

Air 분위기에서 규소성형체의 질화반응

최석홍 · 안영필
한양대학교 무기재료공학과
(1988년 5월 11일 접수)

Nitridation of Silicon Powder Compacts in Air

Suk-Hong Choi and Young-Phil Ahn

Dept. of Inorganic Maths Eng. Han Yang Univ.

(Received May 11, 1988)

요 약

규소의 질화반응을 반응기체인 질소물 외부에서 반응기에 기상으로 공급하지 않고 규소성형체를 질화규소분말 속에 넣고 공기중에서 1300°C, 5 시간 조건으로 가열하여 질화반응시켰다. 성형체 표층부의 반응생성물은 Oxynitride 있고 내부 생성물은 α -Si₃N₄와 β -Si₃N₄였다. 미세구조를 조사한 결과 질화반응기구는 전형적인 반응결합질화규소의 질화반응기구와 동일하였다.

ABSTRACT

This investigation includes nitridation phenomena of silicon powder compacts in air. Nitridation reaction condition has been provided with using silicon nitride bed and active carbon additive. Reaction products are Oxynitride, α -Si₃N₄, and β -Si₃N₄, Oxynitride(Si₂N₂O) phase in formed at outer surface layer of silicon powder compacts. α -Si₃N₄ and β -Si₃N₄ are formed at inner region of powder compacts

Microstructural observation indicates that nitridation mechanism in this work is the same as conventional nitridation mechanism nitrogen gas.

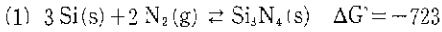
1. 서 론

질화규소는 내열충격성과 내식성이 우수하여 최근 신일 구조재료로서 실용화되고 있다.⁽¹⁾ 질화규소는 제조방법에 따라 반응결합질화규소(reaction bonded silicon nitride), 고온가압질화규소(hot pressed silicon nitride), 소결 질화규소(sintered silicon nitride), 고압분위기소결질화

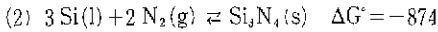
결합질화규소(post sintered reaction bonded silicon nitride)로 분류되는데 그중 반응결합질화규소는 기공율이 높아서(~20%) 기계적 성질이 다른 방법에 의해 만들어진 질화규소에 비하여 열충탄 단점이 있으나 성형의 용이성과 질화반응후 크기 변화가 작은 특성으로 복잡한 형상의 제품을 제조할 수 있는 장점 때문에 높은 강도가 요구소(gas pressure sintered silicon nitride), 재소결반응

구되지 않는 구조재료로 이용이 확대되고 있다

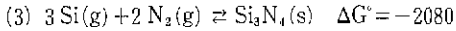
문헌에 밝혀진 반응결합방식의 질화규소형성에 관련된 주 반응은 다음의 세가지 반응식이다 ^{(2),(3)}



$$+ 0.315 \text{ T KJ/mole}$$

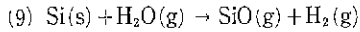
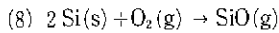
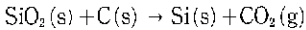
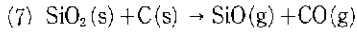
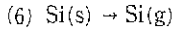
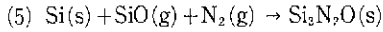
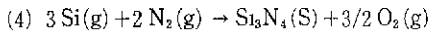


$$+ 0.405 \text{ T KJ/mole}$$



$$+ 0.757 \text{ T KJ/mole}$$

또한 질화규소형성에 관련된 부수반응들은 다음과 같다. ^{(4),(5)}



이상의 반응식들을 살펴보면 열역학적 고찰로는 (1), (2), (3)의 주 반응을 배제한 부수반응 (4), (5), (6), (7), (8)을 이용하여 반응기체로 질소를 공급하지 않고 공기중에서 규소의 질화반응을 진행시킬 수 있음을 알 수 있다. 본 보고에서는 규소성형체의 질화반응이 기체상경계반응임을 착안하여 부수반응들인 (4), (5), (6), (7) 반응이 용이한 조건을 만들고 공기중에서 규소를 질화반응시킨 결과를 요약 보고하였다.

2. 실험방법

순도 98%, 크기가 150 목하인 규소분말 100g에 활성탄을 중량비로 10% 첨가한 후 에탄올을 액체매체로 하여 polyethylene Jar에서 48시간 혼합하였다. 혼합된 시료를 건조후 지름이 20mm인 원판형으로 성형하고 성형된 시편을 알루미늄 crucible에 넣은 후 질화규소분말을 상하좌우에 10mm 정도의 일정한 두께로 채웠다. 그 후 상자형 진기조에 넣고 승온속도 10°C/min로 1300°C까지 가열시킨 후 5시간 유지하고 로냉시켰다. 반응생성물의 확인은 X선회절법을 사용하였고 주사전자현미경으로 시편의 외부와 내부의 미세구조를 관찰하였다.

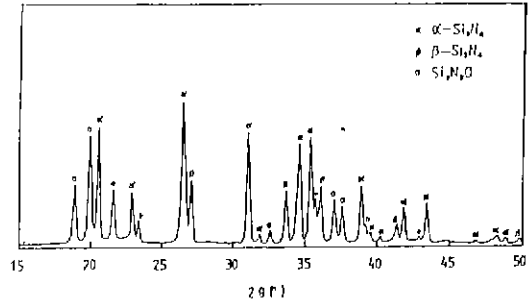


Fig.1. X-ray diffraction pattern of reaction products in this work.

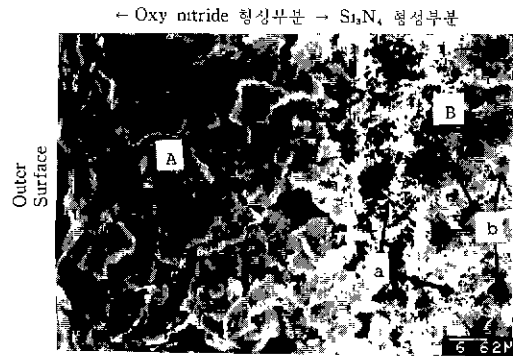


Fig.2. SEM photographs of powder compact after reaction: Oxynitride is formed at Outer Region A and α and β -silicon nitride are formed at inner region B.

3. 실험 및 고찰

3.1 반응 생성물

Fig. 1에 수록한 X선회절분석 결과로부터 반응생성물이 α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 임을 알 수 있었다. 반응생성물은 시편의 두께방향의 위치에 따라 상이하였다. 시편의 표층부는 주로 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 상이었고 내부에는 α - Si_3N_4 와 β - Si_3N_4 가 형성되었다. 반응생성물의 특징은 기존방식에 의해 형성된 반응결합질화규소와는 달리 주 peak가 (200)인 점이다.

3.2 미세구조

시편의 파단면을 두께방향으로 관찰한 Fig. 2를 보면 시편의 표층부 A에는 크기가 $>5\mu$ 정도의 Grain들로 이루어졌고 내부쪽인 B에는 전형적인 반응결합질화규소의 미세구조가 발달된 것이 확인되었다. 내부쪽인 B의 확대

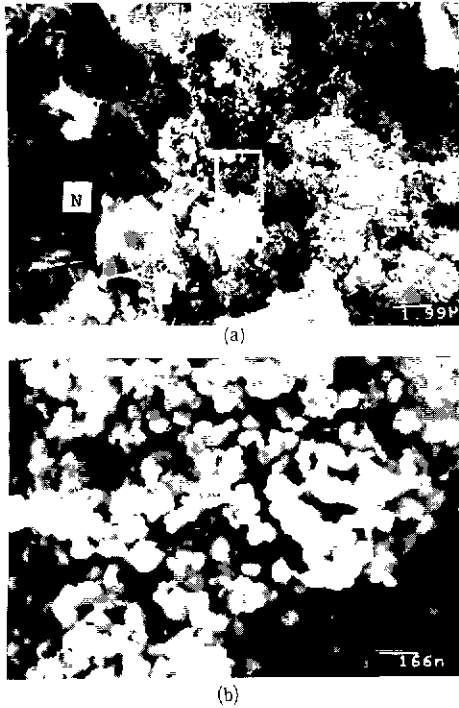


Fig. 3. SEM photographs showing α -needle(N) and α -Matte(M).

사진이 Fig. 3이다. Fig. 3(a)에서 needle형(N으로 표시)과 matte형(M으로 표시) α - Si_3N_4 가 확인된다. Fig 3(b)는 내부에 잘 발달된 matte형 α - Si_3N_4 이다.

3.3 α - Si_3N_4 형성기구

시편의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰하여 반응 생성물의 미세형상을 기 보고된 silicone nitride 형성기구^{(6),(7)}에 비교함으로써 형성기구를 추론하였다. Fig. 2에서 α -needle(a로 표시)이 성형체의 기공주변에 성장한 것을 확인할 수 있고 Si 입자들이 모여 있던 곳은 α -matte(b로 표시)의 밑질이 우세하였다. 침상형의 α - Si_3N_4 는 Si(g)와 SiO(g)가 고액체면에 응축된 후 질소와 반응하여 형성된다는 Jennings et al의 보고를 중시하면 외부층에 접하고 있는 성형체 내부의 기공주변에 SiO(g)분압이 높게 유지된 것을 추정할 수 있다. Atkinson et al.의 보고에 따르면 needle형 α - Si_3N_4 의 형성기구와는 달리 matte형은 Fig. 4에 도식화한 것처럼 질소분자가 규소입자 표면에 흡착된 후 규소원자들과 반응하여 질화규소 핵을 생성하고 그후 규소원자가 표면화산이나 증발과 응축과정을 통하여 핵의 주변으로 모여 질소와 반응함으로써 핵의 측

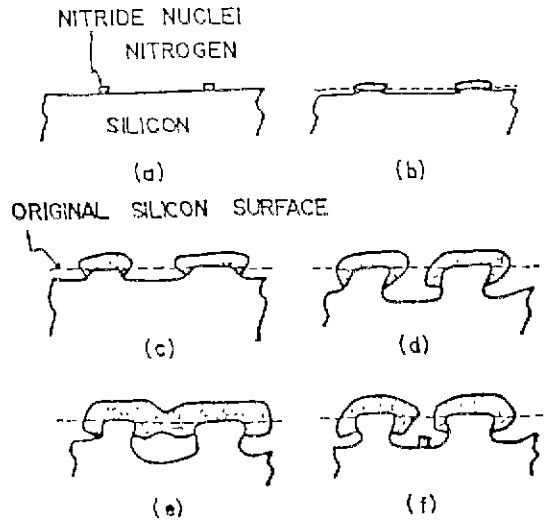


Fig. 4. Schematic drawing illustrating nucleation and growth of α -Matte(A. Atkinson et al⁽⁷⁾).

면으로 성장한다. Fig. 2에서 반응이전 성형체의 기공에서 먼곳에 있는 규소입자 주변에서 α -matte형성이 활발했던 것을 미세형상 관찰을 통하여 확인할 수 있었다.

Fig. 5에서 본 실험조건에서 matte형의 α - Si_3N_4 가 형성되는 과정을 단계별로 제시하였다. Fig. 5(a), (b)에서 규소입자의 표면에 반응물 규소의 증발로 생긴 depletion zone(D로 표시)이 확인되고 Fig. 5(b), (c)에서 응축과정을 통해 핵이 측면으로 성장하여 발달된 α -matte형을 확인할 수 있다. Fig. 5(c), (D)는 반응이 많이 진행된 미세구조의 사진으로 α -matte가 0.15 μ 이하의 작은 결정립임을 확인할 수 있다. 본 실험조건에서의 질화반응기구는 규소의 질소의 반응으로 진행되는 전형적인 질화규소의 형성기구와 동일하다는 결론을 얻었다

3.4 질화반응 분위기

반응생성물의 X선회절분석결과와 미세구조 내부에서 Si_3N_4 의 미세형상의 관찰을 토대로 본 실험조건에서 규소의 질화반응 분위기가 일반적인 반응결핍질화규소의 형성 분위기와 유사하게 유지된 것을 확인할 수 있었다.

Colquhoun, I et al⁽⁸⁾ 혹은 Jack⁽⁹⁾이 보고한 Si-O-N계의 산소분압과 질소분압에 따른 형성상에 관한 상태를 보면 Fig. 6과 같다. Fig. 6에서 산소분압 PO_2 와 α - Si_3N_4 의 생성이 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다 산소분압 PO_2 가 높으면 SiO_2 나 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 가 생성되고 산소분압

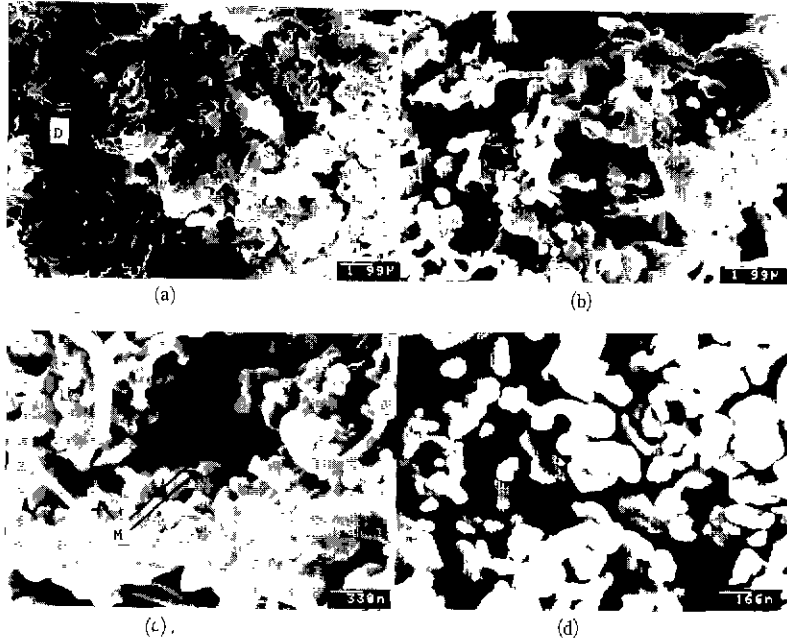


Fig. 5. SEM photographs illustrating α -Matte formation mechanism ;
 (a) initial stage(Fig. 4-a, b), (b) intermediate stage(Fig. 4-c, d),
 (c) final stage(Fig. 4-e, f), (d) α -Matte.

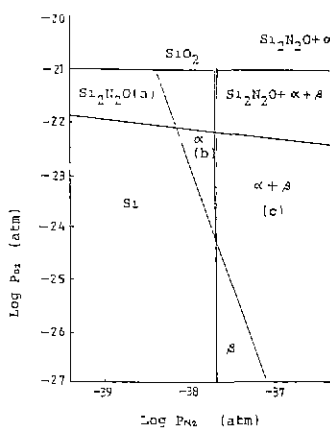


Fig. 6. Thermochemical diagram for nitridation of Si at 1290°C (I. Colquhoun).

PO₂가 낮으면 β -Si₃N₄가 생성되기 쉽다.

Fig 2와 같은 미세구조가 얻어진 질화반응 분위기를 Jack의 결과로 설명하면 성형체의 표면층 부위는 산소분압이 Si₂N₂O 형성이 용이한 Fig. 6(a)의 영역으로 유지된 것으로 추정되며 시편의 내부(Fig. 2의 B)는 α -상과 β

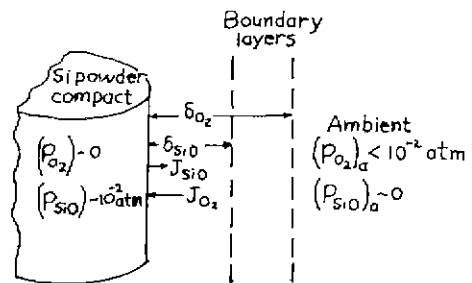


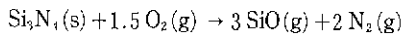
Fig. 7. Schematic drawing illustrating boundary layers formed around Si powder compacts(A. J. Moulson⁽²⁾).

-상의 형성이 용이한 산소분압조건, 즉 Fig 6(b), (c)의 영역으로 유지된 것으로 추정된다. 따라서 본 실험에서의 질화반응 분위기는 외부의 산소분압이 높고 내부는 산소분압이 낮은 조건이 유지되었음이 분명하다. Moulson⁽²⁾은 질화반응시킬 때 성형체 주위에 Fig. 7과 같이 SiO(g)와 O₂사이의 기체상 경계대(Gas phase boundary layer)가 존재함을 보고하였다. 이러한 경계대는 주변에서 성형체로 향한 O₂확산과 성형체 내부에서 형성된 SiO(g)의 외부

로 향한 확산현상에 의하여 발생하게 된다

본 실험조건에서도 기체상의 반응물 분압이 성형체와 성형체 주변의 위치에 따라 다른 기체상 경계대가 존재하여 규소의 산화반응보다는 규소의 질화반응이 계속되었다고 믿어진다. 질화반응이 가능했던것은 규소성형체에 첨가된 활성탄과 규소성형체 주변을 에워싼 질화규소 분말의 영향으로 생각된다. 활성탄이 첨기된 규소성형체를 질화규소 분말 속에 넣고 공기중에서 가열할 때 성형체 내부와 외부에서 일어나는 반응은 다음과 같이 생각할 수 있다.

성형체 주변을 에워싼 질화규소 분말대(powder bed)에서는 주변에서 확산해 들어오는 air 에 의한 질화규소의 산화에 의한 분해반응이 다음과 같은 반응식으로 계속된다.⁽¹⁰⁾



만민 규소성형체 내부에서는 활성탄의 연소로 성형체 내부의 잔류산소를 소모시키고 활성탄과 규소표면에 존재하는 SiO_2 막의 반응으로 $\text{SiO}(\text{g})$ 가 형성되며 $\text{Si}(\text{g})$ 증발이 용이한 규소표면이 노출된다. 이러한 조건의 질화분위기를 요약하면 성형체 내부로 향한 주변 air 의 확산, 성형체를 감싸고 있는 질화규소분말과 내부로 확산해 오는 공기중의 산소와의 반응, 질화규소와 산소의 반응에 의한 $\text{SiO}(\text{g})$ 와 $\text{N}_2(\text{g})$ 의 생성, 산소를 제외한 공기의 4/5인 질소의 내부로 향한 확산이 일어나고 성형체 내부에서 일어나는 반응은 활성탄에 의한 SiO_2 의 환원반응으로 $\text{SiO}(\text{g})$ 가 생성되고, 활성탄의 연소에 의한 분말성형체 내부의 산소가 감소한다. 또한 규소입자 표면에서 Si의 증발현상이 일어난다. 따라서 산소의 확산은 질화규소분말대와 규소성형체의 표면에서의 반응으로 저지되고 내부로 향해 확산해 오는 N_2 반응 기체와 $\text{SiO}(\text{g})$, $\text{Si}(\text{g})$ 의 반응으로 질화규소가 형성된다고 생각한다.

4. 결 론

규소의 질화반응을 반응기체인 질소를 외부에서 실험계에 기상으로 공급하지 않고 규소성형체를 질화규소분말속에 넣고 공기중에서 가열시켜 질화반응이 가능하게 하였다. 규소의 산화반응보다 질화반응이 가능했던 이유는 외

부로 부터 확산해 오는 산소양(혹은 분압)이 성형체 주변에 있는 질화규소분말의 산화에 의한 분해반응으로 감소하고 규소성형체의 표면에서 oxynitride 형성반응을 일으켜 표면층을 제외한 성형체 내부의 산소분압을 규소의 질화반응이 가능한 조건으로 유지시킬 수 있었기 때문이었다.

REFERENCE

1. L. J Schioler, "Heat Engine Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(2) p268-294(1985).
2. A. J Moulson, "Review, Reaction Bonded Silicon Nitride, it's Formation and Properties" *J. Mat. Sci.* **14** p1017-1051(1979).
3. H M Jennings, "Review on Reaction between Silicon and Nitrogen", *J. Mat. Sci.*, **18** p 951-961(1983).
4. S. S. Lin, "Mass spectrometric studies of the Nitridation of Silicon", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** p 271-273(1975).
5. D. P. Elias, B. F. Jones, and M. W. Lindley "The Formation of the α -and β -phases in Reaction Sintered Silicon Nitride and Their Influence on Strength", *Powder Met Inst*, **8**(4) p 162-165(1976).
6. H. M. Jennings and M. H. Richman, "Structure Formation Mechanisms and Kinetics of Reaction Bonded Silicon Nitride", *J. Mat. Sci.*, **11** p 2087-2098(1976).
7. A. Atkinson, A. J. Moulson and E. W. Roberts, "Nitridation of High Purity Silicon" *J Am. Ceram. Soc.*, **59** p285-289(1976).
8. I. Colquhoun, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **22** p 207(1973).
9. K. H. Jach, in *Progress in Nitrogen Ceramics*, Edited by F. L. Riley, p45. Martinus Nijhoff Pub., Hagne, Netherlands, (1983).
10. F. F. Lange, *Comm. Am. Ceram. Soc*, **65**, C -120, (1982).