

Table 1

Physical properties of SiC and Si₃N₄

Physical properties	SiC	Si ₃ N ₄
Decomposition temperature	2325~2475 K	2151 K
Thermal expansion coefficient	4?0~6/K	3?0~6/K
Thermal shock resistivity	D300 K	D500 K
Elastic modulus	350~410 GPa	120~200 GPa
Thermal conductivity	60 W/mK	40 W/mK

Fig. 1. Cross-sectional SEM micrographs of sintered Si₃N₄ with 100 mm pores as a function of pore vol%: (a) 14 vol%, (b) 27 vol%, (c) 39 vol%, (d) 50 vol%.

Fig. 2. Cross-sectional SEM micrographs of sintered Si₃N₄ with 200 mm pores as a function of pore vol%: (a) 14 vol%, (b) 27 vol%, (c) 39 vol%, (d) 50 vol%.

Fig. 3. XRD pattern of sintered Si₃N₄ at 1850oC for 2 hours under 1 MPa N₂ atmosphere.

Growth of silicon nitride whiskers using tailored pores

Chang-Sam Kim, Kyong-Sop Han and Shin-Woo Kim*

Multifunctional Ceramic Research Center, KIST, P.O.Box 131, Seoul 130-650, Korea

*Department of Materials Engineering, Hoseo University, Asan, Chungnam 336-795, Korea

(Received February 28, 2005)

(Accepted March 11, 2005)

Abstract In this study a new growing method of silicon nitride whiskers in the inside of large pores made intentionally during the sintering was conducted. Pore size, pore vol%, and nitrogen pressure were used as experimental variables. Silicon nitride whiskers were well grown in the inside of pores with low pore vol% range from 14 to 27 but not grown with high pore vol% such as 39 and 50. On the other hand, pore size and nitrogen pressure did not have any influence on the whisker growth. Therefore the most important factor to grow silicon nitride whisker in the inside of large pores during sintering was to make pores isolated or closed.

Key words Silicon nitride whiskers, Pore volume, Isolated pore, Nitrogen pressure, Sintering

제어된 기공을 이용한 질화규소 휘스커의 성장

김창삼, 한경섭, 김신우*

한국과학기술연구원, 복합기능세라믹스 연구센터, 서울, 130-650

*호서대학교 신소재공학과 충남, 아산, 336-795

(2005년 2월 28일 접수)

(2005년 3월 11일 심사완료)

요 약 본 연구에서는 질화규소의 소결 과정에서 인위적으로 형성시킨 기공내부에 질화규소의 휘스커를 성장시키는 새로운 방법을 시도하였다. 실험변수로는 기공의 크기, 기공률 및 질소압력을 사용하였다. 기공률이 14 vol%와 27 vol%로 낮은 경우에는 질화규소 휘스커가 기공내부에 잘 성장되었으나 39 vol%와 50 vol%로 기공률이 증가된 경우에는 휘스커가 거의 성장하지 않았다. 한편 기공의 크기와 질소압력은 기공내부에 질화규소 휘스커의 성장에 거의 영향을 주지 않았고, 소결과정에 기공 내에 휘스커를 성장시키는 중요한 조건은 고립된 형태의 닫힌 기공을 유지하는 것임을 알았다.

1. 서 론

탄화규소와 함께 질화규소는 열적, 화학적으로 안정하고 높은 고온강도와 열충격 저항성, 내마모성 등의 뛰어난 기계적 특성을 가지고 있는 우수한 세라믹재료로 구조용 응용분야에 널리 사용되고 있다. 질화규소는 탄화규소보다 분해온도가 다소 낮고 탄성계수와 열전도도가 작으나 열팽창계수가 작고 파괴인성이 우수하여 열충격 저항성이 탄화규소보다 뛰어나다. 그래서 최근에는 질화규소를 소각로나 디젤엔진과 같이 고온가스를 발생하는 장치의 정화용 필터에 적용하려는 연구가 이루어지고 있다[1]. 질화규소와 탄화규소의 대표적인 물리적 성질을 비교, 요약하면 Table 1과 같다.

세라믹 휘스커는 결함이 적은 선 또는 긴 막대모양의 단결정으로 높은 탄성계수와 이론적 강도에 가까운 강도를 가지기 때문에 복합재료의 강화재로 널리 사용되고 있다. 예를 들면 질화규소 휘스커는 Si

기지로 이루어진 금속복합재료의 강화재로 사용되어 강도와 기계가공성을 향상시키는 것으로 알려져 있다[2]. 그래서 경제적이며 용이한 방법으로 질화규소 휘스커를 제조하려는 많은 연구가 이루어지고 있으며, SiO₂-Si-N₂-H₂ 계로부터 성장시키는 방법, SiO₂-C-N₂ 계로부터 성장시키는 방법, SiO₂-N₂-Na₃AlF₃ 계로부터 성장시키는 방법, SiO₂-Al₂O₃-Y₂O₃를 액상으로 이용한 화학증착법 등이 알려져 있다 [2-12]. 그러나 본 연구에서는 Si₃N₄의 분말에 저온에서 기화되는 폴리머계의 비드를 혼합하여 만들어진 인위적인 대형 기공을 이용하여 소결을 하는 과정에 기공내부에 질화규소 휘스커를 성장시키는 새로운 방법을 시도하였다. 액상소결 첨가제로는 Al₂O₃와 Y₂O₃를 이용하였으며 실험변수로 내부기공의 크기, 기공의 부피분율, 질소의 압력 등을 변화시켜 기공 내에 질화규소의 휘스커가 성장되는 조건을 알아내고자 하였다.

2. 실험 방법

출발원료로는 Si₃N₄ 분말(M11, H.C.Stark, Germany)과 소결조제로 Al₂O₃(AKP-30, Sumitomo chemical Co., Japan)와 Y₂O₃(Grand Chemical Co., Korea)를 사용하였고, 거대 기공을 만들기 위한 기공 형성제로 평균 직경이 100 mm와 200 mm인 PMMA 비드(Pocera, Korea)를 사용하였다. 우선 질화규소 분말과 소결조제(Al₂O₃ 5 wt%, Y₂O₃ 10 wt%)를 폴리에틸렌 용기에서 증류수와 질화규소 볼을 사용하여 24시간 습식혼합 하였다. 그 후 수계 고분자 결합제(Cerander N2500, Yuken Industry. Co., Japan)를 혼합물에 첨가하여 다시 24시간 혼합하여 슬러리를 만들었다. 혼합한 슬러리에 다량의 기포가 포함되어 있어 진공 탈포기를 이용하여 슬러리에서 기포를 제거한 후, PMMA 비드를 14~50 vol% 첨가하고 교반기에서 3 시간 교반하여 비드를 분산시킨 후 사각형의 금속 틀에 부어 80°C의 오븐에서 건조하여 두께가 ~3 mm이고 가로, 세로가 15×15 mm²인 시트를 성형하였다. 성형한 시편을 탈지로부터 0.3°C/min의 속도로 500°C까지 승온하여 성형체에 인위적인 기공을 형성시키고 고분자 결합제를 완전히 제거하였다. 탈지한 성형체는 흑연로를 이용하여 1850°C에서 2시간 소결하여 치밀화 시켰으며, 소결온도에서의 질소압력은 각각 3, 5, 10 기압으로 하였다. 소결 전후의 무게를 측정하여 소결 과정에서의 중량감소를 구했으며, XRD(Model D/Max-3A, Rigaku, Japan)로 상분석을, SEM(Model L-240, Hitachi, Japan)으로 소결체의 파 단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 2는 각각 100 mm와 200 mm 크기의 PMMA 비드를 혼합하여 소결된 질화규소의 소결체의 파 단면 SEM 사진으로 14, 27, 39, 50 vol%로 기공률 증가에 따른 기공의 분포를 보여주고 있다. PMMA 비드는 질화규소가 산화되기 훨씬 전인 500°C에서 완전히 기화하여 잔류물을 남기지 않기 때문에 첨가한 비드의 크기와 같은 크기의 기공이 형성되었다. 형성된 기공은 기공률이 27 vol%까지는 거의 모두가 다른 기공과 연결되지 않은 닫힌 기공이었고, 39 vol%와 50 vol%에서는 기공들이 서로 접촉하여 표면까지 연결된 열린 기공이 대부분이었으며, 50 vol% 이상 비드를 첨가한 경우는 성형체에 균열이 발생하였다. Fig. 3은 XRD 분석 결과로 대부분의 질화규소는 b상이었으나 a상도 조금 남아 있었으며 입계상은 주로 YSi₂N₆이었다.

Fig. 4와 5는 10기압의 질소분위기에서 소결된 질화규소 시편의 100 mm와 200 mm 크기의 내부기공의 단면을 기공률에 따라 보여주고 있다. 기공률이 14 vol%와 27 vol%인 경우에는 내부에 있는 기공 표면의 입자 중에서 장축방향이 기공의 중심을 향한 입자가 휘스커 형태로 성장하였다. 성장한 질화규소 휘스커의 평균 직경은 질화규소 입자의 단축과 같은 0.2~1 mm이었으나 평균 길이는 10~20 mm로 질화규소 입자의 장축보다 길어 종횡비(aspect ratio)가 ~200이었다. 그러나 기공률이 39 vol%와 50 vol%로 증가된 경우에는 기공내부에 휘스커가 거의 성장되지 않았다. 이러한 경향은 Fig. 4와 5를 비교해보면 알 수 있듯이 기공의 크기에는 관계없이 거의 동일하게 나타났다. 즉, 기공의 크기보다는 기공률의 변화가 휘스커 성장조건에 중요한 인자임을 알 수 있다.

일반적으로 질화규소는 고온에서 다음과 같은 열역학 반응에 의하여 실리콘과 질소로 분해되기 때문에 항상 분해기압 이상의 질소분위기에서 소결해야 하는 세라믹재료이다.

여기에서 Si과 Si₃N₄의 활동도를 1로 간주하고 본 실험의 소결온도인 1850oC를 이용하여 분해 질소기압, PN₂를 구하면 대략 4기압 정도로 계산되어진다. 기공 내에 생성되는 휘스커가 질화규소가 분해되는 질소 압력과 연관성이 있는지 알아보기 위하여 계산한 이론적 분해기압에 가까운 5기압과 이보다 조금 작은 3기압의 질소분위기에서 질화규소를 소결하였다. Fig. 6과 7은 1850oC에서 2시간 각각 5기압과 3기압의 질소압력을 가하여 소결한 시편의 파단면 사진이다. 위의 반응식에서 구한 분해기압보다 같거나 낮았기 때문에 질화규소의 분해가 일어난 것에 기인하여 3기압에서는 5%, 5기압에서는 4%의 중량감소가 일어났으며 시편 표면의 소결상태는 양호하지 않았다. 그러나 기공률이 14 vol%와 27 vol%의 시편에는 변함없이 내부 기공 표면에 휘스커가 성장해 있어 휘스커의 성장이 질소압력에 영향을 받지 않고 있음을 알았다. 이상의 결과에서 기공내의 휘스커 성장에 영향을 주는 인자는 기공률이었으며 닫힌 기공내에서만 주로 성장되는 것으로 판단되었다. Fig. 8은 이를 확인하기 위해서 휘스커가 잘 성장했던 14 vol%와 27 vol% 시편에서 열린 기공이 있는 시편의 표면을 관찰한 사진이다. 14 vol%나 27 vol% 시편 모두 예측되었던 것과 같이 표면에 인접한 열린 기공에서는 휘스커가 성장하지 않았고 표면에서 떨어진 닫힌 기공에만 휘스커가 성장해 있었다.

이상의 실험결과를 고찰해보면 질화규소 소결체 내에서 질화규소 휘스커가 성장하기에 적합한 장소는 소결체 내의 닫힌 기공의 표면이었으며 열린 기공에서는 성장하지 않는다. 닫힌 기공과 열린 기공의 가장 큰 차이점은 내부 증기압(질소, 실리콘과 액상 분압의 합) 차이이며, 열린 기공의 증기압은 기공이 시편외부와 연결되어 있기 때문에 평형상태에 도달하기 어려우나, 닫힌 기공 내의 부피는 한정되어 있고 외부와 대류가 일어나지 않기 때문에 평형상태에 쉽게 도달할 수 있을 것이다. 기공 내의 증기압이 평형상태가 되면 질화규소가 분해되는 조건인 3기압에서 소결한 시편의 닫힌 기공에서도 질화규소 휘스커가 성장한 것과 같이 질화규소의 분해가 일어나지 않는 질소압력이 유지되며, 또한 소결을 촉진하기 위해 첨가된 액상의 증발도 크게 일어나지 않을 것으로 사료된다. 따라서 닫힌 기공의 표면은 질화규소 휘스커가 성장하기에 아주 적합한 조건이 될 수 있는 것으로 판단된다. 반면 열린 기공 표면은 외부의 질소압력이 낮은 경우는 질화규소의 분해가 계속적으로 일어나고, 질소압력이 질화규소의 분해압력보다 높은 경우에도 질화규소의 분해는 일어나지 않으나 액상은 계속 증발하여 질화규소 휘스커가 성장하기에 적합하지 않은 것으로 판단되었다. 그러므로 소결과정에 기공 내에 휘스커를 성장시키려면 고립된 형태의 닫힌 기공을 유지하는 것이 매우 중요하며, 기공의 크기와 외부의 질소압력은 큰 영향을 주지 않는 것으로 사료되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 질화규소를 소결을 하는 과정에 인위적으로 형성된 기공내부에 휘스커를 성장시키는 목적으로 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 기공률이 14 vol%와 27 vol%로 낮은 경우에는 질화규소 휘스커가 잘 성장되나 39 vol%와 50 vol%로 기공률이 증가된 경우에는 휘스커의 성장이 거의 이루어지지 않았다.
- 2) 기공의 크기와 소결 시의 질소압력은 기공 내에 질화규소 휘스커의 성장에 거의 영향을 주지 않았다.
- 3) 질화규소를 소결하는 과정에 기공 내부에 휘스커를 성장시키는 가장 중요한 조건은 닫힌 기공의 형태를 유지하는 것이다.

감사의 글

본 논문은 2004년도 호서대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] N. Miyakawa, H. Sato, H. Maeno and H. Takahashi, *Microcharacteristics of reaction-bonded porous silicon nitride honeycomb for DPF substrate?* JSAE Review 24 (2003) 269.
- [2] M. Wang and H. Wada, *Synthesis and characterization of silicon nitride whiskers?* J. of

Mat. Sci. 25 (1990) 1690.

- [3] V.N. Gribkov, V.A. Silaev, B.V. Shchetanov, E.L. Umantsev and A.S. Isaikin, **및**rowth mechanism of silicon nitride whiskers? Sov. Phys.-Cryst. 16(5) (1972) 852.
- [4] Y. Bi, Z. Yu and P. Zhang, **및**reparation and growth mechanism of alpha silicon nitride whiskers? Sci. of Sintering 23(1) (1991) 33.
- [5] Y. Mizuhara, M. Noguchi, T. Ishihara, Y. Takita, T. Shiomitsu and H. Arai, **및**icrostructure of Si₃N₄ whisker prepared from diatomaceous earth? J. of Euro. Ceram. Soc. 12 (1993) 111.
- [6] K.J. Huttinger and T.W. Pieschnick, **및** synthesis of mono-crystalline silicon nitride filaments? J. of Mat. Sci. 29 (1994) 2879.
- [7] C. Kawai and A. Yamakawa, **및**reparation of fiber-like silicon nitride from amorphous silicon nitride powder? J. Mat. Sci. Lett. 14 (1995) 192
- [8] C. Kawai and A. Yamakawa, **및**ystal growth of silicon nitride whiskers through a VLS mechnism using SiO₂-Al₂O₃-Y₂O₃ oxides as liquid phase? Ceram. Int. 24 (1998) 135.
- [9] H. Iwanaga and C. Kawai, **및**ensile strength of silicon nitride whiskers synthesized by reacting amorphous silicon nitride and titanium dioxide? J. Am. Ceram. Soc. 81(3) (1998) 773.
- [10] T. Hashishin, Y. Kaneko, H. Iwanaga and Y. Yamamoto, **및**he synthesis of silicon nitride whiskers from SiO₂-N₂-Na₃AlF₆ system? J. of Mat. Sci. 34 (1999) 2193.
- [11] P.C. Silva and J.L. Figueiredo, **및**roduction of SiC and Si₃N₄ whiskers in C+SiO₂ solid mixtures? Mat. Chem. and Phys. 72 (2001) 326.
- [12] Y. Luo, Z. Zheng, Z. Xie and Z. Zhang, **및**rowth of silicon nitride whisker from polytitanosilazane? Mat. Lett. 58 (2004) 2114.

및corresponding author

및tel: +82-2-958-5483

및fax: +82-2-958-5489

및-mail: cskim@kist.re.kr

Fig. 4. SEM micrographs of the inside of 100 μm pores in the sintered Si₃N₄ under 1 MPa N₂ atmosphere as a function of pore vol%: (a) 14 vol%, (b) 27 vol%, (c) 39 vol%, (d) 50 vol%.

Fig. 5. SEM micrographs of the inside of 200 μm pores in the sintered Si₃N₄ under 1 MPa N₂ atmosphere as a function of pore vol%: (a) 14 vol%, (b) 27 vol%, (c) 39 vol%, (d) 50 vol%.

Fig. 6. SEM micrographs of the inside of 100 μm pores in the sintered Si₃N₄ under 0.5 MPa N₂ atmosphere as a function of pore vol%: (a) 14 vol%, (b) 27 vol%, (c) 39 vol%, (d) 50 vol%.

Fig. 7. SEM micrographs of the inside of 100 μm pores in the sintered Si₃N₄ under 0.3 MPa N₂ atmosphere as a function of pore vol%: (a) 14 vol%, (b) 27 vol%, (c) 39 vol%, (d) 50 vol%.

Fig. 8. Cross-sectional SEM micrographs of the near surface in the sintered Si₃N₄ under 1 MPa N₂ atmosphere as a function of pore vol%: (a) 14 vol%, (b) 27 vol%.