파인세라믹스용 SiC 및 Si_3N_4 原料 분말

市 川 景 隆
昭和電工㈱ 鹽尻研究所

우리는 여러가지의 用途에 따라 各種의 세라믹 粉體를 제조하고 있으나 오늘은 파인세라믹스用 原料로서의 Si_3N_4 및 SiC 粉體에 대하여 우리가 가지고 있는 粉體開發에 관한 생각의 一端을 紹介하고자 한다.

Si_3N_4 및 SiC는 engineering ceramics로서 기대되고 있는 재료라는 것은 잘 알려져 있는 사실이며 이에 대한 개발현황은 耐摩耗, 耐蝕用途를 中心으로 비교적 底溫域에서 사용되는 構造部材로서 試作이 반복되고 있는 단계에 있으며 아직 商品化된 것도 적고 市場도 그다지 크지 못하다. 그러나 한편으로 이들 素材를 세라믹스 본래의 特性을 最大限으로 살린 分野, 예를 들면 高溫部材로 展開되는 연구도 활발하며 여기에 對應할 수 있는 高品位 原料粉體의 要求도 점점 높아지고 있다. 試作研究의 단계에서는 어쨌든 우수한 性能을 가진 세라믹스를 개발하는 일에 중점을 두게 되지만 이것이 商品化의 단계로 되면 당연히 價格의 엄격한 制約을 받게 되며 이 문제에 잘 對處하지 못하면 상당히 商品化되기 어렵다.

우리는 이러한 점을 充分히 고려하여 工業材料로서 널리 받아 들여지고 있는 粉體의 開發·製造에 노력해 왔다. 그러면 지금부터 Si_3N_4 粉體에 대하여 具體的으로 설명하고 그 다음으로 SiC 粉體에 대하여 약간 說明하기로 한다.

세라믹스는 일반적으로 原料를 成形, 燒結, 機械加工을 거쳐서 만들어지므로 좋은 燒結體를 만들기 위해서는 좋은 原料를 사용하는 것이 必要한 것은 쉽게 이해할 수 있다. Si_3N_4 세라믹스의 개발이 시작되었을 때에는 Si_3N_4 粉體의 種類도 적었기 때문에 原料 선택의 여지도 적고 세라믹스제조의 條件은 原料의 特性에 맞춰서 결정되었다.

최근 原料粉體의 종류가 늘어나서 한편으로는 세라믹스의 高性能化에 대한 요구도 커지고 있는 것으로부터 원료분체 선택의 重要性이 再認識되고 있으며 燒結體用의 原料로서 어떠한 特性을 갖춘 粉體가 좋은지 주로 燒結特性의 觀點에서 粉體를 評價하려고 하는 일이 많아지고 있다.

Table 1은 文獻으로부터 引用한 것이며 여기에 나타낸 Si_3N_4의 粉末特性과 燒結性, 燒結體特性의 關係는 현재 많은 研究者들의 研究結果와 一致하고 있는 것이라고 생각된다. 粉體

Table.1 Evaluation of the influence of powder characteristics on sintering mechanisms and mechanical properties

Powder characteristics	Sintering mechanisms Rearrangement	S-D-R⊙	Mechanical properties RT	HT
High specific surface area	+	++	++	
Spherical particle morphology	+	0	+	
High O-content	++	++	+	−
High C-content	−	−	−−	
High impurity content	++	++	+	−−
High α-Si_3N_4 content	0	++	++	
High amorphous constituents	−	+	+	

⊙S-D-R : solution-diffusion-reprecipitation

+ : positive effect／promotion

0 : indifferent／unknown effect

− : negative effect

의 比表面積을 크게 (그에 따라 粒度를 좁게) 하면 燒結性이 向上하는 것은 Si_3N_4 뿐만 아니라 많은 세라믹스 粉體에 共通된 것이다. 粉體粒子의 形狀이 球形에 가깝고 또 그 粉體가 適切한 粒度分布를 가지고 있으면 充塡性이 좋고 成形體의 生密度 (green density) 를 높일 수 있으므로 이것도 燒結에 있어서 중요하다고 할 수 있다. 그러나 Si_3N_4 는 通常液相의 存在下에서 燒結되는 재료이므로 燒結할 때는 酸化物을 主體로 하는 比較的 多量의 添加劑가 使用된다. Si_3N_4 粉體에 酸素와 金屬不純物이 포함되면 液相의 量이 많아지며 또 액상의 粘性이 低下하므로 燒結하기 쉬워진다. 燒結體의 常溫强度는 燒結體의 密度의 增大에 따라서 높아지므로 適當量의 不純物量은 燒結體의 特性에도 좋은 效果를 나타내지만 한편으로는 高溫强度를 低下시키는 原因이 된다. 炭素는 液相量을 減少시켜서 燒結性을 나쁘게 하거나 一部는 SiC를 生成시킨다는 報告가 있어서 有害한 成分이라고 말할 수 있다. $\alpha-Si_3N_4$ 含有量 (α率) 이 높은 것도 重要하다. 그 理由는 $\alpha-Si_3N_4$ 는 燒結過程에서 $\beta-Si_3N_4$ 로 轉移할 때에 結晶이 柱狀으로 成長하여 얽어 매어서 燒結體强度를 높이기 때문이다. 燒結用 原料로서 Si_3N_4 粉體를 開發할 경우 以上의 것을 잘 理解한 다음에 착수하는 것이 重要하다.

現在 Si_3N_4 가 工業的인 規模로 生産되고 있는 方法으로는 Table 2에 나타낸 바와 같이 Si 窒化法, 氣相反應法, SiO_2 還元窒化法, 이마이드 (imide) 熱分解法이 있다. 이들 方法

Table.2 Processing of Si_3N_4 - powders by different methods

Nitridation	$3Si+2N_2$	$\rightarrow Si_3N_4$
Vapor phase deposition	$3SiCl_4+4NH_3$	$\rightarrow Si_3N_4+12HCl$
Carbo-thermal reduction	$3SiO_2+6C+2N_2$	$\rightarrow Si_3N_4+6CO$
Diimide precipitation	$SiCl_4+6NH_3$	$\rightarrow Si(NH)_2+4NH_4Cl$
	$3Si(NH)_2$	$\rightarrow Si_3N_4+2NH_3$

中에서 우리는 Si 窒化法으로 粉體開發을 進行하여 왔다. Si 窒化法을 채택한 最大의 理由는 이 方法이 가장 cost 的으로 有利하다고 판단되었기 때문이며, 한편으로는 이 방법에 의하면 여러가지 用途에 알맞는 粉體를 쉽게 분리하여 만들 수 있다는 것과 工程 (processing)을 연구하면 앞에 설명한 바와 같이 燒結用에 맞추어 알맞는 粉體를 追求할 수 있다고 생각하기 때문이다. Si 窒化法은 다른 合成法과 다르게 合成後에 紛碎工程이 必要하지만 이 工程에서 粒徑과 粒形狀을 調製하여 比較的 쉽게 充塡性을 높일 수가 있다. 그러나 한편으로는 粉碎工程에 있어서 汚染에 의해서 高純度化에 難點이 있다고 생각된다. 純度에 대해서는 原料로서 使用하는 Si를 선택하거나 窒化合成後의 化學處理 技術을 向上시키면 克服할 수 있는 문제이며 사실 現在로서는 全 金屬不純物量을 約 300ppm까지 低下시킨 粉體가 Si 窒化法으로 製造될 수 있게 되었다. 이 不純物量은 이마이드(imide) 熱分解法으로 얻어지는 粉體에 상당히 접근하는 것이다.

그러면 지금부터 Si 질화법으로 製造된 粉體가 어떠한 것인지 저희 제품을 中心으로 紹介

Table.3 Properties of Si_3N_4 powders

α - Phase (%)		Impurities (wt%)					Specific Surfase area (m^2/g)	Average particle size (μm)	Density (g/cm^3)		
		Fe	Al	Ca	O	C			apparent	tap	powder compact
NU-10	91	0.36	0.15	0.04	1.9	0.07	10.0	1.25	0.36	0.72	1.72
NU-11	87	0.36	0.17	0.04	1.8	0.09	8.5	1.42	0.41	0.75	1.75
NU-12	77	0.37	0.20	0.04	1.7	0.08	6.8	1.67	0.44	0.81	1.82
NU-20	93	0.08	0.09	0.004	1.8	0.07	9.8	1.23	0.34	0.71	1.70
NU-21	87	0.10	0.10	0.003	1.8	0.08	8.7	1.45	0.38	0.74	1.73
NU-30	95	0.04	0.03	0.004	1.6	0.25	12.4	0.97	0.60	1.12	1.90
D	95	0.17	0.23	0.23	1.8	0.39	6.2	1.45	0.41	0.83	1.82
E	95	0.04	0.17	0.16	1.1	0.27	10.5	0.79	0.89	1.10	1.87
F	96	0.03	0.08	0.07	0.9	0.08	10.1	0.76	0.93	1.31	1.83
G	96	0.06	0.06	0.03	1.6	0.17	11.5	0.95	0.28	0.61	1.75
H	94	0.01	0.02	0.01	1.8	0.29	17.1	0.81	0.56	1.01	1.92

하기로 한다. Table.3은 Si 窒化法으로 제조한 粉體의 特性을 一覽表로 한 것이다. NU-10으로부터 NU-30까지가 우리회사의 標準製品이며 D에서 H까지가 기타의 製品이다. 耐摩耗, 耐蝕用途의 燒結體 原料로서 현재 가장 많이 사용되고 있는 粉體는 NU-10, -11, -12, D와 같이 비교적 不純物量이 많은 것이며 이 등급의 粉體로는 우선 값이 싸고 成形性, 燒結性이 우수할 것이 要求된다. 주된 불순물은 Fe, Ca, Al 등의 金屬不純物과 酸素이며 대부분의 金屬不純物은 原料 Si와 함께 混入된다. NU-20, -21, E는 不純物量을 상당히 줄인 등급이며 高溫部材用의 原料로서 장차 主流로 될 粉體가 아닌가 생각된다. 그리하여 이들 가운데서 高純度이며 燒結性이 우수한 粉體로서 지정하에 개발해 온 것이 NU-30이다. 이것은 앞에서 설명한 燒結用 原料로서 要求되는 特性을 거의 갖추고 있다. 즉, 다른 粉體에 비해서 金屬不純物이 적고 粒度分布가 좁아서 充塡性이 우수하다. NU-30과 같은 粉體特性을 나타내는 것이 H이다. 이와같이 粉體가 정말로 우수한 燒結性을 나타내는 것이 매우 흥미있는 점이기 때문에 여기서부터 이를 粉體의 燒結評價에 대해서 說明하기로 한다. Si_3N_4의 소결공정을 Fig.1에 나타내었다.

Fig.2는 Table.3에 나타낸 Si_3N_4粉體에 燒結助劑로서 2wt %의 Al_2O_3와 6wt %의

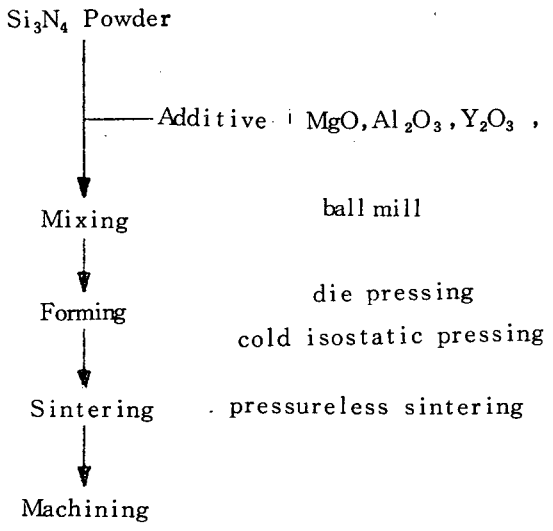

Fig.1 Processing of sintered Si_3N_4

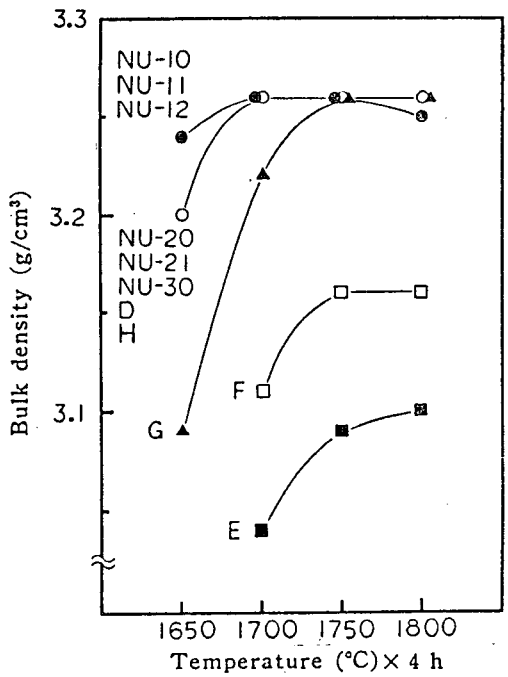

Fig.2 Density of sintered Si_3N_4 with 2wt % Al_2O_3-6wt % Y_2O_3 vs sintering temperature under 10 kgf/cm² nitrogen

Y_2O_3를 添加하여 소결시켰을때 燒結溫度와 燒結體密度의 관계를 나타낸 것이다. NU-30과 과 H는 NU-20, -21, D와 함께 1700℃이상의 소결온도에서 燒結體密度가 3.26 g/cm³에 달하고 있으며 이것은 相對密度가 99%이므로 매우 양호한 燒結性을 나타내고 있다고 할 수 있다. NU-10, -11, -12는 Fe등의 不純物이 燒結助劑로서의 效果를 發揮하며 1650℃라는 비교적 낮은 溫度로부터 充分한 燒結體密度가 얻어지고 있다. 다음으로 燒結助劑 添加量을 변화시키면서 그에 따르는 燒結體密度의 變化를 調査한 結果를 Fig.3에 나타내었다. NU-30은

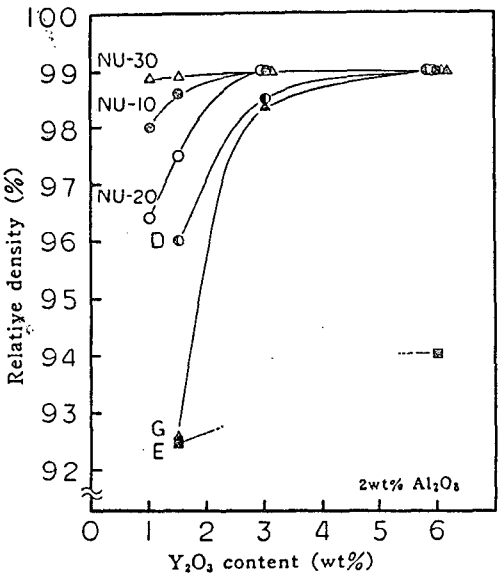

Fig.3 Density of sintered Si_3N_4 with 2wt%Al_2O_3 vs contents of Y_2O_3 at 1750℃,4h under 10 kg/cm² nitrogen

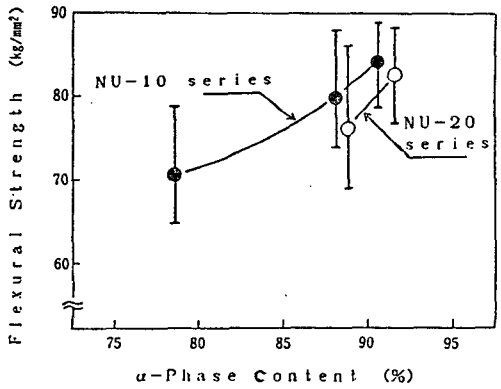

Fig.4 Room temperature flexural stren th of sintered Si_3N_4 with 2wt%Al_2O_3-6wt%Y_2O_3 vs α-phase contents of the sterting powders (10kg/cm²-N_2 1750℃x4hr)

2 wt %의 Al_2O_3와 1 wt %의 Y_2O_3라는 매우 적은 양의 助劑로써도 99%에 가까운 相對密度가 얻어진다는 사실에 注目하게 된다. NU-30이 좋은 燒結性을 나타내는 것을 보면 粉體의 燒結性에 있어서 粒度가 고운 것에 더해서 充塡性이 좋은 것이 얼마나 중요한가를 알 수 있다. Si_3N_4 粉體의 α率과 燒結特性과의 사이에 어떠한 關係가 있는가에 관해서는 不純物의 量이 같고 α率이 다른 NU-10, -11, -12 및 NU-20, -21을 같은 조건하에서 燒結시켜 보면 완전히 같은 燒結體密度가 얻어지므로 적어도 어느정도 α率이 높은 경우에는 α率과 燒結性 사이에는 별로 관계가 없는 것으로 생각된다. 그러나 Fig.4에 나타낸 바와 같이 이들 燒結體의 꺾임강도는 α率이 높은 粉體를 使用하여 만든 燒結體가 높은 강도를 나타내고 있으므로 高强度가 要求되는 用途에는 반드시 α率이 높은 粉體를 使用하는 것이 좋다고 생각된다.

以上에서 行한 Si_3N_4 粉體評價 結果에도 Table.1에서 설명한 Si_3N_4의 粉體特性과 燒結特性이 잘 나타나 있다. 지금까지는 Si 窒化法으로 제조한 Si_3N_4 粉體만을 들어서 그 燒結特性에 대하여 설명하였으나 여기서

合成方法이 다른 Si_3N_4 粉體의 燒結特性에 대하여 調査한 독일의 G. Wötting의 報文[1]의 一部를 紹介한다. 여기서 취급하는 粉體는 Table.4에 나타낸 4가지의 방법으로 만든 7종류의 粉體이며 이들의 燒結性을 Fig.5에 나타내었다. Table.4와 Fig.5를 비교해 보면

Talbe.4 Characteristics of Si_3N_4-powders, processed by different preparation methods

Technique		Nitridation of Si		Chemical Vapour Deposition		Carbothermal Reduction	Diimide Precipitation	
		E	L	B	G	F	K	M
Spec. Surface Area	$m^2\,g^{-1}$	23	11	4	10	10	11	13
O	wt. %	1.4	1.0	1.0	3.0	2.0	1.4	1.5
C	wt. %	0.2	0.25	-	-	0.9	0.1	0.1
Σ Fe,Al, Ca	wt. %	0.07	0.4	0.005	0.005	0.22	0.01	0.015
Other Impurities	wt. %			Cl : 0.02 Mo+Ti : 0.02			Cl:0.1	0.005
Crystallinity	%	100	100	60	0	100	98	98
($\alpha+\beta$)	%	95	92	95	-	98	86	95
Morphology		equiaxed		equiaxed + rod-like		equiaxed + rod-like	equiaxed	

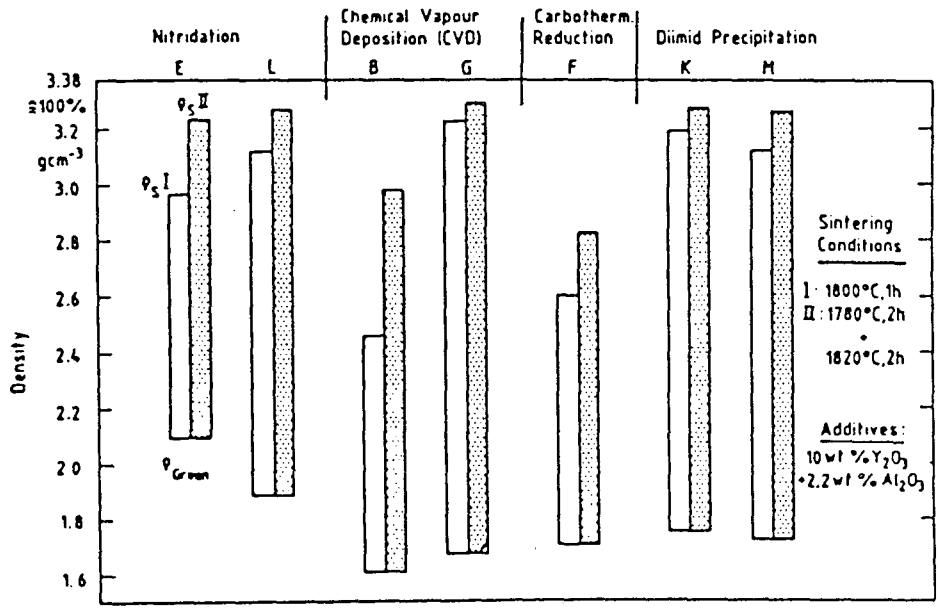

Fig.5 Green and sintering densities of Si_3N_4 samples made from powders produced by different preparation methods, for two sintering conditions.

어떤 粉體가 잘 燒結되는지 알 수 있다. 이것을 정리해 보면 粒度가 고운것(E), 金屬不純物量이 많은 것 (L), 氣相法으로 얻어진 非晶質의 粉體(G, 이것은 산소량도 많다), 結晶子가 작은 것(K, M)이 燒結性을 높인다고 할 수 있다. 반대로 SiO_2 還元窒化法으로 만든 炭素含有量이 많은 粉體(F)는 燒結性이 좋지 못하다.

以上 Si_3N_4 粉體에 대하여 主로 燒結性의 觀點에서 설명하였다. 그러면 다음으로 SiC粉體에 대하여 약간 언급하기로 한다.

SiC粉體의 合成法은 Table.5에 나타낸 방법이 있으나 現在 燒結用으로서 市販되고 있는 大部分의 粉體가 Acheson 법으로 合成한 SiC를 粉碎, 精製하여 製造된 것이다. Achesoll 법으로 만든 SiC는 硏削材, 耐炭材 用途로 大量으로 供給되고 있으며 다른 合成法에 比해서 비용이 적게 든다. 燒結用으로서 바람직한 粉體特性은 基本的으로는 Si_3N_4 와 마찬가지이며 微細하고 充塡性이 우수한 것이라고 생각한다. SiC粉體의 경우에는 特히 2μm 以上의 粒子를 포함하는 것이 중요하다. SiC 粉體의 比表面積과 燒結體密度의 關係를 調査한 한가지 보기[2]를 Fig.6에 나타내었으며 현재 常壓燒結用으로서 15m^2/g程度의 粉體가 많이 사용되고 있다. 燒結用SiS粉體에 있어서 不純物이 적은 것도 重要하다. 燒結性의 觀點에서는 酸素의 함량이 적은 것이 좋으며 Fe, Al에는 소결을 促進시키는 效果가 있으나 燒結時에 液相이 生成하기 쉽고 結晶의 粗大化에 의한 强度低下 및 高溫特性의 劣化等이 문제가 된다. SiC는 Si_3N_4 보다 高溫域에서 사용되는 材料로서 기대되고 있는 만큼 不純物의 문제는 등한시 할 수 없다.

Table.5 Preparation methods of SiC powder

	合成方法	反應式
α—SiC	Acheson 法	$SiO_2+3C\rightarrow SiC+2CO$
β—SiC	실리카의 炭素還元法	$SiO_2+3C\rightarrow SiC+2CO$
	炭素의 直接珪化法	$Si+C\rightarrow SiC$
	氣相反應法	$SiCl_4+CH_4\rightarrow SiC+4HCl$
	氣相熱分解法	$CH_3SiCl_3\rightarrow SiC+3HCl$

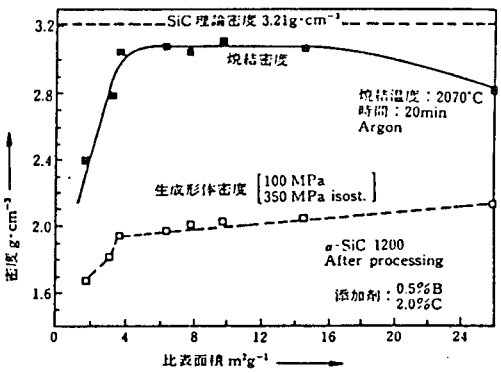

Fig.6 Effect of specific surface area on density of SiC-1200

SiC 및 Si_3N_4 세라믹스用의 原料粉體는 어떠한 것이어야 하는지를 最近 여러가지로

논의되고 있다. 이들 세라믹스가 가지고 있는 機能을 充分히 發現시키는 것과 信賴性을 높이는 것이 必要하며 이에 對應할 수 있는 原料粉體는 어떠한 것인가는 더욱 파고들어 가서 검토할 必要가 있다.

引 用 文 獻

1) G. Wötting, G. Ziegler ; Powder Metal. Intern, 18, 25, 1986.

2) W. Bödeer et al. ; Powder Metal. Intern. 13, 37, 1981.