

국산 왕겨로부터 질화규소 형성에 관한 속도론적 연구

강 상 원, 천 성 순
한국 과학원 재료 공학과
(1979년 4월 4일 접수)

The Kinetics of Si_3N_4 Formation from Korean Rice Hulls

Sang-Won Kang, Sung-Soon Chun
Dept. of Material Science, KAIS
(Received April 4, 1979)

ABSTRACT

Thermogravimetric analysis was used to investigate the kinetics of the Si_3N_4 formation from Korean rice hulls in the temperature range from 1190°C to 1370°C.

The experimental results indicated that the reaction rate controlling step in the overall process is the diffusion of CO gas from the surface of carbon particle to main body of N_2 gas fluid through the stagnant gas film around the carbon particle.

The kinetics followed a nearly linear rate law at the initial reaction stage.

The activation energy for the formation of Si_3N_4 from Korean rice hulls was 43.5Kcal/mole.

1. 서 론

비농사의 부산물인 왕겨는 한국 농촌에서 주로 난방용 연료로 사용되고 있으나 이러한 왕겨를 원료로 하여 국내에서 생산되고 있지 않는 질화규소를 제조하는데 이용하면 국내 중화학 공업 분야에 매우 유용하게 사용될 수 있다.

질화규소는 규소분말로부터 직접질소 기체와 반응시켜 생성시키나 이러한 방법은 질소 분위기 조절이 극미량의 산소 불순물에 의해서도 규소분말 표면에 SiO_2 의 얇은 피막층이 형성되어 반응의 진행을 크게 방해한다(1, 2, 3, 4, 5).

그러나 왕겨를 원료로 하여 질화규소를 생성시킬 때는 질소 분위기 조절의 어려움이 크게 감소된다. 그 이유는 왕겨 중의 탄소 성분이 SiO_2 를 환원시켜 주기 때문이다. 그리고 왕겨가 함유하고 있는 SiO_2 는 아주 미

세한 분말 형태로 존재하기 때문에 반응면적이 넓을 뿐만 아니라 왕겨내의 탄소 성분과 직접 접촉하고 있으므로 반응이 더욱 용이하게 진행된다.

이러한 왕겨는 산지와 기후등의 환경조건에 따라서 약 10~20wt. %의 SiO_2 성분과 cellulose 성분으로 구성되어 있으며, 이와 같은 성분의 왕겨를 약 1150°C에서 건류(coking)시킨 후 N_2 기체와 온도 범위 1190°C-1370°C에서 반응시키면 질화규소가 형성된다.

본 연구의 목적은 왕겨로부터 질화규소를 형성시킬 때 이 반응의 반응속도 결정단계를 규명하고자 하는데 있다.

2. 실험방법 및 장치

1. 왕겨의 SiO_2 함량측정

Fig. 1은 왕겨가 함유하고 있는 SiO_2 성분의 함량을 측정하기 위한 실험장치를 도시한 그림이다.

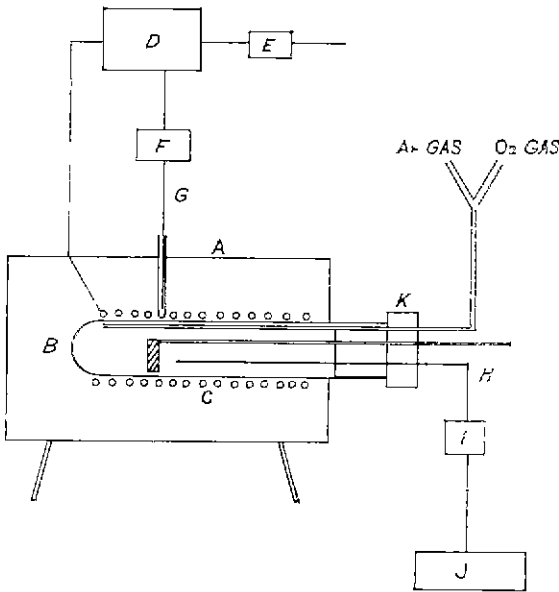


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus.

- A : Furnace
- B : Alumina tube
- C : Kanthal heating element
- D : Controller
- E : Transformer
- F, I : Cold junction
- G : Pt-Pt-10% Rh thermocouple
- H : Alumel-Chromel
- J : Potentiometer
- K : Refractory

시중에서 구입한 왕겨의 불순물을 증류수로 깨끗이 세척한 후 건조기에 넣어 온도 110°C~130°C 범위에서 24시간 건조시킨 다음 건조된 왕겨의 일정량을 취하여 Fig.1에 표시된 가마(furnace)에서 산소 분위기로 하여 온도 1100°C에서 3 시간 동안 완전연소시켰다. 위와 2. 시료의 준비

같은 실험결과를 Table 1에 나타내었으며 Table 1에서 보는 바와같이 왕겨는 약 12.8wt. %의 SiO₂를 함유하고 있음이 확인되었다. 또한 왕겨를 완전연소 시킨 후의 ash(재)가 SiO₂ 인가를 확인하기 위하여 X-Ray 회절 분석기로 분석하였으며 분석결과 무정형(amorphous) 상태의 SiO₂임이 확인 되었다. 대표적인 X-Ray 분석 결과를 Fig.2에 나타내었다.

Table 1. SiO₂ Content in Korean Rice Hulls

Exp. No.	Sample weight before exp. (gm)	Temp. (°C)	Time (hr.)	O ₂ gas flow rate (cc/min.)	Sample weight after exp. (gm)	SiO ₂ content (wt %)
1	5.000	1100	3	500	0.665	13.3
2	5.000	1100	3	500	0.630	12.6
3	5.000	1100	3	500	0.640	12.8
4	5.000	1100	3	500	0.630	12.6

$$\text{SiO}_2 \text{ content (wt. \%)} = \frac{\text{sample weight after exp.}}{\text{sample weight before exp.}} \times 100$$

본 연구에서 사용된 시료는 두가지 종류이며 첫째 시료 No. A는 왕겨를 증류수로 세척한 후 건조시켜 Fig.1에 소개된 장치를 이용하여 Ar 분위기 하에서 온도를 1150°C로 하여 2시간 동안 건조시켜 왕겨의 입자크기가 일정한 것만을 택하여 실험하기 위하여 screening 하여 선택하였다. 이러한 시료의 함량분석은 습식방법에 의하여 분석하였으며 분석결과를 Table 2에 나타내었다.

두번째 시료 No. B는 증류수로 세척하고 건조시킨 왕겨를 FeCl₂ (10wt. %) 용액에 담그고 온도 50°C에서 1시간 동안 soaking 한 후 9% NH₄OH 용액에 1시간 담가두었다가 증류수로 다시 세척한 후 건조시키

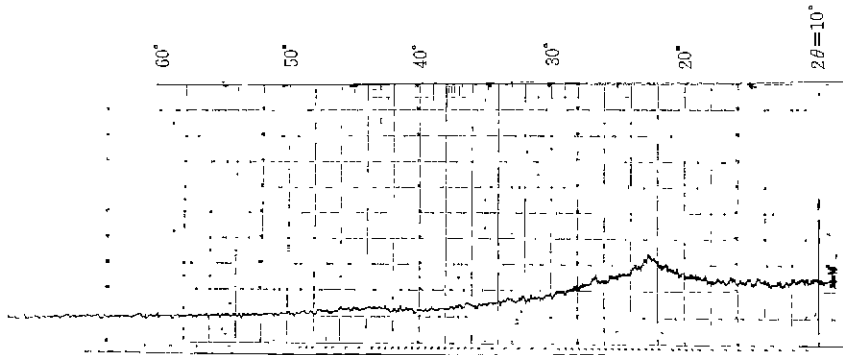


Fig. 2 X-Ray diffraction analysis of amorphous SiO₂ content in Korean rice hulls.

고 이것을 시료 No. A와 같은 방법으로 전류시키고 screening 하였다. 이러한 실험과정을 거친 시료 No. B의 작성분 분석은 습식방법에 의하여 분석 하였으며 그 분석 결과를 시료 No. A와 함께 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Chemical Composition and Particle Size of Sample No. A and Sample No. B

Sample	Sample No. A	Sample No. B
Comp. and particle size		
SiO ₂	38.30wt. %	36.77wt. %
Carbon	61.70wt. %	62.90wt. %
Fe	—	0.33wt. %
Impurity	negligible	negligible
particle size	0.30~0.85mm	0.30~0.85mm

3. 실험장치 및 방법

Fig. 3 및 Fig. 4는 본 실험에서 사용한 Thermogravimetric apparatus를 도시하였다. Fig. 3은 Thermogravimetric apparatus의 전체적인 그림이며 Fig. 4는 Fig. 3에 표시되어 있는 일부분을 확대하여 나타낸 그림이다.

실험방법은 시료를 가마(furnace)의 반응장소(reaction zone)에 넣기에 앞서 약 30분 전부터 가마의 Al₂O₃ tube 내의 질소 분위기 조절을 위하여 질소 기체를 flow rate 740cc/min로 하여 흘려보냈다. 그리고 시료를 가마의 Al₂O₃ tube 입구에서 20분간 예열 시킨 후 반응장소로 서서히 투입시켰다. 이렇게 20분간 예열시킴으로

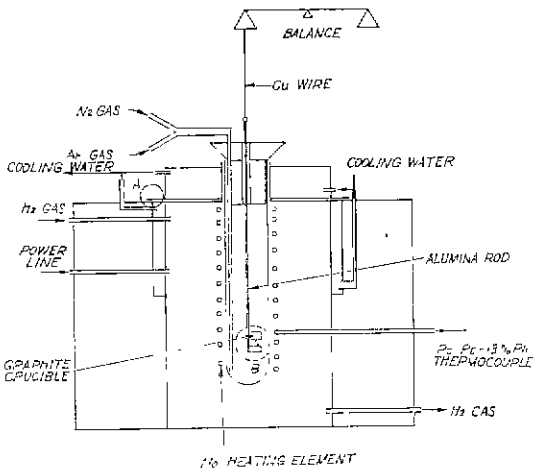


Fig. 3 Schematic diagram of the thermogravimetric apparatus.

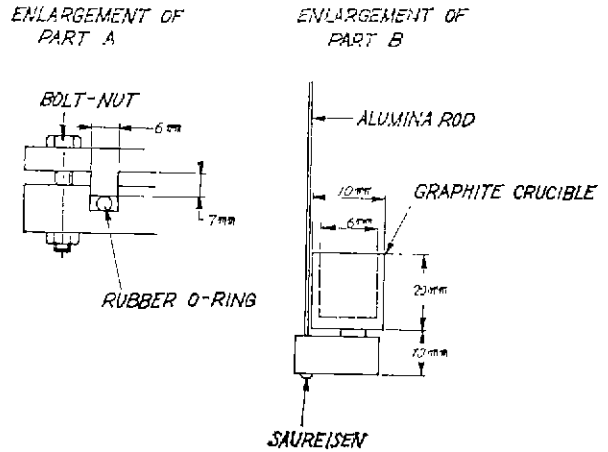


Fig. 4 Enlargements of part A and part B of Fig. 3.

써 시료를 담은 탄소도가니가 갖고 있는 공기와 시료를 가마의 Al₂O₃ tube 내로 주입할 때 시료와 함께 들어온 공기의 영향을 배제하였다.

시료를 반응장소를 주입시킨 후 질소기체의 flow rate를 740cc/min.에서 290cc/min.로 감소시켰다. 반응이 진행됨에 따른 무게감량은 반응속도에 따라서 5분 또는 10분 간격으로 측정하였다.

4. 질화규소의 추출

질화규소 형성 반응을 시킨 후에도 시료중에는 미반응된 SiO₂ 및 탄소가 포함되어 있었다. 미반응된 탄소는 Fig. 1에 도시된 장치를 이용하여 산소분위기에서 온도를 1100°C로 하여 3시간 동안 완전 연소시켜 제거하였다. 이때 반응에 의하여 생성된 질화규소 중의 일부가 다시 SiO₂로 산화된다. 이와같이 탄소를 제거한 시료를 20% 불산용액(HF)에서 15분간 담가두어 미반응된 SiO₂를 제거하였다. 위의 과정을 거친 시료를 여과지를 통과시켜 질화규소만을 추출하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 반응속도 결정단계의 추정

Octave Levenspiel⁶⁾, Hong Yong Schn⁷⁾ 등에 의하면 기체-고체간 반응은 4가지 유형으로 분류될 수 있다고 소개하였다. 각 유형의 반응속도 결정단계(reaction rate controlling step)에 따른 반응분율(X_B)의 반응시간(t)에 대한 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

어떤 반응의 반응속도 결정단계를 추정하려면 주어진 반응의 반응된 양을 반응 시간에 대하여 plot한 결과와 Fig. 5에 나타난 결과를 비교하여 보면 가능하다.

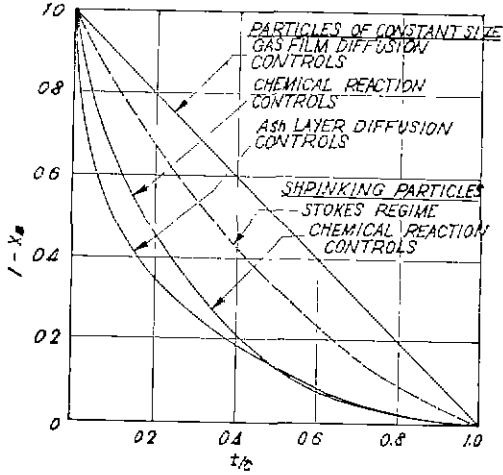
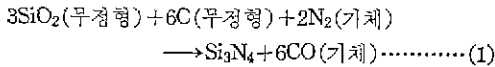


Fig. 5 Progress of reaction of a single spherical particle with surrounding gas measured in terms of time for complete conversion.

X_2 : Fractional conversion
 t : Reaction time
 τ : The time for complete reaction of a particle

본 실험의 SiO_2 -탄소-질소기체계(system)에서 질화규소 형성의 전체 반응식은 아래와 같다.^{5,8,9,10,11}



위의 반응식 (1)을 보면, 반응은 기체-고체간 반응이다. 그러므로 본 실험에 의하여 얻어진 결과를 Fig. 5와 비교하여 보면 본 반응의 반응속도 결정단계를 추정할 수 있다.

Fig. 6은 본 반응의 실험결과로부터 얻어진 반응된 량을 반응시간에 대하여 plot 한 그림이다. Fig. 6에서 보여진 바와같이 본 반응의 반응속도는 반응이 약 60% 진행될 때 까지는 일차적으로 변할을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 질화규소 형성의 반응속도 결정단계는 질소기체나 SiO 기체^{5,8} 또는 CO 기체가 탄소입자 주위를 감싸고 있는 stagnant gas film을 통하여 확산되는 3개의 단계중의 어느 한 단계에 속함을 알 수 있다.

만약 질소기체가 탄소입자 주위의 stagnant gas film을 통하여 확산되는 단계가 본 반응의 반응속도 결정 단계라고 가정하면 본 반응의 반응속도는 촉매 Fe의 첨가 유무에 관계없이 일정하여야 한다. 왜냐하면 질소기체가 탄소입자 주위의 stagnant gas film을 통하여 확산되는데 필요한 driving force 즉 stagnant gas film 표면에서의 질소 기체 농도와 탄소입자 표면에서의 질

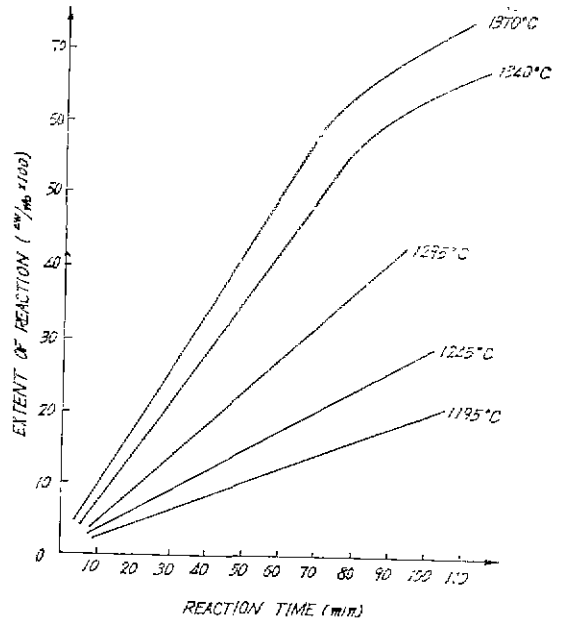


Fig. 6 Effect of temperature on the formation of Si_3N_4 from sample No. A.

소기체 농도와의 차이는 촉매 Fe의 첨가 유무에 관계 없이 일정하기 때문이다. 그러나 본 반응의 실험결과에 의하면 Fig. 6과 Fig. 7에서 보여진 바와같이 촉매 Fe를 첨가함으로써 반응 속도가 상당히 증가하였다. 그러므로 질소기체가 탄소입자 주위의 stagnant gas film

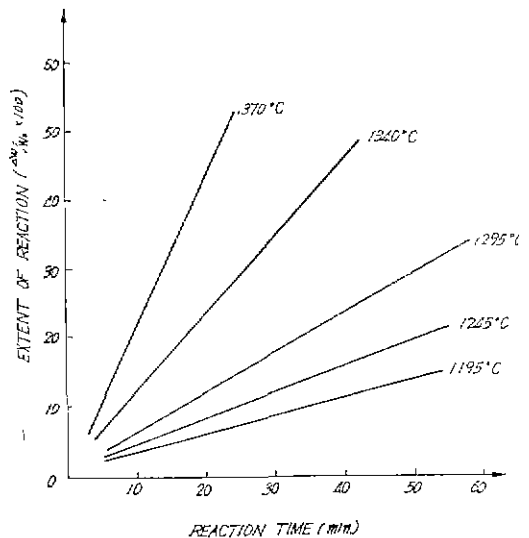


Fig. 7 Effect of temperature on the formation of Si_3N_4 from sample No. B.

을 확산하여 나가는 단계는 본 반응의 반응속도 결정 단계가 될 수 없다.

나머지 2가지의 단계 중에서 어느 단계가 본 반응의 반응속도 결정단계 인가를 조사하기 위하여 SiO₂와 탄소의 각각의 입자 크기 변화에 따른 반응속도의 변화를 조사하였다. 그 결과 Fig. 8에서 나타난 바와같이 본 반응의 반응속도는 탄소입자의 크기 변화에 따라서 더욱 민감하게 변화하였다. Fig. 9에 SiO₂ 입자와 탄소 입자의 각각의 크기 변화에 따른 SiO 기체와 CO 기체의 탄소입자 주위에서의 예상되는 농도 변화를 나타내었다. Fig. 9에서 보여진 바를 Fig. 8의 실험 결과와 대조하여 보면 CO 기체가 탄소입자 주위의 stagnant gas film을 통하여 확산되어 나가는 단계가 본 반응의 반응속도 결정단계로 생각된다^{12, 13, 14}. 참고문헌 (12), (13), (14)에서는 N₂ gas flow rate를 4l/min. 이상으로 하여 CO gas의 mass transport 영향을 극소로 함으로써 본 논문의 실험 결과와 서로 다른 반응속도 결정 단계가 유도되었다.

2. 촉매 Fe를 사용한 경우와 촉매를 사용하지 않은 경우의 활성화 에너지

Fig. 6은 시료 종류 No. A로부터 질화규소를 형성시킬 때 반응온도에 따른 반응속도의 변화를 나타내고 있으며, Fig. 10은 Fig. 6의 반응온도에 따른 반응속도의

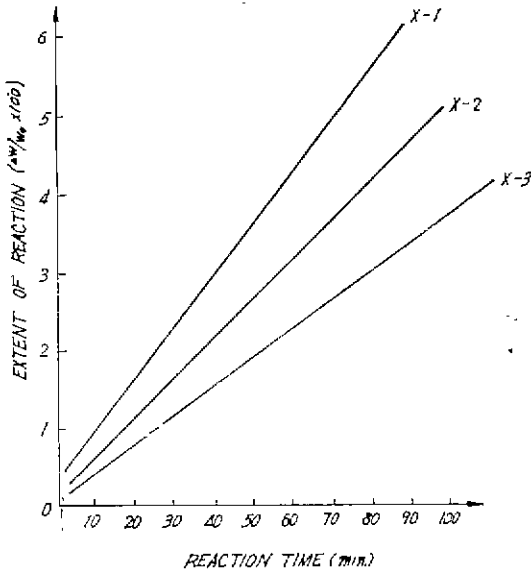


Fig. 8 Effect of particle sizes of SiO₂ and carbon at T=1300°C.

- X-1 : SiO₂(<270mesh), C(<270mesh)
- X-2 : SiO₂(>70mesh), C(<270mesh),
- X-3 : SiO₂(<270mesh), C(70-270mesh)

변화를 Arrhenius plot한 결과를 나타내고 있다. Fig. 10으로부터 촉매를 사용하지 않았을 경우의 본 반응의

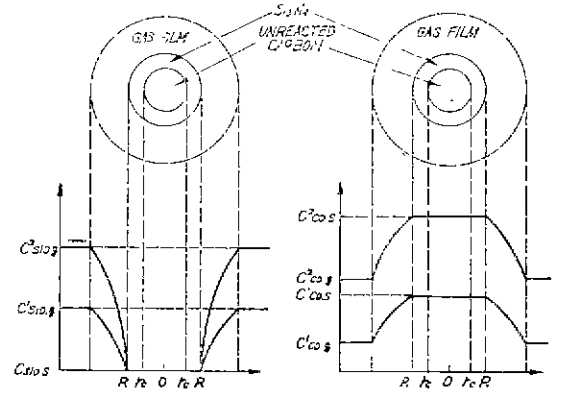


Fig. 9 Representation of change of concentrations of SiO gas and CO gas at the carbon particle according to the changes of SiO₂ and carbon particle size.

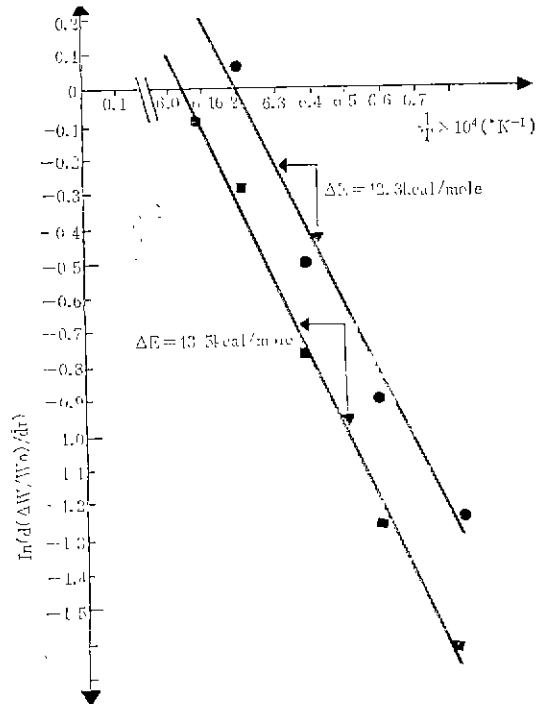


Fig. 10 Arrhenius plots for sample No. A and Sample No. B
 Sample No. A : ■
 Sample No. B : ●

활성화 에너지를 구하면 약 43.5Kcal/mole이다. 그리고 시료 종류 No. B로부터 질화규소를 형성시킬 때의 반응온도에 따른 반응속도의 변화를 Fig 7에 나타내었으며, Fig.10에 Fig.7의 반응온도에 따른 반응속도의 변화를 Arrhenius plot한 결과를 나타내었다. Fig.10으로부터 촉매 Fe를 화학적으로 0.33wt. % 첨가 하였을 경우의 본 반응의 활성화 에너지를 구하면 약 42.3 Kcal/mole이다. 따라서 촉매 Fe를 0.33wt. % 화학적으로 첨가하면 본 반응의 활성화 에너지는 촉매를 사용하지 않은 경우에 비교하여 약 1.2Kcal/mole이 감소한다.

Fe가 본 반응에서 촉매로서 작용하는 mechanism에 대해서는 여러가지 설들이 있으나 아직 정설은 이루어지지 않고 있다^{15,16,17,18,19}.

Shchukin¹⁵ 등은 ceramic material은 molten metal과

의 접촉에 의해서 접촉면에 있는 ceramic material의 결합력이 약화 된다고 보고하였으며, G.R. Henning¹⁶ 등은 Fe의 존재하에서 탄소의 기체화에 필요한 활성화 에너지가 감소한다고 보고 하였다.

본 반응에서의 촉매 Fe도 SiO₂의 Si와 O₂ 간의 결합력을 약화시켜 SiO₂가 SiO기체와 산소로 dissociation될려는 경향을 증가시킴으로써 SiO기체의 농도를 증가시켜 전체 반응의 반응속도를 증가시키게 된다고 생각되어진다.

3. 질화규소의 확인

최종적으로 추출된 반응의 생성물은 회백색의 분말 상태였으며 이것이 질화규소인가를 확인하기 위하여 X-Ray 회절분석기로 분석하여 본 결과 질화규소임이 확인되었다. 대표적인 X-Ray 회절 분석결과를 Fig.11에 나타내었다.

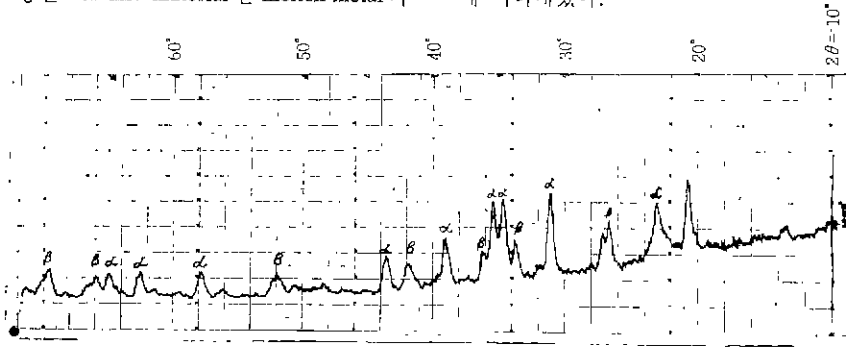


Fig.11 X-Ray diffraction analysis of Si₃N₄.

4. 결 론

1. SiO₂-탄소-질소기체 계에서 반응온도 범위를 1190°C ~1370°C로 하여 질화규소를 형성시킬 때, 반응 초기 단계의 반응속도는 일정한 값을 갖는다.
2. 본 반응의 반응속도 결정단계는 SiO₂로부터 기화된 SiO기체와 탄소가 반응하여 발생된 CO기체가 탄소입자 주위를 감싸고 있는 stagnant gas film을 통과하여 확산되어 나가는 단계로 생각된다.
3. 본 반응의 활성화 에너지는 촉매를 사용하지 않을 경우 약43.5Kcal/mole이며, 촉매 Fe를 화학적으로 약 0.33wt. % 첨가할 경우에는 약 42.3Kcal/mole이다.

참 고 문 헌

1. J.W. Evans, et al., "Kinetics of the Oxidation and Nitridation of Silicon at High Temperature",

Department of Metallurgy, University of Manchester, Manchester, England (1958).

2. Carl Wagner, "Passivity during the Oxidation of Silicon at Elevated Temperature", *J. Appl. Phys.*, **29**(9), 1295 (1958).
3. Earl A. Gulbransen, et al., "Oxidation of Silicon at High Temperature and Low Pressure under Flow Conditions and the Vapor Pressure of Silicon", *J. Electrochem. Soc.*, **113**(8), 834(1966).
4. Donald R. Messier, et al., "Kinetics of Nitridation of Si Powder Compacts", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(9), 480 (1973).
5. N. Klingner, et al., "Reactions between silica and Graphite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(7), 369(1966).
6. Octave Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons. Inc., New York (1972).
7. Hong Yong Sohn, et al., *Gas-Solid Reactions*. Academic Press, New York (1976).

8. H. L. Schick, et al, "The Thermodynamic Analysis of the High Temperature Vaporization Properties of Silica", *Chem. Rev.*, **60**, 331-362 (1960).
9. D. R. Stull, et al., Thermodynamic Properties of the Elements, in Advances in Chemistry Series, No. 18, *Am. Chem. Soc.*, Washington, D. C., (1956).
10. S. I. Satoh, "The Heat of Formation and Specified Heat of Si_3N_4 ", Science Papers, *Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo*, **34**, 144-154 (1978).
11. C. E. Wicks, et al., "Thermodynamic Properties of Sixty-Five Elements; Their Oxides, Halids Carbides and Nitrides", *U. S. Bur. Minse Bull*, **29**, 605 (1963).
12. Tai-Il Mah. et al., Thesis, "Feasibility of the Formation of Si_3N_4 from Rice Hulls", Division of Materials Science and Engineering, University of Utah, U. S. A. (1972).
13. Jai-Sonn Lee, et al., Thesis, "Formation of Silicon Carbide from Korean Rice Hulls", Department of Materials Science, Korea Advanced Institute of Science (1975).
14. Jung-Gunn Lee, et al., "Formation of Silicon Carbide from Rice Hulls", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(2), 195 (1975).
15. E. D. Shchukin, et al., "Reduction in Strength of Ceramic Materials under the Influence of Molten Metals", *Soviet Materials Research*, **4**(3), 295-300 (1968).
16. G. R. Hennig, "Catalytic Oxidation of Graphite", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1129 (1962).
17. R. S. Wagner, et al., "The Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Crystal Growth and it's Application to Silicon", *Trans. Met. Soc. AIME*, **233**, 1053-1064 (1965).
18. E. T. Turkdogan, et al., "Kinetics and Equilibrium Consideration for Silicon Reaction between Silicate Melts and Graphite-Saturated Iron, Part 1; Reaction Equilibrai", *Trans. Met. Soc. AIME*, **227**, 1258 (1963).
19. K. Prabripataloong, et al., Thesis, "Reduction of SiO_2 by Molten Al", Department of Chemical Engineering, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada (1972).