

자전연소합성법(SHS)에 의한 Si_3N_4 의 반응기구와 NaCl 첨가의 영향 A reaction mechanism and effect of NaCl addition on Self-propagating High-temperature Synthesis of Silicon Nitride

임성재, 윤기석*, 이종현*, 원창환
충남대학교, *급속응고신소재연구소
(y12ab@hanmail.net)

1. 서 론

SHS법을 이용한 Si_3N_4 의 제조는 N_2 분위기에서 금속 Si의 질화를 통해 이루어진다. SHS법에 의한 Si_3N_4 의 제조에 있어, 연소특성은 높은 전파속도($10^{-4} \sim 10^{-3}\text{m/s}$), 높은 연소온도($1500 \sim 2000^\circ\text{C}$), 빠른 승온속도와 냉각속도를 포함한다. 또한 금속 Si의 질화특성은 N_2 분위기의 압력과 희석제의 조성 및 첨가제의 종류와 조성등에 따라 크게 달라진다. 희석제의 역할을 하는 NaCl은 반응온도를 낮추어 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 제조에 도움을 주고 연소속도의 감소를 가져올 뿐 아니라 초기 용융 Si의 성장을 억제하여 수월한 질화반응을 유도하는 것으로 나타났다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 원료분말은 $\text{Si}(2 \sim 3\mu\text{m})$, $\text{NaCl}(< 100\mu\text{m})$, $\text{NaN}_3(< 100\mu\text{m})$, $\text{NH}_4\text{Cl}(< 500\mu\text{m})$ 이 사용되었고 질화반응을 위해 고순도 $\text{N}_2(99.98\%)$ 를 사용하였다. 평균입도 $2 \sim 3\mu\text{m}$ 의 Si분말에 희석제(NaCl)와 첨가제(NaN_3 , NH_4Cl)를 건식혼합하고 mold에 장입하고 N_2 가스 분위기에서 Ni-Cr wire를 이용하여 시편위에 장착된 ignition powder에 의해 점화되었다. 본 실험에서는 미리 계산된 열역학적 결과를 토대로 희석제로서 NaCl의 양을 $0 \sim 20\text{wt}\%$ 까지 첨가하였다. 또한 첨가제로서 NaN_3 와 NH_4Cl 의 양을 각각 $0 \sim 27.5\text{wt}\%$ 까지 첨가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

자전연소합성법을 이용한 Si의 질화반응을 통한 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 제조를 위한 최적반응계는 Si- N_2 -diluent(NaCl)-additive($\text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$)이었고 자전연소반응에 의한 Si의 질화반응기구를 고찰하였다. 연소파의 전파에 의한 표면에서의 용융부분과 N_2 의 직접반응에 의한 Si_3N_4 핵들의 형성과 이 부분에서의 용융 Si로의 N_2 의 확산에 의한 일방향 성장, 표면 용융부분에서의 기화 Si과 N_2 와의 직접질화 그리고 SiCl_4 의 존재와 분해에 의해 이루어짐을 알 수 있었다. 생성된 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 는 용융 Si로부터 여러 방향으로 성장하는 부정형의 fiber형태를 가지고 있었고 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 는 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 로부터 결정화 되어 결정성이 증가된 fiber형태를 가지고 있었다. 또한 본 계에서의 희석제로서 NaCl이 반응성에 미치는 영향을 관찰하였다. 희석제로서 NaCl을 선택하여 반응초기에 용융 Si가 성장하는 것을 억제하여 완전한 질화반응을 유도하는데 보다 수월하였고 첨가제로서 NaN_3 와 NH_4Cl 를 동시에 사용함으로써 각각을 사용하여 보다 안전한 반응계를 유도할 수 있었으며 첨가제로부터의 생성물이 안전하고 제거하기 쉬운 NaCl로 형성되어 희석제의 역할까지 함으로써 보다 효율적으로 높은 분율의 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 를 제조할 수 있었다.