

질화규소의 반응조건에 따른 미세구조 변화

전 계 남·김 증 희
한국과학기술원 재료공학과
(1984년 7월 23일 접수)

Microstructure Study on Si_3N_4 Formed by Various Nitridation Condition

Kyea-Nam Chon and Chong-Hee Kim
Dept. of Materials Science and Engineering
Korca Advanced Institute of Science and Technology
(Received July 23, 1984)

ABSTRACT

This paper deals with the reaction-bonded silicon nitride in terms of its microstructural development during nitridation. Silicon powder compacts were reacted with nitrogen at 1185°C and 1365°C according to the nitriding schedule. Microstructures of nitrided specimens were examined by means of optical and scanning electron microscope to discuss the nitridation or microstructural development at initial and intermediate stage of nitridation. Reaction products were also analysed by X-ray diffraction method at each stage of nitridation. The results indicate that homogeneous and uniform microstructure with fine porosity can be obtained only under the reaction condition, such as slow and relatively constant reaction rate with time.

1. 서 론

Si_3N_4 소결체는 제조방법에 따라 반응결합 질화규소, 고온가압질화규소, 소결질화규소 등으로 분류할 수 있다. 그중 고온가압질화규소와 소결질화규소는 고온에서 기계적 특성이 저하될 뿐만 아니라 소결할때 발생하는 수축 현상을 정확하게 조절하기 어려운 단점을 가지고 있다. 반응결합 질화규소는 고온가압 질화규소나 소결질화규소에 비해 이른 밀도가 낮으므로 상온에서의 기계적 특성은 뒤떨어지지만 반응결합 이후 밀도화 과정을 통하여 상대밀도를 95% 이상으로 증가시킬 수 있으므로 특성을 개선할 수 있고 질화반응 과정과 밀도화 과정에서 수반되는 수축률이 작고(<3~5%) 뒤떨림 현상이 나타나지 않아 실질적인 응용면에서 유리한 점을 가지고 있다.

이러한 반응결합 질화규소의 제반특성은 미세구조와 깊은 연관성을 나타내며 미세구조는 질화반응조건,

특히 반응온도와 기체상태의 조건 변화에 따라 큰 영향을 받는다. 반응결합 질화규소의 특성은 밀도화과정 이전의 질화반응단계에서 최적의 질화반응조건을 선택해야만 개선될 수 있으므로 최적의 질화반응 조건은 분말의 특성(입자의 크기, 입도분포, 불순물 함량 등) 및 규소 성형체의 제조방식에 따라 조절되어야 한다. 또한 최적의 질화반응조건은 소결체의 미세구조(즉 α/β 비, 기공의 크기 및 크기분포 등)의 균질성 측면에서 검토되어야 하며 최종 반응산물의 미세구조 균질성은 초기성형체의 구조 그리고 초기 및 중간 질화반응 단계에서 나타나는 미세구조의 발달현상에 좌우되기 때문에 초기 성형체의 구조 및 초기, 중간질화 반응단계에서의 미세구조 발달현상을 이해하는 것이 최적의 질화반응조건을 선택하는데 중요한 의미를 갖게 된다.

본 연구에서는 규소분말 성형체의 질화반응이 진행되는 초기 및 중간단계에서 형성되는 미세구조 관찰을 토대로 하여 미세구조 형성에 미치는 질화반응온도의

영향과 반응온도에서의 반응속도 변화에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2-1 시편준비

본 연구에서는 순도가 99.99%이고 입도분포가 -150 mesh~+325mesh 인 규소분말을 Wci attrition milling 하여 사용하였다. 분말의 평균입자 크기는 3 μ m 이었고 화학조성은 Table 1 과 같다. 시편은 Si 분말 0.5g 을 내경 10mm 인 금형에 넣고 1050kg/cm²의 압력으로 성형하여 원통형으로 만들었다. 건조 후 측정된 시편의 성형밀도는 1.29~1.31g/cm³ 이었다.

2-2 실험장치

실험에 사용한 개략적인 장치들 Fig. 1 에 도시하였다. 반응로는 SiC 를 발열체로 하는 수평의 관상 전기로를 사용하였으며 alumina 반응관을 사용하였다. 경체기체 상태에서 시작기 반응이 진행될 경우에는 반응

관 내부에 대기압보다 낮은 압력이 될 수 있으므로 이러한 현상을 가능한 배제하기 위하여 반응관 외부의 압력보다 내부 압력을 크게하여 실험하였다. 실험장치에서 시편의 위치로부터 (a)까지의 거리와 (a)에서 I₁까지의 거리를 같게 하였으며 반응에 관여하지 않은 여분의 기체는 (a)에서 I₁으로 흘러나가도록 장치하였다. 또한 반응기체가 원활하게 공급되게 하기 위하여 반응기체의 흐름속도를 크게 하였다.

2-3 질화반응 실험

반응기체는 순수한 (99.99%) 질소를 사용하였으며, Si₃N₄ 판 위에 시편을 놓고 질화반응시켰다. 반응기체는 실험과정에서 준정체 (quasi-static) 기체상태로 유지하였다.

여기에서 준정체기체 상태란 반응에 의해 질소가 소모될 때 소모된 양만큼의 반응기체가 반응관내로 공급되는 기체상태를 뜻한다. 반응기체 상태는 다음과 같이 조절되었다.

Table 1. Chemical Analysis of Attrition Milled Silicon Powder.

| Element | Ca | Cr | Fe | Mg | Mn | Ti | Ni | Si |
|---------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|-----------|
| wl. % | <10 ⁻³ | <10 ⁻² | 33×10 ⁻² | <10 ⁻⁴ | 10 ⁻² | 10 ⁻² | 10 ⁻² | Remainder |

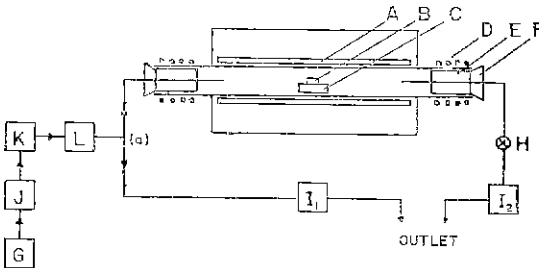


Fig. 1. Schematic diagram of experimental instruments for nitridation

A) SiC heating element, B) specimen, C) Si₃N₄ boat D) water jacket, E) insulating brick, F) rubber stopper, G) N₂ gas cylinder H) stop cock for state, I₁) and I₂) bubbling tester (water bath), J) H₂SO₄, K) CaSO₄, L) flow meter

반응로의 온도가 900°C 에 도달하기 이전에는 100cc/min 정도의 흐름기체 (flow-state) 상태로 유지시켰으며 900°C 에 도달한 후에는 25cc/min 정도트 기체의 흐름을 느리게하여 준정체기체 상태로 전환시켰다. 가열속도는 900°C 에 도달하기 이전까지 700°C/hr 로 조절되

었고 1000°C 부터는 반응온도까지 200°C/hr 로 가열하였다. 질화반응의 초기 및 중간단계에서의 미세구조 관찰을 위해 각 실험온도에서 (1185°C 와 1365°C) 0,3, 5,7,10,15 시간 반응시킨 후 관찰하였다. 질화반응속도는 단위시간당 증가하는 반응량 (% hr⁻¹)로 나타내었으며, 반응량은 Chen⁽²⁾와 Choi⁽³⁾가 보고한 바와 같은 방법으로 계산하였다. 실험결과의 오차를 줄이기 위하여 각 실험단계마다 원형시편 4개를 함께 장입하여 동일한 조건으로 반응시킨 후 반응량의 평균값을 구하였고 반응량과 반응시간의 상관관계를 검토하였다.

2-4 X-선 회절분석 및 미세구조 관찰

X-선 회절분석은 반응시편을 미분체하여 CuK α 선을 사용, 30kv, 15mA 의 조건으로 실시하였고 α/β 비는 peak-height 을 기준으로 각 삼각도 상대 강도를 구하고, 각 상의 상대강도값을 합하여 구하였다. 질화반응 초기 및 중간단계에서 미세구조의 관찰은 광학현미경과 주사전자현미경을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 질화반응속도의 변화

반응시간에 따른 질화 반응량과 질화반응속도의 변

화를 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 도시하였다. 그림에서 반응량의 변화는 점선으로 표시하였고 반응속도의 변화는 실선으로 나타내었다. Fig. 2에서 보던 1365°C에서 반응하였을 때는, 1365°C까지 승온하는 과정에서 반응속도는 급격히 증가하여, 1365°C에 도달하였을 때는 이미 최고의 속도가 되었음을 알 수 있었다. 특히 승온과정에서 관찰한 결과에 의하면 1300°C~1365°C의 온도구간에서 질화반응속도는 가장 빨랐다. 한편 Fig. 3에서 1185°C의 질화반응량과 반응속도를 살펴보면 반응시간이 15hr(반응량 70%)이 될 때까지 반응속도는 급격한 변화없이 3%hr⁻¹~6%hr⁻¹ 정도의 느린속도로 진행되었음을 알 수 있었다.

각 반응온도에서 시간과 반응량의 속도론적 함수관계^{4,5)}를 살펴보았다. Fig. 2에서 보듯이 1365°C에서는 시간에 따라 인정한 반응속도를 나타내지 않아 특정 속도론적 관계를 만족하지 않았으나 1185°C의 경우에는 f²=kt(f=x/100)로 표기되는 parabolic kinetic 함수관계로 고찰하였을때 초기반응량 20%까지 반응속도

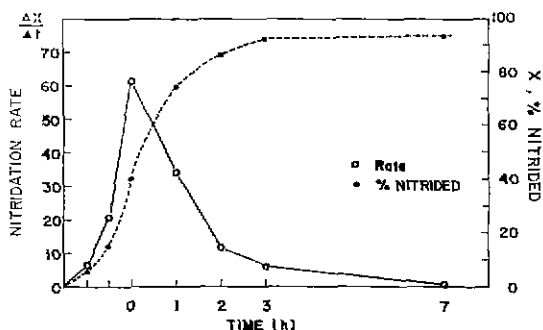


Fig. 2. Variation of nitridation rate with reaction time at 1365°C; $\frac{dx}{dt}$ (% hr⁻¹)

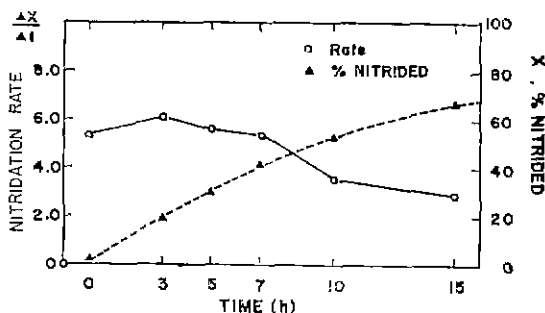


Fig. 3. Variation of nitridation rate with reaction time at 1185°C; $\frac{dx}{dt}$ (% hr⁻¹)

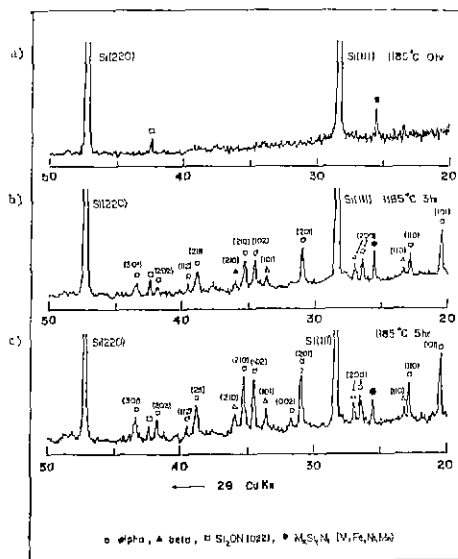


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of reaction products formed at 1185°C

지연단계는 Fig.4에 수록된 X-선회절 분석결과에서 보듯이 질화규소상이 형성되기 이전의 단계로써 silicon oxynitride 상과 M₂Si₃N₄ 상이 형성되는 단계임을 알 수 있었다.

가 느린 induction period가 존재하였다. 초기의 반응 3-2 질화규소상의 형성 및 α/β 비의 변화

X-선 회절분석 결과로 부터 질화반응에 의해 α-Si₃N₄, β-Si₃N₄, M₂Si₃N₄(M은 Fe, Ni, Mn)상과 oxynitride상이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 1185°C에서 반응시간의 변화에 따른 형성상의 변화를 X-선회절 분석을 통해 나타낸 Fig.4에 의하면, 0 hr인 Fig.4(a)의 경우는 질화규소가 형성되기 이전에 silicon oxynitride 상과 Fe, Ni, Mn 등의 금속불순물에 의한 M₂Si₃N₄상이 형성되었고, 초기질화반응단계인 Fig.4(b)와 (c)로부터 α상과 β상이 함께 형성되는 사실을 확인할 수 있었다. 한편 Fig. 5에서 보듯이 1365°C와 1185°C에서 각각 반응시켰을 때 형성된 α상과 β상의 비값은 1365°C에서 반응시켰을 때는 α/β 비가 반응량이 증가함에 따라 점차 감소하였고, 1185°C에서 반응시켰을 때는 α/β가 점차 증가하였다.

Fig. 5에 수록된 1365°C반응결과에서 보던 1185°C 반응과 다르게 반응량 40% 이후에 α/β 비의 감소현상이 나타났다. 이것은 본 실험에서 1365°C반응의 경우 반응이 40%정도 진행되었을 때 β상이 형성되기 용이

한 상태로 반응조건이 변화된 것을 의미한다. 1365°C에서 반응시켰을 때에 나타낸 α/β 비의 감소현상과 반응속도의 변화를 함께 고려해보면, Fig. 2에 보듯이 승온과정 부터 1365°C에서 1시간동안 반응시켰을 때까지 빠른 속도로 반응이 진행되고 이 때의 발열 반응이 반응온도 상승효과에 영향을 크게 미쳐 성형체 내부의 온도가 부분적으로 규소의 용융점인 1413°C 이상으로 상승되어 액상이 형성되고, 이 액상을 통한 β 상의 성장이 용이하게 됨에 따라 α/β 비가 감소하게 된 것으로 생각된다.

일반적으로 β 상은 다음 세가지 반응에 의하여 형성된다고 보고되었다¹². 첫째는 금속불순물에 의해 형성된 공용 액상을 통한 규소와 질소의 반응이고, 둘째는

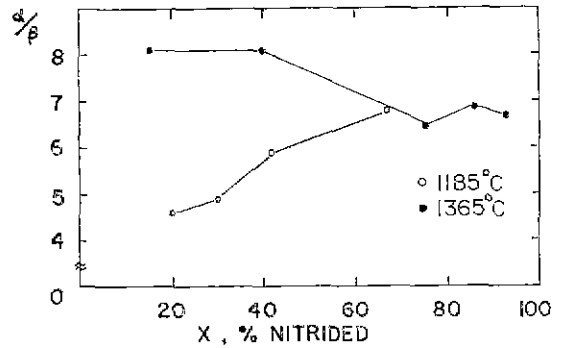
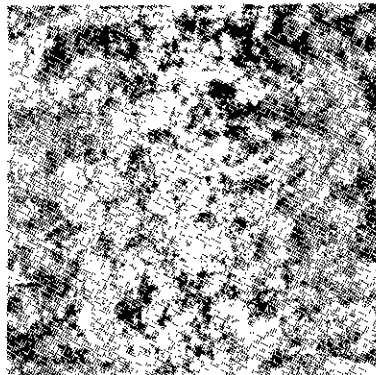
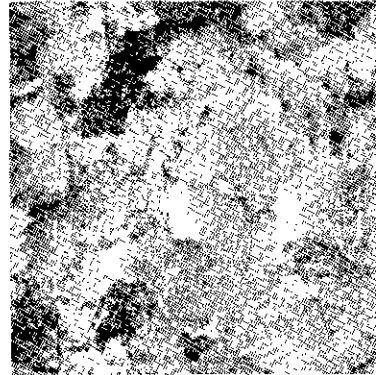


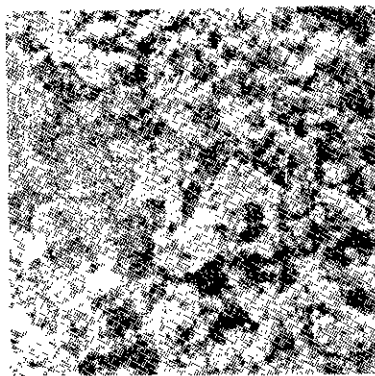
Fig. 5. Plot of alpha to beta ratio versus % nitrated at 1185°C and 1365°C



(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 6. Scanning electron micrographs showing fracture mode of partially nitrated materia ls under two different reaction temperatures: (A) (X 1500), (B) (X 5000) at 1300°C, 3hr (C) (X 1500), (D) (X 5000) at 1185°C, 3hr

용융된 규소의 액상내에서 질소와의 반응이며, 셋째는 고상의 규소와 질소의 반응에 의하여 형성된다. 특히 Moulson¹²⁾은 β 상이 고체의 규소와 질소의 반응으로 성장하기 보다는 주로 액상이 존재하는 상태에서 용이하게 성장한다고 보고하였다.

3-3 미세구조의 관찰

각 시편의 파단면을 관찰한 결과는 Fig. 6 과 같다. (A)와 (B)는 반응온도 1365°C 에 도달하기 이전의 온도인 1300°C 까지 반응시킨 미세구조로서 α/β 비가 8 정도의 큰 값을 나타내었고 입내파괴 현상을 볼 수 있었다. 반면 (A)와 (B)에 비하여 느린 반응속도로 반응이 진행되어 발달된 (C)와 (D), 1185°C 3hr 에서는

주로 입계파괴 현상을 볼 수 있었다.

1185°C 와 1365°C 의 반응에서 얻어진 시편가운데 거의 동일한 값의 반응량을 나타내는 미세구조를 광학 현미경 사진으로 비교한 결과는 Fig. 7 과 같다. 사진에서 보면 초기 성형밀도가 1.29~1.31g/cm³ 인 성형체가 서로 다른 반응속도를 나타내는 반응온도에서 반응이 진행될 때 기공의 크기 및 기공의 분포면에서 차이점을 보였다. 빠른 질화반응을 통하여 발달된 미세구조 (A)(B) 그리고 (C)에서는 느린 질화반응을 통하여 발달된 미세구조 (D)(E)에 비해 큰 기공이 관찰되었다. 반응량이 67% 이상인 (B)(C)에서 볼 수 있는 큰 기공의 크기는 20~50 μ m 정도였으나 미세구조 (E)에서

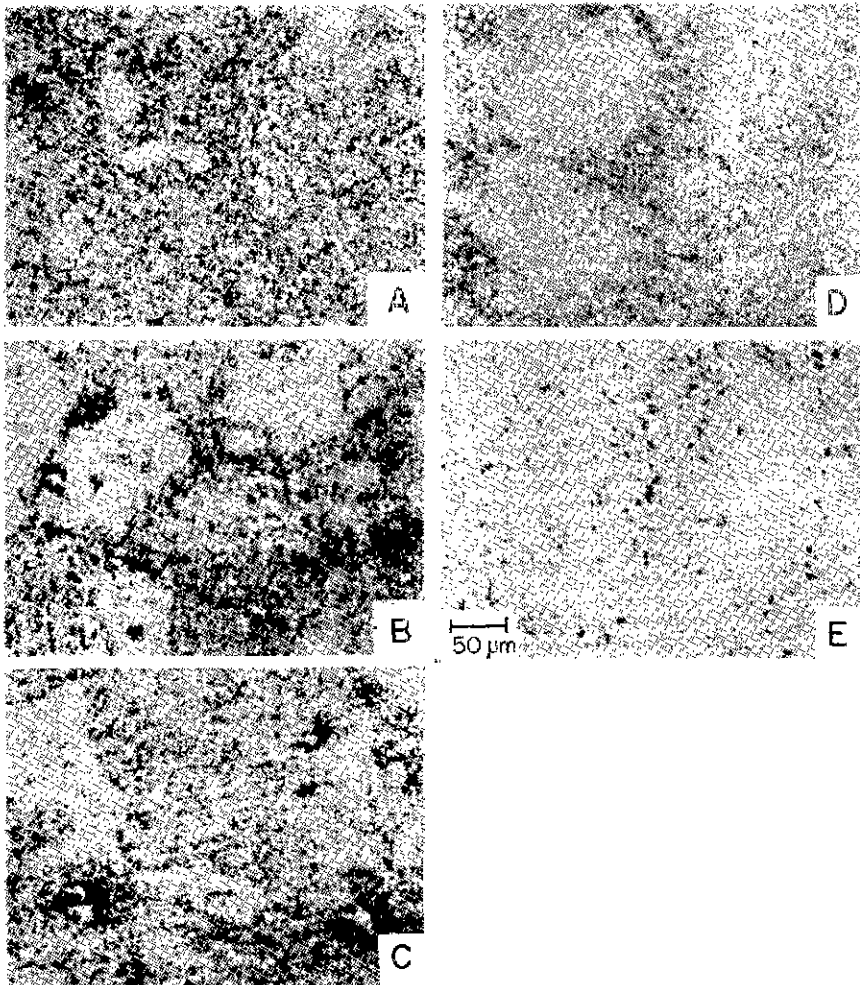


Fig. 7. Optical micrographs showing the effects of nitridation rate on the microstructure in of pore size and size distribution: (A), (B), (C) 1300°C 0 hr, 1 hr, 2 hr respectively, (D), (E) 1185°C 7 hr, 15hr respectively.

는 기공의 크기가 $10\mu\text{m}$ 이하였고 그 분포가 균일함을 알 수 있었다.

이와같은 미세구조의 차이점은 질화반응 온도의 차이에서 오는 미세구조 발달과정의 변화 그리고 그 온도에서 나타나는 질화반응속도의 변화와 연관성이 있다고 생각된다.

질화규소를 형성하는 반응은 발열반응이며 발열반응 현상은 반응속도가 빨라질수록 심화된다고 보고되었고⁶⁾, Atkinson et al.⁷⁾, Inomata⁸⁾ 등은 입자크기가 작아질수록, 그리고 반응온도가 높아질수록 질화반응속도가 증가한다고 보고하였다. 질화반응이 높은 온도에서 빠르게 진행된다면 발열반응의 영향은 커지며 그에 따른 온도 상승으로 반응속도는 더욱 가속화될 것이다. 높은 온도에서 반응이 진행될 때 발열반응이 심화되면, 규소성형체 내부의 온도가 부분적으로 규소의 용융온도 (1413°C) 이상으로 상승됨으로써 그 때까지 미반응상태로 남아있던 규소가 용융되고, 용융된 규소는 형성된 질화규소의 주변 공간으로 빠져 나가면서 규소가 존재하던 자리에 기공을 남기게 되어 Fig. 7에서 볼 수 있는 큰 기공을 형성하게 된다.

4. 결 론

초기 질화반응은 규소입자 표면의 산화피막 때문에 지연되지만 silicon oxynitride, $\text{M}_2\text{Si}_3\text{N}_5$ 상을 형성하는 반응이 진행되어 산화막이 제거되면서 보다 빠른 속도로 진행하게 된다. 질화반응은 반응온도가 높을수록 빠르게 진행되지만 미세구조의 균질성 측면에서 고려해볼 때 반응속도의 조절이 필요하며, 그에 따라서 반응온도의 선택은 매우 중요한 의미를 갖게된다.

본 연구결과에 의하면 반응속도가 느리고 시간에 따라 큰 변화를 보이지 않는 저온에서의 반응을 통하여 발달된 미세구조가 보다 균질하였다. 미세구조가 균질한 반응결합 질화규소를 얻기 위해서는 질화반응이 특

정시간에 편중되어 빠르게 진행되는 조건을 피해야 하며 시간에 따라 일정한 속도로 진행되도록 조절하여 발열반응이 조절되어야 함을 알 수 있다.

(후기)

본 연구는 재단법인 산학협동 재단의 1983년도 학술연구비에 의해서 수행된 것으로 산학협동 재단에 대하여 심심한 사의를 포함한다.

참 고 문 헌

- 1) A.J. Moulson, "(Review) Reaction-Bonded Silicon Nitride"; J. Mat. Sci., 14 p. 1017-1061 (1979).
- 2) Y.J. Chen. "Kinetics and Microstructure Studies of Silicon reacted with H_2/N_2 Gas Mixtures"; M.S. Thesis, Cleveland State Univ., June 1890.
- 3) D.K. Choi, "The Nitridation of High Purity Silicon Powder Compacts"; KAIST M.S. Thesis (1980).
- 4) M.I. Mendelson, "On Si Nitriding Kinetics and Mechanics"; J. Mat Sci. Letters, 14 p. 1752-1754 (1979).
- 5) D.S. Thompson, P.L. Pratt, "Science of Ceramics"; Vol. 3 Ed. by G.H. Stewart, Academic press p. 33-51 (1967),
- 6) I. Coloquhoun et. al., "Thermodynamics of the Silicon-Nitrogen-Oxygen System"; Proc. Brit. Ceram. Soc., No. 22, p. 207-227 June (1973).
- 7) A. Atkinson et. al., "The Role of Nitrogen Flow into the Nitriding Compact in the Production of Reaction-Sintered Silicon Nitride"; ibid p. 253-274.
- 8) Y. Inomata, Y. Uemura, "Nitridation Kinetics of Silicon Powder"; *Yogyo-Kokai-Shi* 83 (5) p. 42-46 (1976).