

자전연소합성법에 의한  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 제조에 있어 scale up과 압력과의 관계  
 (The relation between scale up and pressure  
 in preparation  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by SHS)

윤기석, 임성재, H.H. Nersisyan, 원창환  
 충남대학교 금속공학과 급속응고신소재연구소

### 1. 서론

앞서 우리는 자전연소합성법에 의해 Si의 질화를 통한  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 제조에 대해 알아보았다. 또한  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 분율을 95%이상 함유하고 있는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 제조에 대한 최적의 조건을 확립하였다. 그러나 여기서 확립하였던 최적의 계는 Si-N<sub>2</sub>-NaCl-NaN<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl계로서 반응중 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub> gas의 발생량이 반응중의 반응기 내부압력을 높임으로서 반응성에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 따라서 초기 혼합물의 양이 증가할수록 반응온도 및 반응압력은 증가하게 되고 이에 따라 반응성에도 매우 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이에 초기 혼합물의 양이 증가함에 따른 반응성의 변화를 알아보고 이에 따른 반응성과 초기혼합물의 양에 따른 최적의 조건을 확립하고자 하였다. 또한 이에 따른 반응기구 및 회석제로서 사용되는 NaCl의 영향에 대한 반응기구를 규명하고자 하였다.

### 2. 실험방법

본 실험에서 사용한 Si의 분말은 2~3 $\mu\text{m}$ 이고, 100mesh 이하의 NaCl을 사용하였다. 조성은 38wt%Si+12wt%NaCl+50wt%(NaN<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>Cl)로 고정하였고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ball을 이용하여 4시간 이상 160rpm의 속도로 혼합하였다. 이 혼합물은 정육면체의 200mesh의 iron net에 장입하였고 Ignition powder로는 Ti를 사용하였고, 반응기 내부의 압력은 20~80atm N<sub>2</sub>까지 변화시켜 혼합물 양에 따른 반응성을 관찰하였다. 또한 이 모든 반응성은 Thermo program을 이용하여 미리 열역학적으로 반응온도 및 반응 생성물등을 계산함으로써 실험적인 오차를 최대한 줄여 실험의 효율성을 높이고자 하였다.

### 3. 결론

본 실험에서 기본적으로 시작한 초기 혼합물의 양은 50g이었다. 이 때 필요한 최소의 최초 반응기 내부압력은 60atm N<sub>2</sub>였고, 혼합물의 양이 증가할수록 반응온도는 높아져  $\alpha$ -phase의 분율은 높아졌다. 또한 초기 혼합물의 양이 200g 이상일때부터 초기 압력이 60atm N<sub>2</sub>일때는 반응이 도중에 멈추었고, 이때부터 혼합물의 양이 증가할수록 반응기 내부의 초기압력을 낮춤으로써 반응성을 유지할 수 있었다. 또한 회석제로서 사용된 NaCl은 초기 질화과정중 Si가 용융되어 서로 결합함으로써 성장하는 과정을 저지시킴으로써 보다 원활한 질화반응을 일으키게 하는 것으로 나타났다.