

Si₃N₄ 결합 SiC 내화재료에 있어서 생성된 Si₃N₄의 미구조 변화

최 덕 균 · 이 준 근
한국과학기술원 요업재료연구소
(1982년 1월 15일 접수)

The Development of Microstructure in Si₃N₄-Bonded SiC Refractory

Duck-Kyun Choi and June-Gunn Lee

KAIST Ceramic Materials Lab.

(Received Jan. 15, 1982)

ABSTRACT

This paper deals with the Si₃N₄-bonded SiC refractory in terms of its microstructure development during nitridation. When mixture of SiC grains and fine Si powder is fired under nitrogen atmosphere, an interlocking network of Si₃N₄ whiskers is formed by nitridation of Si. It is found that the strength of Si₃N₄-bonded SiC refractory is solely due to the physical nature of this interlocking whiskers. At the initial stage of nitridation, Si₃N₄ whisker forms in very thin and long shape and, with further nitridation, it becomes thicker with diameters up to 0.35 μ m. It is found that the mechanical strength of Si₃N₄-bonded SiC refractory depends on the degree of nitridation and the development of microstructure

1. 서 론

탄화규소(SiC, silicon carbide)를 내화재료로 응용하기 위해서 사용하는 결합방법에는 점토결합(clay-bonding), 산질화규소 결합(Si₂ON₂-bonding), 질화규소 결합(Si₃N₄-bonding)등이 있다. 이중 고온강도, 내열충격성, 내부식성이 가장 좋은 것은 Si₃N₄ 결합 SiC 내화재료이다. 특히 이 재료가 최근 관심을 모으고 있는 것은 코트(blast furnace) 내장재료의 응용 때문이다⁽¹⁻³⁾.

현재 세계적으로 약 40기의 코트에 약 3,000톤의 Si₃N₄ 결합 SiC 내화재료가 사용중에 있는데, 주로 tuyere bowl과 bosh 부분에 사용되고 있다. 지금까지의 사용실적을 종합해보면 Si₃N₄ 결합 SiC 내화재료는 중배의 탄소질 내화물에 비해서 다음과 같이 특성면에 있어서 우수함이 증명되었다.

- 알카리나 CO 가스에 대한 내부식성이 높다.
- 철광석이나 코크스 하향이동에 대한 내마모성이 높다.
- 높은 고온강도
- 높은 내열충격성

이와 같은 특성으로 Si₃N₄ 결합 SiC 내화재료를 사용할 경우 코트의 운전수명이 1-2년 연장이 가능하다고 내다보고 있다. Si₃N₄ 결합 SiC 내화재료는 약 85wt%의 SiC 골재(0.1-3.0mm)와 약 15wt%의 Si 분말(대개 -325mesh)을 혼합하여 성형한 후, 질소 분위기 하에서 약 1,200-1,450°C로 가열하여 제조되고 있다. 이때 Si 분말은 질소와 반응하여 Si₃N₄를 생성하고 생성된 Si₃N₄가 주위의 SiC 골재물 결합시켜 강도를 나타내게 된다. 따라서 Si₃N₄ 결합 SiC 내화재료의 특성은 질화(nitridation) 과정중에 발달되는 Si₃N₄의 미세구조와 질화의 정도(degree of nitridation)에 크게 영

향을 받게 된다. 본 연구논문은 Si 분말의 질화정도에 따른 Si₃N₄ 미세구조를 관찰하여 Si₃N₄ 결합 SiC 내화 재료에 있어서 그 강도부여 기구와 강도에 미치는 영향을 구명하였다

2. 원료 및 실험방법

2-1. 원 료

본 연구에 사용한 SiC 골재, Si 분말 및 원료 배합비는 Table 1, 2, 3에서 보는 바와 같다. 여기서 SiC 골재는 내화물용 No.1 grade 이고 Si 분말은 삼척산업(주)제 Si ingot 를 steel ball mill에서 미분쇄한 것이다.

Table 1. Properties of SiC grains.

Property		Grain size	-8+24 mesh	-30+90 mesh	-150 mesh
Chemical Composition (wt%)	SiC		98.30	98.60	98.00
	C		0.22	0.21	0.61
	Si		0.67	0.47	0.37
	SiO ₂		0.45	0.26	0.74
	Fe		0.008	0.005	0.012
Supplier			ESK (W. Germany)	ESK (W. Germany)	ESK (W. Germany)

Table 2. Properties of Si powder

Chemical Composition (wt %)	Si	93.00
	Fe	4.74
	Al	1.55
	Ca	0.46
Mean Particle Size (μm)*		3.2
Supplier		Sam-Chuck Ind.

* Fisher sub-sieve method.

Table 3. Batch composition (wt %)

SiC (- 8+24mesh)	35
" (-30+90 ")	30
" (-150 ")	20
Si (~3.2μm)	10
Binder (10% PVA+90% H ₂ O)	5

2-2. 성형

시편의 성형은 실험실용 유압 프레스를 이용하여 500kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 질화속도의 측정을 위해서는 내경 5×외경20×길이 30mm의 tube형 시편을 성형하였고, 상온 쥐임강도의 측정을 위해서는 15×8×80mm의 각주(rectangular bar)형 시편을 성형하였다. 건조후 시편의 성형밀도(green density)는 2.32-2.39g/cm³이었다.

2-3. 질화반응

질화반응은 Fig. 1에서와 같은 TGA (Thermogravimetric Apparatus)를 이용하여 Si 분말의 질화에 의해 일어나는 중량증가를 측정함으로써 그 반응 속도를 구하였다. 질화반응 schedule은 반응결합 질화규소(reaction-bonded Si₃N₄)에 대한 연구논문을⁽⁴⁻⁶⁾참고로 하여 Fig. 2와 같이 5가지로 실시하였다. 이때 질소의 유속은 200cc/min이었다.

이 질화반응 schedule을 요약하면 다음과 같다.

- Schedule 1 : 1, 100°C—5hrs 반응
- Schedule 2 : schedule 1에 이어서 1, 200°C—5hrs 반응
- Schedule 3 : schedule 2에 이어서 1, 350°C—3hrs 반응
- Schedule 4 : schedule 3에 이어서 1, 400°C—1hr 반응
- Schedule 5 : 1, 200°C—7hrs 반응
1, 400°C—8hrs 반응
1, 450°C—1hr 반응

2-4. 특성조사

시편의 미세구조는 SEM을 이용하여 600—6,000배에서 관찰하였다. 상온 쥐임강도는 3-point loading으로 하였는데 이때 span은 60mm이었으며 loading speed는 1mm/min로 하였다. 질화반응 후 생성된 결합상(bonding phase)의 확인은 시편을 조분쇄하여 SiC 골재를 제거함으로써 제거한후 남은 bonding phase부분을 X-선 회절분석(X-ray diffractometry)에 의해 구명하였다. 또한, 질화정도는 골재인 SiC의 무게변화는 없

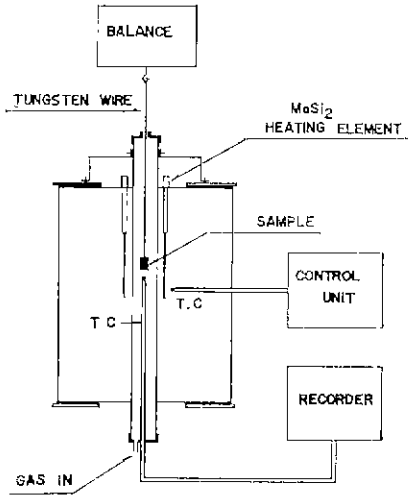


Fig. 1. Schematics of TGA for nitridation experiments.

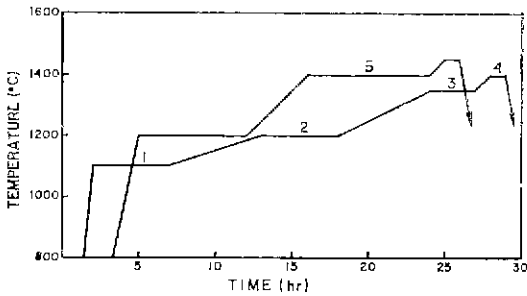


Fig. 2. Nitridation schedules.

는 것으로 가정할 수 있으므로 시편에 함유된 Si가 Si₃N₄로 질화될 때 생기는 무게의 증가로 계산하였다. 예를들어, 10g의 시편이 질화반응후에 10.11g이 되었다면 그 질화정도는 다음과 같이 계산된다(여기서 시편의 초기 무게는 온도가 500°C 이상으로 상승되어 binder가 달라간 후의 무게임).

$$\text{질화정도} = \left(\frac{10.11 - 10.00}{10 \times \frac{10}{95} \times 0.667} \right) \times 100 = 15.7\%$$

여기서 0.667은 Si가 100% Si₃N₄가 될 때 생기는 무게 증가율이다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 질화속도 (Nitridation Rate)

TGA를 통해서 구해진 각 질화 schedule에 따르는 질화속도는 Fig. 3에서 보는 바와같다. 이 결과로 볼

때, 질화 schedule 1에서 4까지는 그 질화속도가 평균 시간당 3%로서 비교적 균일하게 진행되나, 질화 schedule 5는 초기에 시간당 4.5%까지 빠르게 질화가 진행되다가 말기에는 계속적인 온도 상승에도 불구하고 시간당 0.5% 이하로 거의 질화가 일어나지 않음을 알 수 있다. 이와 같은 질화 schedule에 따르는 질화속도의 현저한 차이는 다음절에서 미세구조 관찰결과와 함께 고찰하였다.

질화정도가 시편의 재특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각각의 질화 schedule이 끝날때마다 시편을 취하여 그 특성을 Table 4에시와 같이 조사하였다. Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 질화 정도가 높으면 늘수록 시편의 부피비중과 꺾임강도가 증가됨을 알 수 있다. 미국 Carborundum 사의 Si₃N₄ 결합 SiC 제품인 Refrax 20의 특성도 같이 조사되었는데 본 연구에서 얻어진 시편 (d)의 특성과 비교해볼때 서로 유사함을 알 수 있다. 다만, 시편 (d)의 꺾임강도가 낮은 것은 질화정도가 90%이어서 부피비중이 2.56g/cm³인데 기인한다고 본다.

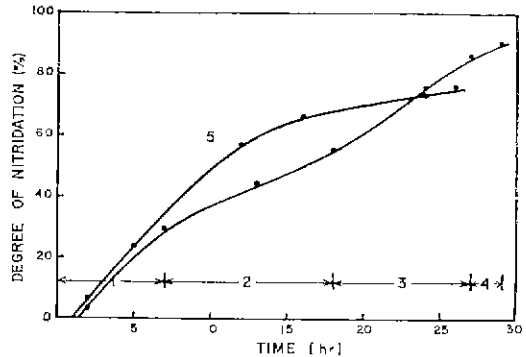


Fig. 3. Degree of nitridation at each nitridation schedule.

3-2. 미세구조의 발달

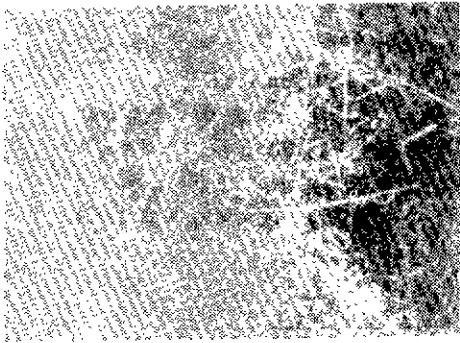
주사전자 현미경 (SEM)에 의한 각 시편의 미세구조 관찰에서 SiC 골재 자체는 질화과정중 전혀 변화가 없었다. 다만, bonding phase를 이루는 Si₃N₄만이 질화 schedule에 따라 현저히 변화하는 것을 관찰할 수 있었는데, 각 시편에서 관찰된 미세구조는 Fig. 4와 같다.

시편 (a)는 질화온도가 1,100°C로서 다른 시편에 비해 생성된 Si₃N₄ whisker가 적게 나타나 질화정도가 29%로 낮은 것을 잘 나타냈다. 시편 (b)는 질화정도가 55%로서 시편 (a)에 비해 생성된 Si₃N₄ whisker가 많

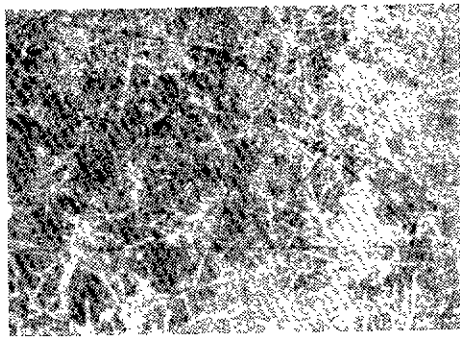
Table 4. Properties of samples after each nitridation schedule.

Sample No.	Nitridation Schedule	Degree of Nitridation (%)	Bulk Density (g/cm ³)	MOR (kg/cm ²)	Bonding Phase	Remark
(a)	1	29	2.44	—	Si ₃ N ₄ ^f	
(b)	2	55	2.48	—	"	
(c)	3	86	2.55	240	"	
(d)	4	90	2.56	300	"	
(e)	Unknown	Unknown	2.60	420	"	Refrax 20
(f)	5	74	2.50	110	—	

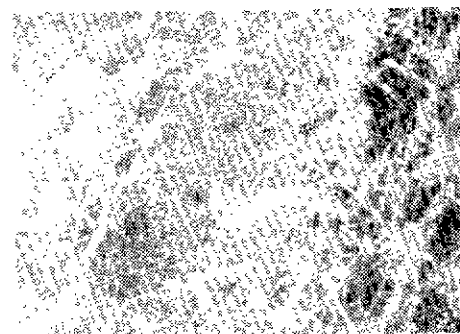
* α -Si₃N₄ 와 β -Si₃N₄ 가 같이 생성되었는데, α -Si₃N₄ 가 40~70%를 차지함.



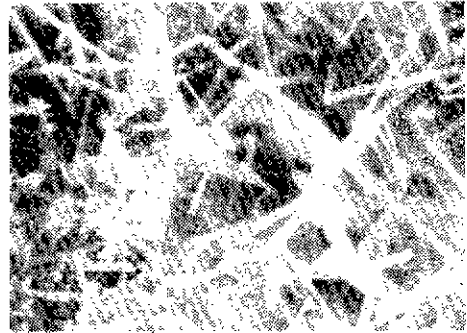
(a) after nitridation schedule 1.



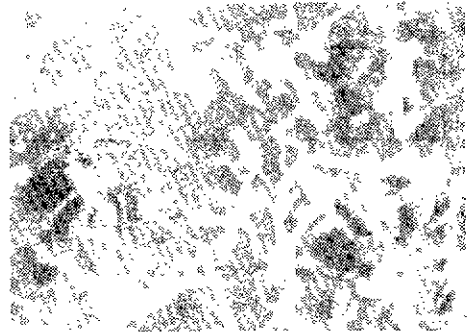
(b) after nitridation schedule 2.



(c) after nitridation schedule 3.



(d) after nitridation schedule 4.



(e) commercial SiC refractory (Refrax 20 by Carborundum, U.S.A.)

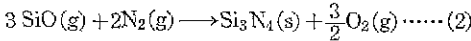
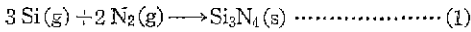


(f) after nitridationh schedule 5.

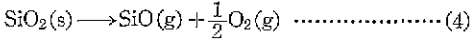
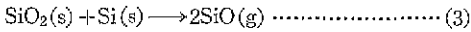
Fig. 4. Microstructures of bonding phase after each nitridation schedule ($\times 6,000$).

아졌고 whisker의 지름도 커졌음을 알 수 있다.

이와같은 whisker의 생성은 기상-고상반응(gas-solid reaction)으로는 불가능하고 기상-기상반응(gas-gas reaction)⁷⁾에 의해서만 가능한데 다음의 두가지 경우를 생각할 수 있다.



여기서 첫번째 경우에는 평형증기압(equilibrium vapor pressure)에 의해 생성된 Si 기체가 질소와 반응하여 Si₃N₄ whisker를 생성하는 경우이고, 두번째 경우는 다음의 반응에 의해 생성된 SiO 기체가 질소와 반응하여 Si₃N₄ whisker를 생성하는 경우이다.



즉, 본 연구에서 사용한 분말은 그 평균입도가 3.2 μm 의 미분이므로 입자의 표면에 항상 존재하는 SiO₂ 피막(film)이 Si와 반응하거나 또는 active oxidation에 의한 SiO 기체 생성⁸⁾을 의미한다. 시편 (c)는 Si₃N₄ whisker가 치밀하게 서로 interlocking 되어있음을 보여준다. 시편 (d)는 Si₃N₄ whisker의 결정성장이 whisker의 축방향에 수직되는 방향으로도 진행되어 whisker의 지름이 0.35 μm 까지 커졌음을 보여준다.

즉, 비교적 저온에서는 결정성장 활성화 에너지가 낮은 방향 (whisker의 축방향)으로 결정성장이 진행되다가, 비교적 고온에서는 결정성장 활성화 에너지가 높은 방향 (whisker의 축에 수직되는 방향)으로도 결정성장이 진행됨을 보여준다.

시편 (e)는 미국 Carborundum사의 Si₃N₄ 결합 SiC 제품인 Refrax 20의 미세구조인데, 시편 (d)와 유사한 Si₃N₄ whisker의 발달을 볼 수 있다. 시편 (f)는 질화 schedule 5로 준비된 시편의 미세구조인데 다른 시편과 판이한 미세구조를 보여주고 있다. 즉, 다른 시편들이 대부분 whisker 상태로 Si₃N₄가 성장된 반면에 시편 (f)는 whisker가 일부만 생성되고 대부분의 bonding phase는 입자형태 (particulate shape)로 발달되었음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 시편 (f)가 다른 시편들에 비해 질화 초기에 너무 급격히 질화온도를 1,200°C로 올려서, whisker의 핵형성 (nucleation)이나 성장이 시작되기 전에 액상이 형성된대기인한다고 본다.

즉, 연구에 사용된 Si 분말은 4.74wt%의 Fe와 1.55wt%의 Al이 불순물로 포함되어 있으므로 1,200°C에서 Fe-Si-Al계의 액상 형성이 충분히 가능하다⁹⁾. 따라서 시편 (f)에 있어서, Boyer와 Moulson¹⁰⁾이 제안한 것 처럼 Si의 질화가 Fe-Si-Al계의 액상을 통한 질소의 확산에 의해 주로 진행되고, 생성된 Si₃N₄는 wh-

isker 형태가 아닌 입자형태로 생성되는 것이다. 이 기구에 의해 시편 (f)는 다른 시편에 비해 질화의 초기에는 고온과 Fe-Si-Al계 액상에 의한 확산으로 질화가 촉진되었으나, 질화의 후기에는 생성된 입자형태의 Si₃N₄가 확산의 장벽으로 작용하여 질화속도가 급격히 감소된 것으로 설명될 수 있다.

관찰된 미세구조들을 분석해본 때, Si₃N₄ 결합 SiC 내화재료는 점토 결합이나 Si₂ON₂ 결합의 SiC 내화재료와는 달리, 그 강도 발생의 기구 (mechanism)가 화학적 결합에 의한 것이 아니고 생성된 whisker의 interlocking에 의한 것이라는 것을 알 수 있다. 이 사실은 Fickel¹¹⁾의 관찰과도 잘 부합한다. 즉, 거의 이론 강도에 접근하는 고강도의 whisker가 미세하게 interlocking 되어 주위의 SiC 물체를 결합시키고 있는 것이다 따라서 시편 (f)의 경우, 그 질화정도가 74%임에도 불구하고 아주 낮은 강도를 나타내는 것은 발달된 Si₃N₄의 미세구조가 whisker 형태가 아니고 강도부여에 크게 기여하지 못하는 입자형태이기 때문이라고 간주된다.

4. 결 론

Si₃N₄ 결합 SiC 내화재료의 제조에 있어서

- (1) 높은 강도를 얻기 위해서는 질화과정을 통해 Si 분말의 질화정도가 높아야하고, 질화에 의해 생성된 Si₃N₄가 whisker 형태이어야 한다.
- (2) 강도가 나타나는 것은 생성된 Si₃N₄ whisker의 interlocking mechanism에 의해서이다.
- (3) Si₃N₄ whisker의 성장은 1,100~1,350°C의 저온에서는 주로 축방향으로 일어나고 1,400°C의 고온에서는 축방향에 수직되는 방향으로도 일어난다.
- (4) 질화 초기의 빠른 온도상승은 비록 초기의 질화를 촉진시키기는 하나 많은 액상의 형성으로 후기의 질화기구는 확산이 유효단계가 되어 생성된 Si₃N₄도 입자형태로 되고 따라서 시편이 낮은 강도를 나타낸다.

참 고 문 헌

- 1) J. T. Konyenburg and J. Larr, "Silicon Carbide-A New Material for the Blast Furnace Stack," *Iron & Steel Engineer*, **6**, 57-60 (1976).
- 2) R. H. Herron and K. A. Baab, "Refractories for the Blast Furnace Bosh," *Ceram. Bull.*, **54**(7), 654-656, 661 (1975).
- 3) K. Hiragushi, et al., "A New Approach to Blast Furnace Stack Linings," *Iron & Steel Engineer*,

- 57(6), 47-53 (1978).
- 4) T.P. Herbell, et al., "Effect of Dry Attrition Milling on the Reaction Sintering of Silicon Nitride," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**(12), 1172-1174, 1184 (1979).
 - 5) J.A. Mangels, "Development of Creep-Resistant Reaction-Sintered Si_3N_4 ," *Ceramics for High-Performance Applications*(ed. by J. J. Burke, et al.), Brook Hill Pub. Co., Ma., 195-206 (1974).
 - 6) Private discussion at Battelle Memorial Lab., U. S. A., 1981.
 - 7) A. J. Moulson, "Review; Reaction-Bonded Silicon Nitride," *J. Mat. Sci.*, **14**, 1017-1051 (1979).
 - 8) P. Arundale and A. J. Moulson, "A Microstructural Changes During the Argon-Sintering of Silicon Power Compacts," *J. Mat. Sci.* **12**, 2138-2140 (1977).
 - 9) S.M. Boyer and A.J. Moulson, "A Mechanism for the Nitridation of Fe-Contaminated Silicon," *J. Mat. Sci.*, **13**, 1637-1646 (1978).
 - 10) A.F. Fickel, "Eigenschaften von SiC-Werkstoffen und deren Anwendungstechnik im Hochofen," *Fachberichte Hüttenpraxis Metall.*, **19**, 18-31(1981).
- * 본 연구에 조력한 박 회덕 연구조원 (KAIST 요업 재료연구소)에 심심한 감사를 드린다.