

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

김동백* · 박동수** · 한병동*** · 정연길*

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

Dong-Baik Kim* · Dong-Soo Park** · Byung-Dong Hahn*** · Yeon-Gil Jung*

Porous silicon nitride ceramics were prepared by Self-propagating High Temperature Synthesis from silicon powder, silicon nitride powder and the 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 samples 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 nitrid particles.

Key words : Pore, Silicon nitride, Silicon, SHS, Flexural strength, Microstructure

* 창원대학교 재료공학부
** 재료연구부 책임연구원
*** 재료연구부 선임연구원

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 갖는다. 또, 고분자 필터와 같이 2차 오염을 야기하지 않기 때문에 환경오염 방지에 유용하게 쓰일 수 있다.

치밀한 질화규소 세라믹스는 우수한 기계적 강도와 파괴인성, 내열 충격성과 내식성 때문에 고온 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 부식 환경에서 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 주목된다. 질화규소 세라믹스의 자전연소합성에 관한 연구는 기존에 많은 연구자들이 수행한 바 있으나³⁻⁶⁾, 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

실험에 사용된 규소분말은 주로 평균입경 7 μ m (Sicomill C, Permascend AB, Ljungaverk, Sweden)이었으나, 경우에 따라 평균입경 2 μ m (Sicomill F) 및 25 μ m (Sicomill B)와 150 μ m (Kojundo Chemical Co., Tokyo, Japan)을 사용하였으며, 질화규소분말은 알파상으로 평균입경 0.4 μ m (SN-E10, Ube Industries Ltd., Yamaguchi, Japan)을 사용하였다. 기공전구체로는 평균직경 20 μ m의 PMMA microsphere (Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO, USA)를 사용하였다. 원료분말들은 표1과 같이 정량한 후, 에타놀을 용매로하여 8시간동안 planetary ball mill하고 만들어진 slurry는 rotary evaporator를 이용하여 70 $^{\circ}$ C에서 건조하였다. 준비된 혼합분말은 10 mm X 35 mm의 금형을 이용하여 10 mm X 10 mm X 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 X 3 mm X 25

표1. 규소/질화규소 비의 최적화를 위한 시편의 조성 (중량 %).

시편명	DC1	DC2	DC3	DC3-2	DC3-25	DC3-150	DC4	DC4-2	DC5
규소/ 질화규소	5/95	10/90	20/80	20/80*	20/80**	20/80***	40/60	40/60*	60/40

*규소 분말의 평균입경: 2 μ m

**규소 분말의 평균입경: 25 μ m

***규소 분말의 평균입경: 150 μ m

mm의 크기로 가공하여 bend bar를 제작하였다. 꺾임강도는 상온 대기중에서 수행하였으며, span 20 mm의 3점 꺾임강도를 측정하였고 시편의 종류 당 5개 이상의 bend bar를 사용하여 측정치의 평균값과 표준편차를 구하였다.

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

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 SHS반응 후의 각 시편의 모양을 보인다. DC1 - DC3의 시편은 반응 전의 형상을 그대로 유지하고 있었으며 시편의 색상이 갈색에서 백색으로 변화한 것을 알 수 있었다. DC4의 경우에는 약간의 변형이 있었으나, DC4-2는 변형이 다소 심하였다. DC5의 경우에는 시편의 형상이 심하게 변형되어 그대로 치수 측정을 하기 어려웠다. 비록 표1에 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.

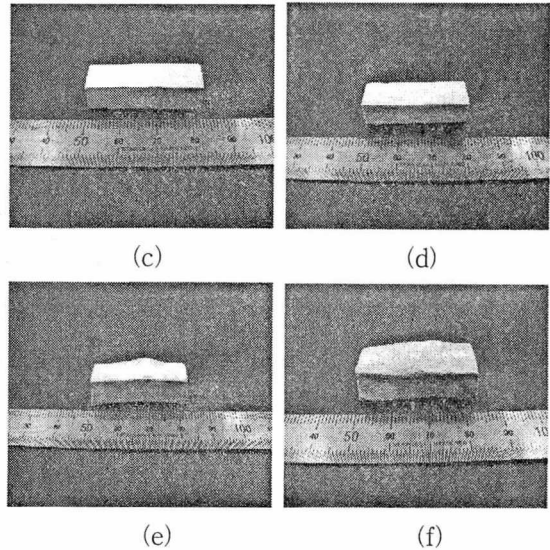
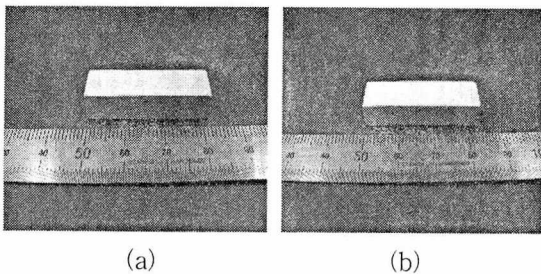


Fig. 1 Samples after SHS reaction ; (a) DC1, (b) DC2, (c) DC3, (d) DC4, (e) DC5, (f) DC6.

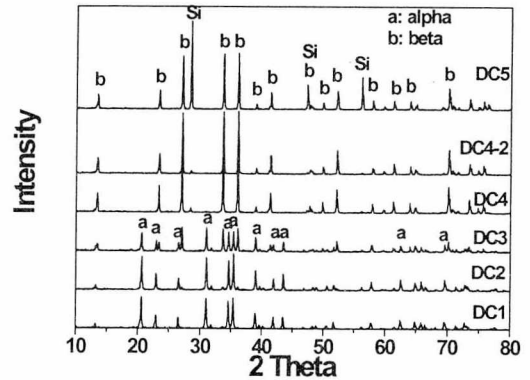


Fig. 2 XRD patterns of the samples after SHS.

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 있었다. 이것은 규소의 양이 증가함에 따라 SHS반응시에 발생하는 열이 증가

하고 이에 따라 규소가 용융되어 더 이상의 질화반응이 진행되지 못하였기 때문이다. 한편, 잔류규소가 거의 없는 DC1 - DC4의 시편들은 Si 첨가량이 증가함에 따라 알파 상의 양과 베타상의 양의 비율이 점점 감소함을 알 수 있다. 특히, DC4의 경우에는 시편에서 더 이상 알파상이 검출되지 않았다. 이것은 규소의 첨가량이 증가함에 따라 규소의 질화에 따른 발열량이 증가하여 알파상으로부터 베타상으로의 상변태를 촉진하였고, 또 규소양의 증가에 따라 증기 상태의 규소가 증가하여 상변태를 촉진하였기 때문으로 추정된다. 실제, 규소의 첨가량에 따라 SHS반응시 반응열이 증가하고 시편의 온도가 증가한다는 것은 이전의 문헌에 보고된 바 있다. SHS 반응시에 발생하는 열에 의해 반응계의 온도는 4400K (규소만을 반응시킨 경우) - 3000K (규소:질화규소가 약 5:5인 경우)에 이를 수 있다고 계산된 바 있다⁵⁾. 이는 규소의 용융온도인 1683K를 훨씬 넘어서는 온도이며 규소 증기압이 상당히 높은 온도이다. 따라서, 이러한 고온에서의 질화규소의 생성은 규소 증기와 질소 가스간의 반응에 의한 알파상의 생성과 규소 증기와 질소가 베타상 질화규소 입자의 표면에 존재하는 액상에 흡착된 후, 이 액상에 용해되고 확산되어 베타상 질화규소 입자의 표면에 재석출됨으로써 베타상의 양이 증가하는 두가지의 경로로 볼 수 있다. 일단, 알파상의 질화규소가 존재하거나 생성된다고 할지라도, 위와 같은 고온에서는 알파상보다 안정한 상인 베타상으로 상변태가 진행되려는 경향이 높다. 규소의 첨가량이 적은 DC1의 경우에는 발생하는 열량도 적고 따라서 시편의 온도 상승이 제한적으로 이루어진다. 규소의 상당량은 질화규소로 변환되지만 베타상으로 변태될 만큼 충분한 온도와 유지시간을 갖지 못하고 주위에 있는 대부분의 입자들처럼 알파상을 갖게 된다. DC2는 DC1보다 발생 열량이 증가하여 시편의 온도가 상당히 상승되며 이에 따라 알파상으로부터 보다 안정한 베타

상으로의 상변태와 규소로부터 만들어지는 베타상의 질화규소에 의해 소량 (약 5% 베타상)의 베타상 질화규소가 만들어 진다. DC3의 경우에는 규소 첨가량이 20%로 높고 이에 따라 반응시 시편의 온도가 더욱 높아지며, 베타상으로의 변태가 상당히 (41% 베타상) 진행되었다. DC4 이상의 시편은 충분히 발열량이 높아서 알파상 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 DC3 조성으로 하여 평균입경 2 μ m의 규소 분말을 사용한 DC3-2 시편, 25 μ m의 분말을 사용한 DC3-25, 150 μ m 미만의 입경을 가지는 분말을 사용한 DC3-150시편을 제작하고 XRD분석을 행하였다. Fig. 3은 입경이 다른 규소 분말을 사용한 시편들의 XRD 패턴들이다. 규소 분말이 2 μ m로 미세한 경우에는 베타상의 양이 18%로 평균입경 7 μ m의 규소 분말을 사용한 DC3시편에 비하여 베타상의 양이 적었다. 평균입경이 25 μ m인 규소 분말을 사용한 시편은 베타상의 양이 20.8%로 증가하였으나 역시 DC3시편보다 적었으며 DC3-150시편의 경우에는 베타상의 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 상대적으로 감소하고 베타상으로의 상변태도 늦어지는 것으로 추정된다. 반면, 규소 입자의 크기가 25 μ m이상 되면 규소의 질화반응이 늦어지면서 조대한 규소 입자 자체가 냉각제의 역할을 수행한다. 따라서, 시편의 온도 상승이 상대적으로 제한되며 베타상으로의 상변태도 억제된다. 이상의 결과를 종합하면 규소입자의 크기가 7 μ m일 때 가장 높은 베타상 분율을 나타냄을 알 수 있다. 물론, 규소의 첨가량이 더욱 증가한 DC4 이상의 시편에서는 베타상으로의

상변태에 미치는 규소 분체의 크기의 영향이 훨씬 작아지게 된다.

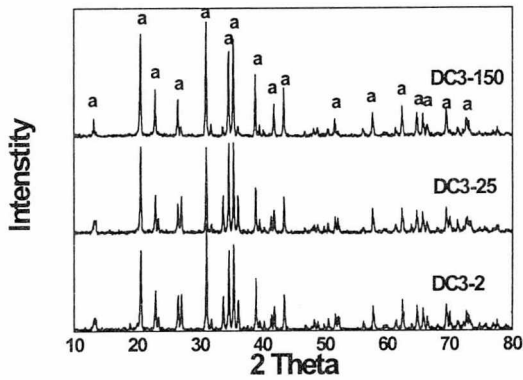


Fig. 3 XRD patterns of the samples prepared from Si powders of different sizes.

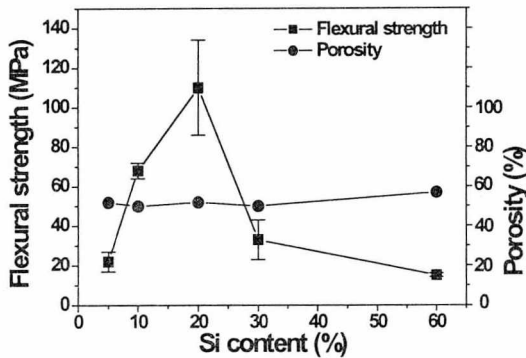


Fig. 4 The flexural strength and porosity of the samples.

Fig. 4는 각 시편들의 치수와 무게를 측정하여 구한 기공율 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±5MPa, DC2는 68±4MPa를 나타내고, DC3 시편은 가장 높은 110±24MPa의 값을 나타내었다. 더 이상 규소 첨가량이 증가된

DC4의 경우에는 33±10MPa의 낮은 값을 나타내었고, DC5는 더욱 낮은 16±1MPa를 나타내었다. 다공질 세라믹스의 강도에 영향을 미치는 가장 큰 인자는 역시 기공율이라고 볼 수 있다. 기공율이 매우 높은 다공질 세라믹스의 경우, 기공율과 꺾임강도는 $\ln(\sigma/\sigma_0) = -CP$ 로 표시된 바 있다. 여기서, σ , σ_0 , C, 및 P는 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 뿐 아니라 다른 요소에도 크게 의존함을 알 수 있다. 다공질 세라믹스는 기공과 세라믹 입자들이 서로 결합하여 이루는 골격으로 이루어진다.

따라서, 본 실험의 결과는 다공질체의 강도는 기공율 뿐 아니라 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 질화규소 입자와 유리질의 입계상으로 구성된다. 입자들 간의 견고한 결합을 위하여 입계상의 존재는 반드시 필요하다. 규소의 첨가량이 증가함에 따라 SHS 반응시에 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 냉각 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 $135 \pm 24 \text{MPa}$, DC3-25는 $159 \pm 57 \text{ Pa}$, DC3-150은 $162 \pm 24 \text{MPa}$ 를 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 SEM 사진들이다. DC1은 입상의 질화규소로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이는 출발원료인 알파상 질화규소 입자

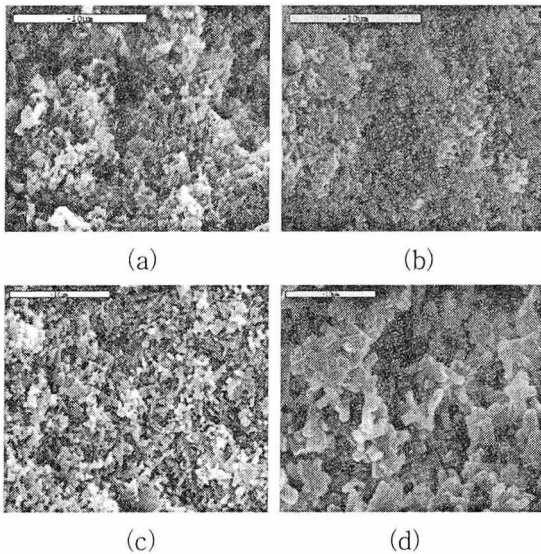


Fig. 5 Fracture surfaces of the samples; (a) DC1, (b) DC2, (c) DC3, (d) DC4.

와 같은 형상으로 SHS반응에 의하여 출발원료인 알파상 질화규소와 첨가된 소량 (5%)의 규소로부터 만들어진 질화규소 입자들이 규소의 질화반응에 의해 발생된 열에 의해 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 규소입자를 사용한 DC3-25는 침상의 결정립으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이것은 이미 설명된 바와 같이 미세한 규소분말을 사용한 경우, 규소 분말 표면에 존재하는 산화규소의 양이 많아서 질화 반응시에 발생하는 열량이 침상 결정립을 형성시키기에는 충분하지 않았기 때문이다.

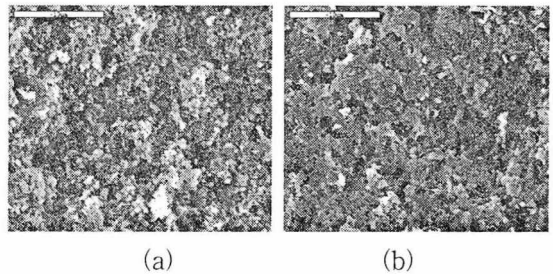


Fig. 6 Fracture surfaces of samples (a) DC3-2 and (b) DC3-25.

Fig. 7는 mercury porosimetry로 측정한 시편들의 기공율을 나타낸다. Fig. 4의 기공율과 비교하여 보면, 측정방법에 따라 기공율의 차이가 있음을 알 수 있다. 이는 칫수 측정의 경우, 시편의 정확한 체적을 측정하기가 사실상 어려워서 이에 따른 오차가 발생할 수 있으며, 시편의 표면에 존재하는 기공은 칫수 측정방법에서는 기공으로 간주하는 반면, mercury porosimetry에서는 기공으로 간주하지 않기 때문에 두 값 사이에 차이가 있다. Fig. 7에서 보면, DC1의 기공율은 48%. DC2는 55%, DC3는 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.

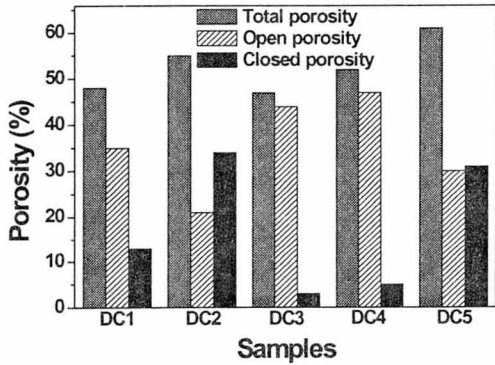


Fig. 7 Porosities of the samples measured by a mercury porosimeter.

기공 중에는 시편의 외부와 연결된 개기공과 내부에 고립되어 있는 폐기공이 있는데, 개기공율과 폐기공율을 시편별로 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 그 다음이 DC3이었다. DC5는 시편에 발생한 많은 수의 균열에도 불구하고 개기공율은 30%에 불과하여 반응 중에 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 DC3, DC4가 10% 이상 더 높은 개기공율을 나타내는 것을 알 수 있다. 기공의 평균 크기는 DC1: 80nm, DC2: 130nm, DC3: 70nm, DC4: 80nm, DC5: 520nm이었다. 그러나, mercury porosimeter로 측정되는 기공의 크기는 기공의 가장 작은 측정하기 때문에 실제 기공 크기는 상기의 값들보다 훨씬 크다고 볼 수 있다. 한편, 사용된 규소 분체 입자의 크기의 영향을 Fig. 8에서 볼 수 있다. 규소 입자의 크기가 증가하면, 기공율은 감소하나 개기공율은 7 μ m의 규소 분체를 사용한 DC3가 가

장 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.

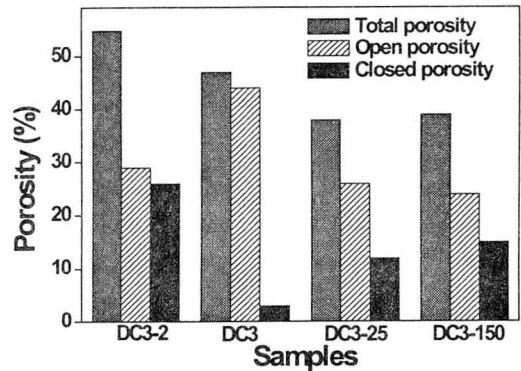


Fig. 8 Porosities of the samples prepared from silicon powders of different sizes using a mercury porosimeter.

3. 요약

규소와 질화규소, 기공전구체인 PMMA microsphere를 사용하고 고압 질소 분위기에서의 자전연소합성공정을 통하여 다공질 질화규소 세라믹스를 제작하였다. 제작된 질화규소의 미세 구조와 기계적 특성 등은 출발원료인 규소/질화규소의 비율에 큰 영향을 받았다. 규소/질화규소 비율이 30/70이상이면 자전연소합성 반응 후, 시편이 변형되었고 균열이 발생하였으며, 40/60 이상이면 미반응 규소가 검출되었다. 반면 10/90이하에서는 많은 양의 알파상 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 결정

립들이 나타났고, 총 기공율은 시편에 따라 크게 변화하지 않았지만, 개기공율은 규소/질화규소 비가 30/70일 때 최대값을 나타내었다. 사용된 규소 입자 분말 입자의 크기가 증가함에 따라 다공질 질화규소의 꺾임강도는 증가하는 경향을 나타내었으나, 개기공율은 7 μ m 크기의 규소를 사용한 경우 가장 높았다.

I.P.Borovinskaya, M.I.Osenya, M.F.Barba, J.E.Iglesias, J.Moya, Single crystal β -Si₃N₄ fibers obtained by self-propagating high-temperature synthesis, *Adv. Mater.*, 7, 745-46 (1995).

감 사

본 연구는 에너지관리공단의 선행기술연구사업으로 지원되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G.Ziegler, J.Heinrich, 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, I.P.Borovinskaya, A new class of combustion processes, *Combustion Sci. Tech.*, 10, 195-201, 1975.
3. C.Dianying, Z.Baolin, Z.Hanrui, L.Wenlan, X.Suying, Synthesis of β -Si₃N₄ whiskers by SHS, *Mater. Res. Bull.*, 37, 1481-85, 2002.
4. I.G.Cano, I.P.Borovinskaya, M.A.Rodriguea, 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. K.Hirao, Y.Miyamoto, M.Koizumi, Synthesis of silicon nitride by a combustion reaction under high nitrogen pressure, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, C60-61 (1986).
6. M. Rodrigues, N.S.Makhonin, J.A.Escrina,