

Effect of Si/Si₃N₄ Ratio on the Microstructure and Properties of Porous Silicon Nitride Prepared by SHS Methode

Dong-Baek Kim,[†] Dong-Soo Park,* Byung-Dong Hahn,* and Yeon-Gil Jung

Department of Materials Science and Engineering, Changwon National University, Gyeongnam, 641-773, Korea

*Department of Future Technology, Korea Institute of Machinery and Materials, Gyeongnam, 641-010, Korea

(Received June 20, 2007; Accepted June 26, 2007)

규소/질화규소 비가 자전연소합성공정을 이용한 다공질 질화규소 세라믹스의 미세구조와 특성에 미치는 영향

김동백[†] · 박동수* · 한병동* · 정연길

창원대학교 재료공학과

*한국기계연구원 미래기술연구부

(2007년 6월 20일 접수; 2007년 6월 26일 승인)

ABSTRACT

Porous silicon nitride ceramics were prepared by SHS (Self-Propagating High Temperature Synthesis) from silicon powder, silicon nitride powder and pore-forming precursor. The microstructure, porosity and the flexural strength of the porous silicon nitride ceramics were varied according to the Si/Si₃N₄ ratio, size and amount of the pore-forming precursors. Some sample exhibited as high flexural strength as 162±24 MPa. The high strength is considered to result from the fine pore size and the strong bonding among the silicon nitride particles.

Key words : SHS, Porous ceramics, Si₃N₄, Si

1. 서 론

최근 환경오염 방지에 관한 관심과 규제가 급증하면서, 세라믹스 필터재료에 대한 연구개발이 활발히 이루어지고 있다. 세라믹스 필터재료는 금속이나 고분자 필터재료와 비교하여, 고온에서의 기계적 안정성과 화학적 안정성이 우수하다는 장점을 가지고 있다. 또, 고분자 필터와 같이 2차 오염을 야기하지 않기 때문에 환경오염 방지에 유용하게 쓰일 수 있다.

치밀한 질화규소 세라믹스는 우수한 기계적 강도와 엔진 재료로 연구개발이 활발히 이루어진 바 있고, 현재 절삭공구, 베어링, 고온치구 등의 용도로 활용되고 있다. 치밀한 질화규소의 우수한 기계적 특성은 서로 얽힌 막대모양의 질화규소 결정립(주상정)들과 이들을 결합하는 유리질의 입계상으로 구성된 미세구조에서 기인한다고 알려져 있다.¹⁾ 세라믹스 필터재료는 고온 부식환경에서 활용될 것으로 기대되고 구조적인 안정성이 요구되므로 기계적 특성을 향상시킬 필요가 있다.

자전연소합성공정은 러시아에서 개발된 기술로 외부에서 공급하는 에너지가 거의 없이 자체에서 발생하는 열로 화합물을 제조하는 기술이다.²⁾

세라믹스는 거의 모두가 화합물이기 때문에 세라믹스를 경제적으로 제조하는 기술로 주목된 바 있다. 질화규소 세라믹스의 자전연소합성에 관한 연구는 기존에 많은 연구자들이 수행한 바 있으나³⁻⁷⁾ 대부분 질화규소 분말 제조를 위한 연구 개발이었다.

본 연구에서는 기계적 특성이 우수한 다공질 질화규소 세라믹스를 에너지 소모가 거의 없는 자전연소합성공정으로 제조하고 그 미세구조와 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 규소분말은 주로 평균입경 7 μm(Sicomill C, Permascend AB, Ljubgaverk, Sweden)이었으나, 경우에 따라 평균입경 2 μm(Sicomill B) 및 25 μm(Sicomill F)와 150 μm(Kojundo Chemical Co, Tokyo, Japan)을 사용하였으며, 질화규소분말은 알파상으로 평균입경 0.4 μm(SN-E10, Ube Industries Ltd, Yamaguchi, Japan)을 사용하였다. 기공전구체로는 평균직경 20 μm의 PMMA microsphere

[†]Corresponding author : Dong-Baek Kim

E-mail : acad112@empal.com

Tel : +82-55-271-5782

Table 1. Si/Si₃N₄ Ratio for Optimization Sample Composition (wt%)

sample	DC1	DC2	DC3	DC3-2	DC3-25	DC3-150	DC4	DC4-2	DC5
Si/Si ₃ N ₄	5/95	10/90	20/80	20/80*	20/80**	20/80***	40/60	40/60	60/40

*Particle size of Si:2 (μm), **Particle size of Si:25 (μm). ***Particle size of Si:150 (μm)

(Aldrich Chemical Co, St. Louis, MP, USA)를 사용하였다. 원료분말들은 Table 1과 같이 정량한 후, 에탄올을 용매로하여 8시간 동안 Planetary ball mill 하고 만들어진 slurry는 rotary evaporator를 이용하여 70°C에서 건조하였다. 준비된 혼합분말은 10 mm×35 mm의 금형을 이용하여 10 mm×10 mm×35 mm크기의 시편으로 성형하였다. 성형체는 기공전구체를 제거한 후 고압 SHS 용기에 넣고 질소 분위기에서 자전연소합성 반응을 수행하였다.

반응 후, 시편들은 시편의 크기와 무게를 측정하여 밀도를 구하고, 여기에서 총기공율을 얻었다. 시편의 일부는 분쇄하여 XRD 분석을 통하여 시편내에 존재하는 결정상들을 조사하였고, 꺾임강도 측정을 위하여 4 mm×3 mm×25mm의 크기로 가공하여 bend bar를 제작하였다. 꺾임강도는 상온 대기중에서 수행하였으며, span 20 mm의 3점 꺾임강도를 측정하였고 시편의 종류당 5개 이상의 bend bar를 사용하여 측정치의 평균값과 표준편차를 구하였다.

꺾임강도 측정 후, 시편들의 파단면을 SEM을 통하여 관찰하였고, 기공크기의 분포는 Mercury porosimetry를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 SHS 반응 후에 각 시편의 모양을 보인다. DC1~DC3의 시편은 반응 전의 형상을 그대로 유지하고 있었으며 시편의 색상이 갈색에서 백색으로 변화한 것을 알 수 있었다. DC4의 경우 약간의 변형이 있었으나, DC4-2는 변형이 다소 심하였다. 비록 Table 1에 표시하지 않았으나, 규소/질화규소의 비를 80/20으로 한 시편도 제작하여 반응 시켰으나, DC5보다 더욱 변형이 심하고 낮은 강도 때문에 가공이 불가능하여 치수 및 밀도 측정을 수행하지 못하였다. 이상의 결과로부터 규소와 질화규소만을 혼합한 경우에는 규소의 양이 증가할수록 SHS 반응 통하여 얻어진 생성물의 변형이 심하였다.

Fig. 2는 각 시편들의 XRD 회절 패턴을 나타낸다. XRD 분석 결과, 거의 모든 시편에서 규소는 질화규소로 변화되었으나, 규소의 양이 많은 DC5 시편의 경우에는 아직 상당히 많은 양의 규소가 잔류하고 있다. 이것은 규소의 양이 증가함에 따라 SHS반응 시에 발생하는 열이 증가하고 이에 따라 규소가 용융되어 더 이상의 질화반응이 진행되지 못하였기 때문이다. 한편, 잔류규소가 거의 없는 DC1~DC4의 시편들은 Si첨가량이 증가함에 따라 α-상과 β-상간의 비율이 점점 감소함을 알 수 있었다. 특히,

DC4의 경우에는 시편에서 더 이상 알파상이 검출되지 않았다. 이것은 규소의 첨가량이 증가함에 규소의 질화에 따른 발열량이 증가하여 α-상으로부터 β-상으로 상변태

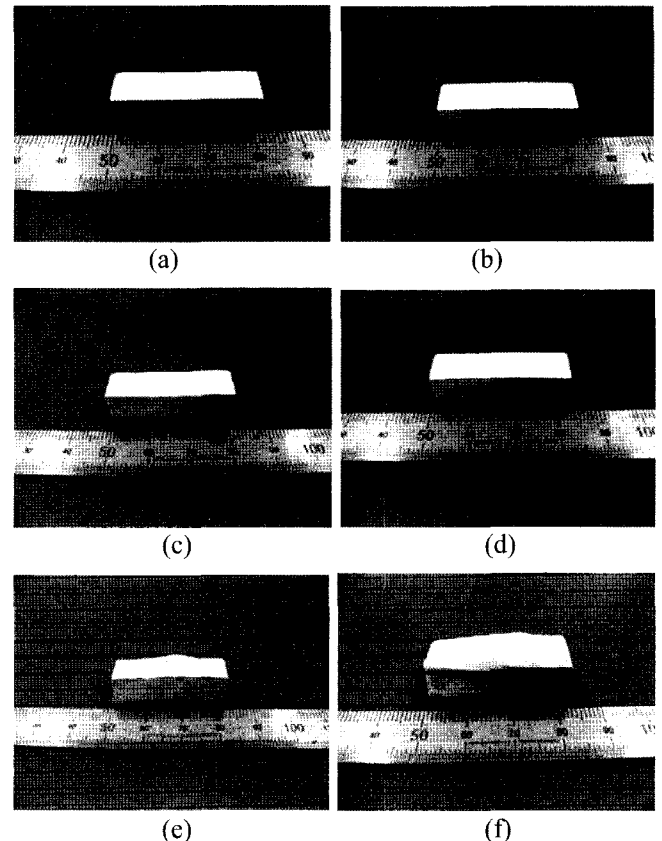


Fig. 1. Samples after SHS reaction : (a) DC1, (b) DC2, (c) DC3, (d) DC5, (e) DC5, and (f) DC6.

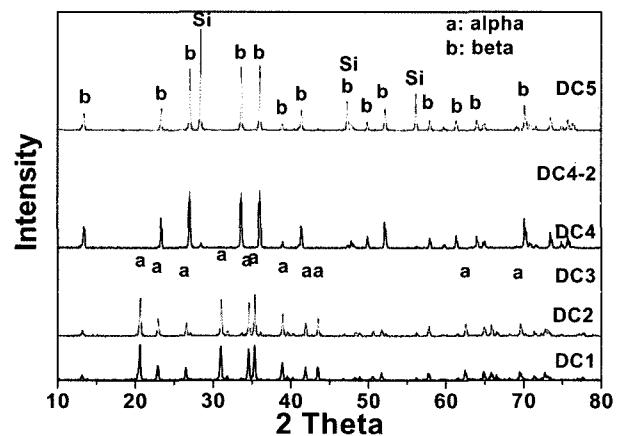


Fig. 2. XRD pattens of the samples after SHS.

를 촉진하였고, 또 규소량의 증가에 따라 증기 상태의 규소가 증가하여 상변태를 촉진하였기 때문으로 추정된다. 실제, 규소의 첨가량에 따라 SHS반응시 반응열이 증가하고 시편의 온도가 증가한다.⁵⁾ SHS반응시에 발생하는 열에 의해 반응계의 온도는 4400 K(규소만을 반응시킨 경우) - 3000 K(규소: 질화규소가 약 5:5인 경우)에 이를 수 있다고 계산된 바 있다.⁶⁾ 이는 규소의 용융온도인 1683 K를 훨씬 넘어서는 온도이며 규소 증기압이 상당히 높은 온도이다. 따라서, 이러한 고온에서의 질화규소의 생성은 규소 증기와 질소 가스간의 반응에 의한 α-상의 생성과 규소 증기와 질소가 β-상 질화규소 입자의 표면에 존재하는 액상에 흡착된 후, 이 액상에 용해되고 확산되어 β-상 질화규소 입자의 표면에 재석출됨으로써 β-상이 증가하는 두가지의 경로로 볼 수 있다. 일단, α-상의 질화규소가 존재하거나 생성된다고 할지라도, 위와 같은 고온에서는 α-상보다 안정한 상인 β-상으로 상변태가 진행되려는 경향이 높다, 규소의 첨가량이 적은 DC1의 경우에는 발생하는 열량도 적고 따라서 시편의 온도 상승이 제한적으로 이루어진다. 규소의 상당량은 질화규소로 변환되지만 β-상으로 변태될 만큼 충분한 온도와 유지시간을 갖지 못하고 주위에 있는 대부분의 입자들처럼 β-상을 갖게 된다. DC2는 DC1보다 발생하는 열량이 증가하여 시편의 온도가 상당히 상승되며 이에 따라 α-상으로부터 보다 안정적인 β-상으로의 상변태와 규소로부터 만들어지는 β-상의 질화규소에 의해 소량(약 5% β-상)의 β-상 질화규소가 만들어 진다. DC3의 경우에는 규소 첨가량이 20%로 높고 이에 따라 반응 시 시편의 온도가 더욱 높아지며, β-상으로의 변태가 상당히 (41% β-상) 진행 되었다. DC4이상의 시편은 충분히 발열량이 높아서 α-상 질화규소는 존재하지 않았으나, 규소의 양이 적정량보다 많아서 반응 후에도 잔류 규소가 검출되었다. 특히, DC5시편의 경우에는 잔류 규소의 양이 대단히 많은 것을 알 수 있다. 한편, 규소 입자의 크기의 영향을 조사하기 위하여 DC3조성으로 하여 평균입경 2 μm의 규소분말을 사용한 DC3-2 시편, 25 μm의 분말을 사용한 DC3-25, 150 μm 미만의 입경을 가지는 분말을 사용한 DC3-150 시편을 제작하고 XRD분석을 행하였다.

Fig. 3은 입경이 다른 규소 분말을 사용한 시편들의 XRD패턴들이다. 규소 분말이 2 μm로 미세한 경우에는 β-상의 양이 18%로 평균입경 7 μm의 규소 분말을 사용한 DC3의 시편에 비하여 β-상의 양이 적었다. 평균입경 25 μm인 규소 분말을 사용한 시편은 β-상이 20.8%로 증가하였으나 역시 DC3시편보다 적었으며 DC3-150시편의 경우에는 β-상의 양이 8%로 매우 낮았다. 규소 분말이 매우 미세한 경우에는 규소 분말 표면에 존재하는 산화규소의 양이 상당히 많아지고 따라서 실질적인 규소의 함량은 첨가된 20%보다 낮다. 따라서, 발열량 및 시편의 온도가 상

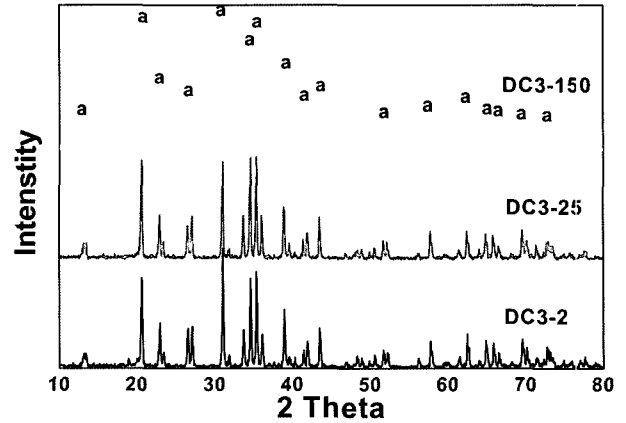


Fig. 3. XRD patterns of the samples prepared from Si powder of different sizes.

대적으로 감소하고 β-상으로의 상변태도 늦어지는 것으로 추정된다. 반면, 규소입자의 크기가 25 μm 이상 되면 규소의 질화반응이 늦어지면서 조대한 규소 입자 자체가 냉각제 역할을 수행한다. 따라서 시편의 온도 상승이 상대적으로 제한되며 β-상으로의 상변태도 억제된다. 이상의 결과를 종합하면 규소입자의 크기가 7 μm일 때 가장 높은 β-상 분율을 나타냄을 알 수 있다. 물론, 규소의 첨가량이 더욱 증가한 DC4이상의 시편에서는 β-상으로의 상변태에 미치는 규소의 분체의 크기에 영향의 훨씬 작아지게 된다.

Fig. 4는 각 시편들의 치수와 무게를 측정하여 구한 기공률 값과 3점 꺾임강도 값을 나타낸다. 시편의 기공율은 첨가된 규소의 양에 거의 무관하게 50~60% 정도를 나타낸다. 한편, 꺾임강도는 규소의 첨가량이 증가함에 따라 증가하여 DC1의 경우, 21±5 MPa, DC2는 68±4 MPa를 나타내고, DC3 시편은 가장 높은 110±24 MPa의 값을 나타내었다. 더 이상 규소 첨가량이 증가된 DC4의 경우에는 33±10 MPa의 낮은 값을 나타내었고, DC5는 더욱 낮은 16±1 MPa를 나타내었다. 다공질 세라믹스의 강도에 영향을 미치는 가장 큰 인자는 역시 기공율이라고 볼 수

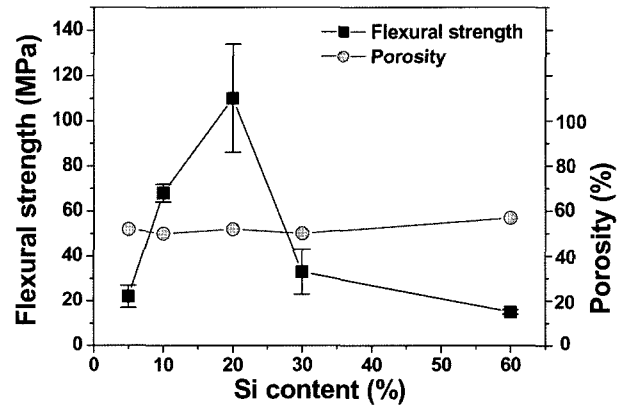


Fig. 4. The flexural strength and porosity of the samples.

있다. 기공율이 매우 높은 다공질 세라믹스의 경우, 기공율과 꺾임강도는 $\ln \sigma/\sigma_0 = -CP$ 로 표시된 바 있다. 여기서, σ , σ_0 , C , 및 P 는 각각 다공체의 강도, 치밀체(기공율 0)의 강도, 상수 및 기공율을 나타낸다. 그러나 본 실험의 결과에 따르면, 기공율이 비슷함에도 불구하고 시편들의 강도의 차이는 매우 큰 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험의 결과는 다공질체의 강도는 기공율 뿐아니라 다른 요소에도 크게 의존함을 알 수 있다. 다공질 세라믹스는 기공과 세라믹 입자들이 서로 결합하여 이루는 골격으로 이루어진다. 따라서 기공율 뿐만 아니라 골격의 강도도 다공질 세라믹스의 강도를 결정하는 주요한 인자가 된다. 질화규소의 골격은 순수한 질화규소의 입자와 유리질의 입계상으로 구성된다. 입자들 간의 견고한 결합을 위하여 입계상의 존재는 반드시 필요하다. 규소의 첨가량이 증가함에 따라 SHS반응시에 시편의 온도가 상승하고 액상이 형성된다. 시편의 온도가 높을수록 액상의 양도 증가할 것으로 기대되며 따라서 입자간의 결합도 보다 잘 이루어질 것이다. 즉, 규소의 첨가량이 증가하면 시편의 강도는 증가할 것으로 기대된다. 그러나 규소의 첨가량이 지나치게 많으면, 일부 규소가 질화되지 못하고 용융되고 냉각되는 과정에서 다수의 균열이 발생한다. 즉, 시편 DC3까지는 규소 첨가량에 따라 강도가 증가하나, DC4와 DC5에서는 미반응 규소들이 용융되고 시편에 다수의 균열이 발생하여 강도가 현저히 감소하였다. DC4와 DC5시편의 bend bar의 표면에 다수의 균열이 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 한편, 규소 입자 크기가 꺾임강도에 미치는 영향을 보면, DC3-2시편의 경우 꺾임강도 값이 135 ± 24 MPa, DC3-25는 159 ± 57 MPa, DC3-150은 162 ± 24 MPa를 나타내었다. 즉, 동일한 조성의 DC3, DC3-2, DC3-25, DC3-150시편들의 경우, 사용된 규소의 입자의 크기에 따라 서로 다른 꺾임강도 값을 나타낸다. 이것은 mercury porosimetry로 측정된 개기공율과 관계된 것으로 생각되며 나중에 설명한다.

Fig. 5는 시편들의 파단면 SEM사진들이다. DC1은 입상의 질화규소로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이는 출발원료인 α -상 질화규소 입자와 같은 형상으로 SHS반응에 의하여 출발원료인 α -상 질화규소와 첨가된 소량의(5%)의 규소로부터 만들어진 질화규소 입자들이 규소의 질화반응에 의해 발생한 열에 의하여 약하게 결합하고 있음을 알 수 있다. DC2의 경우는 입상과 침상 입자들이 혼합된 구조를 가짐을 알 수 있으며, DC3는 미세한 침상 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 한편, DC4는 DC3와 비교하여 침상 결정립들이 성장하고 aspect ratio가 감소한 것을 알 수 있다. 한편, 규소입자 크기의 영향에 따른 질화규소 입자의 형상을 조사하여 보면, Fig. 6에 보인 바와 같다. 미세한 규소 입자를 사용한 시편인 DC3-2는 입상의 질화규소 입자들로 이루어진 반면, 조대한 규소입자

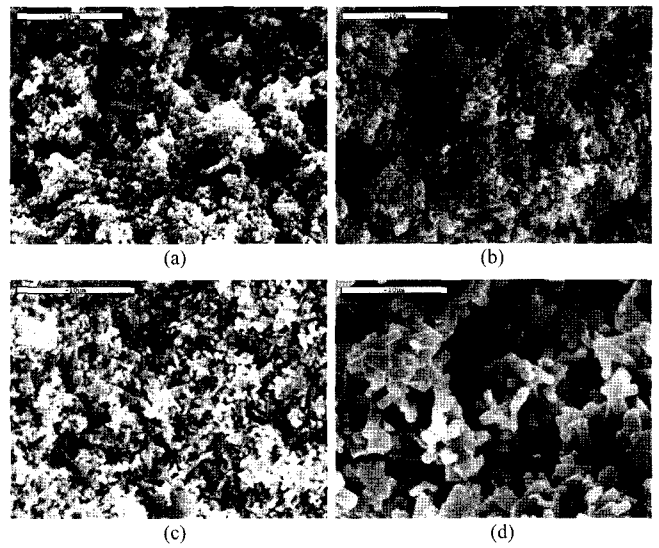


Fig. 5. Fracture surfaces of the samples; (a) DC1, (b) DC2, (c) DC3, and (d) DC4.

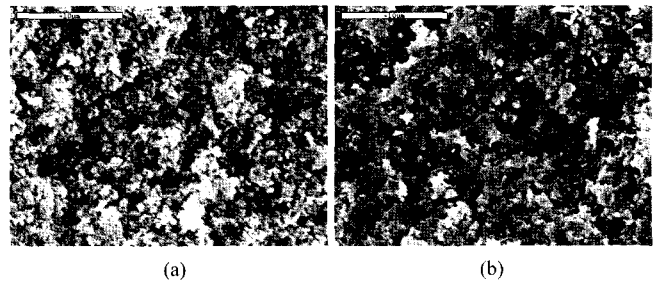


Fig. 6. Fracture surfaces of samples; (a) DC3-2, (b) DC3-25.

를 사용한 DC3-25는 침상의 결정립으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이것은 이미 설명된 바와 같이 미세한 규소 분말을 사용한 경우, 규소 분말 표면에 존재하는 산화규소의 양이 많아서 질화 반응 시에 발생하는 열량이 침상 결정립을 형성시키기에 충분하지 않았기 때문이다.

Fig. 7은 mercury porosimetry로 측정된 시편들의 기공율을 나타낸다. Fig. 4의 기공율과 비교하여 보면, 측정방법에 따라 기공율의 차이가 있음을 알 수 있다. 이는 치수 측정의 경우, 시편의 정확한 체적을 측정하기가 사실상 어려워서 이에 따른 오차가 발생할 수 있으며, 시편의 표면에 존재하는 기공은 치수 측정법에서는 기공으로 간주하는 반면, Mercury porosimetry에서는 기공으로 간주하지 않기 때문에 두 값 사이에 차이가 있다. Fig. 7에서 보면, DC1의 기공율은 48%, DC2는 55%, DC4는 47%, DC4는 52%, DC5는 61%를 나타내었다. 따라서, 기공율은 규소의 첨가량에 따른 일관된 경향을 보이지 않았으며, DC4와 DC5는 시편에 발생한 균열들로 인하여 기공율이 더욱 높게 나타난 것으로 생각된다.

기공 중에는 시편의 외부와 연결된 개기공과 내부에 고립되어 있는 폐기공이 있는데, 개기공율과 폐기공율을 시

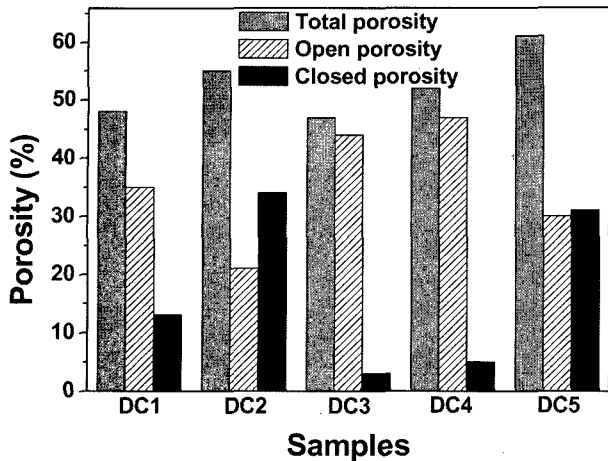


Fig. 7. Porosities of the samples measured by a mercury porosimeter.

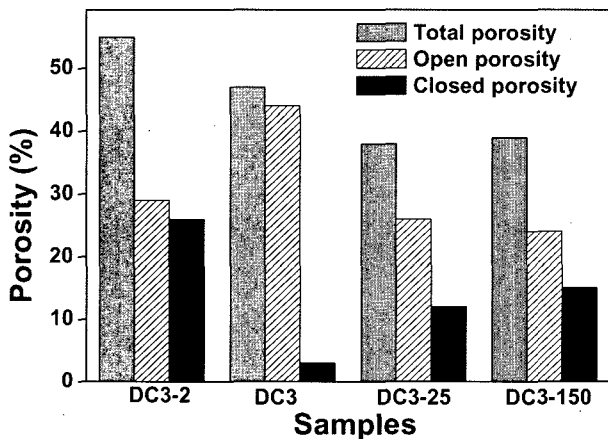


Fig. 8. Porosities of the samples prepared from silicon powder of different sizes using a mercury porosimeter.

편별로 보면, DC1은 35%와 13%, DC2/34%와 21%, DC3/44%와 3%, DC4/47%와 5%, DC5/30%와 31%이었다. 개기공율은 DC4가 47%로 가장 높고 그다음이 DC3이었다. DC5는 시편에 발생한 많은 수의 균열에도 불구하고 개기공율은 30%에 불과하여 반응중에 발생한 고열로 규소의 상당량이 용융되고, 용융 규소들이 기공을 막은 것으로 추정된다. 질화규소 결정립의 형상과 개기공율을 비교하여 보면, 입상의 결정립이 많은 DC1과 DC2보다 결정립의 형상이 주로 침상이었던 DC3과 DC4가 10% 이상 더 높은 개기공율을 나타내는 것을 알 수 있다. 기공의 평균 크기는 DC1:80 nm, DC2:130 nm, DC3:70 nm, DC4:80 nm, DC5:520 nm이었다. 그러나, mercury porosimeter로 측정되는 기공의 크기는 기공의 가장 작은 것을 측정하기 때문에 실제 기공 크기는 상기의 값들보다 훨씬 크다고 볼 수 있다. 한편, 사용된 규소 분체 입자 크기의 영향을 Fig. 8에서 볼 수 있다. 규소 입자의 크기가 증가하면, 기공율은 감소하나 개기공율은 7 μm 의 규소 분

체를 사용한 DC3가 가장 높은 값을 나타내었고, 나머지 시편들은 30%미만으로 낮았다. 이러한 개기공율과 꺾임강도의 변화를 보면, 꺾임강도가 개기공율에 일관되게 의존하는 것을 알 수 있다. 즉, 개기공율이 높으면 꺾임강도가 낮다는 것이다.

4. 결 론

규소와 질화규소, 기공전구체인 PMMA microsphere를 사용하고 고압 질소 분위기에서의 자전연소합성공정을 통하여 다공질 질화규소 세라믹스를 제작하였다. 제작된 질화규소의 미세구조와 기계적 특성 등은 출발원료인 규소/질화규소의 비율에 큰 영향을 받았다. 규소/질화규소 비율이 30/70이상이면 자전연소합성 반응 후, 시편이 변형되었고 균열이 발생하였으며, 40/60이상이면 미반응 규소가 검출되었다. 반면 10/90이하에서는 많은 양의 α -상 질화규소가 검출되었으며, 이것으로부터 충분한 발열이 되지 않았음을 알 수 있다. 꺾임강도는 규소/질화규소의 비가 20/80일 때 가장 높은 값을 나타내었다. 또 규소/질화규소 비가 20/80 이상일 때 침상 결정립들이 나타났고, 총기공율은 시편에 따라 크게 변화하지 않았지만, 개기공율은 규소/질화규소비가 30/70일 때 최대값을 나타내었다. 사용된 규소 입자의 크기가 증가함에 따라 다공질 질화규소의 꺾임강도는 증가하는 경향을 나타내었으나, 개기공율은 7 μm 크기의 규소를 사용한 경우가 가장 높았다.

REFERENCES

1. G. Ziegler, J. Heinrich, and G. Woetting, "Review Relationships between Processing, Microstructure and Properties of Dense and Reaction-bonded Silicon Nitride," *J. Mater. Sci.*, **22** 3041-86 (1987).
2. A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, "A New Class of Combustion," *Sci. Tech.*, **10** 195-201 (1975).
3. C. Dianying, Z. Baolin, Z. Hanrui, L. Wenlan, and X. Suying, "Synthesis of b-Si₃N₄ Whiskers by SHS," *Mater. Res. Bull.*, **37** 1481-85 (2002).
4. I. G. Cano, I. P. Borovinskaya, M. A. Rodriguea, and V. V. Grachev, "Effect of Dilution and Porosity on Self-propagating High-temperature Synthesis of Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** 2209-11 (2002).
5. Mukas'yan AS, Borovinskaya IP. *Int J SHS* 1992;1:55.
6. L. Hifao, Y. Miyamoto, and M. Koizumi, "Synthesis of Silicon Nitride by a Combustion Reaction under High Nitrogen Pressure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** C60-61 (1986).
7. M. Rodrigues, N. S. Makhonin, J. A. Escrina, I. P. Borovinskaya, M. I. Osendi, M. F. Barda, J. E. Iglesias, and J. Moya, "Single Crystal b-Si₃N₄ Fibers Obtained by Self-propagating High-temperature Synthesis," *Adv. Mater.*, **7** 745-46 (1995).