

## Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 산화반응 기구

이 홍 립·최 태 운·김 중 우  
연세대학교 공과대학 요업공학과  
(1980년 10월 11일 접수)

### Oxidation Mechanism of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Hong-Lim Lee, Tae-Woon Choi, Jong-Woo Kim  
Dept. of Ceram. Eng., Yonsei Univ.  
(Received October 11, 1980)

#### ABSTRACT

The oxidation mechanism of the not sintered pellets and sintered bodies of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was investigated. in air over the temperature range of 800~1300°C. The β-cristobalite was instantaneously formed and covered the particles of powder packed in the not sintered and weakly sintered porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bodies by molecular diffusion of oxygen through the porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bodies and an immediate oxidation.

The diffusion of oxygen ion through the formed β-cristobalite surface layer is assumed to control the further oxidation of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles of the porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bodies. The diffusion coefficients and activation energies of oxygen ion through the β-cristobalite layer were obtained by the use of a derived equation.

#### 1. 서 론

Silicon nitride 는 이미 19세기말 제조특허가 나왔고<sup>1)</sup> 그후 몇몇사람에 의해서 연구보고가 있었지만<sup>2,3)</sup> 그다지 큰 관심을 보이지는 못했다. 그후 1970년대에 이르러 미국방청과 Ford 사, Westinghouse 사에서 가스 터빈 엔진, 노즐등 고성능 고온재료로 뛰어난 물성을 가지고 있다는 연구결과가 나오면서 많은 학자들에 의해서 활발한 연구가 진행되고 있다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 는 증전의 고온재료보다 저가이면서 열충격, 부식등의 열격성질이 우수하며, Young 을, 쥘임강도등 기계적성질도 뛰어나고 Mohs 경도가 9 이상이나 되어 다이아몬드에 버금가는 경도를 가지고 있어서 내마모성 또한 우수하다. Singhal<sup>4)</sup> 에 의하면 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 는 높은 산소 포텐셜하에서는 표면에 SiO<sub>2</sub> 층이 다음 (1)식의 반응에 의해서 생성하며 불순물로 존재하는 Mg<sup>2+</sup> 등의 금속이온이 이 SiO<sub>2</sub> 층을 통해서 확산하는 과정이 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 의 산화반응을 지배한다고 보고한 바 있다.



(1)식의 반응은 Kainasskii<sup>5)</sup> 이 보고한 후 많은 연구자들에<sup>6,7)</sup> 의해서 확인 및 인용된 바 있다. 본 연구에서는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 의 고온 산화분위기중에서의 안정성을 측정하고자 공기분위기하에서의 800~1300°C 의 온도범위로 가열하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 의 산화의 거동을 관찰하였다.

#### 2. 이 론

고체분말 또는 소결이 잘 되지 않거나 소결도가 낮은 소결체에 대한 기체·고체계의 반응은 Fig.1과 Fig. 2의 모델에 의해서 설명할 수 있다. 먼저 기체가 분말속으로 또는 소결체의 기공내부로 Fig.1에서와 같이 분자확산에 의해서 (2)식에 따라서 확산하여 들어간다.

$$J_i = \frac{\epsilon DP_i}{\phi LRT} \cdots \cdots (2)$$

여기서  $J_i$  는  $i$  성분의 분자확산속도 (gmol/cm<sup>2</sup> s),  $\epsilon$  는 기공율(무차원),  $L$  은 시료층의 두께 (cm),  $D$  는 분

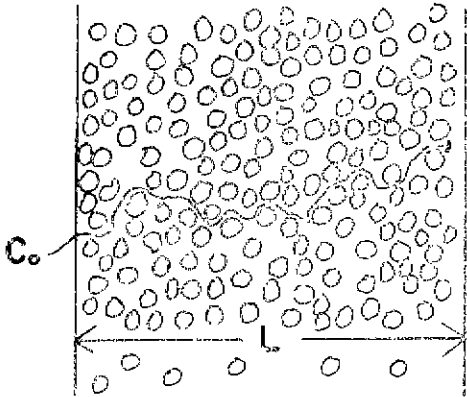


Fig. 1 An assumed model of molecular diffusion through the porous pellets.

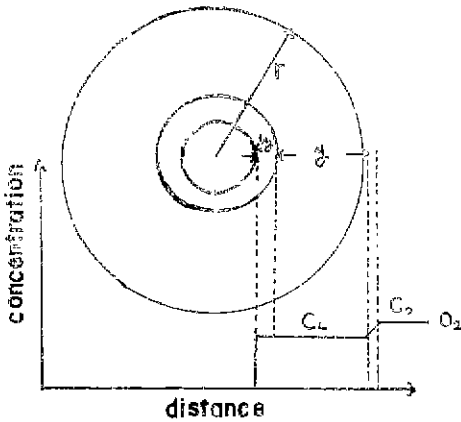


Fig. 2 An assumed model of the diffusion through a particle.

자확산계수(\$cm^2/s\$), \$R\$는 기체상수(\$82.05cm^3 \cdot atm/gmol \cdot K\$), \$T\$는 절대온도(\$K\$), \$P\_i\$는 \$i\$성분기체의 분압(\$atm\$)이며 \$\phi\$는 보정인자(무차원)이다. 분자확산을 하여 시료의 표면에 접근한 기체는 표면에서 기·고 반응을하여 새로운 생성물을 만들어서 표면층을 형성하고 이 표면층을 통해서 Fig. 2에서 나타낸 것과 같이 기체가 확산함으로써 반응은 계속된다. 그리고 이때 도면층이 치밀하고 안정할 때에는 표면층을 통한 확산이 반응속도를 지배하게 된다. 본 연구에서는 \$i\$성분이 산소이며 시료는 \$Si\_3N\_4\$이므로 (1)식의 반응에 의해서 \$SiO\_2\$의 표면층이 형성되고 이 표면층을 통한 확산이 반응을 저해한다고 가정한다. Fig. 2에 나타낸 것처럼 산소농도

\$C\_0\$에 의해서 반경 \$r\$인 입자표면이 산화되어 두께 \$y\$만큼의 \$SiO\_2\$가 형성되면 이 \$SiO\_2\$층을 통하여 산소가 확산하여 내부의 \$Si\_3N\_4\$와 반응하게되며 이때 발생하는 \$N\_2\$는 산소와 반대방향으로 확산하여 밖으로 나간다. Fick의 법칙은 (3)식으로 쓸 수 있다. 여기서 \$J\$는

$$J = -D \frac{dc}{dy} \dots \dots \dots (3)$$

확산속도(\$gmol/cm^2s\$)이며, \$D\$는 확산계수(\$cm^2/s\$), \$\frac{dc}{dy}\$는 농도구배(\$gmol/cm^2/cm\$)이다. (3)식을 Fig 2에 적용시키면 (4)식으로 쓸 수 있다. 여기서 \$C\_L\$은 \$SiO\_2\$층

$$J = D \frac{C_L - 0}{y + dy} \cong D \frac{C_L}{y} \dots \dots \dots (4)$$

의 산소기체의 농도이다. 니분소 \$dy\$층에 대한 산소농도의 증가속도를 (5)식으로 나타낼 수 있다. 단위시간

$$\frac{d(C_L y)}{dt} = C_L \frac{dy}{dt} \dots \dots \dots (5)$$

에 대해서 (4)식과 (5)식은 같은 값을 가지므로 (6)식을 얻을 수 있다. 또 Jander<sup>9)</sup>에 의하여 다음 (7)식이

$$D \frac{C_L}{y} = C_L \frac{dy}{dt} \dots \dots \dots (6)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y} \dots \dots \dots (7)$$

제안되었다. (6), (7)식을 비교하면 (8)식이 성립한다.

$$D = k \dots \dots \dots (8)$$

따라서 반응율은 \$x\$라고 하면 Fig. 2에서 (9)식을 유도할 수 있다.

$$x = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 - \frac{4}{3}\pi (r-y)^3}{\frac{4}{3}\pi r^3} = 1 - \left(1 - \frac{y}{r}\right)^3 \dots \dots (9)$$

(7), (8), (9)식을 정리하면 (10)식을 유도할 수 있다.

$$\left(1 - (1-x)^{\frac{1}{3}}\right)^2 = (2D/r^2)t \dots \dots \dots (10)$$

따라서 \$[1 - (1-x)^{\frac{1}{3}}]^2\$의 값과 반응시간 \$t\$와의 직선관계에서 그 기울기로부터 확산계수 \$D\$를 계산할 수 있다.

### 3. 실험

#### 3.1 시료 및 시편제조

시료는 분달상(200mesh)의 일분산 특급시약으로 그것의 화학성분은 Table 1과 같다. \$Si\_3N\_4\$는 \$\alpha\$형과 \$\beta\$형의 두가지가 있는데 X-선 회절 분석결과 본 실험에 사용된 시약은 \$\alpha\$-\$Si\_3N\_4\$가 주를 이루고 \$\beta\$-\$Si\_3N\_4\$가 일부 포함되어 있었다. 시편제조는 분달상의 시료 0.7g을 취하여 Steel mold로 \$2,000kg/cm^2\$의 압력을 가하여 \$14mm\phi \times 2.3mm\$ Pellet 상으로 만든 것과 위의 방법으로

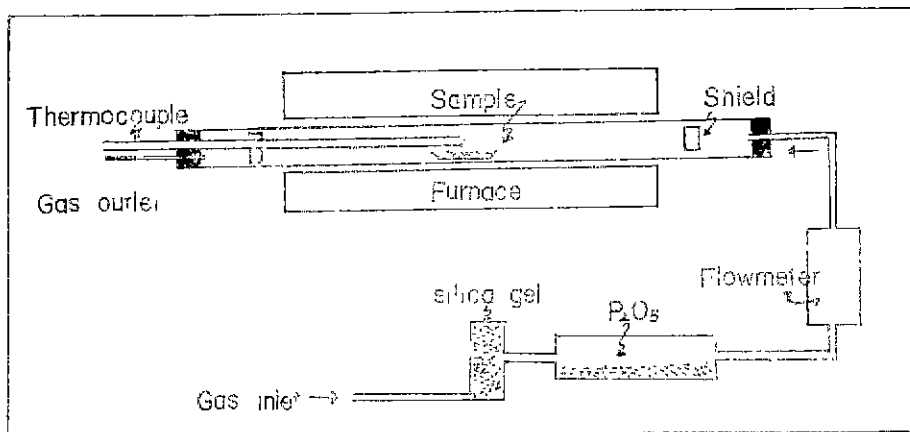


Fig. 3 Schematic view of the vaporization apparatus.

Table 1. The chemical composition of sample material.

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	98.2(%)
Al	0.2
C	0.12
Ca	0.12
Fe	0.65
Si	0.31

제조한 Pellet 상의 시편을 질소분위기에서 1300°C 트 24시간동안 소결한 것을 자작 시료로 사용하였으며 후자는 기공율이 약 50%였다.

3.2 실험장치

반응로는 Fig. 3에서 보인 바와 같이 Tube형 Siliconit 를 밀열체로 하는 전기로를 사용했으며 온도측정은 열전대 (Pt-Pt·Rh<sub>13</sub>)를 사용하였다. 산화분위기를 만들기 위해서 Carrier gas 는 공기를 사용하였는데 이때 공기 속에 포함되어 있는 수분을 제거하기 위하여 Silica gel 과 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 통과 시켰으며 Carrier gas 는 기체혼합장치를 써서 유속을 1cm<sup>3</sup>/s 로 일정하게 유지시켰다. 5°C/min 의 속도로 승온을 하여 일정시간 반응용 시킨 후 공기중에서 완전히 서냉 시킨 후 Microbalance 로 칭량 하였다.

3.3 반응율의 측정

고체에 대한 증발속도 또는 증기압의 측정 방법에는 Langmuir 법, Knudsen 법, Transpiration 법 그리고 질량분석등이 있으나<sup>10)</sup>, 본 연구에서는 Transpiration 법을 사용하여 반응전후의 시료의 질량변화로 부터 반응율을 측정하였는데 (11)식으로 나타내었다. 여기에서

$$\text{반응율 } (x) = \Delta w / w_0 \dots \dots \dots (11)$$

$\Delta W$ 는 질소분자와 산소분자와의 직접교환반응이 일어나면서 증가되는 질량,  $W_0$ 는 완전히 반응이 종결되어서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 성분이 SiO<sub>2</sub>로 완전히 변화되었을 때의 질량 증가량이다.

4. 결과 및 고찰

반응율과 시간과의 관계를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내

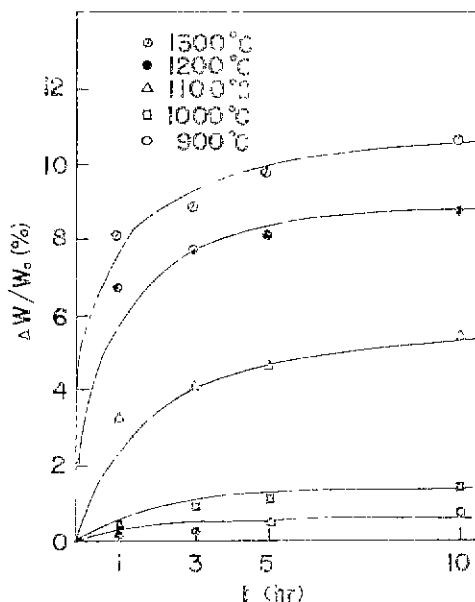


Fig. 4 Time dependence of volatility of not sintered pellets.

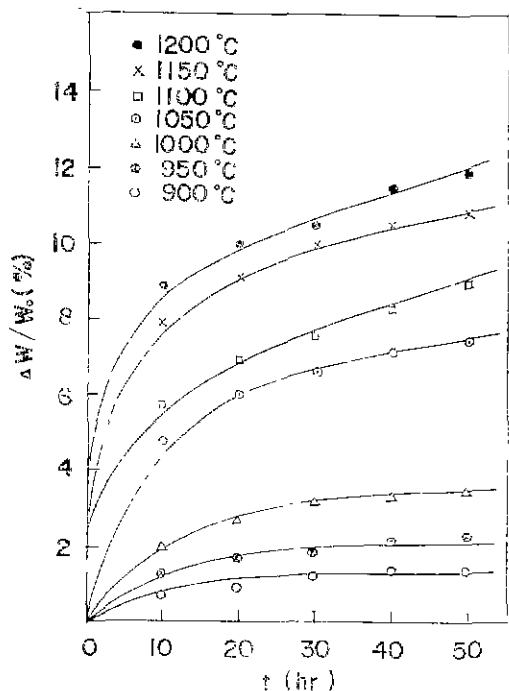


Fig. 5 Time dependence of volatility of sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pellets.

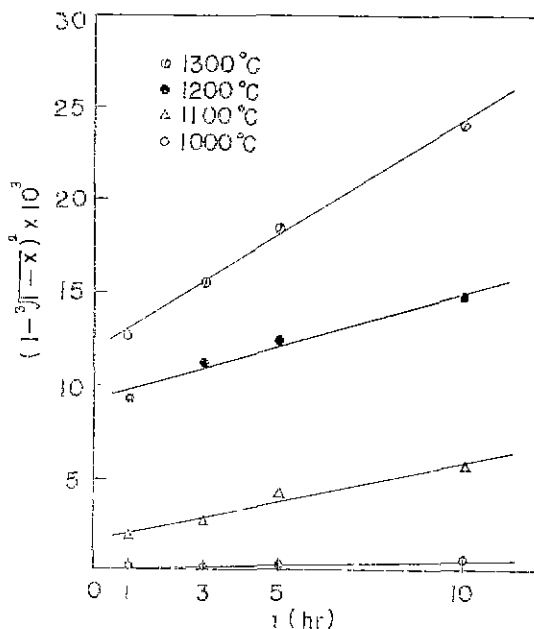


Fig. 6 Plot of  $(1 - \sqrt{1-x})^2 \times 10^3$  vs reaction time for not sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pellets.

었다. Fig. 4는 소결하지 않고 단지 압력만 가하여 Pellet 상으로 만든  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에 대한 측정 결과이며, Fig. 5는 가압하여 Pellet 상으로 만든 것을 다시  $1300^\circ\text{C}$ 로 길소분 위기하에서 24시간 소결한 다음 측정한 결과이다. 어느 쪽이나 모두 반응율은 시간에 대하여 포물선 모양을 나타내고 있으며 이는 시간의 경과에 따라서 포논의 조성이 변화함으로써 표면에서의 기·고간의 반응이 표면층에 의해서 지배를 받게되는 불균일증발(Incongruent vaporization)<sup>11)</sup>의 경우에 해당한다. 즉 표면에 안정한 상이 남아서 이 표면층을 통한 확산이 유효단계가 되는 것이다. 따라서 Fig. 4와 Fig. 5의 데이터를 (10)식에 의해서 나타낸 것이 각각 Fig. 6과 Fig. 7이다. 모두 직선을 나타내고 있어 기울기로부터 확산계수  $D$ 의 값을 구할 수 있다. 온도가 증가함에 따라 기울기, 즉 확산계수값이 증가하고 있는 것을 보여주고 있으며 이는 Fig. 4와 Fig. 5에서 온도가 증가함에 따라 반응율이 증가하는 원인이 되며 확산이 유효단계를 말해주고 있다. 또한 반응율이 최고 12%를 넘지 않고 있어서 (10)식이 충분히 잘 적용되는 범위임을 알 수 있다. 표면에 생성한  $\text{SiO}_2$ 층을 확인하기 위해서 X-선 회절 분석을 한 결과를 Fig. 8과 Fig. 9에

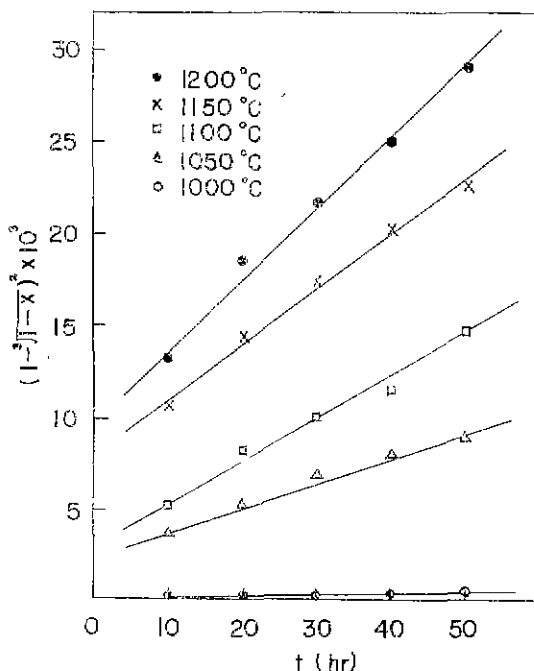


Fig. 7 Plot of  $(1 - \sqrt{1-x})^2 \times 10^3$  vs reaction time for sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pellets.

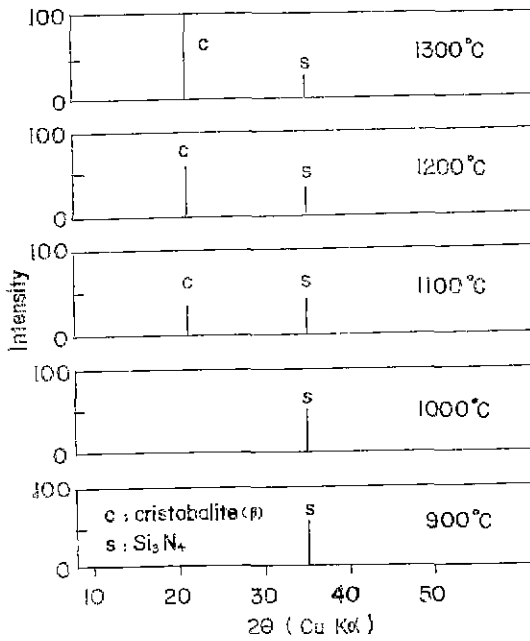


Fig. 8 X-ray diffraction pattern of the surface of not sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pellets after vaporization.

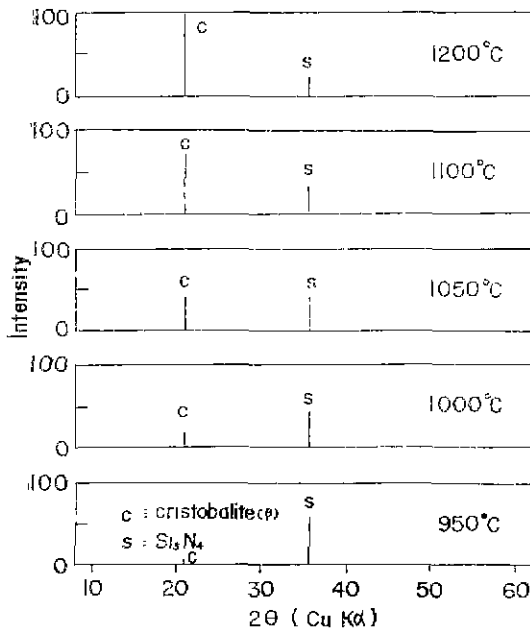


Fig. 9 X-ray diffraction pattern of the sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pellets after vaporization.

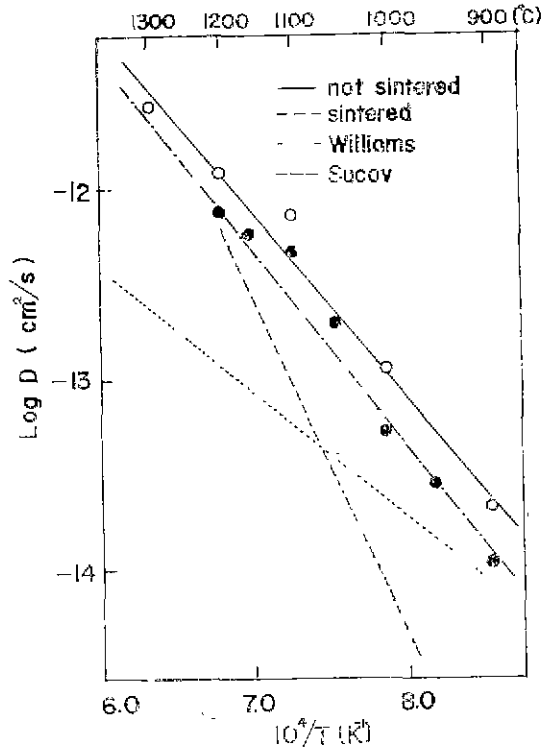


Fig. 10 Temperature dependence of diffusion coefficient.

나타내었다. 소결하지 않은 시료나 소결한 시료 모두 온도의 증가와 함께 β-cristobalite 상의 SiO<sub>2</sub>의 X-선 강도는 증가하면서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 X-선 강도는 저하되고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 표면에서 β-cristobalite의 확산층이 생성하여 이 확산층을 통한 산소의 확산이 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 산화를 지배함을 암시하고 있는 것이다. 앞의 Fig. 6과 Fig. 7로부터 확산계수를 구한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그리고 이것을 수식으로 표현하면 식 (12)와 (13)으로 나타낼 수 있다. (12)식은 소결하지 않은 시료에 대한 것이며, (13)식은

$$D = 6.61 \times 10^{-12} \exp(-44.7/RT) \dots\dots\dots (12)$$

$$D = 4.57 \times 10^{-12} \exp(-52.9/RT) \dots\dots\dots (13)$$

소결한 시료에 대한 것이다. 이렇게 구한 확산계수는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 표면에 생성된 β-cristobalite 층을 통한 산소이온의 확산계수인 것으로 믿어지며 활성화에너지는 비소결체와 소결체에 대해서 각각 44.7 및 52.9 kcal/mol이 얻어졌다. Williams<sup>12)</sup>와 Sucov<sup>13)</sup> 등이 용융 SiO<sub>2</sub> 또는 유리질 SiO<sub>2</sub>에 대해서 측정된 결과를 Fig. 10에 함께 나타내었다. 본 연구에서 구한 확산계수의 값은 유리

질  $\text{SiO}_2$  에 대한 값보다 약간 더 크며 활성화에너지는 중간정도의 값을 보여주고 있다.

### 5. 결 론

공기중에서  $\text{Si}_3\text{N}_4$  의 안정성을  $800\sim 1300^\circ\text{C}$  의 온도 범위에서 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 이면 고체입자가 기체와 반응하여 표면에 안정한 확산층을 생성하여 이 확산층을 통한 확산이 유효단계일 경우에는 반응물( $x$ )과 시간( $t$ ) 사이에는  $(1 - (1-x)^{1/2})^2 = (2D/r^2)t$  의 관계식이 성립함을 알았다.

2)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  는 공기중의 산소에 의하여 표면에  $\beta$ -cristobalite 를 생성하며 이 표면층을 통한 산소의 확산이  $\text{Si}_3\text{N}_4$  의 산화반응을 지배함을 알 수 있었다.

3) 이때 생성된  $\beta$ -cristobalite 층을 통한 산소의 확산 계수  $D$  는 비소결체 및 소결체에 대해서 각각 다음의 식으로 나타낼 수 있었다.

$$D = 6.61 \times 10^{-12} \exp(-44.7/RT)$$

$$D = 4.57 \times 10^{-12} \exp(-52.9/RT)$$

4) 활성화에너지는 각각 44.7 및 52.9 kcal/mol 을 얻었다.

### Reference

1. H. Mehner, German Patent 88999, 30. Sep, 1896.
2. A. Sinding-Larsen, U.S. Patent 9238 & 476, 20. July, 1909.
3. Badische Anilin und Soda Fabrik, German Patent 234129, 29. Apr, 1911.
4. S. C. Singhal. "Thermodynamics and Kinetics of

Oxidation of Hot Pressed Silicon Nitride," *J. Mater. Sci.*, **11**, 500-509 (1976).

5. I. S. Kaimasskii, E. V. Degyareva, and V. A. Kukhtenk, "Carborandum Products Bonded with Silicon Nitride." *Ogneupory*, **25**(4) 175-180 (1960).
6. R. M. Horton, "Oxidation Kinetics of Powdered Silicon Nitride," *J. Am. Cer. Soc.*, **52**(3) 121-124 (1969).
7. W. C. Tripp and H. C. Graham, "Oxidation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in the Range 1300 to  $1500^\circ\text{C}$ ," *J. Am. Cer. Soc.*, **59** [9-19] 399-403 (1976).
8. W. D. Kingery, "Introduction to Ceramics," John Wiley & Son, p. 219, (1970).
9. W. Jander, "Solid State Reaction at High Temperature," *Z. anorg u. allgem. chem*, **163** 1-7 (1927).
10. H. L. Lee and T. Sata, "Vaporization from Refractory Bricks of the System  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  and Effect of oxide Additives on Vaporization Rate of  $\text{MgAlCrO}_4$ ," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **87**(1) 3-3(1979).
11. H. L. Lee and T. Sata, "Vacuum Vaporization of the System  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**(3) 136-144 (1978).
12. E. L. Williams, "Diffusion of Oxygen in Fused Silica," *J. Am Cer. Soc.*, **48**(4) 190-194 (1965).
13. E. W. Suvov. "Diffusion of Oxygen in Vitreous Silica," *J. Am. Cer. Soc.*, **46**(1) 14-20 (1963).