

## 질화분위기에 따른 반응결합 질화규소의 미세구조 변화

박 지 연 · 김 증 희  
한국과학기술원 재료공학과  
(1986년 8월 20일 접수)

### The Microstructure of the Reaction-Bonded $\text{Si}_3\text{N}_4$ Formed in the Various Atmosphere

Ji-Yeon Park and Chong Hee Kim  
Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST  
(Received August 20, 1986)

#### ABSTRACT

The gas mixtures ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{He}/\text{N}_2$ ) having a high thermal conductivity allow the heat generated by the nitriding exotherm to be dissipated from the compact into the nitriding atmosphere, permitting a more accurate control of temperature and produces a more uniform microstructure.

In order to observe the effect of the mixed gas atmosphere on the microstructure of RBSN, the specimen was nitrided in the mixed gas atmosphere which was contained up to 50 vol.%  $\text{H}_2$  or He for 0-12 hrs. at  $1350^\circ\text{C}$ .

The addition of hydrogen to nitrogen gas resulted in the growth of  $\alpha$ -needle at the early stage of nitriding, increase of the reaction rate and a finer and more uniform microstructure. In case of the addition of helium, the behaviour of reaction was similar to the one with pure nitrogen. As the amount of helium was increased, a coarser microstructure was formed.

#### I. 서 론

질화규소질 내화물은 제조방법에 따라 고온가압소결 (hot-pressed), 상압소결 (pressureless sintered), 반응결합 (reaction-bonded) 질화규소등으로 분류할 수 있다. 고온가압소결이나 상압소결에 의한 방법은 반응결합에 의한 방법보다 치밀한 질화규소질 내화물을 만들수 있는 반면, 입계면에 존재하는 유라상으로 인하여 고온강도의 감소와 소결시 수축으로 인한 크기의 변화가 단점으로 지적되고 있다.<sup>1)</sup>

반면 반응결합질화규소는 순수한 규소분말을 이용하여 복잡한 모양을 다양한 방법으로 성형할 수 있으며,

질화반응후에도 크기의 변화가 0.1% 미만이기 때문에 소성전의 성형체가 최종 질화물의 크기를 결정하므로 정교한 물체를 만드는 데 유리하다.<sup>2)</sup> 아울러 반응결합 질화규소를 소결한다면, 소결의 소결촉진제만을 첨가하여도 수축율이 적은 고밀도 질화규소를 얻을 수 있다.<sup>1), 3)</sup>

그러나, 질화반응은 발열반응이고<sup>4)</sup>, 형성되는 상들도 온도에 따라 그 반응 양상이 각기 다른 여러 가지 morphology가 공존하며, 질화반응후에도 기공이 잔존하기 때문에 시편의 발열반응 효과를 줄이고 미세구조를 조절하여, 이에따른 기계적 불성을 증진시키려는 노력이 대두되어 왔다.<sup>5), 6)</sup>

따라서 본 연구에서는 환원성을 갖고 있으며 질소에 첨가되어 반응 분위기의 열전도도를 높이는 수소와 열전도도는 높이나 불활성 기체인 헬륨을 반응 분위기의 제 2 성분 기체로 첨가하여, 1350 °C 에서 정제기체 흐름상태로 반응결합 질화규소를 부분 질화시켜 반응 분위기의 기체특성이 반응결합 질화규소의 미세구조에 미치는 영향에 대하여 살펴 보고자 한다.

## II. 실험 방법

본 연구에 사용된 규소분말은 고순도 규소덩어리를 pulverizer 와 attritor 를 이용하여 - 325 mesh로 미분쇄하여 준비하였다. 이 규소분말에 2wt. %의 para-loid 를 결합제로 첨가하고, 820 kg / cm<sup>2</sup>의 압력으로 전석가압 성형하였다. 성형밀도는 1.44 ~ 1.49 g / cm<sup>3</sup>가 되도록 하였다.

질화반응은 탄화규소 빌런체를 열원으로 하는 수평관상로\*에서 반응관의 앞뒤에 벨트를 장치하여 기체 흐름상태를 조절하고, 유량계를 이용하여 기체의 양을 조절하여 행하였다.

반응에 사용된 질소는 99.99 %의 순도를 갖는 고순도 고압가스를 사용하였으며, 수소나 헬륨은 시중에서 판매되는 고압가스를 사용하였다. 혼합가스는 황산과 drierite 를 통과시켜 수분을 제거한 뒤 반응관에 유입 되도록 하였다.

순수한 질소기체로부터 750 °C 에서 기체를 혼합하기 시작하여 1050 °C 에 도달한 뒤, 혼합하려는 기체 (H<sub>2</sub> 나 He) 의 공급을 중지하고 순수한 질소기체만 35 cc/min 로 흘려서, 반응되는 정도만큼 반응관으로 유입되도록 하고 나머지는 반응관 밖으로 흘러 나가도록 장치하였다. 본 연구에서는 1050 °C 이후의 기체 흐름상태를 정제기체 흐름상태 (static state)라고 하였다.

반응시간은 반응속도의 초기단계에 해당되는 7시간 이내를 주로 살폈으며, 12 시간까지 관찰하였다.

기체의 혼합량은 기체특성에 따른 반응현상의 관찰이 용이한 5 vol. %로 부터 50 vol. % 까지 혼합하여 실험하였다.

미세구조 관찰은 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하였다. 광학현미경 시편의 준비는 반응된 시편을 low speed cutter로 자른 뒤 호마이카로 mounting 하고 1200 번 SiC 연마지, 1, 0.3, 0.05 μm alumina 분말로 차례로 미세연마하여 행하였다. 주사전자현미경으로는 파단면을 500 Å 두께의 백금으로 피복시켜 관찰하였다.

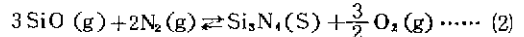
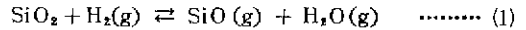
시편의 α상과 β상 그리고 미반응 규소의 양은 X선

회절분석을 통하여 Gazzra 와 Messier<sup>7)</sup>가 제안한 정량분석법을 이용하여 구하였다. X선 회절분석 시편은 질화반응체를 막자사발에서 비분쇄하여 준비한 뒤 30 KV, 15 mA의 조건으로 CuK<sub>α</sub> 선을 이용하여 2° / min의 scan 속도로 X선 회절 peak를 얻었다.

## III. 결과 및 고찰

### III - 1. 혼합기체 조성에 따른 미세구조 관찰

질화반응을 1350 °C 에서 7 시간동안 하면, 순수한 질소의 경우는 51.7 %의 반응정도를 나타내었으나 수소를 첨가하면 5 vol. % 첨가하였을때 60.1 %로 반응정도가 가장 큰값을 나타내며, 50 vol. %를 첨가할때까지 5 %범위내에서 반응정도의 작소를 나타내었다. 반면 헬륨을 첨가한 경우에는 첨가량이 증가함에 따라 반응정도가 감소하는 경향을 나타내어 50 vol % 첨가시는 32.5 %까지 감소하였으며, 전반적으로 수소를 첨가한 경우가 헬륨을 첨가한 경우에 미하여 반응정도가 많았다. 각 경우의 미세구조를 주사전자 현미경을 통하여 살펴보면 Fig. 1 과 같다. 수소를 첨가한 Fig. 1의 a), b)의 경우가 헬륨을 첨가한 c), d)의 경우에 비하여 미세구조가 치밀하였으며, α - needle의 발달양상이 길고 굵음을 볼 수 있다. 이는 수소를 첨가하면 반응 초기에 규소입자 표면에 존재하는 SiO<sub>2</sub>를 수소가 환원시켜 SiO (g)를 생성시키는 식 (1)의 반응이 진행된 뒤, 생성된 SiO (g)와 질소가 반응하여 식 (2)의 기상 반응을 하여 α - needle이 급속히 형성되었기 때문이다.<sup>8)</sup>



반면 불활성 기체인 헬륨을 첨가한 경우에는 헬륨이 반응에 영향을 미치지 못하며 단지 반응 분위기의 질소분압을 낮추어 줌으로 반응정도를 감소시킨다고 생각되며, 따라서 헬륨의 첨가량이 증가하면 반응정도가 감소하는 경향을 띠게 된다. 아울러 헬륨을 첨가한 경우에는 순수한 질소분위기에서와 유사한 반응양상을 나타내며, α - needle의 aspect ratio가 작고 α - matrix가 발달된 구조를 관찰할 수 있었다.

### III - 2. 반응시간에 따른 미세구조 관찰

혼합기체의 조성에 따른 미세구조의 관찰을 통하여 질소분압이 낮으면, 구조가 조해해지고 반응정도가 감소됨을 알 수 있었다. 따라서 혼합기체의 조성을 5vol. %로 하고 반응시간에 따른 반응정도와 미세구조를 관찰하였으며, Fig. 2 에 반응시간에 따른 반응정도의 변화를 도시하였다.

수소가 첨가된 경우에는 순수한 질소만을 사용했을

\* Konetsu Kōgyō Co. Ltd.

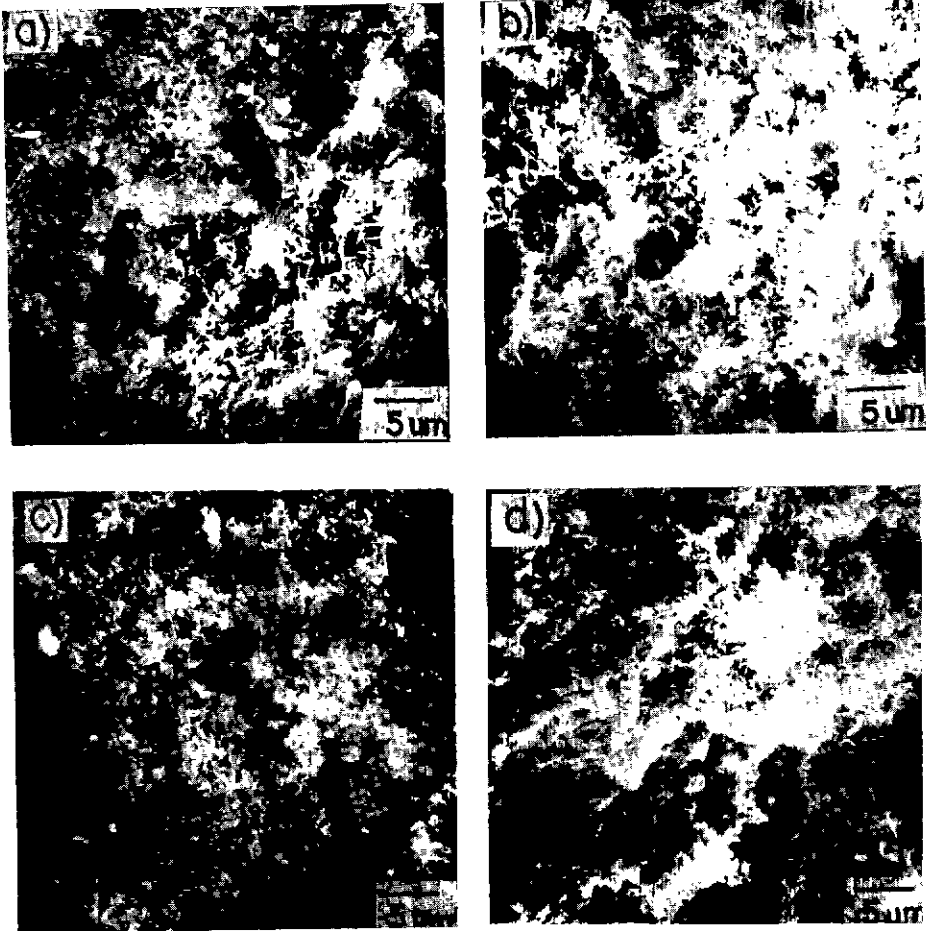
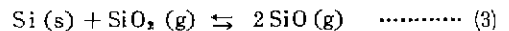


Fig. 1. Scanning electron micrographs showing the microstructure of RBSN nitrided at 1350°C for 7 hr in a) 5H<sub>2</sub>/95N<sub>2</sub>, b) 25H<sub>2</sub>/75N<sub>2</sub>, c) 5He/95N<sub>2</sub>, and d) 25He/75N<sub>2</sub>.

때에 비해서 전반적으로 반응정도가 많았고, 초기 반응속도가 빨랐으며 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조는 aspect ratio가 큰  $\alpha$ -needle이 급속히 성장하여 기공내에서 서로 얽히면서 자라난 양상을 관찰할 수 있었다. 반면 헬륨이 첨가된 경우는 초기 3시간까지는 순수한 질소만을 사용한 경우와 유사한 양상을 띠었으며, 미세구조나  $\alpha/\beta$ 비값도 순수한 질소의 경우와 비슷했다. 그러나 시간이 지남에 따라 반응정도는 순수한 질소를 사용한 경우가 더 많았으며, 이는 헬륨이 불활성기체이고 분위기 내에 첨가되므로 질소의 분압이 감소되었기 때문이라 생각된다.

Fig. 2에서 보던 반응 분위기에 상관없이 초기 반응속도가 매우 빠름을 알 수 있는데, 이는 산소의

분압이 낮아서 표면의 SiO<sub>2</sub>가 제거되었던가<sup>11)</sup> 혹은 SiO(g)를 형성했기 때문이거나, 또는 Boyer<sup>10)</sup>가 주장했던 바와 같이 Fe가 표면의 SiO<sub>2</sub>를 결정화시켜 깨뜨리면서 순수한 규소 표면이 노출되어 SiO<sub>2</sub>/Si 경계면에서 식(3)의 반응에 의해 SiO(g)을 형성하여 반응이 촉진되었기 때문이다.



Wagner<sup>9)</sup>에 의하면 SiO<sub>2</sub>막이 active film으로 작용하는 산소의 임계분압은 1000°C에서는  $1.3 \times 10^{-13}$  atm이고, 1410°C에서는  $3 \times 10^{-8}$  atm 이라고 보고 하였으며, Lin<sup>11)</sup>의 보고에 의하면 P<sub>O<sub>2</sub></sub>가  $\frac{1}{2} P_{\text{SiO}}^*$ 보다 작으면 SiO(g)의 형성이 촉진되어 반응속도가 증

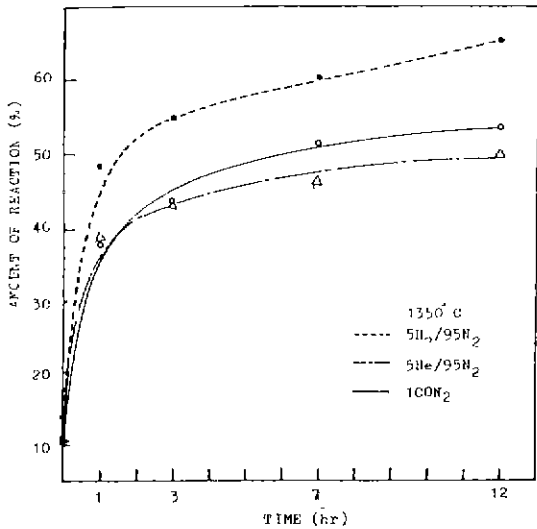


Fig. 2. Amount of reaction vs. reaction time, showing the effect of nitriding atmosphere on the reaction in RBSN.

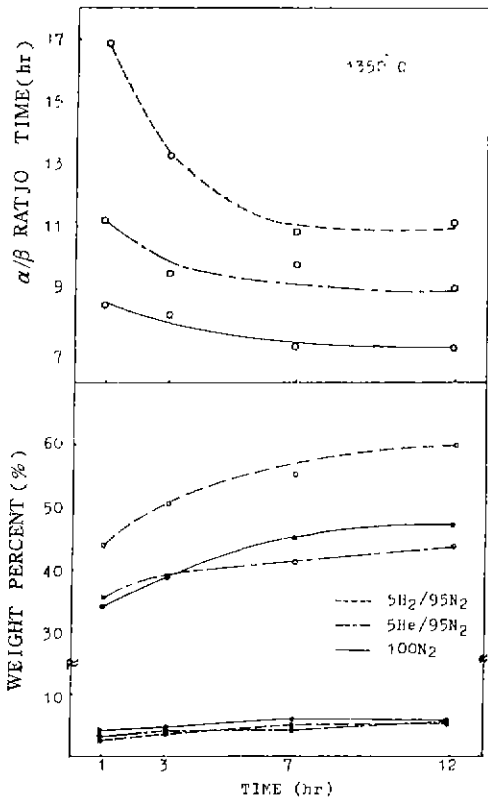


Fig. 3.  $\alpha/\beta$  ratio of RBSN nitrided at 1350°C with the nitriding time.

가하는 것으로 알려져 있다.

반응시간에 따른  $\alpha/\beta$  비의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

반응시간이 지남에 따라  $\alpha/\beta$  비는 감소하는 경향을 띠고 있는데, 이는  $\alpha$  상이 증가하는 양보다  $\beta$  상의 증가가 더 많았음을 의미하며,  $\alpha$  상의 증가가 둔화된 것은 반응초기의 기상반응에 의해 형성되는  $\alpha$ -needle의 형성이 줄어들었고 이미 형성된 질화규소층을 통한 고상확산이 반응속도를 조절하였기 때문이다.  $\beta$  상의 형성이 증가한 것은 반응이 진행됨에 따라 발열반응<sup>4)</sup>이나 Fe와 같은 불순물로 인해 액상의 형성이<sup>10)</sup> 촉진되었기 때문이라고 생각된다.

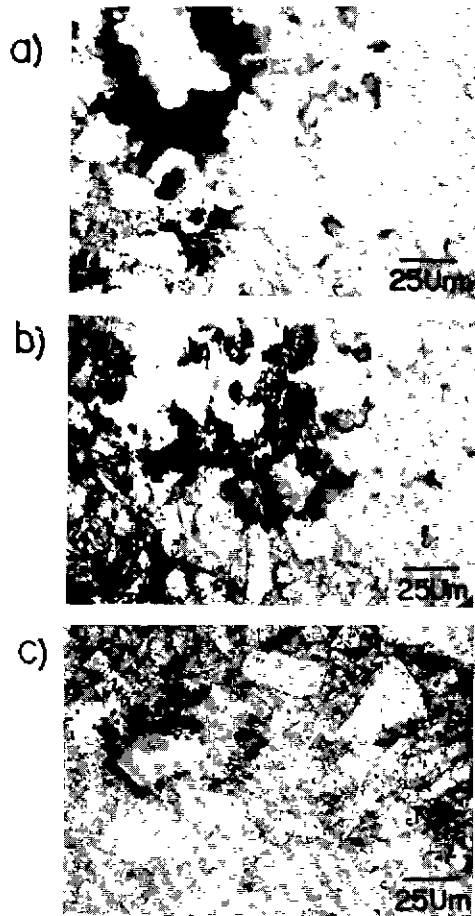


Fig. 4. Optical micrographs of RBSN nitrided at 1350°C in the nitrogen atmosphere for a) 1 hr, b) 3 hr, and c) 7 hr, showing the  $\beta$ -spikes (gray) growing into the unreacted silicon (white).

Figure 4는 순수한 질소분위기에서 반응시간에 따른 상의 변화 양상을 나타낸 미세구조사진이다. Fig. 4 a)는 1시간 반응시킨 미세구조로서 규소 입자의 표면에서  $\beta$ 상이 형성되기 시작하였으며, 3시간 반응시켰을 때는 b)에서 볼 수 있는 바와 같이 작은 규소 입자에서  $\beta$ 상의 성장이 활발하여  $\beta$ 상끼리 서로 충돌된 모습을 볼 수 있었고, 7시간 반응시켰을 때는 커다란 규소입자에서도  $\beta$ 상끼리 충돌된 모습을 c)에서 볼 수 있었다.  $\beta$ 상의 성장은 미반응 규소입자의 중심을 향하여 진행되었으며,  $\beta$ 상이 성장하고 있는 규소입자 주변에는 큰 기공이 형성된다. 이는 Fe와 같은 금속 불순물이 규소와 공용 액상을 형성하여 이미 형성된 질화규소 사이로 빠져 나갔기 때문이며, 액상의 존재가  $\beta$ 상의 형성을 촉진한다는 다른 연구 결과와 일치한다.<sup>10)</sup>

III - 3. 혼합기체의 열전도도가 미세구조 형성에 미치는 영향

반응 분위기가 반응에 미치는 영향은 thermal cycle 과 아울러 미세구조를 조절하는데 중요한 변수이며, 미세구조의 조절은 반응결합 질화규소의 강도와 깊은 연관성을 갖고있다.<sup>12)</sup>

헬륨과 수소가 질소에 첨가되면, H. Kim<sup>6)</sup> 이 보고한 Fig. 5에서 볼 수 있듯 첨가량이 증가함에 따라

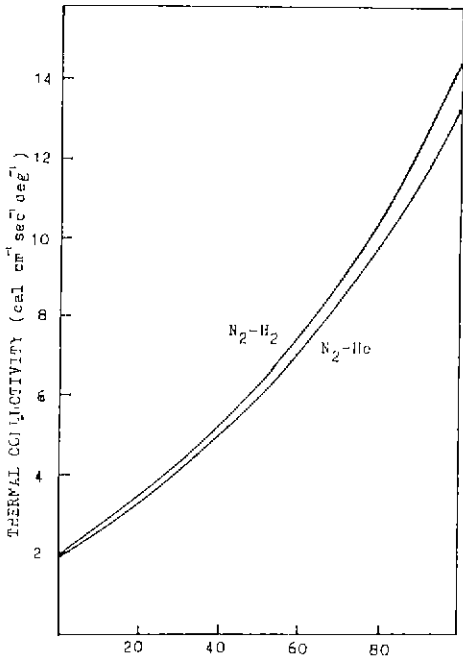


Fig. 5. Variation of thermal conductivity of nitriding atmosphere with addition of the various second component gases. (ref. 6)

혼합기체의 열전도도가 증가한다. 그리고 Mangels<sup>9)</sup>가 보고 하였듯이 질화반응이  $\Delta H = -173 \text{ Kcal/mol}$ 인 심한 발열반응으로 인해, 시편 내에 형성되는 불균일한 온도구배<sup>13)</sup>는 열전도도를 높힐수 있는 기체의 첨가로 온도구배를 줄이므로 시편내에서 전반적으로 균질한 반응이 일어나게 되며, 결과적으로 미세구조는 균질해지고 강도값은 증가하게된다. 반면 앞의 첨가량에 따른 미세구조 관찰에서 보았듯이 첨가량의 증가는 미세구조가 조대해 지도록하며 반응정도는 감소하게 되어 강도값이 떨어지게 되므로, 열전도도가 증가하는 효과만을 고려하여 혼합하려는 기체를 과량 첨가하는 것은 제고 되어야 할것으로 생각된다.

아울러 수소와 헬륨을 각각 첨가하여 7시간동안 반응시킨 Fig. 6의 미세구조 사진이 이를 뒷받침하여 준

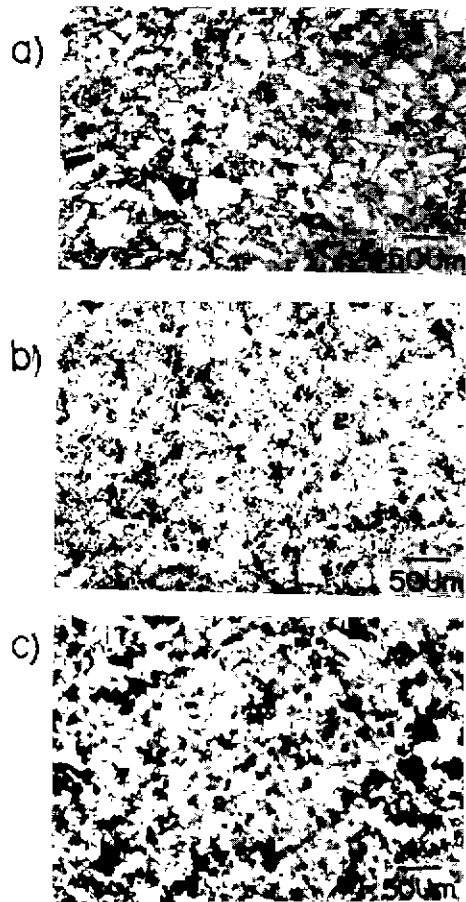


Fig. 6. Microstructures of RBSN nitrided in a) 100 N<sub>2</sub>, b) 25 H<sub>2</sub>/75 N<sub>2</sub>, and c) 50 He/50 N<sub>2</sub>. (unreacted silicon : white, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : gray, pore : black).

다. Fig. 6의 a)는 순수한 질소 분위기에서 반응시킨 경우로서 국부적으로 반응정도가 차이가 있어 미반응 규소의 분포가 고르지 않음을 볼 수 있었으며, b)는 25vol. % 수소를, c)는 50 vol. % 헬륨을 첨가한 경우로서 균질한 미세구조를 갖으나, 반응 정도가 떨어져 다공성 조직임을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

1. 수소는 환원성 기체이므로 규소 표면에 존재하는  $\text{SiO}_2$ 를 환원시켜  $\alpha$ -needle의 성장을 촉진시켰으며  $1350^\circ\text{C}$ 에서 7시간 반응시킨 경우는 5 vol. %의 수소를 첨가하였을때 반응정도가 60.1%이었고, 첨가량이 50 vol. %를 첨가할때까지 약 5% 범위내에서 감소하는 경향을 나타내었다. 반면 헬륨은 불활성 기체이므로 질화반응에는 영향을 미치지 못하고 질소의 분압을 낮추어 반응정도를 감소시켰다.

2. 수소와 헬륨의 첨가량이 많아지면  $\alpha$ -needle보다는  $\alpha$ -matte가 더 발달된다. 한편 수소를 첨가한 경우가 헬륨을 첨가한 경우에 비하여 미세구조가 치밀함을 관찰할 수 있었다.

3. 수소와 헬륨의 첨가는 질화분위기의 일전 도도에 영향을 미쳐 발열반응에 의한 시편의 온도구배를 줄이므로 시편의 미세구조를 균질하게 한다고 생각된다. 그러나 첨가량이 많아지면 반응정도가 감소하고 기공이 많아지므로 과량의 첨가는 재고되어야 한다.

#### REFERENCE

1. J.A. Mangels and G.J. Tennenhouse, "Densification of Reaction Bonded Silicon Nitride", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59** (12), 1216-1218, 1222 (1980).
2. A.J. Moulson, "Reaction-bonded Silicon Nitride: its formation and Properties", *J. Mater. Sci.*, **14**, 1017-1051 (1979).
3. A. Giachello and P. Popper, Energy and Ceramics, 620-631, Ed. by P. Vincenzini, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, (1980).
4. R.D. Pehlke and J.F. Elliott, "High-Temperature Thermodynamics of the Silicon, Nitrogen, Silicon-Nitride System", *Trans. AIME*, **215** (10), 781-785 (1959).
5. J.A. Mangels, "Effect of Rate-Controlled Nitriding and Nitriding atmospheres on the Formation of Reaction-Bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60** (6), 613-617 (1981).
6. H. Kim, Ph.D. Thesis, Dept. of Materials Sci. and Eng., KAIST (1984).
7. C.P. Gazzara and D.R. Messier, "Determination of Phase Content of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by X-ray Diffraction Analysis", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** (9), 777-780 (1977).
8. B.F. Jones and M.W. Lindley, "The Influence of Hydrogen in the Nitriding Gas on the Strength of RBSN," *J. Mater. Sci.*, **11**, 1969-1971 (1976).
9. C. Wagner, "Passivity during the Oxidation of Silicon at Elevated Temperature", *J. Appl. Phys.* **29**, 1295 (1958).
10. S.M. Boyce and A.J. Moulson, "A Mechanism for the Nitridation of Fe-Contaminated Silicon", *J. Am. Ceram. Soc.*, **13**, 1637-1646 (1978).
11. S.S. Lin, "Mass Spectrometric Studies of the Nitridation of Silicon", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (7-8), 271-273 (1975).
12. J.A. Mangels, Nitrogen Ceramics, 569-574, Ed. by F.L. Riley, Noordhoff Inter. Pub., Netherland (1977).
13. A. Atkinson and A.D. Evans, "Temperature Gradients in Nitriding Silicon Powder Compacts", *Trans. Bri. Ceram. Soc.*, **73** (2), 43-46 (1974).