

珪素의 窒化反應에 있어 酸化마그네시움의 效果 (Densification of Silicon Nitride 2 報)

朴 金 喆·崔 相 旭*
 漢陽大學校
 (1983年10月14日 接受)

Effect of Magnesium Oxide on the Nitridation of Silicon Compact.

Keum-Churl Park and Sang-Wook Choi*
 Han Yang university
 (Received Oct. 14, 1983)

ABSTRACT

In order to enhance the rate of the nitridation and to give the high density of reaction-bonded silicon nitride, MgO powders as nitriding aid were added to silicon powders and the mixture was pressed isostatically into compacts, which were nitrided in the furnace of 1,350°C where 95% N₂-5% H₂ gases were flowing.

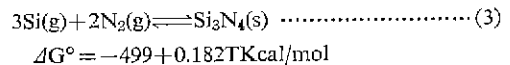
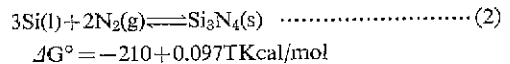
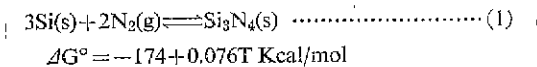
As the other nitriding aid, Mg(NO₃)₂·6H₂O was selected. A slip, made of magnesium nitrate solution and fine silicon particles, was spray-dried and then decomposed at 300°C. Magnesium oxide-coated silicon powders were formed into compacts, prior to the nitridation on the same condition as the former.

Magnesium nitrate (MgO, produced from the decomposition of magnesium nitrate) was more effective for the formation of the β-phase in the initial stage of the nitridation probably due to the easy formation of MgO-SiO₂-metal oxide eutectic melt. It has been confirmed that forsterite was formed as a result of the reaction between MgO and SiO₂ film of silicon surface. It was considered that MgO, produced from magnesium nitrate, may be finer, more reactive and more uniformly distributed on the surface of silicon particles than original MgO.

The higher the forming pressure was, the more the β-phase was formed.

I 緒 論

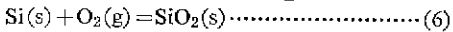
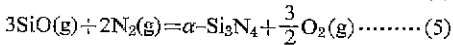
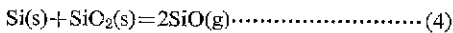
反應結合窒化珪素(Reaction-bonded silicon nitride)는 아이소스탁틱프레스로 珪素粉末의 compact를 만들어 1,200°C의 Ar 분위기에서豫備燒結을 시킨 다음, 窒素가스가 흐르고 있는 1,200~1,450°C의 反應爐에서 窒化反應을 시켜 만든다¹⁾고 한다. 珪素는 다음과과 같이 固相, 液相, 또는 氣相의 상태로 窒素가스와 反應하면 각각 窒化珪素가 될 수 있다²⁻⁴⁾.



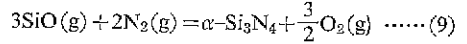
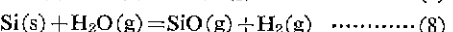
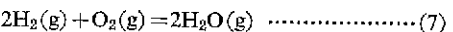
70%의 共有結合과 30%의 이온結合성을 띤 窒化珪素⁵⁾는 低溫型(α-型)과 高溫型(β-型)의 두 變態^{6,7)}를 가지는데 모두 立方晶系⁸⁾에 속하며 β-型은 Si와 N으로 된 四面體 3個가 1個의 窒素를 共有하여 만든 一層構造이고 α-型은 二層構造로서 서로 mirror image를 갖는데^{9,10)} 이 때문에 α-型에서 β-型으로의 轉移는 構造의 單位細胞當 6個의 Si-N結合이 끊어져서 結晶의 reconstruction이 일어남으로 內部에너지의 昇화는 적지만 活性化에너지는 높다¹¹⁾. α-型의 格子常數는 a=

* 仁荷大學校
 Inha university

7.756±0.0020Å, c=5.6193±0.0028Å 이고 β-型の 格子 常數는 a=7.6062±0.0038Å, c=2.90934±0.0019Å 인 데^{6,7,8,10,12} 이들 모두 原子間거리(Si-N)는 약 1.77 Å, 結合角(N-Si-N)은 109°28' 이다.^{9,10} α-型은 약 1.5 %의 酸素가 窒素위치에 置換되어 이루어진 缺陷構造 인 酸窒化珪素^{12,13}(Si_{11.5}N₁₅O_{0.5})이며, 酸素의 含量에 따라 格子의 長이가 변화¹⁴한다고 하였으나 α-型の 單 結晶으로 酸素를 定量한 結果는 0.05~0.09%에 불과하였 고¹⁰ 많은 연구자들^{9,15~19}은 珪素와 窒素만으로 된 순수化合物로 알고 있다. α-型은 不安定한 變態²⁰로서 그 生成은 珪素의 熔融溫度(1413°C)이하에서나 窒化 反應의 초기단계에서 固狀의 珪素粉末과 窒素가 反應 하여 氣孔속으로 가는 針狀¹¹이 자라지만 그 結晶成長의 條件에 따라 모양이 달라진다¹⁰. 또 α-型은 Si 가 스¹¹나 SiO 가스²³가 窒素가스와의 氣相反應으로 생겨 난다. 모든 溫度에서 安定相인 β-型的 生成은 주로 珪素의 熔融溫度이상에서 생기는 液相속에서 큰 粒子狀으로 자란다^{11,23~26}고 하며 固相의 珪素와 窒素가스가 직접 反應하여도 만들어진다²⁰. 이러한 窒化反應에 쓰이는 珪素중 Fe^{26~31,36,30}, Mn^{27,28}, Co^{27,28}, Ni²⁷ 및 Al³⁰등의 金屬이 少量 존재하면 그 反應에 영향을 미치게 되는데, 특히 Fe는 珪素와 反應하여 熔融溫度가 1207°C 인 FeSi₃^{30,32}를 만들게 되고 이 melt에 窒素가스가 녹기 때문에 melt속에서 β-型的의 核生成을 용이하게 해 준다^{29,33,34}. 또 Fe는 珪素表面에 3nm의 두께로 덮혀 있는 native silica film(SiO₂)²⁶을 SiO와 O₂로 分解시키는 促進役割^{22,26,28}을 하며 이때 α-型이 生成된다^{22,28,54}. 즉 珪素는 表面의 실리커와 反應하여 SiO가 발생되고 이것은 窒素와의 氣相反應으로 α-型이 生成된다.



또 珪素에 Al이 존재하면 β-型이 증가되는 경향을 보이며 Al이 Al₂O₃로 바뀌면 β-型이 더욱 安定化된다³⁵. 한편 窒化反應에 쓰는 窒素가스에 水蒸氣, 水素 또는 酸素등의 가스가 섞여 있으면 窒化反應에 영향^{6,11,23,36~39}을 미치게 되는데, 특히 水素가스는 窒化反應의 初期段階에서 酸素의 分壓을 내리주고³⁸ SiO의 生成을 촉진함으로써 α-Si₃N₄를 만들게 된다^{1,22,34,36,39,40}. 水素에 의한 다음과 같은 연쇄반응¹¹으로 발생되는 SiO 가스를 실제로 관찰⁴¹한바 있다.



水素는 窒化反應時 結晶의 크기 및 氣孔率의 감소, 結晶 및 氣孔의 分布를 均一하게 해 주고, 또 1200°C에서 NH₃와 SiH₄를 발생시켜 곧 α-Si₃N₄를 生成되게 한다⁴². 또한 分子狀態의 窒素가 珪素와 反應하면 α-型, 原子狀態의 窒素가 珪素와 反應하면 β-型이 각각 生成⁴³되는데 水素는 珪素表面에 生成된 窒化物層에 原子狀態의 窒素가 통과될 수 있는 管을 오케 유지시켜 주는데 有効하다⁴².

실제 窒素와 水素의 混合가스를 사용하여 窒化反應을 시킨 結果는 窒素가스만을 사용했을 때보다 훨씬 反應率이 높았다^{42,44,55}. 反應結合窒化珪素(RBSN)의 燒結促進劑로서 MgO^{45~49}, Y₂O₃^{47,51}, 플루오르化合物⁵⁰, CeO₂⁵², MgCl₂⁵³등을 쓰고 있다.

본 연구에서는 窒化反應에 큰 영향을 주는 雜分을 제거한 가는 粒子의 珪素에 대하여 아이소스탁티프레스로 압력을 달리하여 成形하고 窒化反應을 促進시키기 위하여 窒素에 5%의 水素를 포함한 混合가스를 써서 1350°C에서의 유지시간에 따른 窒化率과 compact의 緻密性에 따른 窒化率 및 α/β比를 究明하고자 하였다. 또 燒結促進劑로 알려진 MgO 粉末(8%)을 珪素粉末에 넣고, 한편 珪素粒子表面에서의 MgO 分布를 균일하게 할 목적으로 窒酸마그네슘—珪素현탁액을 spray-drying, 熱分解시켜 각각 compact로 만들어 窒化反應率, 相的構成 및 微構造等 窒化反應에 미치는 영향을 究明하고자 서로 比較, 檢討하였다.

II 實驗方法

1. 原料

本 實驗에 사용한 珪素는 AME No 300 인데 그 不純物의 含量과 B. E. T. 比表面積은 Table 1 과 같다. 또 窒化反應率을 올리기 위하여 燒結助劑로 쓰고 있는 MgO^{45~49}와 이것과 效果를 比較하기 위하여 Mg(NO₃)₂·6H₂O를 사용하였는데 모두 BDH의 Anala R 級이었다.

Table 1. B. E. T. Specific Surface Area and Chemical Analysis of Metal Silicon⁵⁶

Elements	Al	Ca	Mg	Fe	Si
Content (%)	0.282	0.352	0.003	0.425	balance
B. E. T. specific surface area (m ² /kg)	2826.8				

2. 試片의 調製⁵⁶⁾

珪素試料는 평균粒도가 5 μm 인 金屬珪素(A), 珪素 : 酸化마그네시움=92 : 8(wt.%)인 것(B), 珪素 : 窒酸마그네시움=92 : 51.3(MgO 기준으로 8. wt%)인 것(C)를 使用 하였으며 (B)는 agate mortar 에서 건식으로 섞은 뒤, isopropyl alcohol 을 부어 습식으로 다시 섞고, 말려서 덩어리를 부쳤다. (C)는 증류수에 窒酸마그네시움을 녹여서 珪素와 섞어 현탁액을 만든 다음 spray-drying 하고 약 300°C 에서 충분히 熱分解시켰다. 이들 (A), (B) 및 (C)를 각각 振動器에서 粒子充實하여 濕式 isostatic press 로 加壓하여 compact 를 만들었다.

3. 窒化反應

窒化反應爐는 알루미늄나관에 發熱體인 金屬 Mo 線을 감은 것을 사용하였는데 그 속으로 95%N₂/5%H₂의 混合가스를 약 20ml/min 의 속도로 보내고 濕度는 Salford Electrical Co. 濕度計로 1000±500ppm 되게 하였다. 충분히 건조된 compact 를 窒化珪素로 만든 反應점지에 담고 反應時 揮發性⁵⁷⁾을 억제 시키기 위하여 窒化珪素와 MgO 를 95 : 5로 섞어 만든 가루로써 compact 를 5mm 이상 덮어 보이지 않게 하고, 1350°C 로 유지한 窒化反應爐에 넣은 다음, 소정의 시간동안 유지시켰다.

4. 부피比重

窒化珪素試片에 대하여 前報와 같은 方法⁵⁶⁾으로 부피比重을 측정하였다.

5. 反應량의 계산

所定의 時間동안 유지시켜 窒化反應시켜 얻은 試片의 무게增加率을 粒子들의 比表面積으로 나누어 각 유지時間에서의 粒子單位比表面積當 窒化反應量으로 하였다.

6. 鑛物分析 및 α/β比

窒化反應시킨 試片을 WC製 percussion mortar 로 140 레쉬(0.105mm) 이하 되도록 粉碎하여 試料로 하였다. X-線回折分析은 Phillips 1300 으로 range 1×10³cps, time const. 2 sec, Cu Kα, scanning speed 1°/min, chart speed 1cm/min 의 조건으로 하였다. 10~60°의 범위에서 얻은 pattern 중에서 α-Si₃N₄는 (101), (110), (200), (201), (102), (210), (300)面, β-Si₃N₄는 (110), (200) (101), (210)面, Si는 (111), (220)面에 대한 peak 의 높이를 측정하여 Gazzara 等の 방법⁵⁸⁾으로 시료에 포함된 鑛物相의 함량을 계산하였는데 각 相 當 反應生成物인 α-Si₃N₄와 β-Si₃N₄ 및 未反應의 Si의 함량을 합하여 100으로 하였으며 α-Si₃N₄와 β-Si₃N₄의 함량비

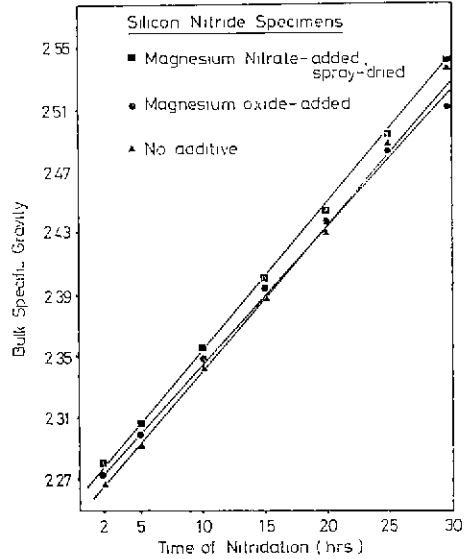


Fig. 1. Changes in bulk specific gravity of nitrified bodies with holding time of nitridation at 1350°C

率을 계산하여 α/β比로 하였다.

7. 微構造의 觀察

窒化反應시킨 試片을 원주형의 플라스틱형틀의 바닥에 놓고 에폭시樹脂를 부어 채우고 硬化시킨 다음, 試片의 表面을 砥粒으로 研磨하고 마저막으로 6μm 와 1μm 의 diamond 가루로써 차례로 약 5 시간씩 polisher 에서 polishing 한 것을 光學顯微鏡으로 微構造 및 構成相을 觀察하였으며 最終擴大率이 370배의 도록 촬영하였다.

III 實驗結果 및 考察

1. 부피比重의 變化 및 窒化反應速度

Isostatic press 로 4,224kgf/cm²의 壓力을 加하여 成形한 compact 를 1,350°C 의 溫度에서 1.5, 3, 5, 10, 15, 20, 25 및 30 時間동안 유지시켜 窒化反應시킨 3種의 試片((A) : 순수珪素, (B) : 8%의 MgO 를 添加한 것, (C) : 熱分解生成된 MgO 기준으로 8%되게 窒酸마그네시움添加한 것)에 대하여 부피比重을 측정하여 Fig. 1 에 나타내었다. 일반적으로 維持時間을 길게 할수록 부피比重의 값은 直線的으로 增加하였는데 試片(C)가 다른 (A)와 (B)보다 큰 값을 가졌다. MgO 粒子를 첨가하는 것보다 窒酸마그네시움의 熱分解로 생긴 MgO 쪽이 分散性이 더 좋아 粒子表面에 均一한 分布를 나타내며⁵⁶⁾ 珪素表面의 실리카層과의 反應이 쉽

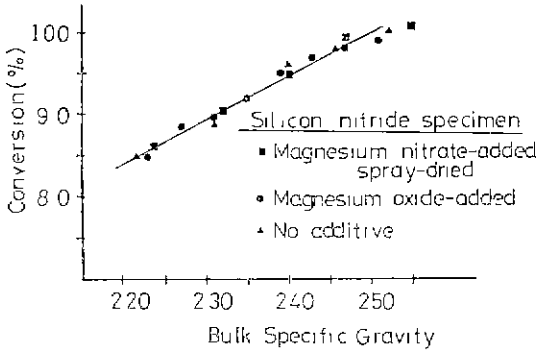


Fig. 2. Conversion of silicon compact to silicon nitride as a function of gained bulk specific gravity.

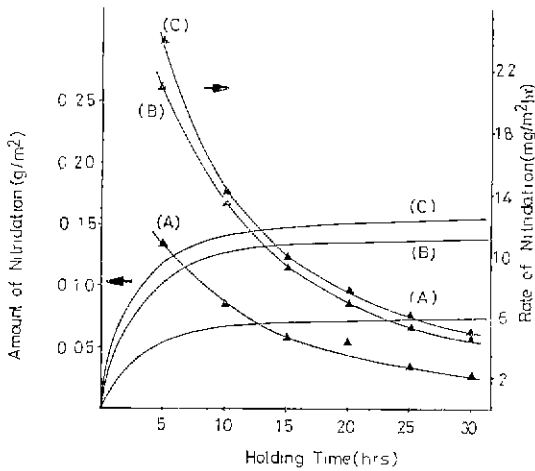


Fig. 3. Dependence of nitriding kinetics on additives.
 (A): no additive
 (B): with MgO
 (C): with MgO, originated from magnesium nitrate

게 일어나서 $MgO-SiO_2$ 系 化合物을 관통코 이로 인하여 密化에 도움을 준 것으로 생각된다. 이러한 관계를 X-線回折分析으로 계산한 窒化率을 比重의 變化和 관련지어 보면 Fig. 2와 같다. 珪素 compact의 比重이 약 1.56⁶⁾이나 얻어진 窒化珪素의 比重은 다 같이 窒化率 약 100%일때의 85% (약 2.53) 이상이었다. 또 珪素粒子的 單位表面積과 單位時間에 일어나는 窒化反應의 速度를 Fig. 3에 나타내었다. MgO와 窒酸다그네시움을 添加한 것이 珪素만으로 된 것보다 窒化反應速度가 훨씬 빨랐는데 이들중에 窒酸 다그네시움을 첨가한 것이 더 效果的이었다. 이 그림의 일반적인 경향은 窒化反應溫度에서 初期에는 상당히 빠른

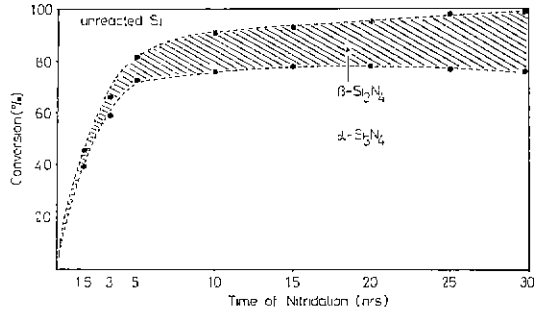
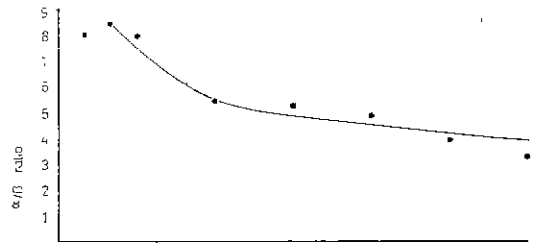


Fig. 4. Conversion of silicon compacts to silicon nitride with holding time of nitridation at 1350°C.
 $\% \alpha-Si_3N_4 + \% \beta-Si_3N_4 + \% Si = 100\%$

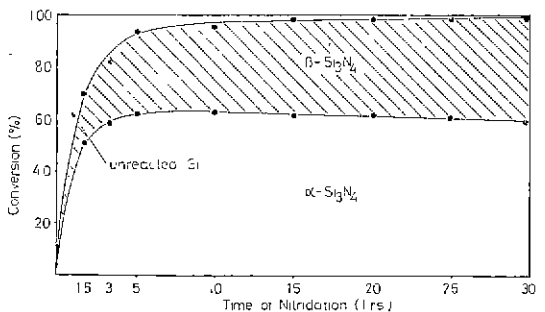


Fig. 5. Conversion of silicon compacts with 8% magnesium oxide to silicon nitride.
 $\% \alpha-Si_3N_4 + \% \beta-Si_3N_4 + \% Si = 100\%$

速度로 反應이 일어나지만 反應이 오래 계속 될수록 낮은 反應速度를 나타내었다. 이것은 窒化反應이 珪素粒子的 表面에서부터 일어나서 生成된 窒化珪素가 粒子表面을 덮어서 窒素가스의 接觸을 방해하기 때문인 것으로 생각된다.

2. 相의 構成 및 窒化珪素相의 比(α/β 比)

窒化反應의 維持時間이 다른 各試片(A), (B), (C)

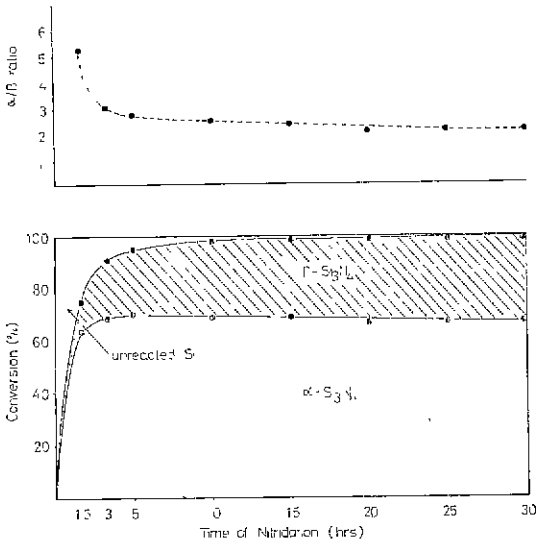


Fig. 6. Conversion of silicon compacts with 8% magnesium oxide originated from magnesium nitrate, to silicon nitride. % α - Si_3N_4 + % β - Si_3N_4 + %Si = 100%

에 대하여 生成된 α -窒化珪素, β -窒化珪素 및 未反應의 珪素를 X-線回折分析法⁵⁸⁾으로 定量分析을 하였고 生成된 α -相과 β -相의 比(α/β 比)를 계산하여 Fig. 4, 5 및 6에 각각 나타내었다. 窒化率의 표시는 α -相, β -相 및 未反應珪素의 含量을 위하여 100%로 나타내었고 (B)와 (C)에서의 MgO 含量은 따로 分析하였는데 여기에는 포함시키지 않았다. 이들 그림에서 모든 試片이 5時間이내에서 窒化率 80% 이상을 나타내고, 30時間에서 거의 完結되는 현상을 보였는데 이들중에서도 窒酸마그네시움과 酸化마그네시움을 添加한 것이 添加하지 않은 것보다 더 높은 窒化率을 보였다. 窒酸마그네시움을 添加한 것은 5時間만에 95% 이상의 窒化率을 보이며 이 添加劑는 窒化反應에 促進役割을 하는 것으로 보였다. 添加劑를 넣지 않은 試片으로 얻은 Fig. 4에서 窒化反應의 初期에 窒化率이 比較的 높은 것은 比表面積이 큰 珪素⁵⁹⁾를 사용하였으며, 窒化反應의 방해역할을 하는 珪素表面의 실리카 피막²⁰⁾은 微量 함유된 Fe의 觸媒下에서 揮發性인 SiO 와 O_2 로 分解^{22, 28, 28)}될 뿐 아니라 窒化가스중의 水素로 因하여 生成된 $\text{SiO}^{39, 40)}$ 가 窒化反應의 初期에 많이 發生되어 SiO 와 N_2 의 氣相反應이 활발하게 일어나서 α -相이 많이 生成^{22, 28, 54)}되기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 液相^{11, 23, 25)}과 固相²⁾에서 生成할 수 있는 β -相은 이 환경에서 많은 量을 生成시키

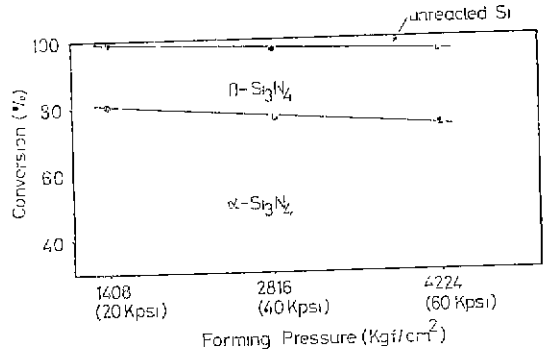


Fig. 7. Conversion of silicon compact to silicon nitride with forming pressure (nitrided at 1350°C for 30 hrs).

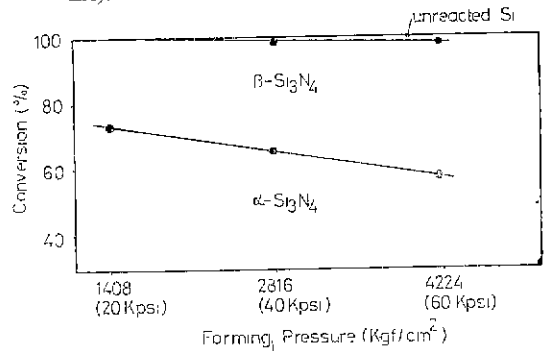


Fig. 8. Conversion of MgO-added silicon compact to silicon nitride with forming pressure (nitrided at 1350°C for 30hrs). % α - Si_3N_4 + % β - Si_3N_4 + %Si = 100%

지 못함으로 α/β 比는 상당히 높게 나타내는 것으로 보인다. 酸化마그네시움과 窒酸마그네시움을 첨가한 試片에서 얻은 Fig. 5와 Fig. 6에서는 珪素表面의 SiO_2 와 첨가된 MgO가 쉽게 反應하여 forsterite를 만들게 되고⁶⁰⁾ 그 일부는 다른 結晶물과 함께 液相으로 변하여 두 成分의 界面으로 擴散⁵⁹⁾됨으로 실리카 層內部에 있는 金屬珪素表面이 노출되며 液相內에서의 窒化反應과 固相-氣相間의 窒化反應이 일어나서 β -相의 生成이 촉진된 것으로 생각된다. 또한 維持時間이 길어짐에 따라 α -相과 未反應의 珪素의 量은 줄어들고 반면에 β -相의 量이 약간 增加되고 있음을 보여 주는데, 液相의 生成量이 時間에 따라 약간 增加하고 이 속에 活性窒素^{29, 43)}가 녹아 있어 窒化反應이 일어날때 β -相이 生成될 뿐 아니라 MgO는 α -相의 轉移를 도와주는 것으로 생각된다. 成形壓를 달리하고 같은 條件(1,350°C 30時間)으로 窒化反應시킨 (A), (B), (C)의 試片에

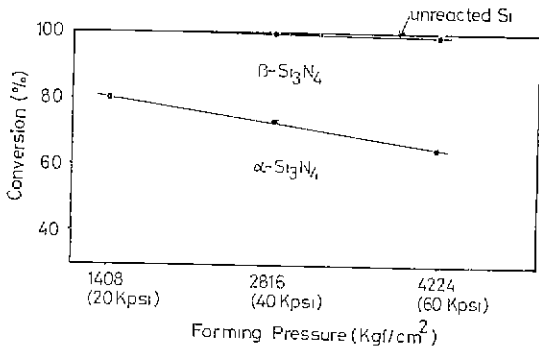


Fig. 9. Conversion of MgO-added (originated from magnesium nitrate) silicon compact to silicon nitride with forming pressure (nitrided at 1350°C for 30 hrs).

대하여 成形壓力의 變化에 따른 相的構成의 變化를 Fig. 7, 8 및 9에 각각 나타내었다. 일반적으로 보아서 低壓으로 成形한 것이 高壓으로 成形한 것 보다 α-相의 生成量이 더 많고 窒化率도 높았다. 이것은 窒素가스의 内部擴散이 律速단계임을 나타내며 특히 高壓으로 成形된 것은 β-相의 生成이 많아지는 경향을 보이는데 이러한 현상이 律速단계를 뒷받침해 주고 있다. 즉 치밀組織内에서는 揮發成分의 발생이 억제되고 氣相反應보다는 높은 窒素分壓에 의한 固相-氣相, 또는 일부 液相에 녹아 있는 窒素가스와의 固相-液相反應이 더 優勢하여 β-相의 生成이 많아지는 것으로 보인다.

3. 微構造

2,816kgf/cm²의 成形壓과 1,350°C에서 5, 10, 30時間, 4,224kgf/cm²의 成形壓과 1,350°C에서 1.5, 10, 30時間, 4,224kgf/cm²의 成形壓과 1,350°C에서 5, 10, 30時間씩 각각 維持하여 窒化反應시킨 試片들에 대하여 370 倍의 光學顯微鏡사진을 Fig. 10, 11, 12에 나타내었다. Fig. 10(A)에서 흰색은 未反應의 珪素粒子, 灰色

은 生成된 窒化珪素, 검은색은 주로 氣孔을 나타낸다. 珪素粒子의 表面에서 窒化反應이 일어나서 점차 안쪽으로 이루어지고 있음을 볼 수 있다. 窒化反應時間이 차츰 길어짐에 따라 (Fig. 10(B) 및 10(C)) 生成된 窒化珪素의 層은 많아지고 氣孔의 크기는 작아졌으나 未反應의 珪素가 다소 남아 있음을 보여 준다. Fig. 11(A)에서는 Fig. 10(A)와 다른 모양으로 表面窒化反應의 흔적으로 보이는 작은 凹凸이 많은데 Fig. 11(B)와 11(C)에서는 元素의 珪素粒子内에 氣孔과 窒化珪素, 또 일부 未反應의 珪素가 남아있는데 氣孔과 窒化珪素가 不規則하기 때문에 남아 있는 珪素는 마치 그물모양과 같이 보인다. 氣孔은 compact 중에 처음부터 存在하던 것과 窒化反應時 揮發物質이 남긴 것으로 보이는 것도 있다. 試片(C)에 대한 Fig. 12에서는 Fig. 11에서 볼 수 있던 현상이 더욱 두드러진데 窒化反應이 珪素粒子表面뿐 아니라 内部에서도 일어나고 남아 있는 未反應의 珪素粒子는 서로 길게 연결되어 있다. 그리고 남아 있는 氣孔은 分散되어 있다가 窒化反應이 진행됨에 따라 이 氣孔内에 結晶이 生成^{1,11)}되어 작아지고 결국 氣孔의 數가 적어져서 組織이 다소 치밀하게 되는 것으로 생각된다. 또 未反應의 珪素는 상당히 줄어들어서 거의 찾아 볼 수 없게 된다.

4. MgO의 定量

添加劑를 넣은 試片(B)와 (C)에 대하여 原子吸光器로 MgO 含量을 分析하였는데 그 結果는 Table 2⁵⁾과

Table 2. Quantitative Analysis of MgO in Silicon Nitride by Atomic Absorption Spectrophotometer.

Kind Nitriding Time(hrs)	Silicon Nitride from MgO-added silicon compact		Silicon Nitride from Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O-added silicon compact	
	5	30	5	30
MgO (%)	4.96	4.75	4.79	4.57

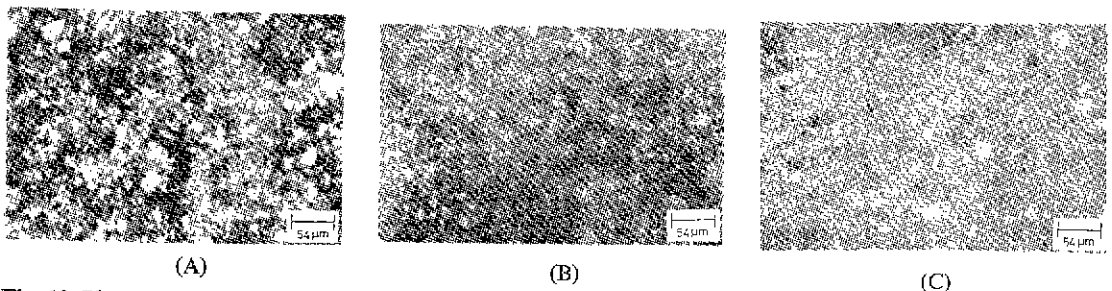


Fig. 10. Photographs of optical microscope for nitrided bodies without additive, (formed at 2,816kgf/cm², nitrided at 1,350°C for 5 hrs(A), 10 hrs(B) and 30 hrs (C)).

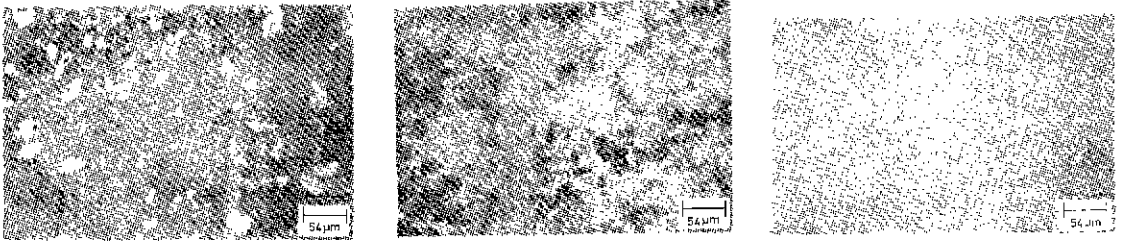


Fig. 11. Photographs of optical microscope for nitrided bodies with 5% MgO (formed at 4,224 kgf/cm², nitrided at 1,350°C for 5 hrs (D), 10 hrs(E) and 30 hrs (F)).



Fig. 12. Photographs of optical microscope for nitrided bodies with 5% MgO, originated from magnesium nitrate (formed at 4,224 kgf/cm², nitrided at 1,350°C for 1.5 hrs (G), 10 hrs(H) and 30 hrs(I)).

같다.

이 표에서 窒化反應중에 MgO 가 다소 揮發하는 것으로 보이며 이것은 다른 物質과 反應하여 熔融點이 낮은 eutectics 를 만들기 때문으로 생각된다. 窒化反應時間이 길어질수록 MgO 의 減量은 많았으며 MgO 보다 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O 를 添加한 것이 더 큰 減量을 보였다.

IV 結 論

窒化反應에서 MgO 의 效果를 究明하기 위하여 窒化珪素內에 5% 정도 함유되도록 珪素에 미리 8% 섞고 compact 로 만든 다음, 95%N₂/5%H₂ 가스에 수증기 1000±500ppm 이 섞인 혼합가스를 흘려보내면서 1300°C 에서 일정한 시간동안 維持하여 窒化反應을 시켰다. 效果를 비교하기 위하여 珪素에 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O 를 섞어 熱分解시켜 만든 調合物에 대하여도 같은 方法으로 窒化珪素의 試片을 만들었고 이들에 대하여 實驗을 행하여 얻은 結果는 다음과 같다.

1. 反應時間이 길수록 窒化率이 높았으나 窒化速度는 점점 낮아졌다. 모두 5時間동안의 窒化率은 85% 이상이었다.
2. 窒化率이 增加됨에 따라 부피比價이 增加되었다.

3. MgO 의 添加는 窒化反應에 큰 促進效果를 나타내었는데 窒酸마그네시움은 더 큰 效果를 보였다. 이것은 窒酸마그네시움의 熱分解로 生成되는 MgO 가 粒子의 微細, 均一性 및 反應性등이 증기 때문에 珪素表面의 실리카와 反應하여 forsterite 를 만든다.

4. Mg(NO₃)₂ · 6H₂O 는 β-相의 生成에 影響을 주고 α-相에서 β-相으로의 轉移에 效果가 있다. 이것은 β-相의 生成과 轉移에 필수적인 eutectic melt 를 만들어 주는 것으로 생각된다.

5. 高壓으로 成形한 compact 에서는 β-相이 많이 生成되었다. 內部氣孔內의 窒素分壓으로 SiO 의 生成이 억제되고 따라서 β-相의 生成기구인 固相-氣相 및 固相-液相反應이 支配的인 것으로 보인다.

6. 珪素만으로 만든 試片은 粒子表面에서 窒化反應이 주로 일어나지만 MgO 나 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O 가 添加된 것은 表面과 內部에서 窒化反應이 일어나기 때문에 窒化反應速度가 빠르다. 이러한 현상은 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O 添加된 것이 더 두드러지게 나타났다. 內部에서 窒化反應의 律速인 窒素의 擴散은 珪素 compact 內部에서 固體의 증발로 생긴 毛細管으로 窒素가 流入되든가 固體珪素內에 活性化窒素가 chemisorption⁶¹⁾이 되어 珪化反應이 進行되는 것으로 믿어

진다.

7. 窒化反應이 진행됨에 따라 揮發成分에 富으로 보이는 氣孔을 남기게 되나 차츰 氣孔의 크기와 모양이 바뀌게 된다.
8. 窒化反應이 일어날때 添加한 MgO의 일부가 減少되는데 이것은 MgO가 다른 成分과 같이 熔融點이 낮은 物質을 生成하든가 高溫에서 昇化하는 것으로 믿어진다.
9. 全反應時間에 따른 平均 窒化反應速度는 珪素單일 때는 5~30時間 維持할 때 10~2mg/m²hr이고 窒酸 마그네시움을 添加했을때는 같은 時間에 23~5mg/m²hr이었다.

後記: 이 研究에 도움을 주신 英國의 Leeds 大學校 藥劑科에 게지는 Dr. A. J. Moulson 과 Dr. J. R. G. Evans 에게 깊은 감사론 드린다.

References

- 1) A. J. Moulson, "Reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties", *J. Mater. Sci.*, **14** 1017-1051 (1979).
- 2) W. B. Hincke, L. R. Brantley, "The high temperature equilibrium between silicon nitride, silicon and nitrogen", *J. Am. Chem. Soc.*, **52** 48-52 (1930).
- 3) K. Blegen, "Equilibria and kinetics in the systems Si-N and Si-N-O", Special Ceramics vol. 6 edited by P. Popper, 223-244 Brit. Ceram. Res. Asso., Stoke-on-Trent (1975).
- 4) R. D. Pehlke, J. F. Elliott, "High temperature thermodynamics of the silicon, nitrogen, silicon nitride system", *Trans. Met. Soc., AIME* Oct. 781-785 (1959).
- 5) L. Pauling, "The nature of the chemical bond", 3rd edn. p 98 Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. (1960).
- 6) E. T. Turkdogan, P. M. Bills, V. A. Tippet, "Silicon nitrides: some physico-chemical properties", *J. Appl. Chem.*, **8** 296-302 (1958).
- 7) W. D. Forgen, B. F. Decker, "Nitrides of silicon", *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, **212** (6) 343-348 (1958).
- 8) S. N. Ruddlesden, P. Popper, "On the crystal structures of the nitrides of silicon and german-

- ium", *Acta. Crystallogr.*, **11** 465-468 (1958).
- 9) R. Marchand, Y. Laurent, J. Lang, "Structure of α -silicon nitride", *ibid.*, **B25** 2157-2160 (1969).
- 10) D. S. Thompson, P. L. Prati, "The structure of silicon nitride", Science of Ceramics vol. 3 edited by G. H. Stewart pp. 33-51 Academic Press (1967).
- 11) W. M. Dawson, A. J. Moulson, "The combined effect of Fe and H₂ on the kinetics of silicon nitridation", *J. Mater. Sci.*, **13** (10) 2289-2290 (1978).
- 12) P. Grieverson, K. H. Jack, S. Wild, "The crystal structure of alpha and beta silicon and germanium nitrides", Special Ceramics vol. 4 edited by P. Popper, Brit. Cer. Res. Asso., Stoke-on-Trent pp. 237-238 (1968).
- 13) Idem, "Idem"; *ibid.* vol. 5, pp. 385-395 (1972).
- 14) K. Niihara, J. Hirai, "Chemical vapour-deposited silicon nitride", *J. Mater. Sci.*, **12** 1233-1242 (1977).
- 15) K. Kijima, K. Kato, Z. Inoue, H. Tanaka, "Oxygen content of α -Si₃N₄ single crystal", *ibid.*, **10** 362-363 (1975).
- 16) H. F. Priest, F. C. Burns, G. L. Priest, E. C. Skaar, "Oxygen content of alpha silicon nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (7) 395 (1973).
- 17) A. J. Edwards, D. P. Elias, M. W. Lindley, A. Atkinson, A. J. Moulson, "Oxygen content of reaction-bonded α -silicon nitride," *J. Mater. Sci.*, **9** 516-517 (1974).
- 18) K. Kato, Z. Inoue, K. Kijima, I. Kawada, H. Tanaka, T. Yamane, "Structural approach to the problem of oxygen content in alpha silicon nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** 90-91 (1975).
- 19) K. Niihara, T. Hirai, "Chemical vapour-deposited silicon nitride, preparation and some properties," *J. Mater. Sci.*, **11** 593-603 (1976).
- 20) L. Cartz, J. D. Jorgensen, "The high pressure behavior of α -quartz, oxynitride, nitride structures," *J. Appl. Phys.*, **52** (1) Jan 236-244 (1981).
- 21) A. G. Evans, J. V. Sharp, "Microstructural studies on silicon nitride", *J. Mater. Sci.*, **6** (10) 1292-1302 (1971).
- 22) 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", *ibid.*, **14** (1) 70-85 (1979).
- 23) H. M. Jennings, M. H. Richman, "Structure, formation mechanisms and kinetics of reaction-bonded silicon nitride", *ibid.*, **11** 2087-2098 (1976).
- 24) L. J. Bower, R. J. Weston, T. G. Carruthers, R. J. Brook, "Hot pressing and the α - β phase transformation in silicon nitride", *ibid.*, **13** 341-350 (1978).
- 25) D. R. Messier, F. L. Riley, R. J. Brook, "The α/β -silicon nitride phase transformation", *ibid.*, **13** 1199-1205 (1978).
- 26) A. Atkinson, A. J. Moulson, "Some important variables affecting the course of the reaction between silicon powder and nitrogen," Science of Ceramics vol. 8 edited by Gerald H. Stewart, pp. 111-121 Brit. Ceram. Soc., Academic Press, Stoke-on-Trent (1976).
- 27) *Idem*, Progress Report No 4, SRC Research Grant B/SR/7943 (1974).
- 28) S. M. Boyer, D. Sang, A. J. Moulson, "The effects of iron on the nitridation of silicon," Nitrogen Ceramics edited by F. L. Riley pp. 297-312 Noordhoff, Leyden (1977).
- 29) S. M. Boyer, A. J. Moulson, "A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon," *J. Mater. Sci.*, **13** (8) 1637-1646 (1978).
- 30) P. Arundale, A. J. Moulson, "Microstructural changes during the argon-sintering of silicon powder", *ibid.*, **12** (10) 2138-2140 (1977).
- 31) W. Kaiser, C. D. Thurmond, "Nitrogen in silicon", *J. Appl. phys.*, **30** (3) 427-431 (1959).
- 32) D. R. Messier, P. Wong, "Kinetics of nitridation of Si powder compacts", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (9) 480-485 (1973).
- 33) T. J. Whalen, A. T. Anderson, "Wetting of SiC, Si₃N₄ and carbon by Si and binary Si alloys", *ibid.*, **58** 396-399 (1975).
- 34) P. Longland, A. J. Moulson, "The growth of α - and β -Si₃N₄ accompanying the nitriding of silicon powder compacts", *J. Mater. Sci.*, **13** (10) 2279-2280 (1978). *ibid.*, **12** 273-276 (1977).
- 35) M. Mitomo, "Effect of Fe and Al additions on nitridation of silicon", *ibid.*, **12** 273-276 (1977).
- 36) B. F. Jones, M. W. Lindley, "The influence of hydrogen in the nitriding gas on the strength of reaction sintered silicon nitride," *ibid.*, **11** (10) 1969-1971 (1976).
- 37) J. Heinrich, "The effect of preparation conditions on the structure and mechanical properties of reaction-sintered silicon nitride," NASA TM-75797 (1980).
- 38) H. Dervisbegovic, F. L. Riley, "The influence of iron and hydrogen in the nitridation of silicon," *J. Mater. Sci.*, **14** (5) 1265-1268 (1979).
- 39) J. A. Mangels, "Effect of H₂-N₂ nitriding atmospheres on the properties of reaction-sintered Si₃N₄," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (7-8) 354-355 (1975).
- 40) N. L. Parr, E. R. W. May, "The technology and engineering application of reaction-bonded Si₃N₄", *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **7** 81-93 (1967).
- 41) Lin, Sin-Shong, "Mass spectrometric studies of the nitridation of silicon," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (7-8) 271-273 (1975).
- 42) Nancy J. Shaw, "Nitridation of silicon", NASA TM-82 722 Lewis Research Center, Ohio, (1981).
- 43) H. M. Jennings, "On reactions between silicon and nitrogen", *J. Mater. Sci.*, **18** 951-967 (1983).
- 44) C. P. Gazzara, D. R. Messier, "Determination of phase content of Si₃N₄ by X-ray diffraction analysis," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** (9) 777-780 (1977).
- 45) M. Mitomo, "Pressure sintering of Si₃N₄", *J. Mater. Sci.*, **11** 1103-1107 (1976).
- 46) G. R. Terwilliger, F. F. Lange, "Pressureless sintering of Si₃N₄", *ibid.*, **10** 1169-1174 (1975).
- 47) A. Giachello, P. Popper, "Post-sintering of reaction-bonded silicon nitride", *Ceramurgia International*, **5** (3) 110-114 (1979).
- 48) M. Mitomo, C. Oshima, M. Tsutsumi, "Microstructural change during gas pressure sintering of silicon nitride", *Yogyo Kyo Kai Shi*, **84** (8) 15-18 (1976).
- 49) Y. Oyama, O. Kamigaito, "A study on the sintered Si₃N₄-MgO system", *ibid.*, **81** (7) 34-37 (1973).

- 50) D. Campos-Loriz, S. P. Howlett, F. L. Riley, F. Yusaf, "Fluoride accelerated nitridation of silicon", *J. Mater. Sci.*, **14** 2325-2334 (1979).
- 51) K. H. Jack, "Sialon and related nitrogen ceramics", *J. Mater. Sci.*, **11** 1135-1158 (1976).
- 52) H. F. Priest, G. L. Priest, G. E. Gazza, "Sintering of Si_3N_4 under high nitrogen pressure", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** 80-81 (1977).
- 53) J. A. Mangels, G. J. Tennenhouse, "Sintering behavior and microstructural development of yttrium-doped reaction-bonded silicon nitride", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60** (12) 1306-1310 (1981).
- 54) D. Campos-Loriz, F. L. Riley, "The effect of silica on the nitridation of silicon", *J. Mater. Sci.*, **11** 195-198 (1976).
- 55) M. N. Rahaman, A. J. Moulson, "The removal of surface silica and its effect upon silicon nitridation kinetics," *ibid.*, **16** 2319-2321 (1981).
- 56) 朴金喆, 崔相旭, 窒素反應用金屬珪素 및 그 compact characterization," *요업학회지*, **20** (3) 211-216 (1983).
- 57) J. R. G. Evans, A. J. Moulson, "On the use of powder beds in the nitridation and subsequent densification of RBSN." *J. Mater. Sci.*, **2** 236-238 (1983).
- 58) C. P. Gazzara, D. R. Messier, "Quantitative determination of phase content of silicon nitride by X-ray diffraction analysis," AMMRC TR 75-4, Army Materials and Mechanics Research Center, Watertown, Massachusetts, Feb. (1975).
- 59) K. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlman, "Sintering with a reactive liquid," Introduction to Ceramics 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, p. 498-501 (1976).
- 60) A. J. Moulson, J. R. G. Evans, S. W. Choi, "Pressure sintering of reaction-bonded silicon nitride," unpublished (1983).
- 61) Sherman B. Nornes, E. E. Donaldson, "Adsorption of thermally activated nitrogen," *J. Chem. Phys.* **44** 2968-2973 (1966).