

폐 SiC 슬러지를 이용하여 제조한 연속다공질 SiC-Si₃N₄ 복합체의 미세조직

Asit Kumar Gain · 이회정 · 장희동* · 이병택[†]

공주대학교 나노소재응용공학부
*한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Microstructures of Continuously Porous SiC-Si₃N₄ Composites Fabricated Using Waste SiC Sludge

Asit Kumar Gain, Hee-Jung Lee, Hee-Dong Jang* and Byong-Taek Lee[†]

School of Advanced Materials Engineering, Kongju National University
*Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources (KIGAM)

(2005년 2월 17일 받음, 2005년 3월 14일 최종수정본 받음)

Abstract Large amounts of the waste SiC sludge containing small amounts of Si and organic lubricant were produced during the wire cutting process of the single silicon crystal ingots. The waste SiC sludge was purified by the washing process and the purified SiC powders were used to fabricate continuously porous SiC-Si₃N₄ composites using a fibrous monolithic process, in which carbon, 6 wt% Y₂O₃-2 wt% Al₂O₃ and ethylene vinyl acetate were added as a pore-forming agent, sintering additives, and binder, respectively. In the burning-out process, carbon was fully removed and continuously porous SiC-Si₃N₄ composites were successfully fabricated. The green bodies containing SiC, Si particles and sintering additives were nitrided at 1410°C in a flowing N₂+10% H₂ gas mixture. Continuously porous composites were combined with SiC, α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ and a few % of Fe phases. The pore size of the 2nd and the 3rd passed SiC-Si₃N₄ composites was 260 μ m and 35 μ m in diameter, respectively.

Key words fibrous monolithic process, continuously porous, waste SiC powder.

1. 서 론

SiC는 고온강도, 내마모성, 내부식성 및 높은 열충격 특성을 나타내기 때문에 대표적인 구조용 세라믹 재료로 인식되고 있다.¹⁻⁶⁾ 기간 반도체 산업에서 사용되는 Si 웨이퍼는 실리콘 단결정 잉곳을 다이아몬드 휠을 사용한 절삭공정에 의해 생산되어왔다. 이 경우 Si 슬러지가 자연적으로 발생하며 이들 폐Si 슬러지는 질화와 가스압 소결법의 조합에 의해 Si₃N₄ 세라믹 제조를 위한 재활용 연구가 수행되어왔다.⁷⁻⁹⁾ 그러나 최근 Si 웨이퍼 생산업체에서는 Si 웨이퍼의 생산물의 증가뿐만 아니라 Si 손실을 감소시키기 위하여 와이어 절삭공정이 채택되고 있다. 이 공정의 경우 조대한 SiC 입자들의 마모와 파괴에 의해 미세한 SiC 입자들이 상당량 발생되지만 재활용은 되지 않고 있는 실정이다. 그러나 SiC 세라믹은 고유의 우수한 고온 특성 때문에 고온 산업 소재와 환경

정화용 필터로서 아주 유용한 재료가 될 수 있으며, 환경용 필터로 사용하기 위해서 SiC 세라믹은 우수한 기계적 특성뿐만 아니라 균일한 기공 크기와 분포를 갖는 다공질 조직제어가 요구된다. 일반적으로 다공질체의 기공도가 증가할수록 기계적 특성은 감소하므로, 뛰어난 기계적 특성을 지니면서 연속다공질체를 만들 수 있는 혁신적인 제조공정이 필요하다. 높은 파괴인성을 갖는 세라믹 복합체와 고강도의 연속다공질 세라믹 제조에 섬유 단상공정이 유용한 기술로 고려될 수 있는데 이는 일종의 다중압출 방식에 의한 미세조직 제어기술로 압출 횟수 증가에 따라 SiC 세라믹을 섬유조직으로 제어할 수 있다.¹⁰⁻¹²⁾

본 연구에서는 연속다공질 SiC-Si₃N₄ 복합체를 다중압출공정에 의해 제조하였다. 소결조제의 변화 없이 폐 SiC 분말에 탄소를 첨가하여 기공도가 다른 다공질 복합체를 제조하였으며, 이들 복합체의 기공 크기, 미세구조 및 결정구조를 고찰하였다.

[†]E-Mail : lbt@kongju.ac.kr

2. 실험 방법

유기물의 제거를 위해 폐 SiC 슬러지를 아세톤에 3회 세척 후, 핫플레이트에서 교반시키며 건조하였으며, 조대한 입자들은 체가름법을 이용하여 분리하였다. 볼 밀링에 의해 에탄올 용액에서 폐 슬러지 분말과 소결조제(Y_2O_3 와 Al_2O_3)를 균일하게 혼합 및 건조하여 혼합원료 분체를 제조하였다. 이들 혼합 분체는 가열된 전단믹서를 사용하여 고분자와 균일하게 혼합하였다.

실험 공정을 Fig. 1에 나타내었다. 과립형상의 ethylene vinyl acetate 고분자(ELVAX 210 ELVAX 250)와 윤활제로 stearic acid를 사용하였으며, 혼합분체를 가열된 혼합기의 챔버에 장입하여 균일하게 혼합하였다. 이때 혼합분말, 고분자, stearic acid의 부피분율은 50:40:10이 되도록 하였다. 이 균일한 혼합물을 이용하여 warm press 공정에 의해 연속기공의 프레임이 될 튜브를 제조하였다. 한편 기공 형성부를 위해 탄소분말, 고분자 및 stearic acid를 이용하여 상기 제조방법과 동일한 제조법으로 튜브에 장입하게 될 봉상(rod type)을 제조, 합체하여 3.4 mm의 필라멘트로 3회 압출하였다. 이들 압출체는 700°C의 온도범위에서 탈지처리를 하여 유기결합제를 제거하였다. 한편 Si의 질화반응은 $N_2+10\% H_2$ 혼합가스가 흐르는 가운데 1410°C에서 20시간 동안 수행되었다. 폐 Si 슬러지로부터 얻은 SiC 분체의 화학적 성분 분석 및 결정상 분석은 ICP(D/MAX-250, Rigaku)를 이용하여 각각 분석하였다. 또한 다공질 SiC- Si_3N_4 복합체의 기공과 Si_3N_4 침유조직을 관찰하기 위해 SEM(JSM-6335F, JEOL)을 사용하였으며, 내부 미세조직은

TEM (JEOL-2010)에 의해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2은 폐 SiC 분말의 SEM과 EDS 분석 결과이다. SiC 분말은 입도분석결과 (c)에서 알 수 있는 바와 같이 평균입도가 10 μm 인 불규칙한 형상을 보였다. SiC 분말의 확대된 SEM 이미지 (b)에서 SiC 표면에 Si 웨이퍼 절삭 공정 중 형성된 매우 미세한 Si 입자들이 부착되어 있는 것이 관찰되었다. 또한 EDS 분석 (d) 결과로부터 SiC 입자 표면에 Fe 및 C 성분이 존재하고 있음을 알 수 있다.

Table 1은 ICP-AES에 의한 SiC 분말의 화학적 분석 결과이다. 폐 SiC 분말에서 4.5 wt% Fe 불순물이 검출되는데 이는 절삭시 wire의 마모에 의해 야기된 것으로 사료된다. 이들 폐 SiC 슬러지에는 Al, Ca, Cr, P 및 S와 같은 소량의 불순물도 함유되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 3는 폐 SiC 슬러지로부터 얻은 분말의 XRD 분석 결과이다. SiC 상이 강한 피크로 나타나고 있으며 Si 상은 매우 약한 세기의 피크로 나타났다. 한편, ICP 분석결과에서 검출되었던 Fe가 검출되지 않는 것은 이들의 양이 소량일 뿐만 아니라 비정질 상태로 존재하기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 4의 SEM 이미지는 압출횟수에 따른 압출체의 단면(a, b, c)과 횡단면(d, e, f)의 조직을 나타낸 것이다. 1차 압출된 압출체의 약간 검게 보이는 core 부분은 기공형성제/고분자이고, shell 부분은 볼 밀링하여 혼합된 분말(SiC, Si, 6 wt% Y_2O_3 ·2 wt% Al_2O_3)/고분자이다. 1차 압

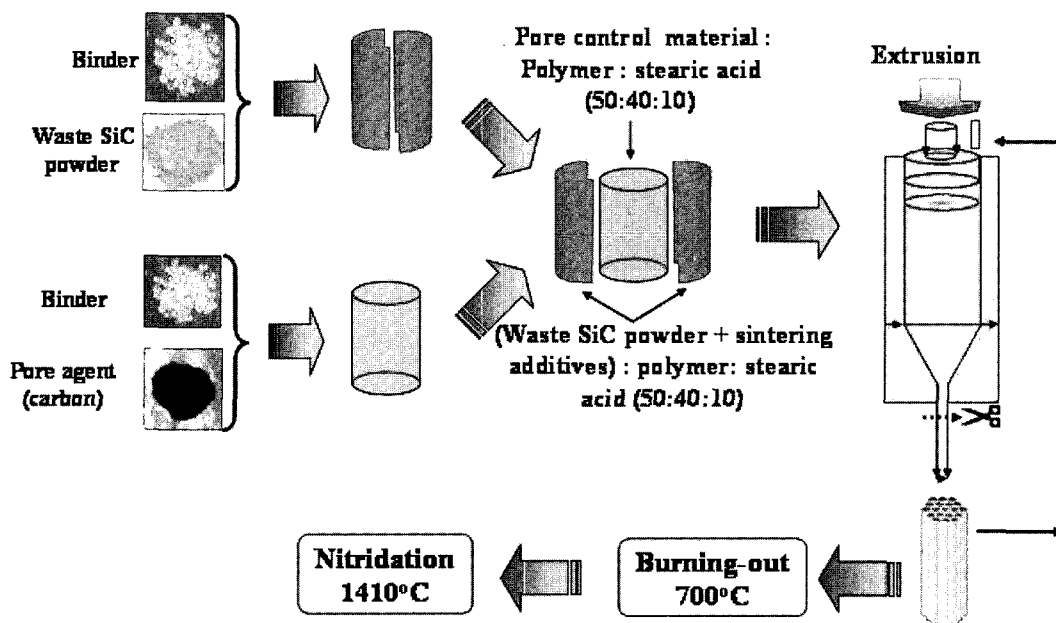


Fig. 1. Schematic diagram of extrusion process.

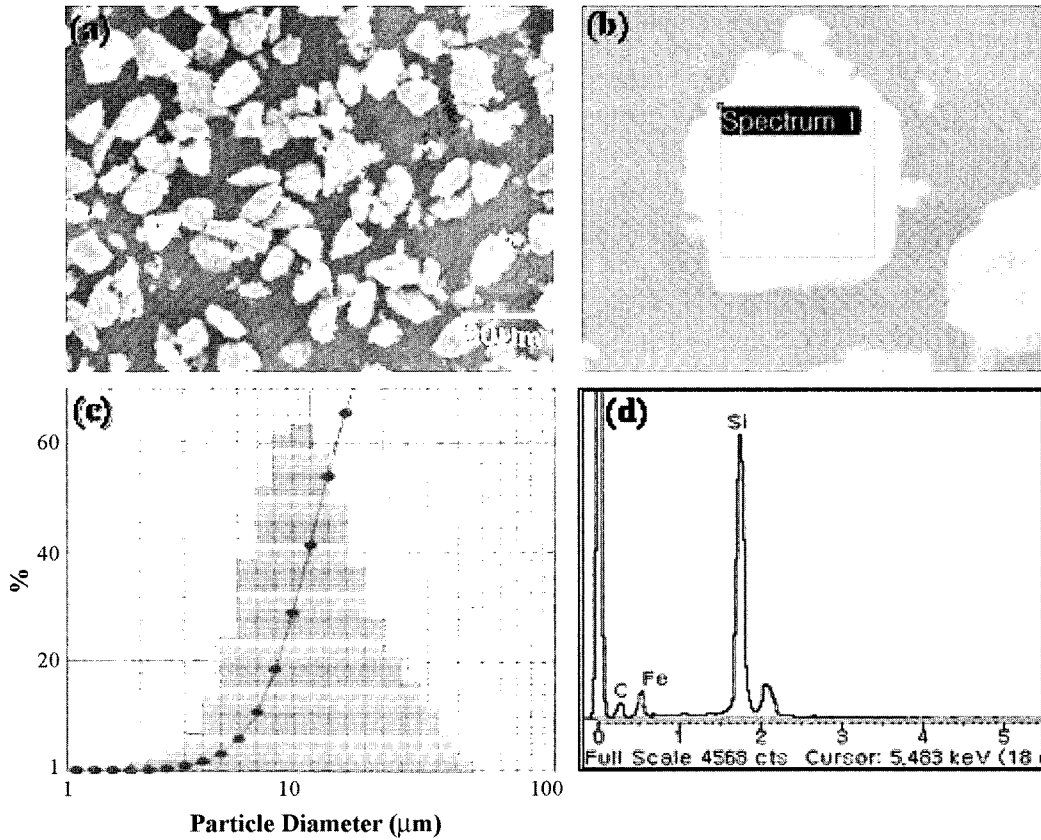


Fig. 2. Low magnification (a) SEM image, (b) enlarged image (c) particle size distribution and (d) EDS profile of waste SiC powder.

Table 1. Chemical composition of waste SiC powder.

Element	Si	Fe	P	Zn	Al	S	Ca	Cr
SiC powder	93.6	4.61	0.42	0.33	0.27	0.26	0.16	0.11

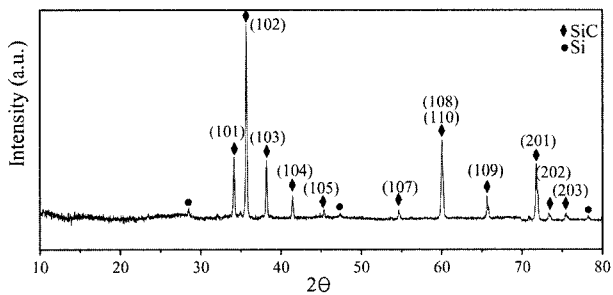


Fig. 3. XRD profile of waste SiC powder.

출된 압출재의 기공형성체의 지름과 두께는 각각 2.42 mm와 2.38 mm를 나타내었다. 2차 압출된 필라멘트는 반복되는 압출 공정에 의해 압출재의 기공형성체의 지름과 두께는 각각 265 μm와 252 μm로 미세화되었으며, 3차 압출재의 경우 더욱 미세한 섬유상 조직을 나타내어 압출에 따른 조직의 호트러짐 없이 균일한 조직으로 제어되고 있음을 확인 할 수 있다.

Fig. 5는 소결조제가 첨가된 SiC-Si 혼합 분말(a)과 압출재를 700°C에서 탈지처리 후(b) 그리고 질화 공정 이후(c) 얻어진 SiC-Si₃N₄ 소결체의 XRD 패턴을 나타내었다. 탈지 공정 이후 상변화는 관찰되지 않았지만 N₂+10% H₂ 혼합 가스 분위기에서 질화공정 이후, SiC 입자 표면에 붙어있던 Si 입자들이 질화 되어 α-Si₃N₄와 β-Si₃N₄상의 피크가 높아짐을 알 수 있다. 한편 탈지 후에 검출되었던 Y₂O₃ 피크는 Al₂O₃와 용해되어 비정질 상으로 존재하기 때문에 검출되지 않았다. 질화 공정 동안 Si 상은 균열과 전위의 형성에 의해 질화가 촉진되어 Si₃N₄로 용이하게 상전이된다.¹¹⁻¹³ 질화 후에 Si상이 검출되지 않는 것으로 보아 Si 분말은 완전 질화 되어 α-Si₃N₄와 β-Si₃N₄상으로 상전이 된 것으로 판단된다.

Fig. 6는 2차 압출된 SiC-Si₃N₄ 소결체 단면의 저배율(a) 및 확대한(b) SEM 이미지이다. 탈지와 질화 공정에 의해 기공형성체 부분은 완전히 제거되어 연속기공이 형성된 SiC-Si₃N₄ 다공질체임을 알 수 있다. 이들 기공

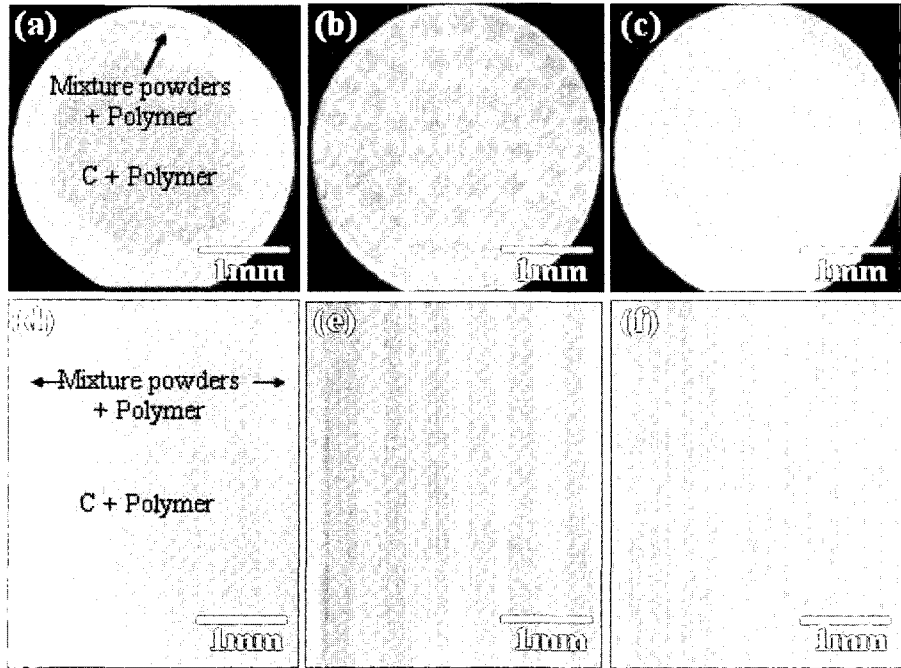


Fig. 4. SEM images of transverse (a, b, c) and longitudinal (d, e, f) section of extruded bodies depending on the pass number of extrusion.

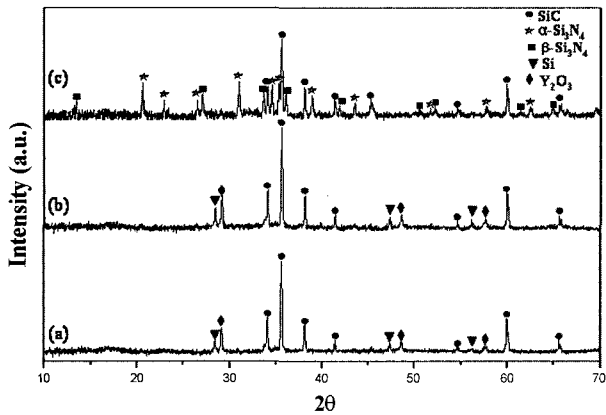


Fig. 5. XRD profiles of (a) SiC-5% Si powders, (b) after burnout and (c) after nitridation of extruded bodies.

의 직경은 약 $260\ \mu\text{m}$ 로 균일한 분포를 하고 있다. 이들 기공의 형태는 초기에 장입되는 기공형성제의 형태 제어에 의해 임의로 자유롭게 제어될 수 있다. 흥미로운 점은 확대한 SEM 조직에서 볼 수 있는 바와 같이 다공 질체 내벽에 미세한 섬유상 물질들이 다수 관찰되고 있는 점인데 이들은 질화 반응시 형성된 결정상의 Si_3N_4 섬유상들이다.¹³⁻¹⁵⁾ 이와 같은 섬유상이 기공내벽에 붙어 있어 비표면적을 증가시킬 뿐만 아니라 세라믹 필터 응용을 위한 촉매 코팅시에도 유용한 효과를 줄 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 7은 3차 압출된 SiC-Si₃N₄ 소결체 단면의 주사전 자현미경으로 관찰된 조직으로 미세한 기공이 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있으며 이들 기공의 크기는 약 $35\ \mu\text{m}$ 임을 알 수 있다. 한편, 그 타입은 소결체에서 다

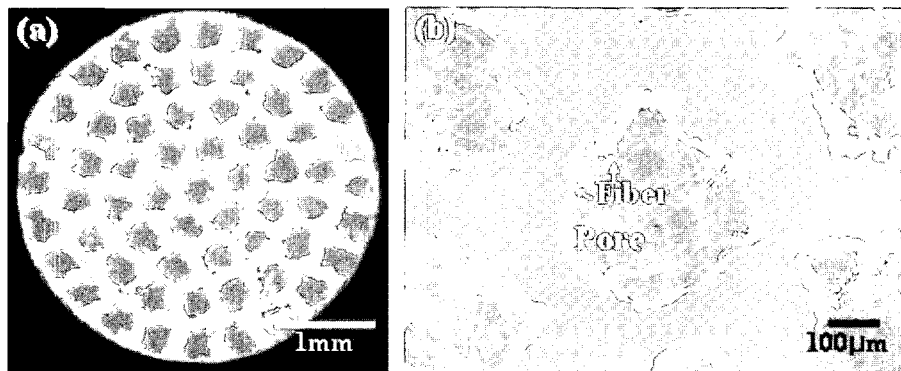


Fig. 6. SEM images of porous SiC-Si₃N₄ composites made by 2nd passed extrusion

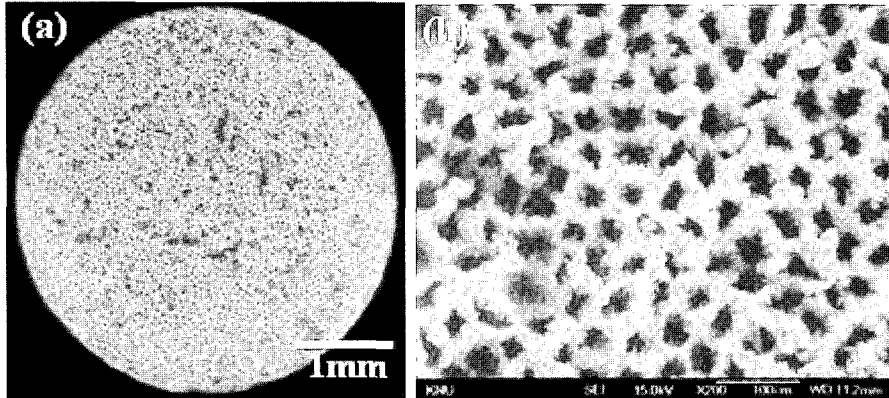


Fig. 7. SEM images of porous SiC-Si₃N₄ composites made by 3rd passed extrusion.

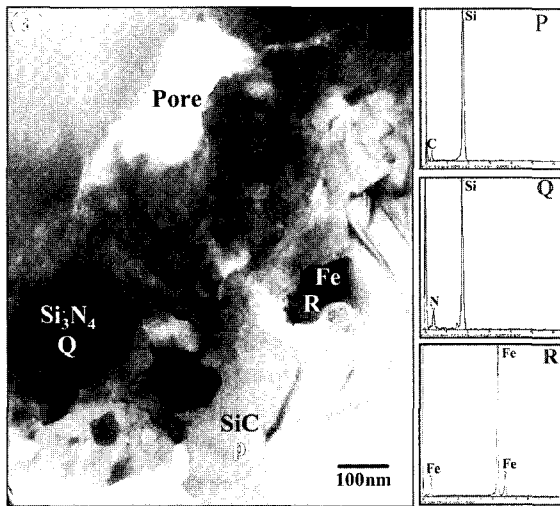


Fig. 8. TEM image and EDS profiles of porous SiC-Si₃N₄ composites after nitridation.

수 관찰되었던 Si₃N₄ 섬유들이 3차 압출 소결체 내의 연속 기공에서도 관찰되었다.

Fig. 8은 질화처리된 SiC-Si₃N₄ 다공질 소결체의 기공 프레임 부분을 TEM으로 관찰한 결과이다. 비교적 조대한 SiC 입자들 사이에 50 nm~0.3 μm 크기의 미세한 Si₃N₄ 입자들과 결합되어 있는데 이는 Si 입자들이 질화 과정에서 Si₃N₄ 결정립으로 직접 질화되면서 Y₂O₃-Al₂O₃의 소결조제에 의해 치밀화가 진행되기 때문이다. 한편, 초기 원료 분말에서 검출되었던 Fe상도 소결체 내에서 소량 관찰되었다. 이와 같은 Fe상의 존재는 소결체의 고온물성에 악영향을 주기 때문에 원료 단계에서 화학적 처리에 의해 Fe 불순물의 제거가 선행되어야 할 것으로 판단된다. 한편 EDS 데이터 P, Q 및 R은 각각 Fig. 8(a)의 P, Q 및 R 영역에서 분석한 결과로 이들 상이 각각 SiC, Si₃N₄ 및 Fe 상임을 확인할 수 있다.¹⁶⁾ 또한 이들 소결체는 비교적 낮은 온도인 1410°C에서 질화 반응에

얻어진 소결체이기 때문에 연속기공을 형성하는 프레임부에도 잔류기공이 관찰되었다.

4. 결 론

폐 SiC 분말을 사용하여 다중압출 공정에 의해 연속 다공질 SiC-Si₃N₄ 소결체를 제조하였다. 압출횟수 증가에 따라 연속기공의 크기는 현저하게 감소되어 2차 및 3차 압출 소결체의 기공 크기는 각각 평균 260 μm와 35 μm를 나타내었다. 2차 및 3차 압출된 소결체의 연속기공 내벽에는 코팅 형태와 같은 Si₃N₄ 섬유가 다수 관찰되었다. 탈지처리 후 존재했던 Si₃N₄는 1410°C의 질화반응에 의해 α-Si₃N₄와 β-Si₃N₄상으로 질화되었으며 소결조제로 이용된 Y₂O₃상도 질화반응 후에는 검출되지 않는 것으로 보아 Al₂O₃와 결합되어 액상으로 존재하는 것으로 판단된다. 연속기공을 형성하는 기공 프레임부는 미세한 Si₃N₄ 결정립에 의해 조대한 SiC 입자를 결합시키고 있는 미세조직으로 잔류기공과 소량의 Fe상이 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 21C 프론티어 사업, 산업폐기물재활용기술 개발사업단의 연구비 지원하에 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Rixecker, K. Biswas, I. Wiedmann and F. Aldinger, J. Ceram. Pro. Res., **1**, 12 (2000).
2. H. S. Ahn and D. J. Choi, J. Ceram. Pro. Res., **2**, 79 (2001).
3. P. M. Farries, E. Bullock and R. D. Rawlings, J. Mater. Sci. Lett., **18**, 1727 (1999).

4. A. D. Mazzone and E. F. Aglietti, *Ceram. Int.*, **24**, 327 (1998).
5. D. Shaoming, J. Dongliang, T. Shouhong and G. Jingkun, *Ceram. Int.*, **21**, 451 (1995).
6. D. H. Kuo and W. M. Kriven, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 51 (1998).
7. B. T. Lee, H. G. Jeong and K. Hiraga, *Mater. Trans. JIM*, **43**, 19 (2002).
8. S. Y. Lee and B. T. Lee, *Ceram. Trans.*, **93**, 51 (1998).
9. B. T. Lee, J. H. Yoo and H. D. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **9**, 577 (1999).
10. T. S. Kim, I. C. Kang, T. Goto and B. T. Lee, *Mater. Trans.*, **44**, 1851 (2003).
11. S. Y. Lienard, D. Kovar, R. J. Bowman and J. W. Halloran, *J. Mater. Sci.*, **35**, 3365 (2000).
12. T. S. Kim, K. H. Kim, T. Goto and B. T. Lee, *Mater. Trans.*, **45**, 431 (2003).
13. B. T. Lee and H. D. Kim, *Mater. Trans., JIM*, **10**, 1547 (1996).
14. B. T. Lee, D. H. Jang and T. S. Kim, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **24**, 2313 (2004).
15. J. F. Li, S. Satomi, R. Watanabe, M. Omori and T. Hirai, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 1795 (2000).
16. S. Y. Lee and B. T. Lee, *Ceram. Trans.*, **93**, 51 (1998).