

## 연속다공질 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 복합체의 미세구조 및 기계적 특성

Rajat Kanti Paul · Asit Kumar Gain · 이희정 · 장희동\* · 이병택†

강주대학교 신소재공학부  
한국지질자원연구원 자원환경소재연구소

## Microstructure Control and Mechanical Properties of Continuously Porous SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites

Rajat Kanti Paul, Asit Kumar Gain, Hee-Jung Lee, Hee-Dong Jang and Byong-Taek Lee†

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

(2006년 1월 11일 접수, 2006년 3월 8일 최종수정본 접수)

**Abstract** The microstructures and mechanical properties of continuously porous SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites fabricated by multi-pass extrusion were investigated at different Si levels added. Si-powder with different weight percentages (0%, 5%, 10%, 15%, 20%) was added to the SiC powder to make the raw mixture powders, with 6wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as sintering additives, carbon (10-15 μm) as a pore-forming agent, ethylene vinyl acetate as a binder and stearic acid (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH) as a lubricant. In the continuously porous SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whiskers like the hairs of nostrils were frequently observed on the wall of the pores. In this study, the morphology of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whiskers was investigated with the silicon addition content. In the composites containing of 10 wt% Si, a large number of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whiskers was found at the continuous pore regions. In the sample to which 15 wt% Si powder was added, maximum values of about 101 MPa bending strength and 57.5% relative density were obtained.

**Key words** SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whisker, Porous body.

### 1. 서 론

민도체 산업에서 발생하는 폐 Si 슬러지의 재활용을 통해 고부가가치의 세라믹 소재를 얻고자 민용소결 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (RBSN) 세라믹의 제조 공정에 관한 연구가 주목되어 왔다.<sup>1,3)</sup> 그러나 최근 Si 웨이퍼 제조를 위한 잉곳의 절삭 방법으로 기존에 이용되던 다이아몬드 휠 절삭 공정이 최근에는 Si 손실의 감소와 Si 웨이퍼의 생산량을 보다 증가시키기 위해 와이어 절삭 공정으로 대체되고 있는 추세이다. 이 공정의 경우 Si 잉곳의 절삭 과정에서 미세한 SiC 및 Si 입자들은 절삭능을 떨어뜨리기 때문에 재성 공정에서 다량의 SiC가 함유된 슬러지가 발생한다. 이들 SiC 슬러지는 기립의 실리콘과 전사와이어의 마모 손실에 의한 소량의 Fe 성분을 함유하며, Al, Ca, Cr, P, S 와 같은 기타 불순물을 소량 함유한다.<sup>4)</sup> 이러한 폐 SiC 슬러지를 이용하여, 공기나 수진 정화를 위한 환경필터에 응용하기 위해 RBSN 세라믹 뿐만 아니라 연속다공질 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 복합체의 제조가 가능한 것으로 기대된다.<sup>4,5)</sup> 일

민적으로 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 위스커는 VS(vapor-solid)와 VLS(Vapor-liquid-solid) 메커니즘에 의해 생성된다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 위스커는 1000~1100°C의 온도에서는 VS 메커니즘에 의해 형성되며, 1200°C이상의 온도에서는 VLS 메커니즘에 의해 형성된다고 알려져 있다.<sup>6,8)</sup> 폐 SiC 분말에는 SiO<sub>2</sub>가 다량 존재하기 때문에 상용의 Si 분말에 비하여 Si의 전화율은 상대적으로 낮다.<sup>2)</sup> 그러나 폐 SiC 슬러지에 존재하는 SiO<sub>2</sub>와 Fe 입자들은 VLS(vapor-solid-liquid) 메커니즘을 통한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 위스커의 제조에 매우 유리하다.<sup>6-8)</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 및 SiC는 매우 강한 공유결합으로 이루어져 있기 때문에 소결조제의 첨가 없이는 소결이 불가능하다. 이들의 소결조제로는 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 같은 미산화물 세라믹과 희토류 산화물 또는 그들의 조합된 조성이 일반적으로 사용된다. 이 중에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 치밀화에 매우 우수한 효과를 나타낸다.<sup>9,10)</sup>

본 연구에서는 다중압출공정을 이용하여 연속다공질 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 복합체를 제조하였다. 연속기공에서 흔히 관찰되는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 위스커는 여과 효율을 높여 필터 재료로 매우 유용할 수 있기 때문에 전화분위기에서 실리콘의 첨가량 변화에 따른 위스커의 형성에 관해 고찰하였다.

†E-Mail : lbt@kongju.ac.kr

## 2. 실험 방법

Fig. 1은 본 실험의 개략도를 나타낸것이다. 폐 SiC 슬러지는 유기물의 제거를 위해 아세톤에서 세척 후, hot plate에서 교반시키며 건조하였다. 폐 SiC 분말, 평균입도 7 μm인 분말(H. Starck, 0-20 wt%)과 소결조제로 6 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Daejung Chemicals & Metal Co., Korea) 2 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Sumitomo Chemical Co., Japan)를 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분을 사용하여 에탄올에서 불밀을 통해 혼합 후 건조하였다. 건조된 이들 혼합분말에 ethylene vinyl acetate (ELVAX 210 and ELVAX 250, Dupont, USA)와 stearic acid (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH, Daejung Chemicals & Metals Co., Korea) 고분자를 부피비율 50:40:10이 되도록 혼합하였다. 전단믹서에서 120°C의 온도로 30분간 혼합하여 균일해진 혼합물을 warm press 공정에 의해 연속기공의 프레임을 튜브를 압출하였다. 또한 기공 형성부를 위해 기공형성제인 탄소 분말, 고분자 및 stearic acid를 각각 50:40:10의 부피비율이 되도록 혼합하여 상기 튜브의 제조방법과 동일한 제조법으로 봉상을 압출하였다.<sup>11)</sup> 이들 튜브와 봉을 서로 합체하여 3.5 mm의 필라멘트로 1회 압출하였으며,<sup>12,13)</sup> 1회 압출된 필라멘트는 core-shell 구조로 이루어진다. 2회 압출 필라멘트는 1회 압출 필라멘트 묶음을 재압출하여 얻어지게된다. 이들 압출재를 700°C의 N<sub>2</sub> gas 분위기에서 탈지처리하여 유기결합제를 제거하였다. 연속다공질 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 복합체를 제조하기 위해 1400°C의 N<sub>2</sub>+10% H<sub>2</sub> 혼합가스 분위기에서 20시간동안 질화반응 시켰다. 이들 질화물은 XRD분석(D/MAX-250, Rigaku, Japan)을 통하여 결정구조 분석을 수행하였으며, SEM(JSM-635F, Jeol)을 사용하여 미

세구조, 기공 및 연속기공 내에 분포하고 있는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 위스커를 관찰하였다. 또한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 위스커를 TEM(JEOL-2010, JEOL)을 이용하여 분석하였다. 질화물의 상대밀도는 Archimedes 방법을 사용하여 측정하였고, 곡강도는 만능시험기(Unitech™, R&B Co., Korea)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 복합체 제조를 위해 초기재료로 사용한 폐 SiC와 Si 분말의 SEM 이미지와 EDS 분석 결과이다. SiC 분말은 약 7 μm의 불규칙한 형상으로 이루어져있으며, SiC 입자의 표면에는 단결정 Si 잉곳의 와이어 절삭공정 중 부착된 것으로 보이는 약 2 μm 크기의 미세한 Si 입자들이 관찰되었다. EDS 분석결과 (c) Si 잉곳의 와이어 절삭 공정 중 와이어의 마모로 인해 폐 SiC 슬러지에 소량의 Fe 피크가 검출되었다. 폐 SiC 슬러지에 존재하는 SiO<sub>2</sub>와 Fe 입자들은 VLS(vapor-solid-liquid) 메커니즘을 통한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 위스커의 제조에는 매우 유리하다.<sup>6-8)</sup> 본 연구에서 사용된 폐 SiC 분말에 불순물로 소량 존재하는 Fe가 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 위스커의 형성에 촉매로 작용할 수 있다.<sup>4)</sup> Fig. 2(d)는 연속다공질 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 복합체 제조를 위해 폐 SiC 분말에 다양한 조성비로 첨가된 Si 분말의 SEM 이미지이다. Si 분말의 입자 크기는 SiC와 거의 유사한 약 7 μm로 나타났다.

Fig. 3의 (a)는 소결조제가 첨가된 SiC-20wt%Si 혼합분말의 XRD 분석 결과이고, (b)는 압출재의 1차 탈지 후, (c)는 2차 탈지 후의 압출재, 그리고 (d)는 2차 탈지 후 1400°C에서 질화처리한 압출재의 XRD 분석결과이다.

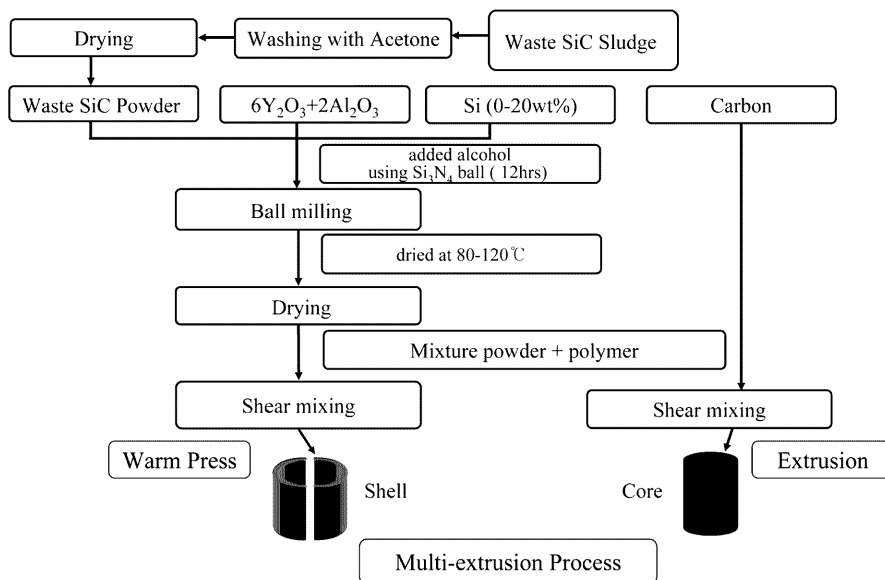


Fig. 1. A schematic flow diagram of experimental procedures.

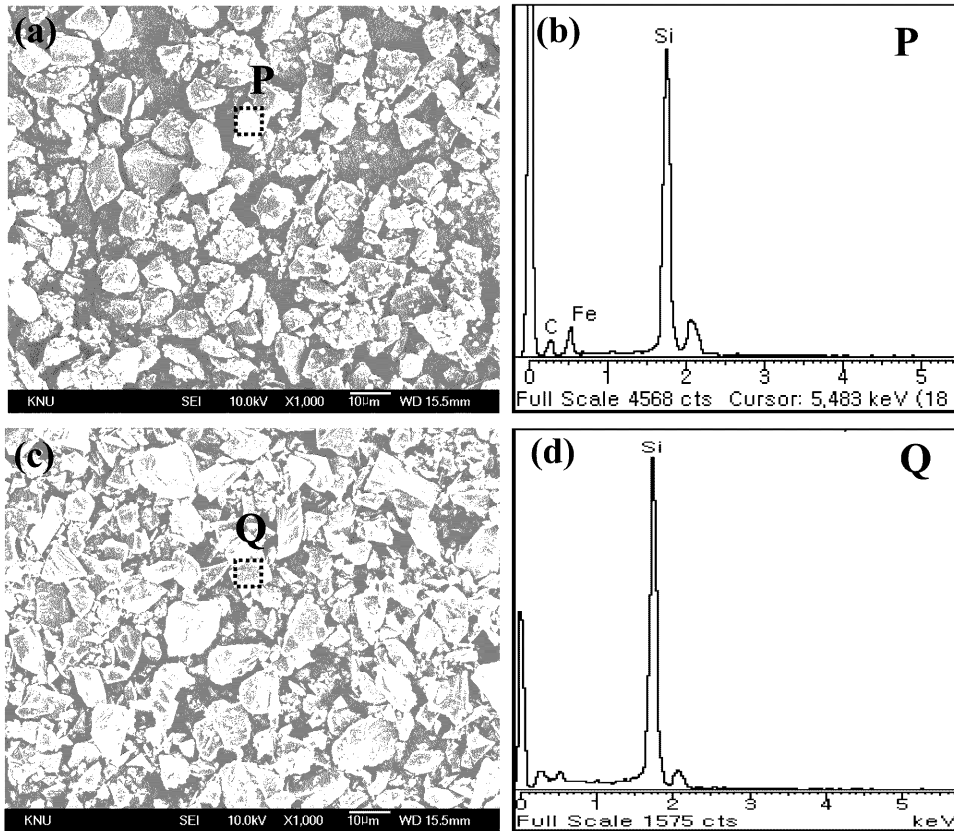


Fig. 2. Low magnification SEM images, images and EDS profiles of SiC (a,b) and Si (c, d) powders, respectively.

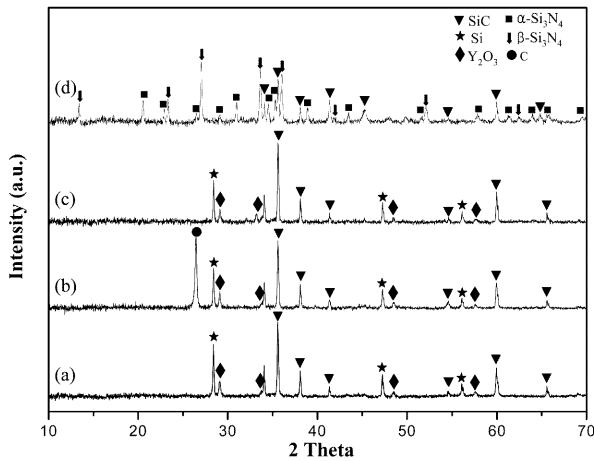


Fig. 3. XRD profiles of (a) waste SiC-20wt% Si powder including sintering additives, (b) after 1st burning-out, (c) after 2nd burning-out and (d) after nitridation of extruded bodies.

700°C에서 1차 탈지 후 다른 상변화는 관찰되지 않았으며, 기공형성제로 첨가된 탄소가 검출되었다. 그러나 1000°C에서 2차 탈지 후에는 탄소가 대부분 제거되어 탄소 피크가 관찰되지 않고 있다. 질화공정 이후에는 SiC 상과 함께  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>과  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 상이 나타났다. 그러나 탈

지 후에도 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피크가 검출되지만 1400°C에서 질화반응 후에는 이들 소결조제가(6wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 용해되어 비정질상으로 존재하기 때문에 XRD 분석에서는 나타나지 않았다. 질화 공정 동안 Si 상은 균열과 전위의 형성에 의해 질화가 촉진되어 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 용이하게 상전이된다.<sup>14,15</sup> 질화 이후에 Si 상이 검출되지 않는 것으로 보아 Si 분말은 완전히 질화 되어  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>과  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 상으로 상전이 된 것으로 판단된다.

Fig. 4는 Si 첨가량에 따라 N<sub>2</sub> gas 분위기에서 질화공정을 거친 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 복합체의 SEM 미세조직이다. Fig. 4(a)는 Si 분말이 첨가되지 않은 복합체의 다공질체를 보여주고 있으며, 매우 적은 양의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 위스커가 관찰되었다. 그러나 10%의 Si 분말을 첨가한 복합체의 경우 약 0.98  $\mu$ m 직경의 많은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 위스커들이 기공내에 균일하게 분포되어 있었다. 15%와 20%의 Si 분말을 첨가한 복합체 역시 기공내에서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 위스커들이 관찰되었으나, 이들 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 위스커의 평균 직경은 각각 1  $\mu$ m에서 1.49  $\mu$ m로 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 5는 10wt%의 Si 분말이 첨가된 다공질 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 복합체의 길이는 70 mm, 직경 3.5 mm인 시편을 이용하여 소결체의 위치에 따른 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 위스커의 형성 정도를 조사하기 위해 SEM 관찰을 한 결과이다. Fig. 6의 조

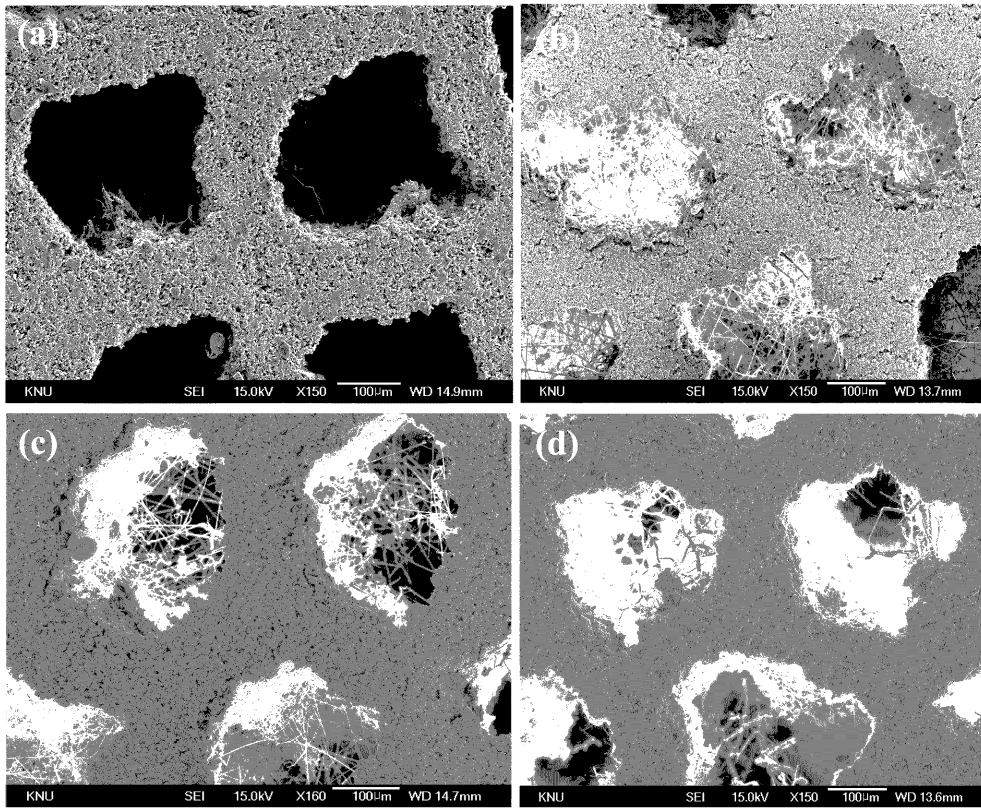


Fig. 4. SEM micrographs of 2<sup>nd</sup> passed continuously porous SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites depending on (a) 0wt%, (b) 10wt%, (c) 15wt% and (d) 20wt% Si addition content using N<sub>2</sub> gas as nitridation atmosphere.

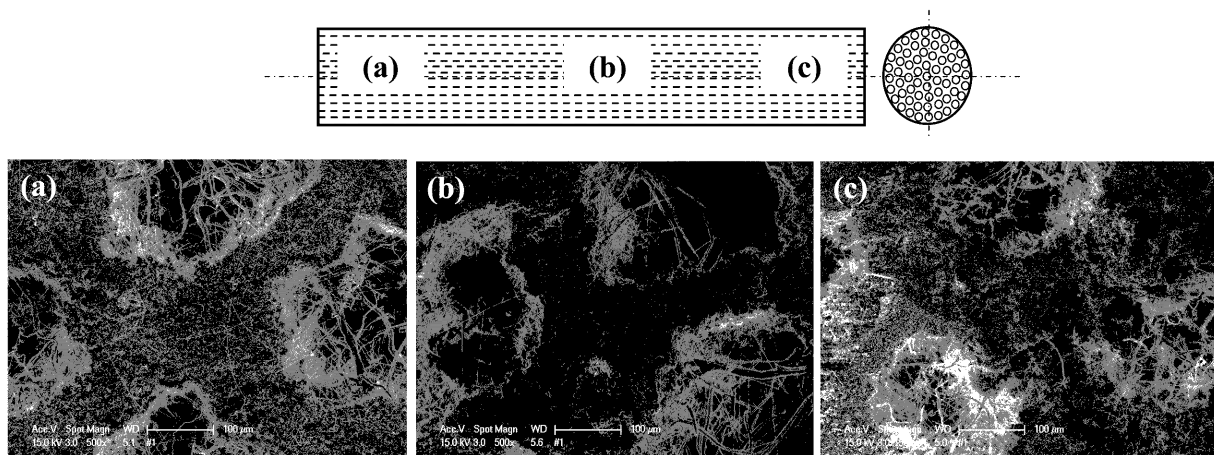


Fig. 5. SEM images of end (a,c) and middle (b) regions of the 2<sup>nd</sup> passed filament of 10wt% Si addition content continuously porous SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite.

직사진 위쪽에 시편 모식도로 나타낸 피와 같이 SEM 조직 (a), (b) 및 (c)는 각각 모식도의 (a), (b) 및 (c) 영역에서 채취한 시편의 조직이다. 이들의 관찰 결과로부터 연속기공을 갖는 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 다공질 소결체내에 분포하고 있는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 위스커는 비교적 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 연속다공질 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 복합체 내에 존재하는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 위스커의 결정성 여부를 확인하기 위해 수행한 TEM 관찰결과이다. (a)의 P 영역에서 얻은 전자선 회절패턴과 EDS 분석 결과로부터 이들 위스커는 단결정 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 상임을 알 수 있다.

Table 1은 페SiC 분말에 Si 분말의 첨가에 따른 연속

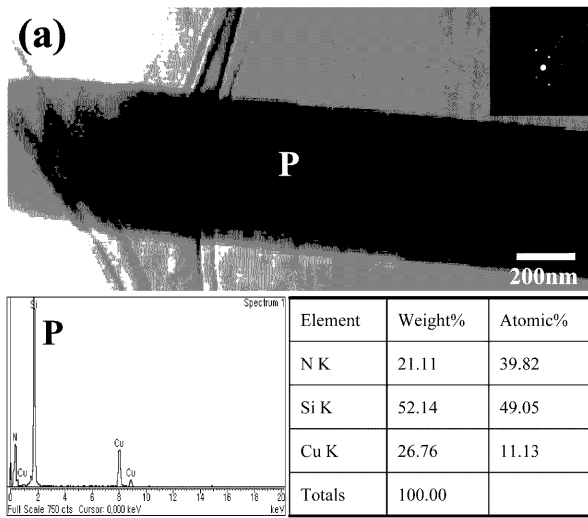


Fig. 6. TEM image of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  whisker of the continuously porous  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$  composites.

Table 1. Relative density and bending strength of continuously porous  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$  composites depending on the Si addition content.

Sample	Bending Strength (MPa)	Relative density (%)
SiC-0 wt%Si	45.05±3.12	50.4
SiC-5 wt%Si	63.45±2.15	53.7
SiC-10 wt%Si	73.32±5.27	56.7
SiC-15 wt%Si	101.04±3.87	57.5
SiC-20 wt%Si	97.43±7.32	56.7

다공질  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$  복합체의 상대밀도와 곡강도를 나타내었다. Si 분말의 첨가량이 증가함에 따라 반응소결  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 생성으로 인해 곡강도 값 뿐만 아니라 상대밀도도 증가하는 경향을 보였다. 특히 15 wt%의 Si 분말이 첨가된 다공질 복합체에서 101 MPa의 가장 큰 곡강도와 57.5%의 상대밀도 값을 나타내었다.

#### 4. 결 론

폐 SiC 분말을 사용하여 다중압출공정에 의해 연속다공질  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$  복합체를 제조하였다. 연속다공질 내부에는

다수의  $\text{Si}_3\text{N}_4$  위스커가 관찰되었으며 이는 SiC 분말에 존재하는 Fe 불순물이 촉매로서 작용하여 VLS 메커니즘에 의해 위스커의 형성을 촉진시킨 결과로 판단된다. 한편, 첨가된 Si 분말의 함량이 증가 할 수록  $\text{Si}_3\text{N}_4$  위스커의 직경은 증가하는 경향을 보였으며, 전자선 회절 패턴과 EDS 분석결과 단결정  $\text{Si}_3\text{N}_4$  위스커임이 확인되었다. 또한 Si 분말 함량의 증가는 반응결합을 유도하는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  상의 함량을 증가시키기 때문에  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$  다공질 소결체의 상대밀도 및 곡강도 값을 증가시키는 경향을 보여, 15 wt% SiC가 첨가된 경우 곡강도 값은 약 101 MPa를 보였다.

#### 감사의 글

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

#### 참 고 문 헌

- B. T. Lee, D. H. Jang and T. S. Kim, J. Eur. Ceram. Soc., **24**, 2313 (2004).
- B. T. Lee, H. G. Jeong and K. Hiraga, Mater. Trans., JIM **43**, 19 (2002).
- S. Y. Lee and B. T. Lee, Ceram. Trans., **93**, 51 (1998).
- A. K. Gain, J. K. Han, H. D. Jang and B.T. Lee, J. Eur. Ceram. Soc., (2005) in press.
- N. Miyakawa, H. Sato, H. Maeno and H. Takahashi, JSAE Review, **24**, 269 (2003).
- P. C. Silva and J. L. Figueiredo, Mater. Chem. Phys., **72**, 326 (2001).
- C. Kawai and A. Yamakawa, Ceram. Int., **24**, 135 (1998).
- N. Gao, K. Watari, S. Kume, Y. Ando, S. Ryo and H. Itoh, J. Eur. Ceram. Soc., **26**, 837 (2006).
- P. M. Farries, E. Bullock and R. D. Rawlings, J. Mater. Sci. Lett., **18**, 1727-1730 (1999).
- Y. Zhang, Mater. Res. Bull., **39**, 401 (2004).
- B. T. Lee and I. C. Kang, J. Am. Ceram. Soc., **88**, 2262 (2005).
- B. T. Lee, K. H. Kim and J. K. Han, J. Mater. Res., **19**, 3234 (2004).
- B. T. Lee, D. H. Jang, I. C. Kang and C. W. Lee, J. Am. Ceram. Soc., (2005) in press.
- B. T. Lee and H. D. Kim, Mater. Trans. JIM, **37**, 1547 (1996).
- J. F. Li, S. Satomi, R. Watanabe, M. Omori and T. Hirai, J. Eur. Ceram. Soc., **20**, 1795 (2000).