

급속가열 이력 제어에 의한 Si_3N_4 -SiC계 미분말 시편의 치밀화

이 형 직

강릉대학교 재료공학과
(1995년 2월 8일 접수)

Densification of Ultrafine Si_3N_4 -SiC Powder Compacts by Rapid Heating under Controlled Thermograms

Hyung-Jik Lee

Dept. Mater. Eng., Kangnung Nat. Univ.

(Received February 8, 1995)

요 약

초미분 비정질 Si_3N_4 (약 20 nm)- β -SiC(약 40~80 nm) 계 미분말(O_2 : 1.3~15 wt%, $0 < C < 8$ wt%) 시편의 치밀화 거동을 미세구조변화에 중점을 두어 검토하였다. 소결조제를 첨가하지 않고 1 atm의 N_2 분위기하에서 Xe 램프가열장치를 이용하여 15초 안에 1700°C까지 급히 온도를 올리고 즉시 온도를 내려 1350°C에서 10분간 유지하였다. 산화가 억제된 30 nm 이하의 순수한 Si_3N_4 가 치밀화에 효과적이었고, 적당량의 β -SiC가 함유된 시편이 균일하고 치밀한 미세구조를 나타냈으며, 더우기 비정질 초미분 Si_3N_4 는 입경이 큰 Si_3N_4 분말 시편의 치밀화에 조제로서 효과적이었다.

ABSTRACT

The densifying behaviour of ultrafine amorphous Si_3N_4 (about 20 nm)- β -SiC (about 40~80 nm) powders (O_2 : 1.3~15 wt%, $0 < C < 8$ wt%) was investigated with a particular attention to the microstructural changes. The specimens were heated to 1700°C within 15 sec and then immediately cooled and held at 1350°C for 10 min in N_2 atmosphere without resorting to additives using a Xe image heating apparatus. Using an ultrafine pure Si_3N_4 powder with particle size less than 30 nm, further more, mixed with an appropriate amount of β -SiC, was found to be advantageous to obtain uniform and homogeneous microstructure. In addition, ultrafine Si_3N_4 powders were also proved to be effective as sintering additive on densifying large sized Si_3N_4 powder compacts.

Key words: Rapid heating, Densification, Ultrafine, Silicon nitride, Silicon carbide

1. 서 론

일반적으로 공유결합성인 Si_3N_4 나 SiC는 자기확산계수가 1600°C에서도 $10^{-15} \sim 10^{-16}$ cm²/s 정도로 매우 작기 때문에 치밀화되기 어렵다^{1,2)}. 현재까지 이러한 난소결성 세라믹분말은 소결조제나 압력에 의존하지 않고서는 치밀화되지 않고 있다. 그러나 몇몇 연구자^{3,4)}는 순수한 공유결합성 물질이라도 출발물질이 매우 미세하고, 체적확산이 모든단계의 소결의 기구(sintering mechanism)를 지배한다면 치밀화될 수 있음을 지적하고 있다. 그러나 합성 Si_3N_4 분말은 미세하고 순수할수록 더욱 산화되기 쉽다. 이러한 산화된 미분말은 증발하기 쉽고

저온에서 표면확산을 가속시키는데 이러한 현상은 전통적인 느린 가열 소결공정에서는 입자조대화를 일으키게 하여 치밀화를 저해시킨다. 그러므로 분말시편은 입자가 조대화 하지 않는 분말의 조정(또는 복합화)이나 분말시편을 소결온도까지 급속히 가열하는 것이 중요하다^{5,6)}. 이러한 관점에서 Si_3N_4 -SiC 및 α - Si_3N_4 -amorphous- Si_3N_4 계에 플라즈마등을 이용하여 급속가열하면 치밀화에 효과적일 것으로 고려된다⁷⁻¹⁰⁾. 더욱이 몇초안에 높은 온도로 급속히 가열하고 즉시 상대적으로 낮은 온도에 유지하는 것은 초기가열을 극대화할 뿐 아니라 유지단계에서 분해를 방지하는 데에 효과적임이 밝혀지고 있다¹¹⁾.

Table 1. Characteristics of Si₃N₄-SiC Powders.

Sample No.	Phase*	Chemical Compositions (wt%)							Mean Particle Size ⁺⁺ (nm)
		N**	O**	C**	Free-Si*	Al ⁺	Fe ⁻	Ca ⁺	
1	Am.-Si ₃ N ₄ ¹	35	15	0	<2	<0.003	<0.02	<0.005	20
2	Am.-Si ₃ N ₄ ¹	38	1.3	0	<2	<0.003	<0.02	<0.005	20
3	Am.-Si ₃ N ₄ +(β-SiC) ¹	32	8	4	<2	<0.003	<0.02	<0.005	20+(40)
4	Am.-Si ₃ N ₄ +(β-SiC) ¹	26	8	8	<2	<0.003	<0.02	<0.005	20+(80)
5	95α/5β-Si ₃ N ₄ ²	37	1.8	0	<2	<0.005	0.01	0.005	300
6	Sample No.5+5 wt% Sample No.2 ³								

¹Amorphous Si₃N₄-β-SiC powders synthesized by hybrid plasma CVD¹³⁾

²H.C. Starck, Germany

³mixed powder

*determined by X-ray diffractometer (XRD)

**determined by LECO analyzer

+ determined by atomic absorption method (AA)

++ determined by transmission electron microscope (TEM)

따라서 본 연구에서는 Si₃N₄-SiC계 초미분말 시편에 함유된 산소 및 β-SiC의 함유량이 치밀화에 미치는 영향 및 초미분 비정질 Si₃N₄가 입경이 큰 Si₃N₄의 치밀화에 미치는 조제로서의 효과 등에 대해서 검토하였다.

2. 실험방법

출발원료는 하이브리드 플라즈마 CVD 법에 의해 합성한 평균 20 nm의 비정질 Si₃N₄와 β-SiC 혼합미립자를 (40~80 nm)를 사용하였다¹²⁾. 합성된 미립자에 포함된 Ca, Al, Fe 등의 미량금속성분의 혼입은 본 플라즈마 합성프로세스에서 극소화 할 수 있었으나 Si₃N₄의 산화로 인한 산소량은 공기와 접촉시간이 경과함에 따라 상당히 증가하였다. 각각 LECO 사제 Model EF-400 및 HF-100에 의해 정량한 N, O 및 C의 분석치 등을 Table 1에 나타내었다. 이 분체를 일정한 압력(1.7 ton/cm²)으로 단방향 1축 프레스에 의해 직경 5 mm, 두께 0.5 mm로 성형한 pellet(밀도 : 약 1.5 g/cm³)를 시료로 하였다. Fig. 1(a)에 급속가열에 이용한 적외선 가열장치의 개요를 나타내었다. 시료를 BN제 holder에 setting 하고 촛점(L=0 mm)에서 아래로 30 mm 떨어진 위치(L=30 mm)를 출발위치로 하여 자동제어에 의해 속도를 조절하면서 촛점까지 up-holding-down 시키면서, 또는 빛의 촛점에서 시료를 고정시키고 공급전원의 powder를 조절하면서 1 atm의 N₂ 분위기 하에서 가열이력을 제어하였다. 온도측정은 시료와 같은 직경(5 mm), 3배 두께(1.5 mm, 카본의 열전도율은 Si₃N₄의 3배이기 때문에)의 카본에

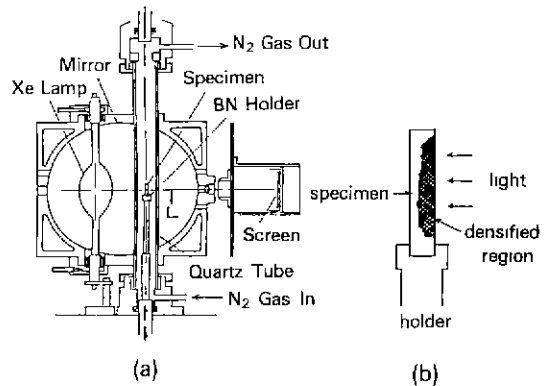


Fig. 1. (a) Schematic view of a rapid firing apparatus used for the sintering of ultrafine ceramic powders: L represents the distance from the light focusing center, (b) Scheme of typical specimen after firing.

구멍을 뚫어서 W-5% Re과 W-26% Re의 열전대를 심어 만든 것을 BN제 holder에 setting 하여 시료를 가열할 때와 같은 방법으로 온도를 측정하였다. Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 가열이력이 효과적으로 제어되는 것을 알 수 있다. 모든 시료를 Fig. 2에 나타낸 가열이력 즉, 15초 안에 1700℃까지 급가열한 후 급히 온도를 낮추어 1350℃에서 10분간 유지하였다. 가열이력에 의해 처리한 시편은 X선 회절분석 한 후에 SEM(Jeol 사제) 관찰을 하였으며 모든 시료는 재현성을 높이기 위해서 가장 치밀화된 부분(Fig. 1의 (b))을 취하여 치밀화거동을 비

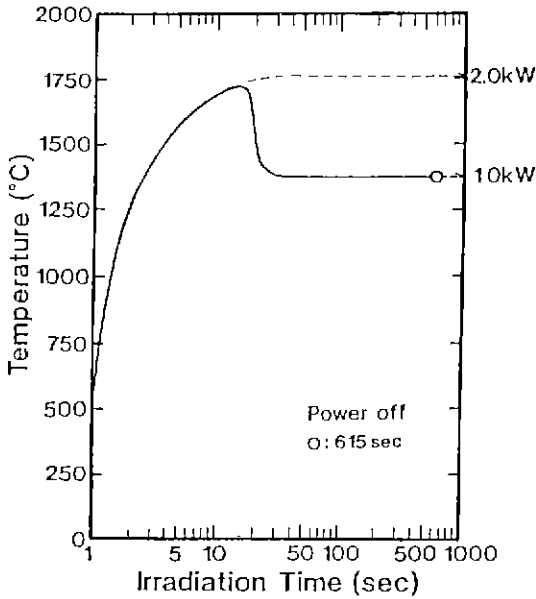


Fig. 2. Thermograms as a function of irradiation time at variable lamp powers.

교하였다. 치밀화 거동을 정량적으로 해석하기 위해서 SEM 사진을 확대하고 기공의 페레경(Feret's diameter)을 측정하여 기공크기의 정규분포, 단면의 누적기공면적 및 대수확률을 도출하고 이로부터 메디안(median, X_g) 및 기하학적 표준편차(geometric standard deviation, σ_g)를 구하여 검토하였다¹⁰⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산소함유량의 영향

초미분말 Si_3N_4 는 산화되기 쉬우며 이 산소는 소결과 정중에 증발응축 기구에 의해서 입자가 조대화 되는데 기여한다. 이러한 산화된 초미분말 Si_3N_4 를 가열이력제어하여 가열할 때 함유된 산소가 미세구조에 미치는 영향을 검토하기 위해 시편(Table 1의 sample 1과 2)을 Fig. 2의 가열이력에 의해서 가열하였다. Fig. 3(a)와 (b) 및 Fig. 4(a)와 (b)는 산소함유량이 극히 많은 시편과 극히 극소화된 시편 2가지를 가열처리 한 후의 파단면의 SEM 사진 및 XRD 분석결과이다. 산소가 많이 들어 있는 시편은 Fig. 3(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 기공이 많이 생기고 조대화한 미세구조를 보여주고 있고, 반면에 산소가 극소화된 시편은 Fig. 3(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 기공이 현저히 줄어들고 치밀한 미세구조를 보여주고 있다. 이것은 산소가 많이 들어있을 수록 SiO 의 증발에

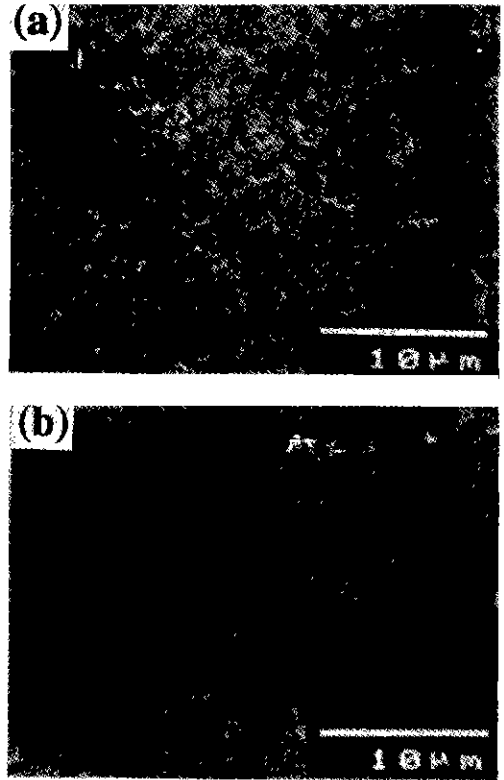


Fig. 3. Effects of oxygen contents on microstructures of the fracture surfaces for the fired specimens: micrographs (a) and (b) correspond to those of sample 1 and 2 in Table 1, respectively.

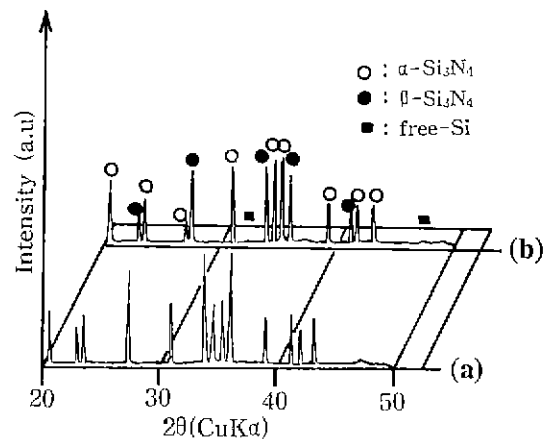


Fig. 4. X-ray diffraction patterns (a) and (b) correspond to (a) and (b) in Fig. 3, respectively.

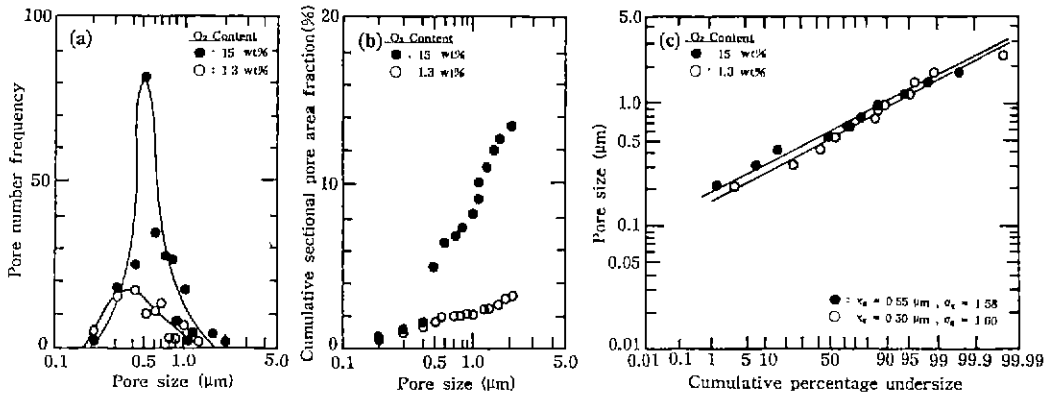


Fig. 5. A log-normal distribution plotted (a) as a pore number frequency distribution, (b) as cumulative sectional pore area fraction, and (c) on log-probability paper (results from analyzing Fig. 3)

의해 시편내에서 증발하는 양이 많아지기 때문으로 고려된다. 또한 Fig. 4(a)와 (b)에서 산소가 많이 들어 있는 시편이 산소가 적게 들어 있는 시편보다 가열 후에 β-Si₃N₄ 상이 증가되었음을 볼 수 있는데, 이것은 SiO가 증발응축하면서 일단 α-Si₃N₄가 되고 생성된 많은 기공을 통해서 열이 빨리 전달되기 때문에 시편이 더욱 고온으로 가열되어 β-Si₃N₄로 상전이가 가속되었기 때문으로 고려된다. Fig. 5는 Fig. 3의 (a) 및 (b)의 SEM 사진으로부터 기공크기의 정규분포(Fig. 5(a)), 누적단면기공면적분율(Fig. 5(b)), 및 대수확률(Fig. 5(c))을 도시한 것으로 보다 정량적인 데이터를 제공한다. Fig. 5(a)와 (b)에서 알 수 있는 바와 같이 기공율(단면 기공면적분율은 통계적으로 기공율로 추산 가능함)은 산소가 많이 들어 있는 시편을 가열처리 한 것(● symbol)은 13.54%(밀도는 86.46%로 추산 가능), 산소가 적게 들어 있는 시편을 가열 처리한 것(○ symbol)은 3.8%(밀도는 96.2%로 추산 가능)으로 추산 가능하다. 또한, Fig. 5(c)에서 알 수 있는 바와 같이 메디안(X_g) 및 기하학적 표준편차(σ_g)의 값은 출발시료에 산소가 많이 들어 있는 시편(● symbol)은 $X_g = 0.55 \mu m$, $\sigma_g = 1.58$ 이고, 산소가 극소화된 시편(○ symbol)은 $X_g = 0.30 \mu m$, $\sigma_g = 1.60$ 을 각각 나타내고 있다. 이로부터 기공율의 현저한 차이에도 X_g 와 σ_g 의 차이는 별로 없음을 알 수 있다. 따라서 출발시료의 산소함유량은 가열처리한 시편의 기공의 크기 및 편차에는 관계없고 기공율에만 영향을 주는 것을 알 수 있다.

3.2. β-SiC 함유량의 효과

일반적으로 Si₃N₄-SiC계 분말의 소결체에서 SiC는 치밀화 공정에서 Si₃N₄ 입성장을 억제하는 것으로 알려져 있다¹⁴⁾. 본 실험에서는 산화된 초미분말 비정질 Si₃N₄에

포함된 β-SiC가 치밀화공정을 증진시키는 역할을 하는 가를 검토하기 위해서 β-SiC의 C의 함량이 다른 시편 (Table 1의 sample 3과 4)을 가열하였다. Fig. 6의 (a)와 (b) 및 Fig. 7의 (a)와 (b)는 β-SiC의 C가 4 wt% 및 8 wt% 함유된 시편을 가열처리한 후 관찰한 파단면의 SEM 사진 및 XRD 분석결과이다. Fig. 6의 (a)를 Fig. 3의 (a)와 비교하면 알 수 있는 바와 같이 β-SiC의 C가 4 wt% 함유된 시편은 β-SiC가 전혀 함유되지 않은 시료보다 현저히 치밀화된 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 7의 (a)에서 볼 수 있는 바와 같이 Fig. 4의 (a)와 비교해 보면 β-SiC의 함유가 β-Si₃N₄를 증가시키는 것을 알 수 있는데 이것은 β-SiC가 열전도율이 커서 β-SiC 함유량이 많아질수록 시료 전체가 균일하게 고온으로 가열되기 때문에 β-Si₃N₄로 상전이가 가속되면서 치밀화가 효과적으로 진행된 것으로 고려된다. 이것을 정량적으로 해석하기 위해서 기공크기의 정규분포(Fig. 8(a)), 누적단면기공면적분율(Fig. 8(b)) 및 대수확률(Fig. 8(c))을 도시하여 검토했다. Fig. 8의 (a)와 (b)에서 알 수 있는 바와 같이 β-SiC의 C가 전혀 함유되어 있지 않은 비정질 초미분 Si₃N₄ 단미시편은 가열처리 후의 기공율이 13.54%(Fig. 5(a)와 (b))인데, 이 값과 비교해 보면 출발시료가 심하게 산화되었음에도 β-SiC의 C가 4 wt% 포함된 시편의 가열처리 후의 기공율 3.23%는 치밀화가 현저히 진행되었음을 의미한다. 더우기 Fig. 8의(c)에서 알 수 있는 바와 같이 메디안(X_g) 및 기하학적 평균값(σ_g)은 각각 $X_g = 0.55$, $\sigma_g = 1.53$ 으로 β-SiC가 전혀 들어 있지 않았을 때의 $X_g = 0.55$, $\sigma_g = 1.58$ (Fig. 5(c))와 비교해 보면 근소하지만 더욱 균일한 기공분포임을 알 수 있다. 이것은 소결체의 기계적 강도를 높여 주는 요인으로 고려된다¹⁴⁾. 한편 Fig. 6의 (b) 및 Fig. 7의 (b)에서 볼 수 있는 바와 같이 β-SiC의

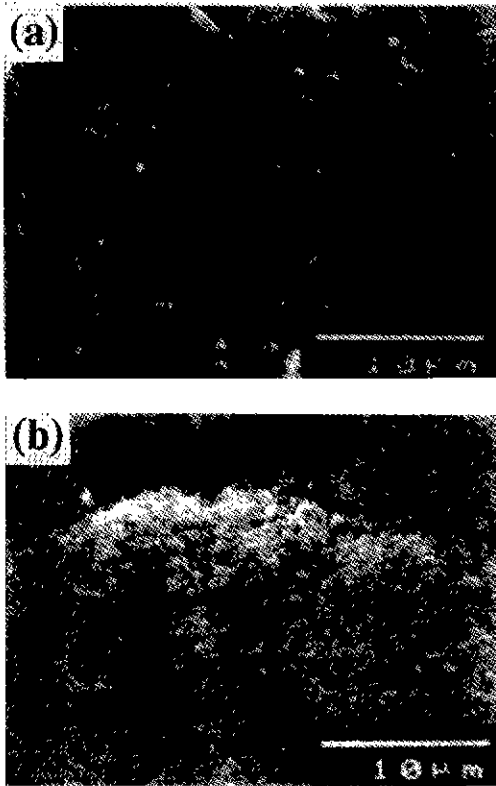


Fig. 6. Effects of β -SiC contents on microstructures of the fracture surfaces for the fired specimens: micrographs (a) and (b) correspond to those of sample 3 and 4 in Table 1, respectively.

C가 8 wt% 함유된 미분말 Si_3N_4 시편은 치밀화가 불완전하게 진행되고 β - Si_3N_4 로의 상전이만 진행된 것을 알 수 있다. 이것은 β -SiC의 함유량 증가는 열전도율을 더욱

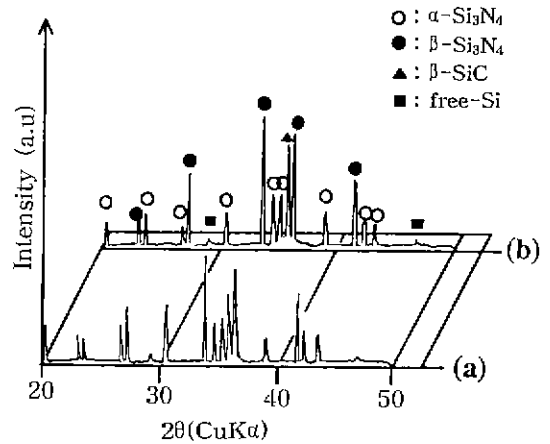


Fig. 7. X-ray diffraction patterns (a) and (b) correspond to (a) and (b) in Fig. 6, respectively.

높혀 β - Si_3N_4 로의 상전이를 증가시키나 β -SiC는 치밀화 거동이 Si_3N_4 와 근본적으로 다르기 때문에 치밀화가 더 이상 진행되지 않은 것으로 고려된다¹⁵⁾.

3.3. 소결조제로서의 역할

큰 입径의 α - Si_3N_4 (Table 1의 sample 5)를 소결하는데 MgO , Y_2O_3 등의 소결조제를 대체할 수 있으면 소결조제 무첨가 소결이 가능하게 된다. 초미분말 비정질 Si_3N_4 (Table 1의 sample 2)를 미량 첨가했을 때 치밀화에 주는 영향을 검토하기 위해 시편(Table 1의 sample 5와 6)을 Fig. 2의 가열이력에 의해 가열하였다. Fig. 9의 (a)와 (b)는 큰 입径의 단미 α - Si_3N_4 와 α - Si_3N_4 +4 wt% 비정질 초미분 Si_3N_4 시편을 가열처리한 후 관찰한 파단면의 SEM 사진이다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 큰 입

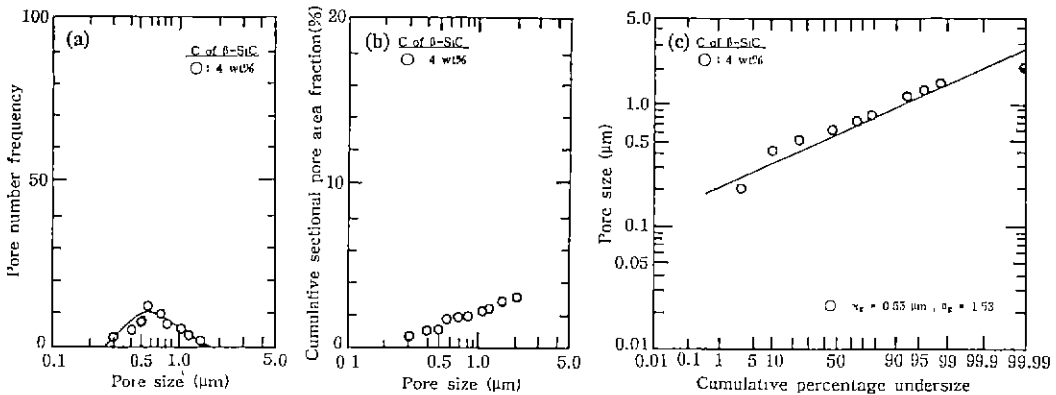


Fig. 8. A log-normal distribution (a) as a pore number frequency distribution, (b) as cumulative sectional pore area fraction, and (c) on log-probability paper (results from analyzing Fig. 6)

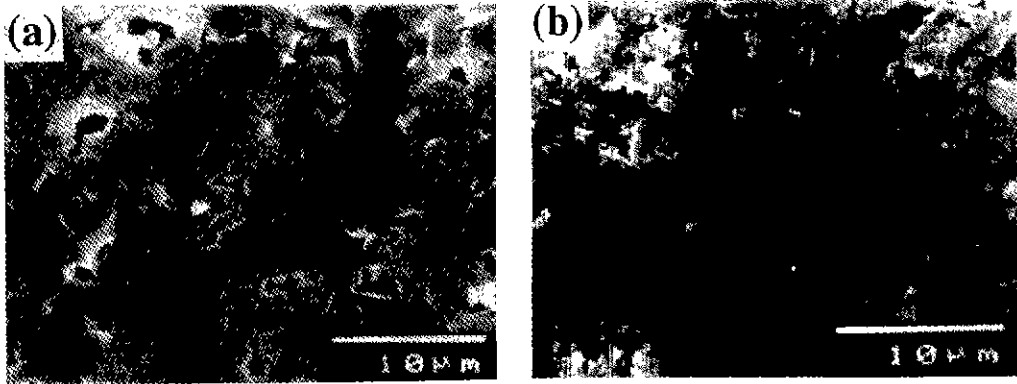


Fig. 9. Effects of ultrafine amorphous Si₃N₄ contents on the microstructures of the fracture surfaces for the fired specimens: micrographs (a) and (b) correspond to those of sample 4 and 6 in Table 1, respectively.

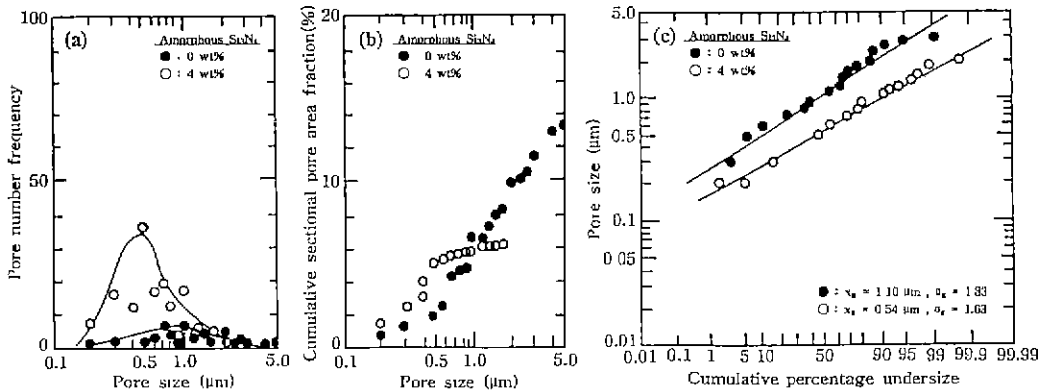


Fig. 10. A log-normal distribution plotted (a) as a pore number frequency, (b) as a cumulative sectional pore area fractions and (c) on log-probability paper (results from analyzing Fig. 9)

경의 단미만의 시료는 가열 후 기공이 크고 4 wt% 초미분 비정질 Si₃N₄가 포함된 시편을 가열한 후 관찰한 미세구조는 현저히 줄어든 기공의 크기 및 기공률을 보여주고 있다. 이것은 비정질 초미분말 Si₃N₄가 미분화 효과¹⁰⁾에 의해 α-Si₃N₄의 치밀화에 조제역할을 한 것으로 고려된다. 좀 더 정량적으로 검토하기 위해서 Fig. 9(a)와 (b)의 SEM 사진을 분석하여 기공크기의 정규분포(Fig. 10(a)), 누적단면기공면적분율(Fig. 10(b)) 및 대수확률(Fig. 10(c))을 도시하였다. Fig. 10의 (a)와 (b)에서 알 수 있는 바와 같이 초미분 비정질 Si₃N₄의 미량 첨가에 의해 기공의 분포는 더욱 미세하고 분포가 좁아지며(○ symbol) 단면기공면적분율은 13.25%에서 6.23%로 줄어들므로(○ symbol) 밀도가 한층 높아지는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 10의 (c)에서 α-Si₃N₄ 단미의 경우(● symbol)는 매디안(X_g) 및 기하학적 표준편차(σ_g)가 X_g = 1.10 μm, σ_g = 1.33, 소결조제로서 4 wt% 초미분비정질 Si₃N₄를 함

유한 시편의 경우(○ symbol)는 X_g = 0.54 μm, σ_g = 1.63임을 보여주고 있다. Fig. 5(c)의 (b)와 (c)의 ○ symbol (기공면적분율 13.54%, σ_g = 1.58)과 비교해 보면, 기공면적분율이 6.25%로 작음에도 σ_g = 1.63으로 편차가 큰 것은 초미분말을 입경이 큰 분말에 혼합할 때의 공정(mixing process)이 불완전하기 때문으로 고려된다.

4. 결 론

가열이력 제어에 의해서 난소결 공구결합성 Si₃N₄의 무첨가 무가압 치밀화거동을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 초미분 비정질 Si₃N₄ 시편에서의 산소의 함유량은 치밀화된 단일상 Si₃N₄ 미세구조의 기공의 크기 및 편차에는 관계가 없고 기공률에만 영향을 주었다.
2. 초미분 비정질 Si₃N₄-초미분 β-SiC 계 시편에서의

적당량의 β -SiC는 산소함유량이 많음에도 Si_3N_4 단일상의 치밀화 및 균질화에 효과적이었다.

3. 큰 입경의 Si_3N_4 -초미분 비정질 Si_3N_4 계 시편에서의 약간량의 초미분 비정질 Si_3N_4 는 소결조제로서 Si_3N_4 단일상의 치밀화에 효과적이었다.

REFERENCES

1. K. Kijima and S. Shirasaki, "Nitrogen Self-Diffusion in Silicon Nitride," *J. Chem. Phys.*, **65**(7), 2668-2671 (1976).
2. F. Theummler, "Sintering and High Temperature Properties of Si_3N_4 and SiC," Sintering Process, Edited by G.C. Kuczynski, Plenum Press New York, 247-77 (1980).
3. C. Grescovich and J.H. Rosolowski, "Sintering of Covalent Solids," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8), 336-43 (1976).
4. H.J. Moller and G. Welsch, "Sintering of Ultrafine Silicon Powder," *Ibid.*, (6), 320-25 (1985).
5. M. Harmer, E.W. Roberts and R.J. Brook, "Rapid Sintering of Pure and Doped Al_2O_3 ," *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **78**(1), 22-25 (1979).
6. R.J. Brook, "Processing Technology for High Performance Ceramics," *Mat. Sci. Eng.*, **71**, 305-12 (1985).
7. E.L. Kemer and D.L. Johnson, "Microwave Plasma Sintering of Alumina," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(8), 1132-36 (1985).
8. J.S. Kim and D.L. Johnson, "Plasma Sintering of Alumina," *Ibid.*, **62**(5), 620-22 (1983).
9. W.X. Pan, M. Sato, T. Yoshida and K. Akashi, "Plasma Sintering of Ultrafine Amorphous Si_3N_4 ," *Adv. Ceram. Mat.*, **3**(1), 77-79 (1988).
10. W.X. Pan, T. Yoshida and K. Akashi, "Study on Plasma Sintering," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **96**, 313-318 (1988).
11. H.J. Lee, "Preparation of Ultrafine Ceramic Powders by Thermal Plasma CVD and Their Sintering Characteristics," Ph.D. Thesis, The University of Tokyo, Japan (1991).
12. H.J. Lee, K. Eguchi and T. Yoshida, "Preparation Ultrafine Silicon Nitride, and Silicon Nitride and Silicon Carbide Mixed Powders in a Hybrid Plasma," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(11), 3356-62 (1990).
13. T. Allen, "Particle Size, Shape and Distribution," pp. 103-164 in Particle Size Measurement, Ed. by B. Scarlett, Chapman and Hall, London, 1981.
14. F.F. Lange, "Effect of Microstructure on the Strength of Si_3N_4 -SiC Composite System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 4445-50 (1973).
15. R. Raj and K. Borida, "Sintering Behaviour of Bimodal Powder Compacts," *Acta Metall.*, **32**, 1003-19 (1984).
16. T. Yeh and M. Sacks, "Low Temperature Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 841-44 (1988).