

다공성 RBSN/SRBSN 세라믹스의 기공율 및 기공형상 디자인
(Designing the total porosity and pore shape for porous Si₃N₄ ceramics
manufactured by nitriding and post-sintering of Si powder compact)

한국기계연구원 박영조*, 임형우, 최유진, 김해두

대표적인 엔지니어링 세라믹스 중의 하나인 질화규소 세라믹스 관련 연구동향에 있어서, 1990년대의 초기부터는 기존의 통상적인 기계·구조 분야는 물론, 전기·전자 디바이스의 기판재료, 머시너블 세라믹스 및 다공성의 필터 재료로의 응용을 위한 노력이 기울여지고 있다. 본 연구에서는, 경유승용차에 대한 수요가 급증하고 있는 세계적인 추세와 맞물려 개발의 시급성이 요구되고 있는, 디젤매연여과장치(DPF, Diesel Particulate filter)의 핵심부품인 하니컴 필터를 제작하는 방법으로 규소분말을 출발원료로 하여 질화반응 및 후소결을 수행하고 있다. 이것은 질화규소의 전형적인 미세구조가 종횡비(aspect ratio)가 큰 주상정으로 발달하는 것에 착안하여, 입자상 물질인 매연의 포집과 배가스의 통기가 동시에 극대화될 수 있는 필터소재라고 판단하기 때문이다. 본고에서는, 출발조성으로부터 소결체의 기공율을 디자인 하는 계산식을 유도하여 실험의 측정치와 비교함으로써 그 유효성을 입증하고, 아울러 기공형성체의 열분해에 따른 기공형상 변화 기구를 밝히는 것을 시도하였다.

주원료인 규소분말과 소결조제 Y₂O₃와 Al₂O₃ 이외에 기공율을 조절할 목적으로 첨가량을 변화시킨 기공형성체 PMMA를 동시에 습식분말법으로 혼합하고 건조, 제거 후 펠렛타입의 성형체를 만들었다. 유동 “질소+수소” 혼합가스 분위기의 1350°C에서 질화반응으로 RBSN(Reaction-Bonded Silicon Nitride)을 얻고, 이렇게 얻어진 시편을 다시 1700°C-1850°C 범위에서 0.9MPa의 질소가압소결을 실시하여 다공성의 SRBSN(Sintered RBSN)을 제작하였다.

출발 규소분말의 100% 질화, 기공형성체의 완전한 열분해 및 소결조제의 전량보존을 가정하면 선형수축율 x%의 RBSN 및 SRBSN의 기공율(ϕ)은 다음식으로 계산된다.

$$\phi(\%) = 100 \cdot \left(\frac{(100-x)/100}{100} \right)^3 \cdot V_{i,r} - (1.214V_{sr} + V_{additive}) / \left(\frac{(100-x)/100}{100} \right)^3 \cdot V_{i,i}$$

여기서, $V_{i,i}$ 는 성형체의 전체 초기부피, V_{sr} 는 규소만의 부피, $V_{additive}$ 는 소결조제만의 부피를 의미한다. 즉, 출발조성을 알고 소결체의 수축율을 예측함으로써 소결체의 기공율을 계산으로 구할 수 있는데, 본 실험에서 기공형성체를 첨가하여 질화반응에 의해 제작된 다공성 질화규소 세라믹스는 5% 이내의 작은 수축율을 보이므로 출발조성만으로도 최종 기공율을 근사한 수준으로 구할 수 있다.

Fig.1은 소결조제의 종류와 기공형성체의 첨가량을 달리한 시편의 기공율을 수축율의 변화에 따라 플랫폼한 것으로, 그림에서 실선은 윗식에 의한 계산값이고 점으로 산란된 데이터는 실험에 의한 측정값을 나타낸다. 여러 조건의 실험결과에 대해 상당히 유사한 수준에서 서로 일치하는 것을 확인할 수 있는데, 계산식이 측정값에 비해 다소 과소평가 되어 있는 것은 규소분말의 완전질화와 소결조제의 제로 중량감소라는 가정에 기인한 것으로, 이 또한 예측 가능한 변수라고 할 수 있다.

한편, 기공형성체와 규소분말의 상대크기에 의존하여 기공형상이 변화하는 것이 파단면의 전자현미경 관찰을 통해 확인되었다. 평균입경 7 μ m의 규소분말에 대해 8 μ m의 기공형성체를 첨가한 경우(Fig.2(a)), 기공형성체의 열분해에 의한 큰 기공이 관찰되는 반면, 더 큰 사이즈인 20 μ m의 기공형성체를 첨가한 시편(Fig.2(b))에서는 기공형성체에 의한 기공이 관찰되지 않는다.

후자의 경우는 기공형성제의 열분해 후 주위의 규소분말에 의해 기공이 채워진 것으로써, 기공형성제에 비해 규소분말이 상대적으로 작기 때문이다. 반면, 전자의 경우는 두 종류의 크기가 유사하므로 기공은 붕괴되지 않고 안정하게 유지된 것인데, 25 μm 의 규소분말과 20 μm 의 기공형성제를 혼합하여 실험한 결과 원래의 기공이 관찰되어 상기의 기구를 뒷받침 하였다.

질화반응의 과정을 사실에서 크게 벗어나지 않는 범위 내에서의 가정을 통해 출발조성으로부터 최종 소결체의 기공율을 계산할 수 있는 수식을 유도하여 실험적으로 그 타당성을 검증하였고, 필터로서의 특성에 크게 영향을 미치는 기공형상을 결정하는 인자로서 기공형성제와 규소분말의 상대적인 크기 관계를 명확히 규명하였다.

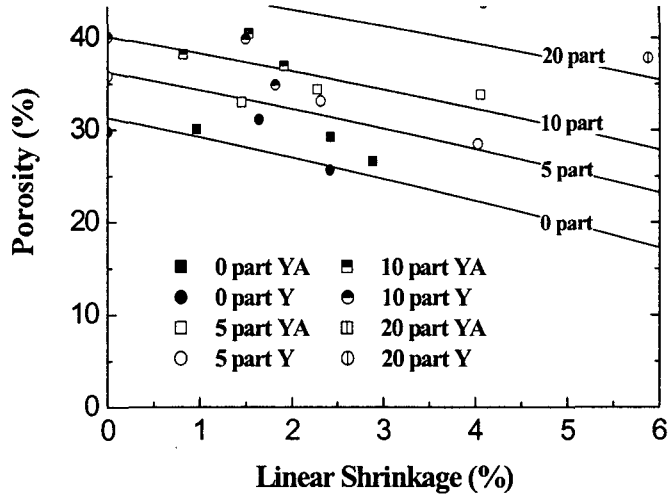


Fig.1 Calculated(solid lines) and measured(scattered dots) porosity of RBSN and SRBSN containing 0, 5, 10, 20 parts PMMA.

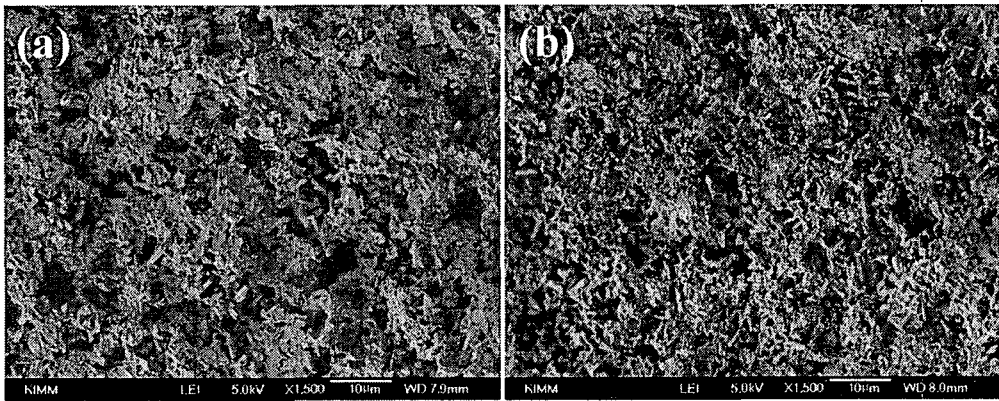


Fig.2 Fracture surface of SRBSN starting from 7 μm Si powder mixed with (a) 8 μm PMMA (b) 20 μm PMMA