

반응결합 질화규소의 제조에 있어서 초기 질소분압의 영향

이근예 · 이준근 · 오재희*
한국과학기술원 정밀요업재료연구소
*인하대학교 무기재료공학과
(1983년 10월 14일 접수)

The Effect of Initial Partial Pressure of Nitrogen on the Manufacturing of Reaction-Bonded Silicon Nitride

Kun-Yea Lee, June-Gunn Lee and Jae-Hee Oh*
Fine Ceramic Materials Lab., KAIST
*Dept. of Inorganic Materials Eng., Inha Univ.
(Received Oct. 14, 1983)

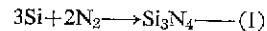
ABSTRACT

In this paper, mechanical properties of reaction-bonded silicon nitride are studied with the variation of initial nitrogen partial pressure. At 1,250°C, the amount of nitridation and the nucleation of nitride increase linearly with the nitrogen partial pressure increase. After the nitridation is completed, the density of nitride and modulus of rupture at room temperature are increased with the amount of nitridation. When the partial pressure of nitrogen is 0.5 atm, the specimen show the optimum properties, that is, the highest density of nitride and modulus of rupture. Also, the microstructure of α -matte is developed very well at that pressure of nitrogen, which contributes to the strength development of specimen. It is shown that, with the proper control of initial partial pressure of nitrogen, high strength silicon nitride body can be manufactured for dynamic applications.

1. 서 론

소위 "New Ceramic"에 해당되는 요업재료중에서 가장 활발한 연구의 대상이 되고 있는 재료는 SiC(탄화규소, silicon carbide)와 Si₃N₄(질화규소, silicon nitride)이다. 이 두 요업재료는 전통적인 산화물 요업재료에서는 찾아볼 수 없는 우수한 특성들(높은 고온강도, 내열충격성 및 내화학성등)로 인해 동적구조재료(dynamic structural components)로의 응용까지 시도되고 있다. 그 좋은 예가 ceramic gas turbine 이나 ceramic diesel engine 의 개발등이다¹⁻⁵. 그래서, 미국이나 일본의 요업회사들은 1990년대에 ceramic diesel engine 의 실용화를, 2000년대에 ceramic gas turbine 의 실용화를 예측하고 있는 시점에 있다.

질화규소 치밀화의 한 방법인 반응결합법(reaction bonding)은 지난 10여년간 많은 연구가 되어 왔다. 이 방법은 다음 반응식과 같이 규소분말을 성형한 후, 질소분위기하에서 질화반응시킴으로써 생성되는 질화규소의 상호결합력을 이용한 것이다^{4,5}.



이 규소의 질화반응은 다음 3 가지의 중요특징을 가진다.

(1) 질화반응에 따른 무게의 증가

이 반응에서 3 mole 의 규소가 질소와 반응하여 1 mole 의 질화규소를 생성할때 66.7%의 무게증가가 수반되게 된다. 따라서 이 무게의 증가는 질화반응의 정도를 측정할 수 있는 척도가 될 수 있다.

(2) 질화반응에 따른 부피의 증가

이 반응에서 3 mole의 규소가 질소와 반응하여 1 mole의 질화규소를 생성할때 밀도변화에 따른 22%의 부피증가도 수반되게 된다^{5,7)}.

이 부피증가는 성형시 규소입자 사이에 형성된 기공속으로 진행되기 때문에 시편의 크기 변화에는 전혀 영향을 미치지 않는다⁷⁻⁹⁾.

그러나, 질화반응이 진행됨에 따라 부피증가에 의한 기공의 크기감소로 질소의 유입이 힘들어지게 되고, 따라서 질화반응도 느려지게 된다.

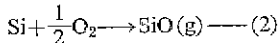
(3) 질화에 따른 발열반응

(1)식에 따른 규소의 질화에 의한 질화규소의 생성은 173Kcal/mole의 심한 발열이 따르게 된다¹⁰⁻¹²⁾. Mangies⁴⁾, Atkinson¹⁰⁾등의 연구에 의하면, 이 열량은 규소의 질화반응중 시편의 내부온도가 제어된 질화반응로의 온도보다 높아지게 한다. 따라서 원활한 질화반응을 인기 위해서는 세밀한 온도제어가 필수적이다^{4,11)}.

지금까지 반응결합 질화규소의 제조에 대해 발표된 보고를 정리, 분석해 보면 다음의 몇가지 중요한 점을 요약할 수 있다.

(1) 수소의 영향

규소의 질화반응에 있어서 순수한 질소분위기하에서 실시하는 것보다 질소 가스에 미량(1-5%)의 수소를 혼합해서 실시하는 것이 질화반응속도를 현저히 증가시킨다는 사실은 많은 보고¹³⁻¹⁵⁾를 통해서 입증되었다. 그 이유는 규소의 표면 주위에 미량의 산소만 존재하더라도 자유에너지가 낮은 SiO₂로 산화되려는 강한 열역학적 경향 때문이다. 이와 같은 passive oxidation의 경우, 규소의 표면과 질소사이에는 SiO₂ 피막으로 차단되어 Si₃N₄의 생성은 SiO₂를 통한 질소의 확산기구로만 가능하게 되어 아주 느려지게 된다. 반면, 다음과 같은 active oxidation의 경우에는 규소표면이 항상 질소가스에 노출될 수 있고 고상-기상간의 빠른 반응이 가능하게 된다^{5,13)}.



규소표면을 active oxidation의 상태로 유지하기 위해서는 산소분압을 10⁻⁶atm 이하로 해주어야 하는데¹³⁾ 미량의 수소를 질소와 함께 혼합하는 경우, 수소의 강한 환원력으로 산소분압이 10⁻¹⁰atm 까지 낮아질 수가 있는 것이다.

이와 같은 수소의 역할은 실험실에서 입증되었을 뿐만 아니라, 실제 반응결합 질화규소의 제조에도 응용이 되고 있다.

(2) 승온 schedule의 영향

규소의 질화반응에 있어서 승온 과정은 두가지 면에서 중요성을 띤다. 첫째는 승온과정이 충분히 완만하여 질화반응중 시편내에 액상의 형성이 없어야 된다는 점이다.

순수한 규소의 용점은 1,410°C이나 규소분말내에 흔히 존재하거나 질화반응촉진제로 첨가되는 Fc와 함께 FeSix의 화합물을 형성하는 경우 그 공용점은 1,212°C까지 낮아질 수가 있다^{1,16)}. 또한 이미 기술 한바와 같이 질화반응에 수반되는 발열반응에 의해 국부적인 온도상승이 액상의 형성을 유발할 수도 있다. 일단, 액상이 형성되면 액상은 기공을 통하여 이동이 가능하게 되고 작은 액상끼리 모여서 큰 액상을 형성하게 되어 액상 내부까지의 질화가 극히 어렵게 된다.

뿐만 아니라, 액상이 이동하고 난후의 자리는 기공으로 남게되어 질화반응후 시편의 기계적 강도를 저하시키는 결함으로 남게 된다^{1,16,17)}.

둘째는, 질화초기에서 승온이 충분히 완만해서 규소분말성형체의 포던이 생성된 질화규소로 덮히는 것을 최대한 피해야 된다는 점이다. 승온이 지나치게 빠르게 되면 질화규소의 핵형성(nucleation)이 활발하여 포던층을 쉽게 질화규소로 덮히게 된다¹¹⁾. 일단 규소의 포던이 질화규소로 덮히게 되면 passive oxidation의 경우와 마찬가지로 규소와 질소간의 접촉이 차단되어 완전히 질화반응이 어려워 지게 된다. 따라서 질화초기에는 질화규소의 핵형성을 최대한 억제하여 Fig 1에서와 같이 규소의 표면이 항상 질소에 노출된 상태로 단계적인 질화가 일어나도록 해야한다¹³⁾.

(3) 질소분압의 영향

규소의 질화반응에 있어서 질소분압의 중요성은 앞서 기술된 승온 과정의 중요성과 그 근본원인이 동일하다. 즉, 질화초기에서 질소분압이 높게되면 Si₃N₄의 핵형성이 지나치게 활발하여 규소표면을 덮는 이유와¹¹⁾, 질화초기에서 과도한 질화반응에 의한 발열반응으로 액상이 형성되는 이유이다⁴⁾. 따라서 질화반응의 초기에는 낮은 온도, 낮은 질소분압 및 낮은 승온속도로 질화규소의 핵 형성을 억제하는 것이 보통이다.

본 연구는 반응결합 질화규소의 제조에 있어서 다른 제 반응조건을 고정시킨후, Si₃N₄의 핵 생성이 시작되는 초기 질화반응 영역 1,100-1,250°C에서의 질소분압이 미치는 영향을 조사하였다. 질소분압의 제어에는 진공펌프를 이용하여 1atm 이하로 조정하는법¹⁸⁾, Nitrogen-demand 법⁴⁾, rate controlled 법¹¹⁾등이 있으나, 이들 방법들은 실제 반응결합 질화규소의 제조에 응용하기에는 장치의 복잡성 및 제어의 곤란등의 문제점으

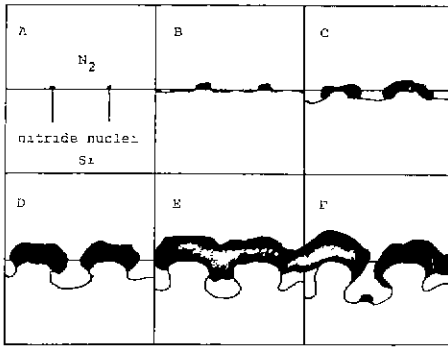


Fig. 1 Suggested nitride growth sequence

로 어려움이 있다. 따라서 본 연구는 질소와 수소의 혼합가스에 Ar 가스를 혼합함으로써 질화분위기의 총 가스압력은 1.0atm 으로 유지하면서 N₂의 분압만 0.1 ~ 1.0 atm 으로 조절함으로써 그 영향을 조사하였다. 이 방법은 실험실적으로 규소의 질화반응 기구를 규명하는데 유용할뿐만 아니라, 실제 반응결합 질화규소의 제조에 있어서 장치가 간단하며 공정의 제어도 용이하여 쉽게 응용될 수 있는 장점이 있다.

2. 원료 및 실험방법

2.1 원료

본 연구에 사용한 규소분말(일본 MITSUWAS 사제, 순도 : 98%, 입도 : 105 μ m)은 44 μ m 체를 통과시켜 사용하였는데, 이 규소분말에 포함된 불순물은 Table 1 과 같으며 입도분포는 Fig. 2 와 같다.

이 규소분말에 결합제로 PVA(polyvinyl alcohol: 0.8 w/o)를 0.6%의 분과 함께 첨가하여 잘 혼합한후 약 50°C 로 유지시켜 놓은 항온조에서 건조시켰다.

2.2 시편성형

이렇게 얻은 규소분말을 일정하게 2g 썩을 취하여 (8 × 4 × 35mm)의 rectangular 형 시편을 uniaxial press 를 사용하여 100Kg/cm²의 성형압으로 1 차 성형을 한후, isostatic press(미국 Autoclave 사)를 사용하여 1750Kg/cm²의 성형압으로 2 차 성형하였다.

2.3 질화반응방법

질화반응에 사용된 질화반응로는 Fig. 3 와 같이 고온용 TGA(thermogravimetric apparatus)를 사용하였으며 질화반응 과정은 Fig. 4 와 같다. 질화반응에 사용된 가스로서는 규소성형체의 표면을 둘러싸고 있는 SiO₂ 층을 제거하고 반응을 가속화하기 위하여^{13, 14)} 질소가스에 미량의 수소가스를 첨가한(95N₂/5H₂) 혼합가

Table 1. Impurity contents of Si powder(wt%)

Fe	Al	Ca
1.75	0.50	0.20

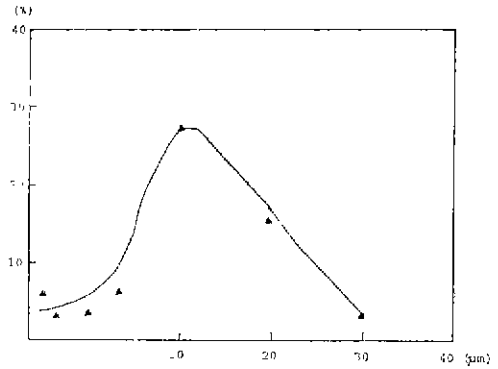


Fig. 2 Size distribution of silicon powder.

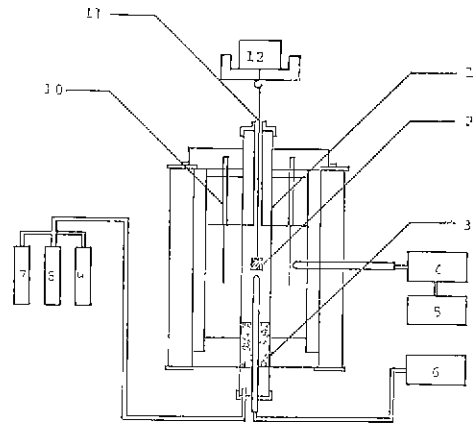


Fig. 3 Nitridation furnace.

- (1) Mullite tube
- (2) Sample
- (3) Carbon felt
- (4) Data trak controller
- (5) Micro data trak programmer
- (6) Recorder
- (7) N₂ flowmeter
- (8) H₂ flowmeter
- (9) Ar flowmeter
- (10) MoSi₂ heating element
- (11) Tungsten wire
- (12) Top loading balance

스를 사용하였으며 이때 가스의 흐름속도는 500cc/min 로 하였다. 초기 질화반응속도는 반응 기체인 질소압력에 영향을 받으므로 초기 반응온도 영역인 1,100~1,250°C 에서 질소가스에 Ar 을 혼합시켜 질소의 분압을 0.1atm 에서 1.0atm 까지 5 가지 분압조건으로 변화시킴으로써 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 반응이 진행됨에 따라 질화반응속도가 온도에 영향을 받는 것을 고려하여 승온속도를 5°C/hr 로 느리게 조절하였으

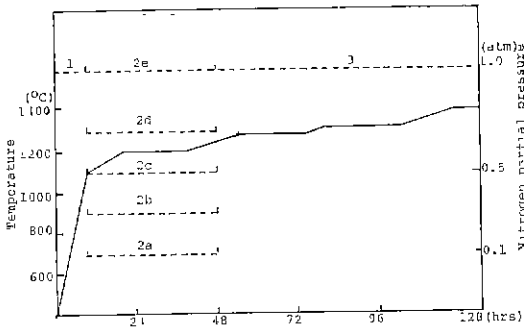


Fig. 4 The nitridation cycles under various initial nitrogen partial pressure.

- Cycle A ($P_{N_2}=0.1$; 1→2a→3.
- Cycle B ($P_{N_2}=0.3$; 1→2b→3.
- Cycle C ($P_{N_2}=0.5$; 1→2c→3.
- Cycle D ($P_{N_2}=0.7$; 1→2d→3.
- Cycle E ($P_{N_2}=1.0$; 1→2e→3.

*Real nitrogen partial pressure is obtained from multiplying P_{N_2} value by the factor of 95/100, because 5 volume percents of H_2 gas is added to the nitridation gas.

며 질화반응시 발생하는 발열반응의 제어 및 최대한의 질화반응을 위하여 3 단계의 질화과정으로 시편을 질화반응 시켰다.

규소분말 성형체는 무게 및 길이를 미리 측정한 후, 텅스텐선을 감아 만든 basket에 시편을 담아 TGA의 중심부에 위치하게끔 disital balance에 달아낸 후 질화반응 과정에 따라 승온시켰다. 질화의 정도는 TGA 상에 나타난 무게증가를 계속적으로 기록함으로써 측정되었다.

2.4 특성조사

질화반응이 끝난 시편은 무게를 측정하여 TGA에 나타난 무게의 증가와 일치하는 것을 확인한 후, SiC 연마지로 3,000 grit 까지 미세연마하여 3점 꺾임강도 (three point bending)를 측정하였다. 이때, span의 길이는 20mm로 cross head speed는 0.5mm/min로 하였다. 반응결합 질화규소의 반응기구 및 $\alpha-Si_3N_4$ 와 $\beta-Si_3N_4$ 의 분포상태와 조직을 조사하기 위하여 시편의 파면을 SEM을 통하여 관찰하였으며, 생성된 질화규소의 정량정성 분석은 X-선회절 분석을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

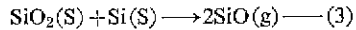
3.1 초기 질소분압의 영향

반응초기 온도인 1,100-1,250°C 사이에서 질소분압의 변화에 따른 각 시편의 질화반응량은 Fig. 5에서 보는 바와 같다.

이 결과로 볼때, 질화반응량은 질소분압이 증가함에 따라 비례적으로 증가함을 볼 수 있다. 이것은 Atkinson^{5,19}등의 연구에서 질화반응속도는 온도와 질소압력에 의존하며 질소압력이 증가할수록 질화규소의 핵생성속도와 밀도가 증가한다는 것과 일치하였다.

이들 시편으로 질소분압에 따른 미세구조의 변화를 SEM으로 조사한 결과는 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 (a)와 (b)의 미세구조는 입자와 입자사이의 기공에서 needle 형의 Si_3N_4 가 생성되고 있음을 볼 수 있었고 VLS 기구 (vapour-liquid-solid mechanism)^{8,9}에 의해 생성된 것으로 보이는 needle bead 형의 미세구조도 관찰되었으나 질화규소의 핵생성은 비교적 빈약함을 보여주고 있다.

이 결과는, Lindley 등^{13,14}의 연구보고와 같이



의 반응으로 생성된 $SiO(g)$ 가 $N_2(g)$ 낮은 질소분압으로 인하여 Si_3N_4 를 생성하지 못한채 빠른 가스흐름속도에 의해 제거되어 버린것에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 6의 (c), (d) 및 (e)의 미세구조는 초기반응상태에서 유리하게 생기는 α -needle 형의 Si_3N_4 가 기공속을 가득 메우면서 자라나는 것을 볼 수 있는데 이것으로부터 질소분압이 증가함에 따라 질화규소의 핵생성량도 많아짐을 볼 수 있었다.

3.2 초기 질소분압에 따른 질화규소의 생성모형

Fig. 7은 초기질소분압을 5가지 분압조건으로 변화시키면서 Fig. 4의 질화반응과정에 따라 반응시킨 각 시편의 질화규소 생성모형을 나타내었다. Fig. 7의 (a), (b), (c), (d), (e)는 1,250°C에서 질소분압이 증가함에 따라 질화규소의 핵생성도 증가됨을 나타내었다. (Fig.

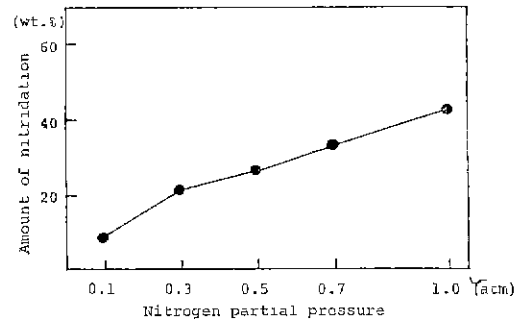
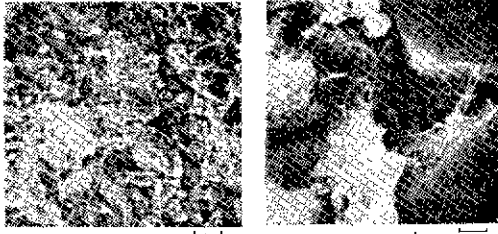
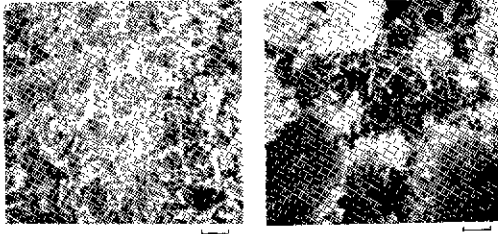


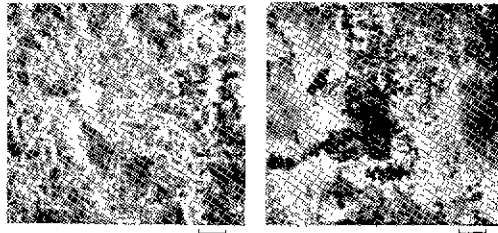
Fig. 5 The relation between the amount of nitridation and the nitrogen partial pressure.



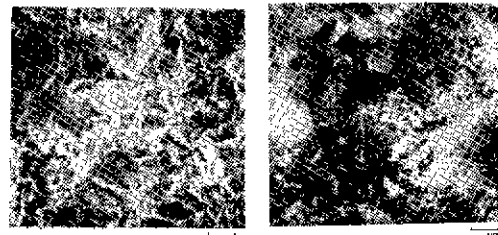
a) Heated to 1,250°C at cycle A. ($P_{N_2}=0.1$)



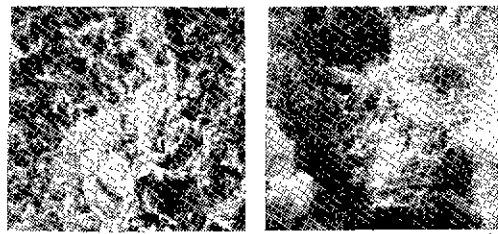
b) Heated to 1,250°C at cycle B. ($P_{N_2}=0.3$)



c) Heated to 1,250°C at cycle C. ($P_{N_2}=0.5$)



d) Heated to 1,250°C at cycle D. ($P_{N_2}=0.7$)



e) Heated to 1,250°C at cycle E. ($P_{N_2}=1.0$)

Fig. 6 Scanning electron micrographs of reaction bonded silicon nitride formed under various nitrogen partial pressure.

5, Fig. 6) 이와같은 초기질화반응후의 결과는 질화반응이 완결된 시점에 대한 결과와 연관시켜 Fig. 7의 (a'), (b'), (c'), (d'), (e')의 모형으로 설명할 수 있다. (a'), (b')의 경우는 초기에는 질화규소의 핵생성이 빈약하였으나 1250°C 이후 질소압력이 1.0atm으로 유지되므로 이때 급격한 질화반응이 일어나 규소입자 내부까지 완전히 반응이 일어나지 못하고 미반응규소가 남아있다. (c')의 경우는 초기의 적당한 질화규소의 핵생성으로 gas-solid 간의 반응이 연속적으로 일어나므로써 거의 완전한 질화반응이 일어난 것으로 생각된다. (d')(e')는 초기의 빠른 질화반응으로 규소입자 표면에 질화규소층이 형성되어진다. 따라서 이와 같은 질화규소층은 내부에 있는 규소입자와 질소가스와의 반응을 방해하므로써 반응속도를 감소시킨다. 또한 규소 입자의 용융 혹은 FeSix 용융등으로 인하여 강도를 저하시키는 큰 기공을 남긴다. 따라서, 이와 같은 결과는 Wong 과 Messier 의 연구¹¹⁾에서 초기의 빠른 질화반응은 질화규소층을 두껍게 형성시켜 그 이상의 반응을 방해하여 반응속도를 감소시키므로, 초기반응속도를 조절하여 줌으로써 완전한 질화반응을 이룰 수 있다는 사실과 일치하였다.

3.3 초기 질소분압이 반응결합 질화규소의 물성에 미치는 영향

반응결합 질화규소를 제조함에 있어 그 물성에 영향을 주는 최적조건을 구하기 위하여 초기 질소분압을 0.1-1.0atm으로 변화시킨 결과를 Fig. 8, Fig. 9 및 Fig. 10에 나타내었다.

이와같은 결과를 Fig. 11에 나타낸 미세구조의 변화와 연관시켜 고찰하게 보면, 다음과 같은 사실을 알 수 있다.

- 1) Fig. 11(a)는 질소분압이 0.1 atm일 경우로서 대부분 입자형상(particulate shape)의 Si_3N_4 가 생성되어 있음을 알 수 있었다. 이것은 규소분말내에 존재하는 Fe와 같은 불순물로 인한 FeSix의 저온용융으로 생성된 액상을 통한 $N_2(g)$ 의 확산으로 인하여 생성된다. 이 입자형상의 Si_3N_4 는 질화반응량은 증가시키나 강도에는 영향을 미치지 않는 반응물로 알려져 있었는데²⁰⁾ 이와 같은 사실은 Fig. 8 및 Fig. 10에서 볼 수 있는 것과 같이 질화반응량은 비교적 높은 값을 보였으나 강도는 다소 낮은 값을 나타낸 결과와 일치하였다.
- 2) Fig. 11(b)는 질소분압이 0.3atm일 경우로서 이때의 미세구조는 반응초기의 생성물인 needle형의 Si_3N_4 가 그대로 기공속에서 자라고 있음을 볼 수 있었

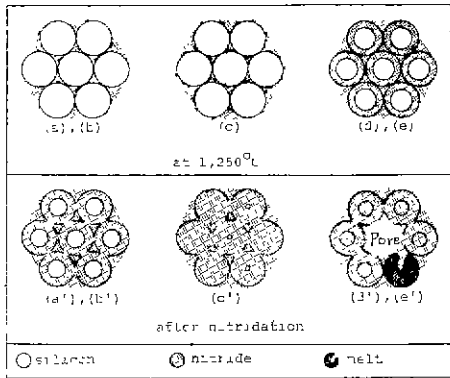


Fig. 7 The relation between the nitride growth sequence and the nitrogen partial pressure.

- (a), (a'); $P_{N_2}=0.1\text{atm}$ (b), (b'); $P_{N_2}=0.3\text{atm}$
- (c), (c'); $P_{N_2}=0.5\text{atm}$ (d), (d'); $P_{N_2}=0.7\text{atm}$
- (e), (e'); $P_{N_2}=1.0\text{atm}$

으며, 또한 저 배율($\times 500$)에서는 미반응규소가 많이 존재함을 볼 수 있었다. 이 반응조건에서의 질화반응량, 밀도 및 상온곡강도등은 가장 낮은 값을 나타내었다.

이와 같은 결과는 질화초기의 낮은 질소분압으로 인하여 질화규소의 핵생성이 빈약한 것으로 생각되며, 또한 낮은 $\text{SiO}(g)$ 분압의 생성으로 이것이 $\text{N}_2(g)$ 와 반응하기전에 빠른 가스흐름속도에 의해 $\text{SiO}(g)$ 가 제거됨으로써 기상반응이 방해되는 것으로 생각된다.

- 3) Fig. 11(c)는 질소분압이 0.5atm 인 경우로서 여기에서는 미세한 기공들이 균일하게 분포되어 있는 잘 발달된 matte 형의 Si_3N_4 물 론 수 있었다. 이런 matte 형 Si_3N_4 는 $\text{SiO}(g)$ 와 $\text{N}_2(g)$ 의 기상 반응에 의해 생성되는 것으로 Atkinson^{5,6)}이 제안한 α -matte의 생성모형에 따름을 볼 수 있다. 이 결과는 또한 "Whisker thickening model"^{20,21)}에 따라 고찰하여 보면, 초기 반응은도에서는 whisker의 결정성장은 결정성장 활성화 에너지가 낮은 방향으로 진행 되다가(whisker 축방향) 비교적 고온에서는 결정성장 활성화 에너지가 높은 방향으로도 결정성장이 일어난으로써(whisker 축에 수직한 방향) α - Si_3N_4 의 연속망목 구조를 형성한다. 이 반응물은 지름 $0.5\mu\text{m}$ 이하의 작은 입자로 형성되며 interlocking에 의해 반응결합 질화규소의 강도를 증가시키는데 기여한다. 따라서 질소분압이 0.5atm 일때, 질화반응량, 밀도 및 상온

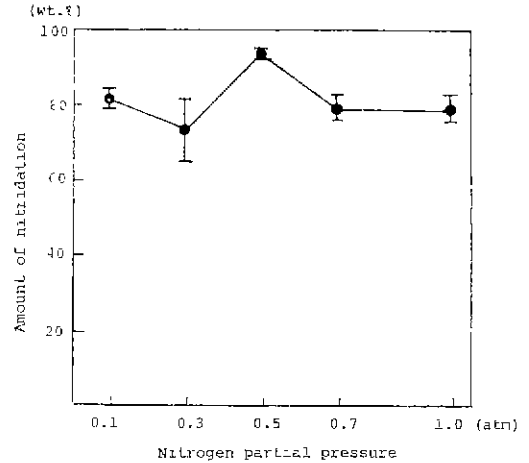


Fig. 8 The relation between the amount of nitridation and the nitrogen partial pressure.

곡강도(Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10)가 가장 높은 값을 나타내어 이 조건이 질화반응에 가장 좋은 영향을 미치는 것으로 판단된다.

- 4) Fig. 11(d)는 질소분압이 0.7atm 일때의 미세구조이다. 여기서 needle 형의 Si_3N_4 가 high aspect ratio를 그대로 유지하면서 needle의 축방향으로만 성장이 일어났음을 볼 수 있으며 spike 형의 β - Si_3N_4 만이 크게 성장하여 있음을 볼 수 있다. 이것은 질화반응시, 발열반응으로 인한 규소의 용융이나 Fe와 같은 불순물로 인한 FeSi_x 의 화합물에 의하여 생긴 액상으로부터 β 상의 성장을 유리하게 한데 기여하며, 따라서 β 상이 강도의 저하를 가져온 원인이 된 것으로 생각된다.
- 5) 질소분압이 1.0atm 일 경우의 질화반응량(Fig. 8)은 질소분압이 0.1, 0.7atm 일 경우와 비슷한 값을 나타내었으나, 질화물의 밀도(Fig. 9), 상온곡강도(Fig. 10) 등은 다소 낮은 값을 나타내었다. 이것은 Jones와 Lindley⁶⁾의 연구에서 지적한 바와 같이 강도에 영향을 미치는 결함이 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

이와 같은 결과는 Fig. 11(e)의 미세구조에 나타난 결과와 일치하는 것으로 저 배율($\times 500$)에서 나타난 미세구조는 매우 불균일하며 큰 기공들이 곳곳에 분포되어 있음을 볼 수 있었다.

이러한 큰 기공들은 주로 규소입자의 고상반응(solid state reaction)이나 규소 혹은 FeSi_x 화합물의 지은용융의 결과로 생기는 것으로 이와 같은 큰 기공은 강도 저하에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다

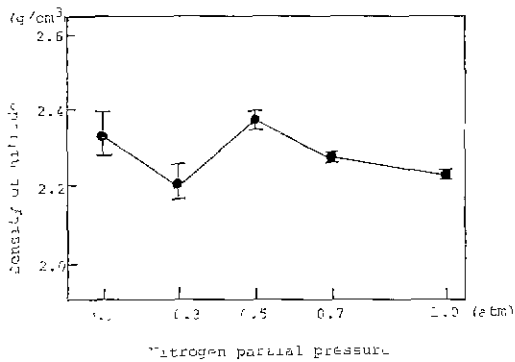


Fig. 9 The relation between the density of nitride and the nitrogen partial pressure.

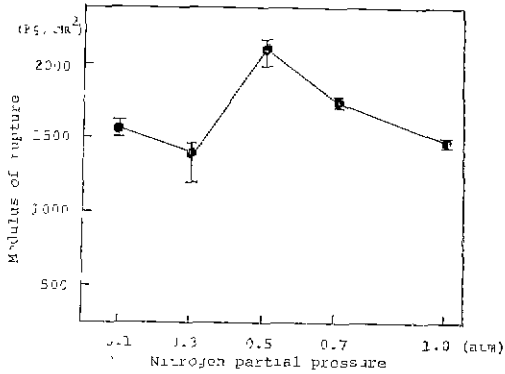


Fig. 10 The relation between modulus of rupture and the nitrogen partial pressure.

다. 또한 비교적 낮은 질화반응량은 초기의 빠른 질화반응으로 인하여 구조표면에 두꺼운 질화규소층이 형성되어 그 이상의 반응을 저해한 것으로 생각된다.

3.4 질화규소의 X-선 회절에 의한 정량정성분석

Fig 4의 cycle C에 따라 질화반응시킨 질화시편에 대한 질화반응 정도를 Fig. 12에 나타내었다. 질화반응이 진행됨에 따라 점차적으로 질화반응 정도도 증가됨을 알 수 있다.

이와 같이, 질화과정에 따라 반응시킨 질화시편을 Gazzara 와 Messier 가 제안한²²⁾ 분석방법을 이용하여 Si_3N_4 와 Si 피이크의 강도비교 및 α/β 비율 Fig. 13, Fig. 14에 나타내었다. Si_3N_4 의 피이크는 Si의 피이크가 감소됨에 따라 상대적으로 증가됨을 알 수 있었으며, 이것은 Fig. 12의 결과와 일치하였다. Fig. 14의 α/β 비는 질화반응이 증가됨에 따라 감소되었는데 이것은 골순물로 존재하는 Fe로 인한 역상의 생성 혹은 발열반응으로 인한 Si의 국부적인 용융등으로 β 상의 생성이 증가된 결과이다.

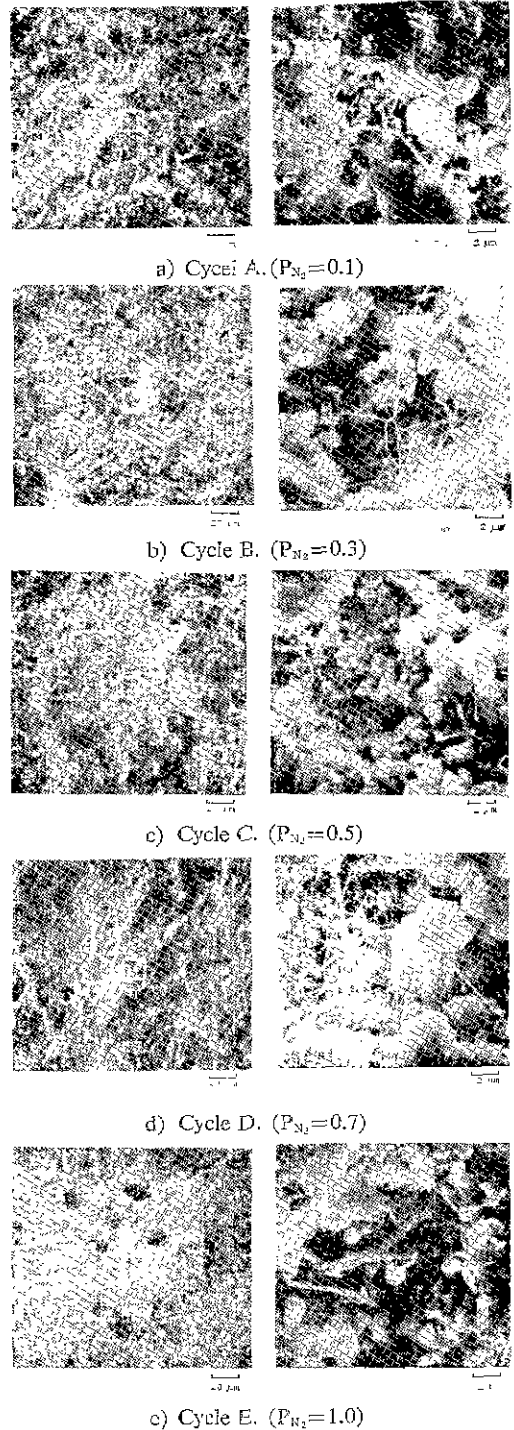


Fig. 11 Scanning electron micrographs of reaction bonded silicon nitride formed under various nitrogen partial pressure.

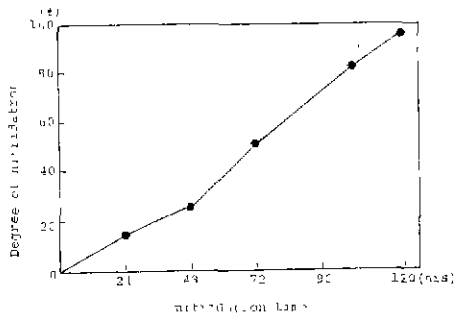


Fig. 12 The relation between the nitridation time and the degree of nitridation

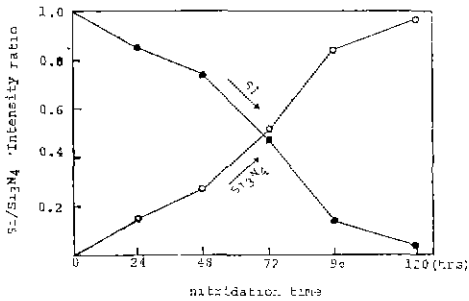


Fig. 13 The relation between the nitridation time and Si₃N₄/Si intensity ratio

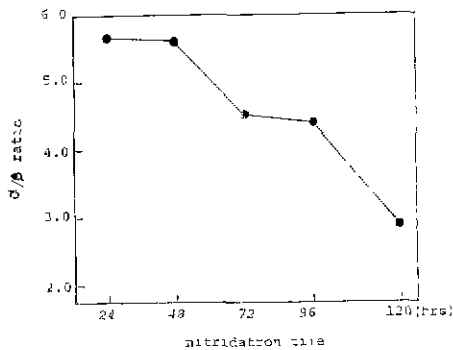


Fig. 14 The relation between the nitridation time and α/β ratio

4. 결 론

초기 질소분압의 조절은 질화반응후의 물성에도 크게 영향을 미치는 것으로 나타났으며 여기서 얻어진 결과를 요약해보면 다음과 같다.

- 1) 초기 질화반응 온도영역인 1,250°C 까지의 질화반응에서는, 질소분압이 증가함에 따라 초기 질화반응량

은 비례적으로 증가하였으며 이때의 미세구조도 역시 질화규소의 핵생성량이 증가함을 볼 수 있었다.

- 2) 질화반응 완결후, 질화반응량, 질화물의 밀도 및 상온취강도등은 거의 서로 비례함을 볼 수 있었으며, 질소분압이 0.5atm 일 때 이러한 물성은 가장 높은 값을 나타내었다.
- 3) 질화반응 완결후의 미세구조도 초기 질소분압의 최적조건인 0.5atm 일때 미세한 기공이 잘 분산되어 있고 α-matte 가 잘 발달되어 있는 비교적 균일한 미세구조를 나타냈다.
- 4) 초기 질소분압을 0.5atm 으로 한 최적조건에서 질화반응된시편은 다음의 특성을 나타내었다.

질화반응량 94%

일 드 2.37g/cm³

상온취강도 2,075Kg/cm²

REFERENCE

- 1) Stephen C. Danforth and Marc H. Richman, "Strength and Fracture Toughness of Reaction-Bonded Si₃N₄", *Ceram. Bull.*, **62**, (4), 501-504 (1983).
- 2) John A. Mangels and Gerald J. Tennenhouse, "Densification of Reaction-Bonded Silicon Nitride", *ibid.*, **58**, (12), 1216-1218, 1222 (1980)
- 3) Idem., "Sintering Behavior and Microstructural Development of Yttrium-Doped Reaction-Bonded Silicon Nitride", *ibid.*, **60**, (12), 1306-1310 (1981)
- 4) John A. Mangels, "Effect of Rate-Controlled Nitriding and Nitriding Atmospheres on the Formation of Reaction-Bonded Si₃N₄", *ibid.*, **60**, (6), 613-617 (1981)
- 5) A. J. Moulson, "Review; Reaction-Bonded Silicon Nitride", *J. Mater. Sci.*, **14**, 1017-1051 (1979)
- 6) B. F. Jones, M. W. Lindley, "Strength, Density, Nitrogen Weight Gain Relationships for Reaction Sintered Silicon Nitride", *ibid.*, **10**, 967-972 (1975)
- 7) A. Atkinson, P. J. Leatt, A. J. Moulson and E. W. Roberts, "A Mechanism for the Nitridation of Silicon Powder Compacts", *ibid.*, **9**, 981-984, (1974)
- 8) H. M. Jennings and M. H. Richman, "Structure, Formation Mechanisms and kinetics of Reaction-Bonded Silicon Nitride", *ibid.*, **11**, 2087-2098

- (1976)
- 9) V. N. Gribkov, V. A. Silaev, B. V. Schetanov, L. Umantsev and A. S. Isaikin, "Growth Mechanism of Silicon Nitride Whiskers", *Soviet Phys. Crystallography*, **16**, (5), 852-854 (1972)
 - 10) A. Atkinson and A. D. Evans, "Temperature Gradient in Nitriding Silicon Powder compact", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **73**, 43-46 (1974)
 - 11) Philip Wong and Donald R. Messier, "Procedure for Fabrication of Si_3N_4 by Rate-Controlled Reaction Sintering", *Ceram. Bull.*, **57**, (5), 525-526, (1978)
 - 12) R. D. Pehlke, J. F. Elliott, "High Temperature Thermodynamics of the Silicon, Nitrogen, Silicon-Nitride System", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **215**, (10), 781-785 (1959)
 - 13) M. W. Lindley, D. P. Elias, B. F. Jones, K. C. Pitman, "The Influence of Hydrogen in the Nitriding gas on the Strength, Structure and composition of Reaction-Sintered Silicon Nitride", *J. Mater. Sci.*, **14**, 70-85 (1979)
 - 14) H. Dervisbegovic and F. L. Riley, "The Role of Hydrogen in the nitridation of Silicon powder compacts". *ibid.*, **16**, 1945-1955, (1981)
 - 15) John A. Mangels, "Effect of H_2-N_2 Nitriding Atmospheres on the Properties of Reaction-Sintered Si_3N_4 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, (7-8), 354-355 (1975)
 - 16) S. M. Boyer and A. J. Moulson, "A Mechanism for the Nitridation of Fe-Contaminated Silicon", *J. Mater. Sci.*, **13**, 1637-1646 (1978)
 - 17) S. C. Danforth, H. M. Jennings, and M. H. Richman, "The Influence of Microstructure on the Strength of Reaction Bonded Silicon Nitride (RBSN)", *Acta. Met.*, **2**, 123-130 (1979)
 - 18) A. Atkinson, A. J. Moulson and E. W. Roberts, "Nitridation of High-Purity Silicon", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, (7-8), 285-289 (1976)
 - 19) idem "Nitridation of High-purity Silicon", *J. Mater. Sci.*, **10**, 1242-1243 (1975)
 - 20) 최덕균, 이준근 "Si₃N₄ 결합 SiC 니화재료에 있어서 생성된 Si₃N₄의 미구조변화" 요업학회지, **19**, (2), 121-126 (1982)
 - 21) B. F. Jones, K. C. Pitman and M. W. Lindley, "The Development of Strength in Reaction Sintered Silicon Nitride", *J. Mater. Sci.*, **12**, 563-576 (1977)
 - 22) C. P. Gazzara and D. R. Messier, "Determination of Phase Content of Si_3N_4 by X-ray Diffraction Analysis", *Ceram. Bull.*, **56** (9), 777-780 (1977)