에 대한 온도와의 관계를 나타내었다.

그림에서 SSTS-1 모재의 굽힘강도는 595 MPa을 나타내었으나, 균열재는 모재의 약 절반인 336 MPa을 나타내었다.

SSTS-1 시험편은 1,273 K까지 약 810 MPa의 내열한도를 나타내고, 1578 K에서 감소하였다. 1,273 K의 내열강도는 모재시험편보다 약 136 %를 나타내었다. 이러한 고온강도 특성은 Ando 등이 균열표면에 SiO_2 나노 콜로이드를 코팅하지 않은 결과 (균열치유시험편/모재시험편의 비 100%)보다 훨씬 높은 균열치유강도를 나타내었다¹⁷⁾. 따라서 고온 굽힘 강도에 있어서도 SiO_2 나노 콜로이드 코팅에 의한 균열 치유 효과가 상당히 있는 것으로 나타났다. SSTS-2 시험편은 상온에서 968 MPa을 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-5 시험편은 온도가 증가함에 따라서 내열강도가 감소하여 1,273 K에서 최저 강도를 나타내었지만, 1,573 K에서 고온굽힘 강도가 상승하였다.

그러나 본 연구에서 SiO_2 나노 콜로이드를 소결보조제로 첨가한 균열재에 SiO_2 나노 콜로이드를 코팅하여 얻은 1073 K~1573 K의 고온 강도는 미열처리 모재보다 평균 93 % ~ 147 %를 나타내었다. 한편 균열재보다는 평균 165 % ~ 260 % 높게 나타났다.

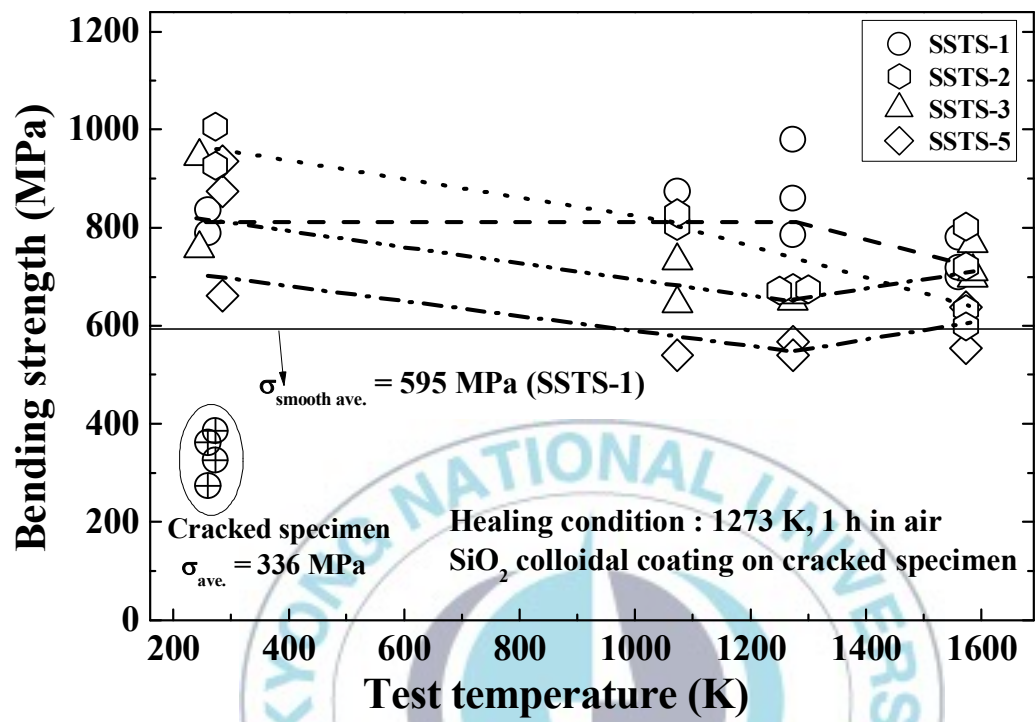


Fig. 3.10 Effect of test temperature on the bending strength of crack-healed specimens

Fig. 3.10에서 1,573 K의 고온강도가 저하하고(SSTS-1), 증가하는(SSTS-3) 원인을 조사하기 위하여 1,273 K와 1,573 K의 표면을 EPMA 분석하여 Fig. 3.11과 3.12에 나타내었다.

Fig. 3.11에서 (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 판단된다¹⁴⁾.



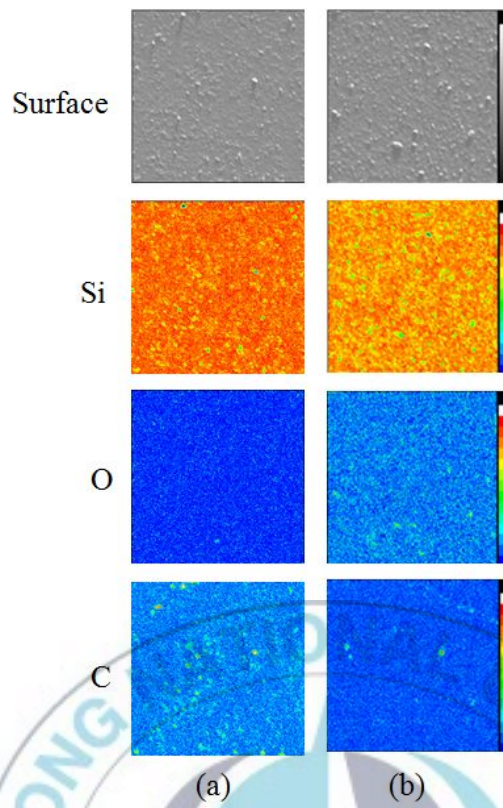


Fig. 3.11 The elemental mapping by EPMA after high temperature test (SSTS-1); (a) 1,273K, (b) 1,573K

Fig. 3.12에서 (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. 이 원인을 조사하기 위하여, 1,273 K와 1,573 K에서 고온 실험한 파 단면을 EPMA를 사용하여 표면 분석하였다. 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 3.1은 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.



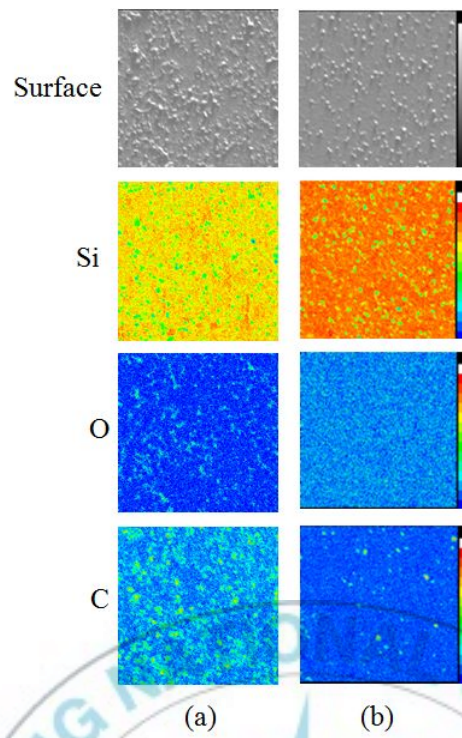


Fig. 3.12 The elemental mapping by EPMA after high temperature test (SSTS-3). (a) 1,273K, (b) 1,573K

Table 3.1 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



3.5 균열길이에 따른 균열치유특성

Fig. 3.13 은 SSTS-1 시험편 표면에 24.5 ~ 98N의 비커스 하중으로 압입한 균열길이에 따르는 균열치유 특성을 나타낸 것이다. SSTS-1 모재(■)의 평균 굽힘 강도는 595 MPa를 나타냈으며, 모재에 SiO₂ 나노 콜로이드를 코팅하고 1273 K 에서 1시간 동안 대기 중에서 열처리 실시한 열처리모재(□)의 평균 굽힘 강도는 약 1110 MPa의 값을 보여 186 % 상승하였다. 24.5 N에 의한 균열재(●)의 평균 균열 길이는 약 110 μm 이며, 굽힘 강도는 모재의 약 절반인 336 MPa를 나타내었다. 균열재에 SiO₂ 나노 콜로이드를 코팅하여 열처리한 균열치유재(○)의 굽힘 강도는 약 837 MPa를 나타내어, 모재(■)의 평균 굽힘 강도 595 MPa 보다 약 140 %의 상승하였다. 또한 각 시험편은 균열치유부 이외에서 파단하였다. 그림에서 *는 균열치유부 이외에서 파단한 시험편을 나타낸다. 49 N 하중에 의한 평균 균열 길이는 약 170 μm 이며, 균열치유재(△)의 굽힘 강도는 약 436 MPa로 나타났다. 이것은 모재(■)의 평균 굽힘 강도 595 MPa의 73 %를 나타내어, 강도 회복이 되지 않았다. 또한 98 N 하중에 의한 평균 균열 길이는 약 310 μm 이며, 균열치유재(▽)의 굽힘 강도는 약 280 MPa로서 24.5 N 하중에 의한 균열재(●)보다 더 낮은 강도(83 %)를 나타내었다. 따라서 SiO₂ 나노 콜로이드를 코팅한 균열치유재의 균열치유 한계 길이는 24.5 N 하중에 의한 약 110 μm 이었다.

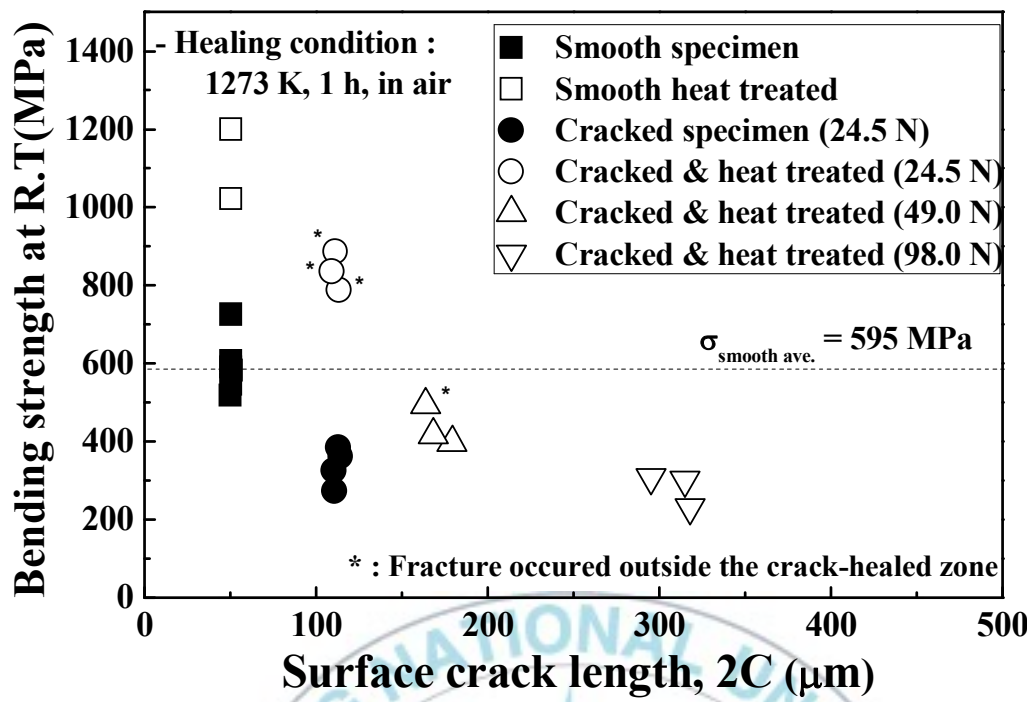


Fig. 3.13 The characteristics of crack healing according to the crack length

3.6 복수압입 균열의 균열치유특성

3.5절에서 균열재의 균열치유 한계길이는 24.5 N에 의한 약 110 μm 이었다. 이 결과로 부터 치유 가능한 한계 균열길이를 알아보기 위하여 단수압입 균열을 연결시켜 장균열을 만들기 위하여 복수압입 균열을 만들었다. Fig. 3.14는 24.5 N의 하중으로 단수압입 균열 4개를 연결한 복수압입 균열시험편의 균열 형상을 나타낸다. 그림에서 보는 것처럼, 24.5 N의 비커스 하중에 의한 압흔과 균열이 연결되어 최대 500 μm 의 장균열을 도입하였다. Fig. 3.15는 장균열에 SiO_2 나노 콜로이드를 코팅하여 1,273 K 에서 1시간 동안 대기 중에서 열처리한 균열재의 굽힘 실험 결과이다. 단수압입 균열 2개를 연결시킨 균열은 약 264 μm 이며, 균열치유재(Δ)의 굽힘 강도는 약 428 MPa이었다. 이것은 단수압입 균열재($\bullet$)의 강도보다 높으나, 모재($\blacksquare$)의 강도보다 낮았다. 단수압입 균열 3개를 연결시킨 약 343 μm 의 균열치유재(∇)의 굽힘 강도는 약 435 MPa로 단수압입 균열 2개를 연결시킨 균열치유재(Δ)와 비슷하였다. 그러나 단수압입 균열 4개를 연결시킨 약 470 μm 의 균열치유재($\diamond$)의 굽힘 강도는 약 341 MPa로 나타났다. 이것은 단수압입 균열재($\bullet$)의 굽힘 강도와 비슷한 값으로 복수압입 균열시험편은 모재($\blacksquare$)이상으로 회복되지 않았다. 그러나 약 343 μm 까지의 복수압입 균열치유재는 균열재($\bullet$)의 굽힘 강도보다 약간 회복되어 어느 정도의 치유 효과는 있는 것으로 판단된다. 이와 같이 복수 압입 균열재의 강도가 회복되지 않은 것은 압입부가 치유되지 않아 많은 압입부에서 응력집중이 발생하여 강도의 회복이 이루어지지 않은 것이라 판단된다.

SiO_2 가 강도회복에 기여한 것을 알아보기 위하여, SiO_2 나노 콜로이드를 균열부에 코팅하여 열처리한 후의 표면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 3.16에 나타내었다. 그림(a)는 300배율의 관찰면으로 표면에 콜로이드 막이 형성되었음을 볼 수 있다. 그러나 압입부는 선명하게 볼 수 있다. 그림(b)는 그림(a)의 복수압입 균열의 특정 압입부를 1,500배율로 확대한 그림이다. 그림(a)와 마찬가지로 압입부 이외는 콜로이드 막의 형성과 균열 치유가 되었지만, 압입부까지는 침투

하지 않았음을 알 수 있다. 압입부의 상태를 확인하기 위하여 15,000배율로 확대한 그림을 (c)에 나타내었다. 그림(c)의 압입부에는 얇은 막이 덮고 있는 것을 볼 수 있었다. 이 막은 SiO_2 나노 콜로이드를 코팅하여 열처리시에 만들어진 유리상 SiO_2 가 얇은 막을 형성하여 강도 회복에 기여하는 것으로 판단된다. 이와 같이 SiO_2 나노 콜로이드의 도포에 의하여 미세균열은 완전하게 치유되었으나, 압입부는 치유되지 않았다. 이것이 복수압입에 의한 균열이 모재 이상의 강도 회복을 나타내지 않은 원인이라 판단한다. 즉 압입부가 많을수록 치유에 의한 강도회복보다 응력집중에 의한 영향이 더 크게 나타나 강도가 작게 나타났다고 판단된다. 만약 복수압입에 의한 압입부를 제거할 수 있다면 단수 압입에 의한 강도만큼 상승하리라 판단한다.



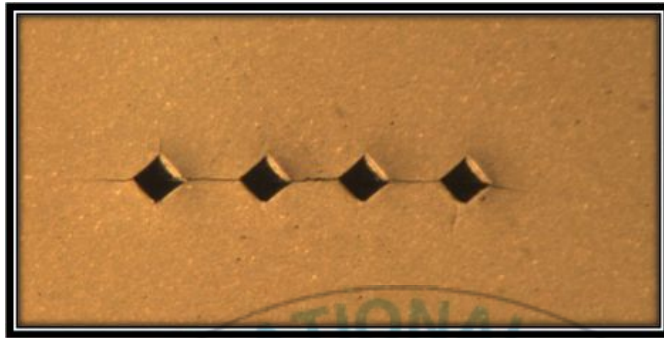


Fig. 3.14 The microscope pattern of cracked specimen by multiple indentation



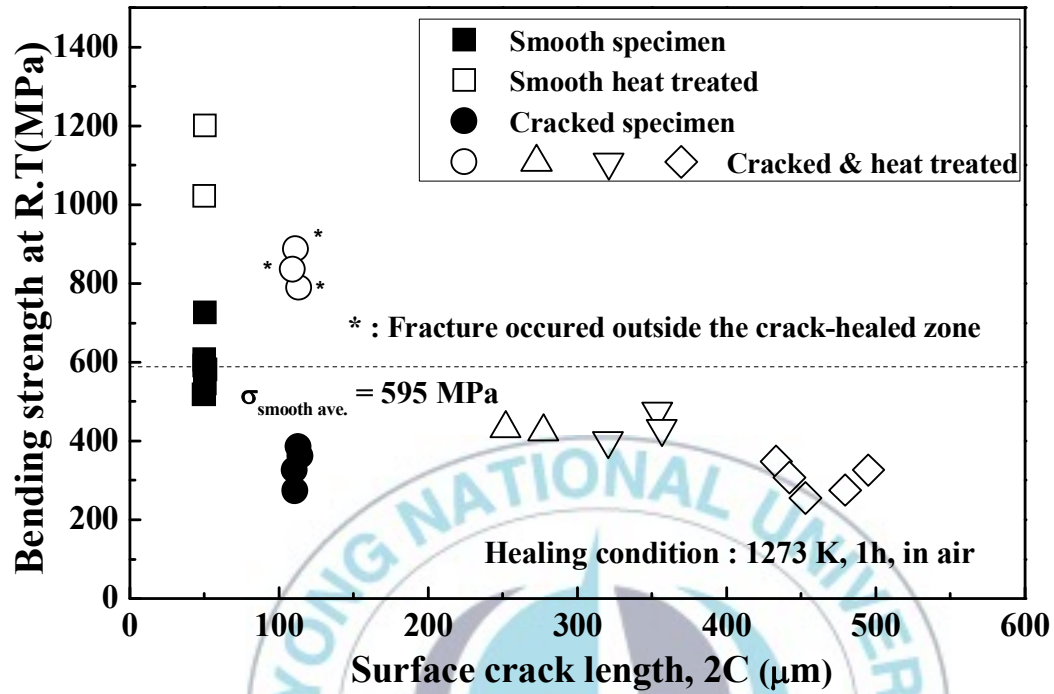


Fig. 3.15 The characteristics of crack-healing of long crack from multiple indentation by 24.5 N

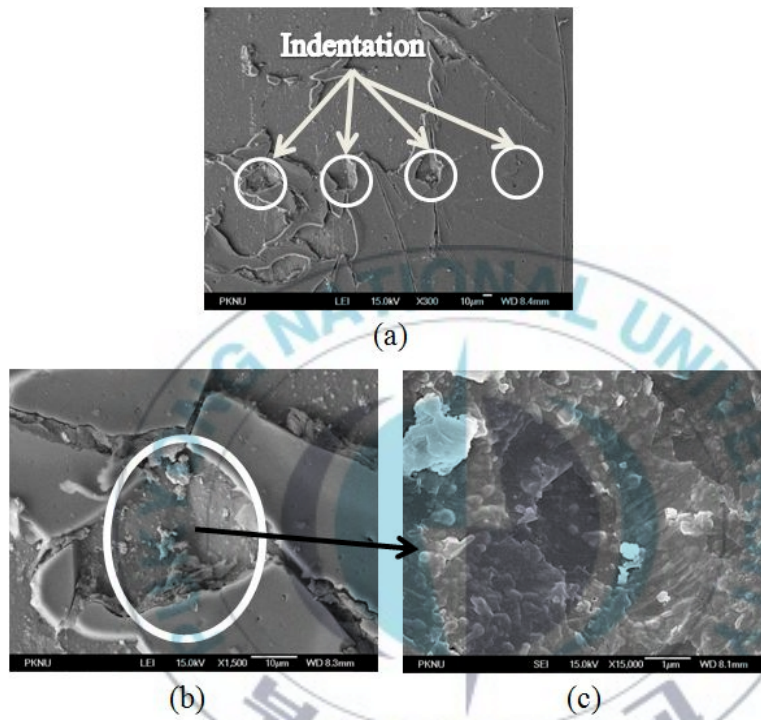


Fig. 3.16 The crack surface pattern by SEM of heat treated specimens at 1273 K, 1 h in air ; (a) x 300, (b) x 1,500, (c) x 15,000

3.7 코팅 방법에 따른 장균열의 균열치유특성

3.6절에서 복수압입균열에 의한 장균열을 가진 Si_3N_4 복합 세라믹스 시험편은 모재(■)의 평균 굽힘강도 이상을 회복할 수 없었지만 균열재(●)의 강도보다 높았다. 이것은 Fig. 3.16에서 보는 것처럼 비커스 경도기에 의해 도입된 압흔이 완전히 메워지지 않아 강도 회복에 충분히 기여할 수 없어서 생긴 결과로 판단된다. 따라서 본 절에서는 복수압입에 의한 장균열의 균열 치유 능력을 향상시키기 위하여 SiO_2 나노 콜로이드를 균열에 깊숙이 침투할 수 있는 코팅 방법의 개선이 필요하였다.

Fig. 3.17은 장균열의 강도 회복을 알아보기 위하여 실시한, 코팅 방법에 따른 균열치유특성을 나타내고 있다. 딥 코팅한 치유시험편($\triangle$)은 약 303 MPa로 균열재(●)의 평균 굽힘강도와 비슷한 값을 나타내어 강도가 회복되지 않았다. 롤 코팅한 치유시험편(∇)은 약 378 MPa의 평균 굽힘 강도값을 나타내어, 강도가 약간 회복된 것으로 나타났다. 그러나 정수압 코팅한 치유시험편($\diamond$)은 평균 450 MPa로 가장 높은 강도값을 나타내었으며, 특히 최대 566 MPa의 강도값을 나타내어 모재(■)의 평균 굽힘 강도와 유사한 값으로 회복되었다. 따라서 딥 코팅과 롤 코팅은 시험편의 표면장력에 의하여 SiO_2 나노 콜로이드가 미세한 균열 심층부까지 침투하지 않은 것으로 판단되며, 정수압 코팅은 미세한 균열 심층부까지 침투한 것으로 판단된다.

위의 결과를 증명하기 위하여 균열치유효과를 보이지 않은 딥 코팅 치유 시험편과 최대의 균열치유효과를 보인 정수압코팅 치유 시험편의 균열부를 EDX로 성분분석 실시하였다. Table. 3.2는 두 코팅재의 치유 처리 표면의 성분을 나타낸 것이다. 딥 코팅 균열치유재는 Si가 약 65%이고, O는 약 11%이었다. 한편 정수압 코팅 균열치유재는 Si가 약 52%로 딥 코팅에 비하여 낮은 값을 나타내었다. 그리고 O의 경우는 약 30%로 딥 코팅의 O보다 많은 양을 나타내었다. 이것으로 딥 코팅한 균열치유재에 비하여 정수압 코팅 균열치유재에서 더 많은 SiO_2 가 생성되어 강도 회복에 기여하였음을 알 수 있다.

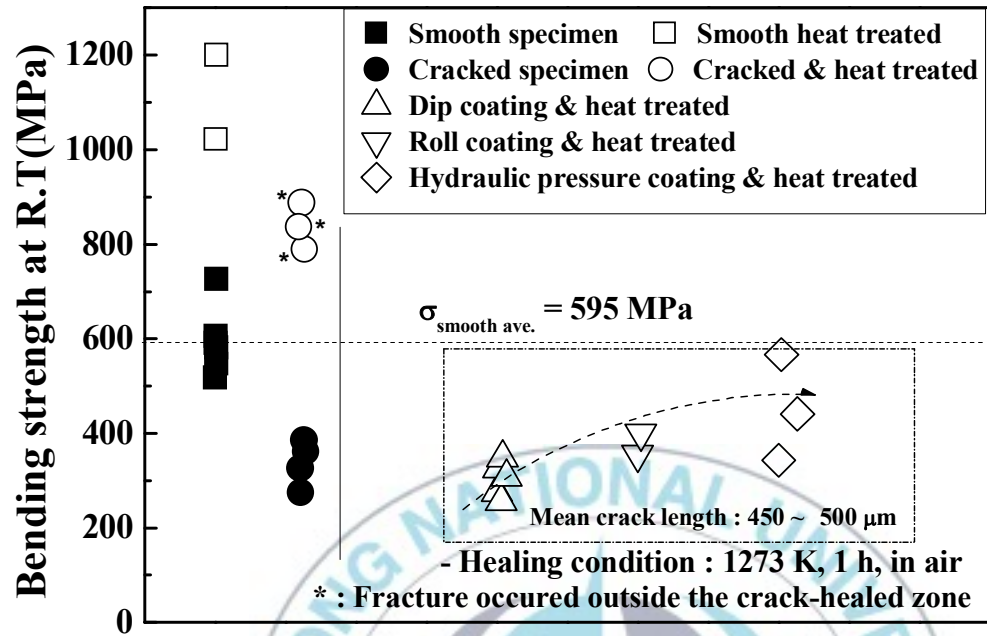


Fig. 3.17 The crack healing characteristic of long-crack according to the coating methods

Table. 3.2 The composition analysis of crack-healed part according to coating methods (%)

	Si	O	N	Ti	Y
Dip coating	64.97	11.28	19.79	3.63	0.33
Hydrostatic pressure coating	52.31	29.61	16.21	1.62	0.25



4. 결 론

본 연구에서는 SiO_2 콜로이드의 첨가량에 따르는 질화규소(Si_3N_4)복합 세라믹스의 in-situ 관찰, 상온 및 고온 굽힘 강도, 균열길이에 따르는 균열치유특성, 24.5 N에 의한 복수압입균열의 균열치유특성과 코팅 방법에 따른 치유특성에 대하여 조사하였다. 얻어진 결과는 다음과 같다.

- 1) in-situ 관찰에서 균열은 1,573 K의 치유온도가 1,273 K보다 완전하게 치유가 이루어졌다. 그러나 SPM 관찰에서 1,273 K의 치유온도가 1,573 K보다 균열 치유가 완전하게 되었다. 그리고 치유 표면은 SiO_2 콜로이드를 코팅한 것이 깨끗하였다.
- 2) SSTS-1 균열재는 SiO_2 콜로이드의 도포와 상관없이 1,273 K에서 균열 치유재의 최고 강도를 나타내었다. 그리고 SiO_2 콜로이드를 코팅한 균열치유재는 모재 및 콜로이드 마이크로 코팅 균열치유재보다 약 140 % 강도가 증가하였다. 1.3 wt.% SiO_2 나노 콜로이드를 첨가한 SSTS-2 시험편이 최적 조건이었으며, SiO_2 콜로이드 도포한 균열 치유재의 강도 역시 1,273 K에서 최고 강도를 얻었으며, SSTS-1 평활재에 비하여 160 % 상승하였다.
- 3) 상온 굽힘에서 1.3 wt.% SiO_2 나노 콜로이드를 첨가한 모재의 강도가 가장 높았다. SiO_2 나노 콜로이드를 도포하여 열처리한 모재의 강도는 SSTS-1가 가장 높으며, 모재의 강도보다 187 % 증가하였다. 그러나 첨가량 증가함에 따라서 감소하여 SiO_2 나노 콜로이드의 도포 영향은 거의 없었다.
- 4) SiO_2 나노 콜로이드를 도포하여 열처리한 균열치유재 고온 한계 온도는 1,273 K이었다. 그 후 SSTS-1과 SSTS-2는 급격히 감소한 것에 비하여, SSTS-3과 SSTS-4는 고온 강도가 증가함을 보였다. SSTS-1과 SSTS-3를 EPMA 분석한 결과, SSTS-1는 1,573 K에서 Si와 C는 감소하고, O는 증가하였다. SSTS-3는 1,573 K에서 Si와 O는 증가하고, C는 감소하였다.

- 5) 24.5 N의 하중으로 도입한 균열치유제가 균열을 도입하지 않은 모재의 평균 굽힘 강도 595 MPa보다 약 140% 높은 강도를 나타내어 완전히 회복되었다. 한계균열길이는 약 110 μm 이었다.
- 6) 24.5 N의 하중으로 도입한 복수압입 균열치유제는 전부 모재보다 낮은 강도를 나타냈다. 그러나 열처리 하지 않은 단수압입 균열재보다 대부분 높은 강도를 나타내어 강도회복이 약간 되었다. SiO_2 나노 콜로이달로 열처리한 후 관찰한 압입부는 유리상 SiO_2 막이 약간 형성되었으며, 이 SiO_2 가 강도회복에 어느 정도 기여하였다.
- 7) 코팅방법 변화에 따른 균열치유효과는 정수압코팅 > 롤(roll)코팅 > 딥(dip) 코팅 순으로 나타났으며, 모든 방향에서 같은 힘을 받는 정수압코팅처리가 표면장력에 의하여 균열심층부까지 SiO_2 나노 콜로이달의 침투하여 가장 뛰어난 효과를 나타냈다. 정수압코팅 균열치유제는 담금 코팅 균열치유제에 비하여 O가 더 많이 검출되어 강도회복에 영향을 끼친 것으로 판단된다.



참 고 문 헌

- [1] 허운행, (2004) “자동차 구조 세라믹 기술동향”, 기술뉴스브리프, KISTI.
- [2] K. Komeya, (1998) “シナジーセラミックス: シナジー 効果の 發現を目標
で”, 工業技術, 第 39 冊 , 第 3 号, pp. 4-6.
- [3] 황선일, (2004) “일본의 시너지 세라믹스 개발전략 동향”, 기술뉴스브리프,
KISTI
- [4] Lange, F. F., (1970) "Healing of surface cracks in SiC by oxidation", J.
Am. Ceram. Soc., 53, 290
- [5] Easler, T. E., Bradt, R. C. and Tressler, R. E., (1981) "Strength
distributions of SiC ceramics after oxidation and oxidation under load",
J. Am. Ceram. Soc., 64, 731-734
- [6] Jacobson, N. S., Lee, K. N. and Fox, D. S., (1992) "Reactions of silicon
carbide and silicon (IV) oxide at elevated temperatures", J. Am. Ceram.
Soc., 75, 1603-1611
- [7] Koros, Y., Chu, M. C., Nakatani, M., and Ando, K., (2000) "Crack
healing behavior of SiC ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 83, 2788-2792
- [8] Kim, Y. W., Ando, K. and Chu, M. C., (2003) “Crack-healing behavior
of liquid-phase-sintered silicon carbide ceramics”, J. Am. Ceram. Soc.,
86, 465-470
- [9] 김득중, 이재형, 김도경, (2001) “세라믹 강도학”, 사이텍미디어
- [10] William D. Callister, Jr., (2000) “Materials Science and Engineering An
Introduction, 5th Edition”, 사이텍미디어, pp. 421-491
- [11] M. C. Chu, S. Sato, Y. Kobayashi and K. Ando, (1995) “ Damage
Healing and Strengthening Behavior in Intelligent Mullite/SiC
Ceramics, ” Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct., Vol. 18, pp. 1019~1029

- [12] K. Ando, T. Ikeda, S. Sato, F. Yao and Y. Kobayashi, (1998) "A Preliminary Study on Crack Healing Behavior of Si₃N₄/SiC Composite Ceramics," *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, Vol. 21, pp. 119~122
- [13] ASNT, (1987) "Nondestructive testing handbook-Volumn 5 Acoustic Emission Testing", 2nd Edition, American Society for Nondestructive Testing
- [14] 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.
- [15] Nam, K. W., Park, S. H. and Kim, J. S., (2009) "Cracked-healing and the bending strength of Si₃N₄ composite ceramics with SiO₂ additions", *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 10, No. 4, pp. 497 ~ 501
- [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, pp. 0~00. (in printing)
- [17] 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)

감사의 글

2005년 3월 복학과 함께 시작한 학교생활은 학사, 석사를 걸쳐 어느덧 5년의 세월이 흘러가려 합니다. 이 자리에 지금의 제가 있을 수 있는 것은 많은 분들의 관심과 사랑, 가르침이 있었기 때문이라고 생각합니다. 미흡하지만 이 글을 통해 저의 감사의 마음을 전하려 합니다.

가장 먼저 지난 5년 동안 정말 많은 조언과 관심을 주신 남기우 교수님께 감사의 마음을 전합니다. 실험을 하면서 실수도 많고, 부족한 것도 많은 저를 질책보다는 먼저 걱정해 주시고 많은 가르침으로 격려해 주셨습니다. 앞으로도 교수님의 사랑과 조언을 잊지 않고 받은 사랑 이상으로 다른 이들과 베푸는 사람이 되겠습니다. 다시 한 번 감사드립니다.

또한 바쁘신 와중에도 싫은 내색없이 저의 부족한 논문이 완성될 수 있도록 정성껏 봐 주신 안석환 교수님과 손창석 박사님께 감사 말씀드립니다. 많은 일로 항상 바쁘시지만 틈틈이 저의 논문에 대해 많은 충고해 주시고, 모르는 것이 있으면 자세히 가르쳐 주신 안석환 교수님께 감사드립니다. 제 논문이 완성되기까지 관심을 가져주시고 심사해주신 손창석 박사님께도 감사드립니다. 장비 사용에 있어서 부족한 부분이 있으면 가르쳐 주시며 좋은 말씀해주신 문창권 교수님과 김부안 교수님께 감사드립니다. 모르는 것이 있으면 귀찮아하지 않으시고 밝은 표정으로 가르쳐 주신 한국 기계 연구원의 김진욱 박사님께 감사드립니다. 제 실험에 필요한 부분이 있으면 성의껏 가르쳐 주시고 도움을 주신 김종순 선배님과 김현수 선배님께도 감사 말씀드립니다. 여러 가지로 많은 도움을 주신 이승렬 선배님, 박창호 선배님, 노상훈 선배님, 제환일 선배님께 많은 감사드립니다. 지금까지 실험실에 있으면서 내외적으로 많은 도움을 준 실험실 동기인 김미경양, 김해숙양, 박승원군에게 감사드리며, 지난 5년간 실험실에서 늘 함께 생활하며 많은 도움을 준 문희준군, 서임술군, 강봉규군에게 감사드립니다. 실험에 있어서 활력소가 되 준 실험실 후배 김현재군, 권효성군, 황석환군, 서지연양, 김은선양, 황진량양, 이장원군, 김정량양, 서유

경양에게도 감사드립니다. 다른 실험실에서의 실험에 있어서 많은 도움을 준 채종수형, 유경희양, 최정영군, 김태균군, 윤상호군, 하유성양 이하 많은 후배님들께도 감사드립니다. 또한 동기이자 친구인 이화수군, 김대운군, 이정현군에게 감사드립니다. 언제나 제 옆에서 함께한 친구들 하효성군, 이동하군, 김해수군, 안승순군, 오성택군, 김창수군, 김태열군, 방동훈군에게 감사드립니다.

마지막으로 지금까지의 저를 있게 해주시고 사랑으로 지켜봐주신 아버지와 하늘에 계신 어머니께 너무 감사드립니다. 언제나 제 의견을 따라주시고 도와주셔서 감사드립니다. 항상 저를 위해 해주신 사랑과 관심 잊지 않고 간직하겠습니다. 지난 6년간 언제나 제 옆자리에서 사랑으로 지켜봐 준 김임선양에게 감사드립니다. 뒤에서 많은 도움을 준 동생 박상민군에게도 감사드립니다.

이하 많은 분들께 마음으로 감사의 말씀을 전하며, 언제나 초심을 잃지 않고 최선을 다하는 사람이 되겠습니다. 감사합니다



2009년 12월

박상현