

용융염계에서 자전연소합성법에 의한 α - Si_3N_4 분말의 제조 - 2. 반응물의 증가

윤기석[†] · 양범석 · 박영철 · 원창환

충남대학교 급속응고센터

(2004년 7월 7일 접수; 2004년 8월 2일 승인)

Preparation of α - Si_3N_4 Powder in Reaction System Containing Molten Salt by SHS - Part 2. Scale-Up

Ki Seok Yun,[†] Beom Seok Yang, Young Cheol Park, and Chang Whan Won

Rapidly Solidified Materials Research Center, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received July 7, 2004; Accepted August 2, 2004)

초 록

앞선 논문 분말의 제조에서 정립한 α - Si_3N_4 분말의 제조를 위한 최적의 조성에서 반응 혼합물의 양에 따른 압력 및 생성물의 변화를 관찰하였다. 5 L 반응기 내에서 반응 혼합물의 양이 100 g일 때 필요한 최저 N_2 압력은 60 atm이었다. 그러나 반응 혼합물의 양이 200 g 이상일 때부터 반응기 내부의 압력 증가로 인해 반응은 완료될 수 없었으며, 혼합물이 증가할수록 반응율은 직선적으로 감소하였다. 반응물의 양이 증가할수록 최초 반응기 내부의 N_2 압력을 감소시킴으로써 반응을 완료시킬 수 있었으며, 500 g일 때 초기 N_2 압력을 약 20 atm까지 감소시킴으로써 반응은 완료될 수 있었다. 반응이 중간에 멈추는 원인은 반응기 내부의 압력 증가로 인해 기화되지 못한 채 혼합물 안에 존재한 NH_4Cl 때문인 것으로 밝혀졌다.

ABSTRACT

The variation of the reaction pressure and reaction product during the reaction was investigated according to the total mass of the reaction mixture at the optimum composition for the preparation of α - Si_3N_4 powder which had been confirmed in the former investigation; 'Preparation of α - Si_3N_4 powder in reaction system containing molten salt by SHS - part 1. synthesizing of powder'. When the total mass of the reaction mixture was 100 g, the minimum pressure for a complete reaction was 60 atm in 5 L reactor, whereas the reaction was incomplete in the case that the mass exceeded 200 g because of pressure increase. Also, as the mass of the reaction mixture increased, the reactivity linearly decreased. Hence, the complete reaction was realized by decreasing an initial N_2 pressure, and thus obtained minimum initial pressure was recorded 20 atm for the initial mixture of 500 g. The reason of the incomplete reaction with pressure increase was found to be that NH_4Cl vapour which was suppressed by the gas pressure acted as a diluent.

Key words : SHS, Initial pressure, Total mass, NH_4Cl vapour

1. 서 론

앞서 본 연구팀에서 보고하였던 “용융염계에서 자전연소합성법^{1,2)}에 의한 α - Si_3N_4 분말의 제조 - 1. 분말의 제조”³⁾에서 우리는 이미 α - Si_3N_4 의 제조를 위한 최적의 반응계와 조성을 확립하였다. 앞서 확립한 최적 조건은 5 L의 반응기에서 100 g의 반응혼합물, 그리고 N_2 gas의 반응기내 초기 압력이 60 atm으로 고정되었을 때 최적반응계 및 조성은 38 wt%Si+12 wt%NaCl+50 wt%(NH_4Cl + NaN_3)였다. 그러나 본 반응이 압력과 큰 상관관계에 있고 추후 실제 생산에의 적용을 위한 생산량의 scale up을 고려할

때 혼합물의 양과 반응 중 생성되는 반응기 내부 압력과 상관관계 및 이것이 반응성에 미치는 영향을 고찰하여야 할 필요가 있었다.⁴⁾ 본 논문에서는 혼합물의 양을 순차적으로 증가시켜 반응시켰을 때의 반응성 및 반응생성물의 변화를 관찰하였다. 이 때 혼합물이 증가할수록 앞서 확립한 최적의 조건은 α - Si_3N_4 제조를 위한 최적조건을 만족시키지 못함을 알 수 있었다. 즉 반응물의 양을 증가시킬수록 반응은 완전하게 이루어지지 못하고 도중에 멈추어버리거나 반응물 중앙부의 생성물에 용융의 흔적이 남아 β - Si_3N_4 의 조성이 증가하는 현상을 관찰할 수 있었다. 그러므로 반응물의 증가가 앞서 가연한계조성에서 확립되었던 α - Si_3N_4 의 제조를 위한 최적조성에 부정적인 영향을 미치는 것을 예상할 수 있었다. 이러한 이유는 본 계에서 사용된 첨가제로서의 NH_4Cl ⁴⁾과 NaN_3 ⁵⁾가 연소반응시 매우 큰 부피 팽창을 일으키는 물질로서 연소반

[†]Corresponding author : Ki Seok Yun
E-mail : ykstone@empal.com
Tel : +82-42-821-7081 Fax : +82-42-822-9401

응 동안 반응기내 반응압력의 증가를 가져와 앞선 연구 결과에서 확립하였던 최적조건이 성립하지 않음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 반응물의 증가에 따라 초기 반응기 내부의 압력을 변화시켜 최적조건을 확립함과 동시에 반응물 양과 반응성의 관계를 규명하고자 하였다. 또한 이렇게 확립된 반응물 양과 반응성의 관계는 향후 양산화를 위한 기초 자료로 삼고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 원료분말은 Si, Si₃N₄, NaCl, NaN₃, NH₄Cl이 사용되었고, 질화반응을 위해 고순도 N₂(99.98%, (주)덕양 에너지)를 사용하였다. Si는 폐 Si wafer를 (주)세이신 한국 지점에 의뢰하여 Jet Mill(FS-04)을 이용하여 평균입도 2~3 μm로 분쇄하여 사용하였다. 또한 회석제로서 Si₃N₄는 본 실험에서 제조된 분말을 재사용하였다. 그리고 NaCl, NaN₃, NH₄Cl은 본 연구의 목적에 맞도록 자체 분쇄하여 사용하였다. 자전연소반응기의 재질은 SUS316 강을 사용하였고 반응기의 내부 부피는 5 L이다. 내부에 걸리는 최대 압력은 250 atm이 되도록 설계되었고 최대 사용 압력은 230 atm이 되도록 제조되었다. 반응기 내부는 진공과 분위기를 만들 수 있도록 진공펌프와 가스 주입 밸브가 장착되었고, 반응기 외부에는 반응의 진행을 관찰할 수 있도록 내열·내압유리가 부착되었다. 한편 연소반응기의 하부에는 열전대를 설치하여 데이터 수집 및 분석기가 부착된 컴퓨터와 연결함으로써 연소반응의 온도를 측정하였다. 우선 평균 입도 2~3 μm의 Si 분말에 회석제(Si₃N₄, NaCl)과 첨가제(NaN₃, NH₄Cl)를 미리 계산된 결과에 따라 칭량한 후 Si₃N₄ ball과 함께 polyethylene bottle(H150×Φ120, H250×Φ200)에 넣고 6시간 이상 건식 혼합되었다. 이때 볼밀의 회전속도는 160 rpm이었다. 본 실험에서 반응 몰드는 200 mesh iron net을 사용하여 제작하였으며 반응 혼합물의 양은 1회당 50 g에서 500 g까지 증가시켰다. 반응 혼합물의 양의 변화에 따른 반응의 균일성을 도모하기 위해 반응 몰드의 높이는 30 mm로 일정하게 유지하였으며, 반응 몰드의 크기는 반응 혼합물의 증가에 따라 W40×L65×H30에서 W120×L210×H30까지 일정한 비율로 변화시켜 제작하였다. 반응시 반응기의 내부는 1~100 atm의 압력으로 N₂ gas가 주입되었고, 점화는 Φ0.5 mm의 Ni-Cr wire를 이용하여 시편위에 장착된 Ti+C₂F₄의 점화 분말에 점화되었다. 본 실험에서 얻은 생성물의 결정구조 분석은 XRD(SIEMENS사, Model: D5000)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구의 앞선 논문 - “용융염계에서 자전연소합성법에 의한 α-Si₃N₄ 분말의 제조-1. 분말의 제조”³⁾ - 에서 반응계, 혼합물의 조성에 따른 반응성의 변화와 이에 따른 자전연소반응을 이용한 Si분말의 질화반응에 의한 α-Si₃N₄의 제조에 있어 최적의 반응조건, 즉 가연한계를 알아보았다. 여기서 다시 반응기 내부의 압력에 의한 가연한계를 찾아야 할 필요가 있다. 왜냐하면 반응기 내부의 압력이 높을수록 연소온도는 증가하고, 너무 낮으면 질화반응 자체가 일어나지 않기 때문이다.⁴⁾ 때문에 질화반응이 일어날 수 있는 가장 낮은 압력이 α-Si₃N₄의 제조를 위한 최적의 압력 조건임을 알 수 있다.

Table 1은 최적의 조성에서 초기 혼합물 100 g을 기준으로 5 L 반응기내에서 반응시켰을 경우 초기 압력에 따른 질화반응의 존재 여부를 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯이, 최적의 조성에서 질화반응이 일어날 수 있는 가장 낮은 반응기 내부의 초기압력은 60 atm이었다. 그러나 반응기 내부의 초기압력과 관련하여 동시에 고찰하여야 하는 중요한 반응변수가 있는데 이는 초기 혼합물의 질량이다. 초기 혼합물의 질량과 펠렛의 크기는 지금까지 거의 동일하게 취급되어 왔고 지금까지 자전연소합성법에 있어서 펠렛의 크기가 중요한 반응변수가 되어 왔던 사실은 변함이 없다. 그 이유는 펠렛의 크기가 커질수록 반응온도나 냉각속도에 매우 큰 차이가 있고, 이에 따라 반응생성물에도 큰 차이를 나타내고 있기 때문이다.^{6,7)} 그러나 본질적으로 본 연구에서 조사하고 있는 Si-N₂-diluent (NaCl)-additive(NaN₃+NH₄Cl)계와는 매우 다른 특성이 있다. 즉 기존에 다루어 왔던 펠렛의 크기에 따른 반응성의 차이는 단지 그 크기가 커질수록 펠렛 중앙부와 표면부의 복사 열방출의 차이에 따른 연소온도 차이와 냉각속도의 차이에 기인한다. 그러나 본 반응계에서 다루어야 할 부분은 단지 크기와는 별도로 반응 중 생성되는 기체상이 초기 혼합물의 질량에 따라서 매우 큰 차이를 보이고 있다는 점이다. 즉, Si의 질화반응에 의한 Si₃N₄의 제조에 있어 큰 변수중의 하나는 초기 압력이다. 반응기 내부의 초기 압력이 커질수록 연소온도도 같이 증가하기 때문이다. 앞서 지금까지 다루어 왔던 모든 반응조건들은 최초 반응기의 초기압력이 변하지 않는다는 전제조건 하에서 이루어졌다. 그러나 실제로는 반응이 진행되면서 1차 분해반응에서 분해되어 나오는 N₂, H₂, Cl₂, NH₃, NaCl(g), Na(g) 등에 기인하여 반응기 내부의 압력은 크게 증가한다. 이러한 사실은 반응이 진행되면서 실제 질화반응이

Table 1. The Nitridation Property with Various Initial N₂ Pressure at the Optimum Composition

Initial pressure (atm)	10	20	30	40	50	55	60	70
Reactivity (yes or no)	×	×	×	×	×	×	○	○

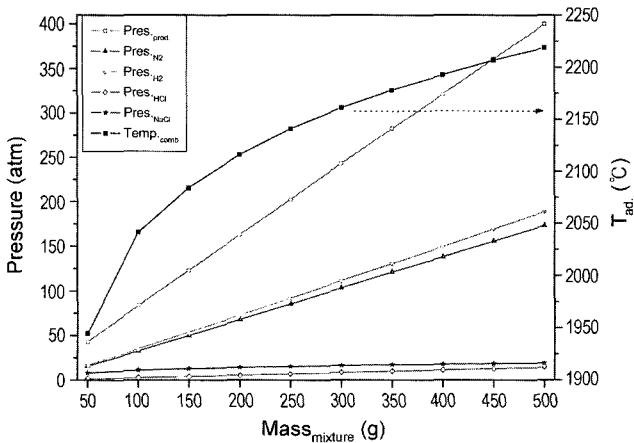


Fig. 1. The reactor pressure, generation of gas and adiabatic combustion temperature with various mass of mixture at the optimum composition (calculated by 'Thermo').

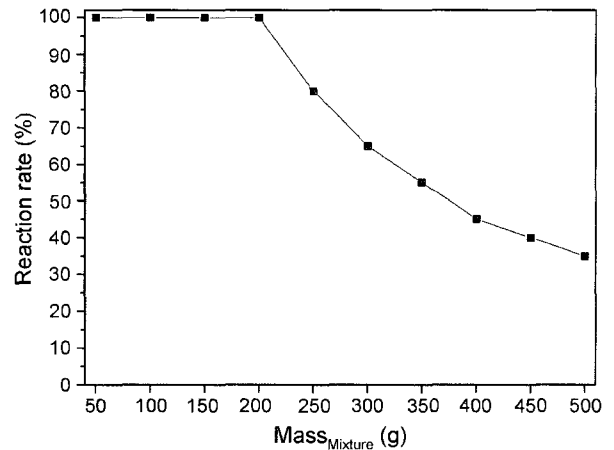


Fig. 2. The reaction rate with various mass of mixture at optimum condition and 60 atm of initial pressure.

일어날 시점에서는 초기 기대했던 반응조건과는 다른 반응조건에서 질화반응이 일어난다는 사실을 말한다. 따라서 본 논문에서는 앞서 조사한 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 제조를 위한 최적의 조건에서 질량의 변화에 따른 반응성의 변화와 반응생성물의 변화를 고찰하고자 한다.

Fig. 1은 초기 혼합물의 질량의 변화에 따른 반응기 내부의 압력, 반응에 의해 생성되는 기체의 압력, 연소온도를 이론적으로 계산한 결과이다.⁸⁾ 그림에서 보면 질량이 증가할수록 각 기체와 반응기 내부의 총 압력이 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 내부압력이 증가할수록 연소온도도 증가하는 것을 알 수 있다. 물론 모든 혼합물이 동일한 시점에서 한꺼번에 일어나지 않고 기화, 응축, 응고되는 과정이 공간적으로 연소파의 이동에 따라 진행되기 때문에 실제 압력은 이론치보다 어느 정도 낮으리라 예상되지만, 반응 중에 압력이 어느 정도 증가한다는 사실은 부정할 수 없다. 그러므로 실제 반응계에서는 초기압력이 60 atm이라 할지라도 실제 반응중에는 그보다 훨씬 높은 압력에서 반응을 일으키게 된다. 따라서 반응온도 또한 본 논문에서 예상하고 계산한 결과보다 더 높으리라 생각된다. 따라서 추후에 실제 생산과정에 적용시키게 될 때는 초기 혼합물의 질량의 증가는 불가피하게 되는데 이 때 초기 혼합물의 질량과 반응성의 관계는 더욱 중요해지리라 생각된다. 이 그림에서의 계산 결과를 고려한다면, 지금까지 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 제조를 위한 최적조건이라 결론지었던 반응조건은 초기 혼합물의 양이 100 g 내외의 비교적 소량일 때에만 성립되어질 수 있으리라 사료되며, 혼합물의 양이 증가할수록 앞서 확립했던 최적조건의 변화는 불가피하리라 판단된다.

Fig. 2는 5 L의 반응기 내에서 초기압력 60 atm의 N_2 분위기에서 앞서 고찰하였던 최적조성(38 wt%Si+12 wt%NaCl+50 wt%($\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$))으로 고정하고 혼합물의 질량 변

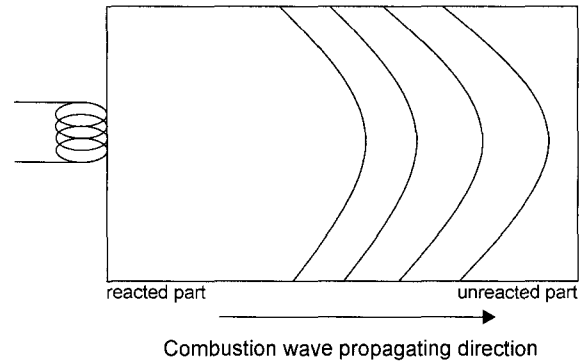


Fig. 3. Schematic diagram of incompletely reacted mixture.

화에 따른 반응성을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 알 수 있듯이, 혼합물의 양이 200 g까지는 완전한 반응이 이루어졌지만, 250 g 이상일 때부터 반응은 완료되지 못함을 알 수 있었고 혼합물의 양이 증가할수록 반응률은 계속 감소하여 혼합물의 양이 500 g일 경우 반응률은 35%까지 감소하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3에 질화반응이 완료되지 않았을 경우의 반응생성물의 단면도를 개략적으로 나타내었다. 그림에서 보면 반응이 멈추는 현상은 점화부분에서 질화반응이 시작되어 연소파의 전파방향으로 질화반응이 전개되며 복사나 열 전달에 의한 열방출이 가장 적은 혼합물의 중앙부분부터 질화반응이 전개되는 것을 알 수 있었다.

여기서 초기 혼합물의 양이 250 g 이상일 때 질화반응이 멈추는 현상은 다음과 같이 생각할 수 있다. 우선 본 연구의 앞부분에서 결론지었던 최적 조성은 가연 한계에 가장 가까운 조성이다. 즉 연소반응에 의한 질화반응에 아주 작은 부정적인 요소에도 반응은 가연한계를 벗어나 반응은 멈추어질 수 있다. 그러나 Fig. 1에서 알 수 있는 질량 변화에 따른 가장 큰 변화는 압력과 연소온도의 상

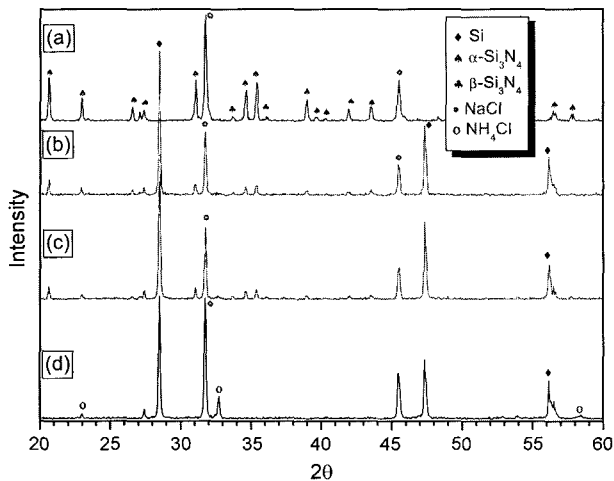


Fig. 4. The XRD patterns of samples taken from various position of the burnt product of 400 g synthesized with the optimum composition at 60 atm of initial pressure.

승인데 이는 Si 입자의 N_2 에 의한 직접질화반응에 있어서 부정적인 요소가 아닌 긍정적인 요소이다. 그렇다면 여기서 아직까지 고려하지 못했던 반응에 부정적인 영향을 미치는 반응변수가 존재하고 있음을 예상할 수 있다.

Fig. 4는 초기 혼합물의 양이 400 g이었을 때 각 샘플의 위치에 따른 생성물의 XRD 결과이다. (a)는 완전히 반응된 부분의 반응생성물의 XRD 결과이고, (b), (c), (d)는 각각 반응되지 않은 부분중에서 반응된 부분에 가장 근접한 순서대로 채취한 생성물의 XRD 결과이다. 반응되지 않은 부분들의 XRD 결과를 비교하여 (b)와 (c)에는 대부분 미반응 Si와 NaCl이 존재하고 있지만 약간의 α - Si_3N_4 가 생성된 것을 알 수 있다. 그러나 (d)의 경우 질화반응은 전혀 일어나지 않음을 알 수 있다. 이는 질화반응이 샘플 전체에서 한꺼번에 일어나지 않고 연소파의 진행을 따라 질화반응이 일어난다는 것을 보여주고 있다. 또한 가장 큰 차이중에 하나는 (d)부분에서 NH_4Cl 의 존재이다. (b), (c)에서는 NH_4Cl 의 존재가 거의 보이지 않는 반면 (d)에서는 NH_4Cl 이 존재하는 것을 볼 수 있다. 이런 사실은 초기 혼합물의 양에 따라 변화하는 반응중의 반응기내 압력에 의해 변화하는 반응성을 규명하는데 중요한 사실로 여겨진다. 즉 반응된 부분에 근접하고 있는 (b), (c)

의 경우 반응기내 압력이 아직 충분히 낮아 1차 분해반응은 완전히 이루어져 NH_4Cl 은 완전히 기화하여 샘플 밖으로 빠져나간 반면, (d)의 부분에서 1차 분해반응을 일으킬 시점에서는 반응기내 압력이 매우 높아 샘플 내부의 NH_4Cl 이 완전히 기화되어 완전히 샘플 밖으로 배출되지 않고 잔존하는 것으로 생각할 수 있다. 즉 질화반응이 멈추어버린 이유는 (d)에서 존재하는 NH_4Cl 때문에 연소파의 전파가 용이하지 않아 질화반응이 멈추어버린 것으로 사료된다. 본 실험에서의 혼합물 조성이 가연한계라고 생각했을 때 소량의 NH_4Cl 의 존재 때문에 연소파의 전파가 중지된다는 사실은 충분히 설득력이 있는 것으로 사료된다. 그러나 여기서 또 하나의 의문점이 남게 된다. 즉 NH_4Cl 이 완전히 기화되어 샘플 밖으로 배출된 (b), (c)의 경우 질화반응이 시작되었음에도 불구하고 역시 멈추어버린 사실이다. 이는 그만큼 다른 계에 있어서의 연소파대에 비해 본 계의 질화반응에 있어서의 연소파대가 훨씬 넓기 때문이다. 즉 연소파에서 예열대로부터 반응생성물(냉각대)까지의 넓이가 넓기 때문에⁹⁾ 반응대나 냉각대에서는 반응이 이루어지면서도 다른 한쪽인 예열대에서는 반응에 부정적인 요소 때문에 반응에 필요한 충분한 예열이 되지 않을뿐더러 반응대로부터의 연소파의 전면이 파내에서 중지되기 때문이다.

위에서 알아본 바와 같이 초기 혼합물의 질량이 증가할수록 비례하여 증가하는 반응기 내부의 압력에 의해 반응성이 억제되는 결과를 알 수 있었다. 그렇다면 이 문제점에 대한 해결책을 고찰하여 보기로 한다.

Table 2는 5 L 반응기내에서 혼합물의 조성이 38 wt%Si+12 wt%NaCl+50 wt%(NaN_3 + NH_4Cl)일 때 반응기 내의 초기 압력과 초기 혼합물 양의 변화에 따른 반응성을 나타낸 결과이다. 이 표에서 보면 초기 혼합물의 양과 이에 따른 반응기 내의 반응압력의 변화에 따른 반응성의 의존도가 매우 크다는 사실을 알 수 있다. 혼합물의 양이 가장 적은 100 g은 반응중의 반응기 내부 압력의 증가가 가장 낮음을 뜻하고 혼합물의 양이 가장 많은 500 g은 반응중의 반응기 내부 압력의 증가가 가장 크다는 사실을 예상할 수 있다. 그러므로 반응중의 압력 증가가 가장 작은 혼합물의 양이 100 g일 때 50 atm에서도 반응이 이루어지지 않았다는 사실은 질화반응에 필요한 최소 압력은

Table 2. The Reaction Rate with Various Mixture Mass at 60 atm of Initial Pressure and the Optimum Composition

	Pressure (atm)	Mass (g)						
		15	20	25	30	40	50	60
Reaction rate (%)	100	0	0	0	0	0	0	100
	200	0	0	0	0	0	100	100
	300	0	0	0	0	100	100	80
	400	0	0	100	100	80	60	45
	500	0	100	100	90	70	55	40

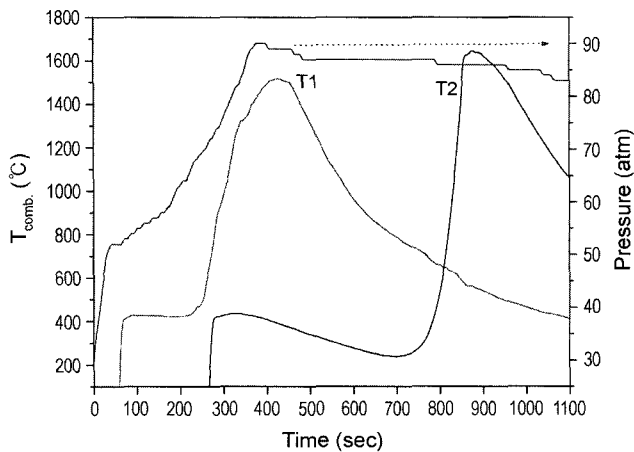


Fig. 5. The combustion temperature profile and pressure of reactor during the reaction at 30 atm of initial N_2 pressure, 400 g of mixture mass and the optimum composition.

50 atm 보다 높아야 한다는 사실을 말하며, 혼합물의 양이 증가할수록 초기압력이 낮아지더라도 반응중의 내부압력이 그만큼 크게 증가하여 질화반응이 일어나는 시점에서는 1차 첨가제의 분해반응에서 생성되는 기체가 질화반응에 필요한 최소압력까지 보충하여 증가하기 때문에 반응은 완전히 이루어질 수 있음을 나타내고 있다. 그러나 혼합물의 양이 많을 경우 최초 압력이 너무 크면 반응중의 내부 압력이 너무 높아 혼합물내의 첨가제들이 기화하여 샘플 밖으로 배출되기 어려워 샘플 내부에 남아 반응을 방해하여 반응도중 반응이 멈추어버리는 현상을 관찰 할 수 있었다.

Fig. 5는 5 L 반응기 내에서 초기반응기 압력이 30 atm에서 조성이 38 wt%Si+12 wt%NaCl+50 wt%($\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$)이고 혼합물의 양이 400 g일 때 연소온도와 반응기 내부의 압력을 나타낸 결과이다. 압력은 5초 단위로 체크하였고 열전대는 ignition powder에서 5 cm(T1)와 18 cm(T2) 떨어진 곳의 중앙부체 위치하였다. 그림에서 보면 압력은 점화 후 매우 빠른 속도로 증가하였으며 최고 압력에 도달하였을 때는 T1에서 1차 분해반응이 완전히 끝나고 질화반응이 진행될 때였는데 이는 T2에서 1차 분해반응이 완전히 끝날 시점과 동일하였다. 즉 반응기내 최대 압력은 앞부분(T1)에서의 질화반응의 시작과 끝부분(T2)에서의 1차 분해반응이 종료될 시점이 공존하는 시점임을 나타내고 있다. 왜냐하면 샘플 앞부분인 T1에서 질화반응이 종료되어 온도가 하강하게 되면 기화되었던 기체들이 다시 응축하여 액상과 고상으로 되어 압력이 낮아질 뿐 아니라 반응기 내부 온도의 하강으로 인해 온도에 의한 부피팽창의 효과도 줄어들기 때문이다. 또한 이 그림에서 알 수 있는 사실은 1차 분해반응과는 상관없는 단지 연소파의 전파에 의해 질화반응이 일어난다는 것이다. 즉 1

차 분해반응 연소파의 전파 속도는 비교적 빠른 반면 질화반응 연소파의 전파 속도는 매우 느린 것을 알 수 있다. 즉 만일 질화반응이 1차 분해반응과 연계되어 이루어진다면 샘플의 끝부분에 위치해 있는 T2 또한 T1와 비슷한 1차 분해반응 구간과 비슷한 온도 profile을 나타내야 할 것이다. 그러나 T2의 1차 분해반응 구간은 매우 길고 온도는 계속 하강하여 약 240°C까지 낮아졌음에도 불구하고 질화반응이 이루어졌기 때문에 1차 분해반응에서 얻어지는 반응온도가 질화반응이 일어나기 위한 전제조건은 아닌 것으로 사료된다. 그렇기 때문에 T1에서의 질화반응의 연소파가 전파되어 T2에 이르러서야 연소파에 의한 T2지점에서의 질화반응이 시작되었다고 생각할 수 있다. 다만 연소파의 전파와 더불어 1차 분해반응이 질화반응에 보조역할을 할 수는 있을 것으로 사료된다. 첨가제로서 사용된 NH_4Cl 은 약 350°C에서 분해하여 NH_3+HCl 을 형성하고 엔탈피는 36.3 kCal/mol이다. 또한 약 400°C에서 HCl은 Si와 반응하여 SiCl_4 로 형성되는데 이 때의 엔탈피는 -63.3 kCal/mol이다. 즉 SiCl_4 의 합성은 자발적인 반응이고 발열반응이기 때문에 연소파의 전파와 더불어 질화반응의 보조 기구의 역할을 하는 것으로 생각된다.^{10,11)}

4. 결 론

자전연소합성법을 이용한 α - Si_3N_4 의 제조에 있어 혼합물의 조성이 혼합물의 양을 증가시켰을 때 반응성을 조사하였고, 혼합물의 양에 따른 반응기 내부의 생성압력과 반응성 및 반응생성물의 상관관계를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 자전연소합성법을 이용한 Si의 질화에 의한 Si_3N_4 의 제조에 있어 가연한계에 가까운 반응기내 N_2 의 초기압력은 약 60 atm이었다.
2. 혼합물의 양이 증가할수록 반응 중 생성되는 반응기내 압력과 연소온도는 증가하였다.
3. 최적조성에서 혼합물의 양이 일정량 이상으로 증가하였을 때 연소반응은 완전하게 종료되지 않았다. 이는 반응중의 내부압력에 기인하여 첨가제로 사용된 NH_4Cl 이 기화되어 샘플 밖으로 배출되지 못하고 연소반응을 방해하기 때문으로 밝혀졌다.
4. 혼합물의 증가에 따른 불완전 연소반응은 초기 반응기의 내부압력을 낮춰줌으로써 완전한 연소반응을 유도할 수 있었고, 혼합물의 양이 500 g일 때 초기 반응기 내부 N_2 gas 압력을 20 atm까지 낮춤으로써 완전한 반응을 유도할 수 있었다.

REFERENCES

1. M. H. Ryu, J. H. Lee, C. W. Won, and H. Nersisyan, "Syn-

- thesis and Characteristics of LiCoO_2 Powders Prepared by SHS Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [5] 388-94 (2004).
2. I. H. Song, J. Y. Yun, and H. D. Kim, "Fabrication of Porous MoSi_2 Material for Heating Element through Self-Propagating High Temperature Synthesis Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [1] 62-8 (2004).
 3. K. S. Yun, J. H. Lee, H. Nersisyan, C. W. Won, and H. S. Jung, "Preparation of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ Powder in Reaction System Containing Molten Salt by SHS-Part 1. Synthesis of Powder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [3] 235-41 (2004).
 4. V. V. Zakorzhevskii and I. P. Borovinskaya, "Some Regularities of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ Synthesis in a Commercial SHS Reactor," *Int. J. of SHS*, **9** [2] 171-91 (2000).
 5. Y. G. Cao, H. Chen, J. T. Li, C. C. Ge, S. Y. Tang, J. X. Tang, and X. Chen, "Formation of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ Whiskers Wit of NaN_3 as Catalyst," *J. of Crys. Growth*, **234** 9-11 (2002).
 6. A. G. Merzhanov, A. K. Filonenko, and I. P. Borovinskaya, "New Phenomena in Combustion of Condensed System," *Kokl, Akad, Nauk SSSR*, **208** [4] 892-94 (1972).
 7. C. H. Yeo, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis," *Min Um Sa*, 56 (1991).
 8. A. A. Shiryaev, "Macrokinetic Aspects of SHS as Studied by Thermochemical Analysis," *Thermochemistry of SHS from 'Thermo' program*.
 9. A. S. Mukasyan, V. M. Martynenko, A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, and M. Y. Blinov, "On Mechanisms and Regularities of Silicon Combustion in Nitrogen," *Fizika gorennya I vzryva*, **4** [5] 43-9 (1986).
 10. C. C. Ge, J. T. Li, and Y. L. Xia, "On the Mechanism of Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) of Si_3N_4 ," *Int. J. SHS*, **5** [2] 107-16 (1996).
 11. I. P. Borovinskaya, "Chemical Classes of the SHS Processes and Materials," *Pure & Appl. Chem.*, **64** [7] 919-40 (1992).