

## $H_2-H_2O$ 및 $H_2-N_2$ 분위기하에서 $Si_3N_4-Al$ 계의 반응

최태운 · 이홍림 · 김창은

연세대학교 요업공학과

(접수 1981. 3. 5)

## Reaction of the System $Si_3N_4-Al$ in $H_2-H_2O$ and $H_2-N_2$ Atmospheres

Tae-Woon Choi, Hong-Lim Lee, and Chang-Eun Kim

*Department of Ceramic Engineering,  
Yonsei University, Seoul 120, Korea*

(Received March 5, 1981)

### 요 약

$Si_3N_4$  분말에 Al 분말을 가하여  $1300^\circ C$  온도와  $H_2-H_2O$  ( $P_{O_2} = 2.37 \times 10^{-14} atm$ ) 및  $H_2-N_2$  (1 : 1) 분위기 하에서 반응시켜 생성물을 얻었다.

X선 회절 분석결과  $\beta'Si_3N_4$ ,  $Si_2ON_2$ , X-phase 가 관찰되었으며 기공율은 15% 이하까지 얻을 수 있었다.

또,  $H_2-N_2$  분위기에서 생성한  $\beta'Si_3N_4$ 보다  $H_2-H_2O$  분위기에서 얻은 것이 더욱 산화 저항성이 크다는 것을 알 수 있었다.

### ABSTRACT

The pellets of the  $Si_3N_4-Al$  system were heated at  $1300^\circ C$  in the atmospheres of  $H_2-H_2O$  ( $P_{O_2} = 2.37 \times 10^{-14} atm$ ) and  $H_2-N_2$  (1 : 1) systems, respectively.

X-ray diffraction analysis showed that  $\beta'-Si_3N_4$ ,  $Si_2ON_2$  and X-phase were formed after the reaction at  $1300^\circ C$  in both the atmospheres. The porosities of the heated specimens were measured as low as 15%.

It was observed that the  $\beta'-Si_3N_4$  formed in the  $H_2-H_2O$  system is more stable in the ox-

idizing atmosphere than that formed in the  $H_2-N_2$  system.

## 1. 서 론

$Si_3N_4$ 는 강한 공유결합성의 물질이어서  $1500^\circ C$  이상에서 가압소결 (hot pressing)법에 의하지 않고서는 치밀한 소결체를 얻기 어렵다. 가압소결법은  $Si_3N_4$ 분말에  $MgO^{1)}$ ,  $Al_2O_3^{2)}$ ,  $Y_2O_3^{3)}$ ,  $ZrO_2^{4)}$  등의 첨가제를 가하여 흑연 mold 중에서  $1700 \sim 1800^\circ C$ ,  $200 \sim 300 kg/cm^2$ 으로 성형한다. 또  $Si_3N_4$ 는 다른 산화물과 sialon 등의 안정한 고용체를 만들기 때문에<sup>1)</sup>  $Si_3N_4-AlN-Al_2O_3$ 계<sup>5,6)</sup>  $MgO-Si_3N_4-Al_2O_3$ 계<sup>7)</sup>,  $Si_3N_4-SiO_2-Y_2O_3$ 계<sup>8)</sup> 등에 관한 많은 연구가 행해지고 있다.

본 연구에서는 가압소결법에 의하지 않고 비교적 저온인  $1300^\circ C$ 에서  $H_2-H_2O$ 계 및  $H_2-N_2$ 계의 기체분위기하에서  $Si_3N_4$ 에 Al 분말을 가한  $Si_3N_4-Al$ 계의 소결을 행하고 그 소결정도와 그때 생성하는 조성 및 제반물성을 밝히고자 한다.

Table 1. The chemical composition of sample material

$Si_3N_4$	98.2(%)
Al	0.2
C	0.12
Ca	0.12
Fe	0.65
Si	0.31

## 2. 실험 방법

### 2.1 시 료

본 실험에 사용한  $Si_3N_4$ 시료는 분말상(200mesh)의 일본산 특급시약으로서 그것의 화학성분은 Table 1에 나타낸 바와 같다.  $Si_3N_4$ 는  $\alpha$ 형과  $\beta$ 형의 두가지 형태가 있는데 X-선 회절 분

석결과 본 실험에 사용된 시약은  $\alpha-Si_3N_4$ 가 주를 이루고  $\beta-Si_3N_4$ 가 일부 포함되어 있었다.

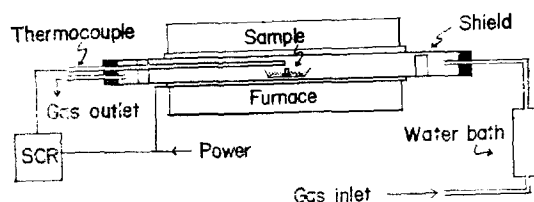


Fig. 1. Schematic view of experimental apparatus

### 2.2 시편 제조

$Si_3N_4$ 시료(200mesh)에 금속분말의 Al(200 mesh)를 각각 5, 10, 20, 30, 40, 50 wt% 씩 첨가하여 균일한 혼합을 위하여 아세톤용액속에서 5 시간동안 습식혼합을 행한 후 적외선 건조기로 24 시간동안 건조한 분말상의 시료 0.7 g을 취하여 steel mold로  $2000 kg/cm^2$ 의 압력을 가하여  $14 mm\phi \times 2.3 mm$ 의 pellet 상으로 만든 것을 시편으로 하였다.

### 2.3 실험 장치

반응로는 Fig. 1에서 알 수 있는 것처럼 tube 형 siliconit를 발열체로 하는 전기로를 사용했으며, 온도조절은 SCR 방식에 의해 행했으며 온도측정은 열전대 (Pt-Pt·Rh<sub>13</sub>)를 사용하였는데 이때 온도의 오차는  $\pm 5^\circ C$ 였다. 산소분압을 조절하기 위해서는  $25^\circ C$ 의 포화수증기중의 산소분압을 열역학<sup>9)</sup>적으로 계산하여  $2.37 \times 10^{-14} atm$ 으로 하였고 시편은 siliconit 발열체의 중심부에 설치하여 그 윗부분에 열전대를 놓았다. 전기로 속으로 흘러보내는 carrier gas는  $H_2O-H_2$  또는  $H_2-N_2(1:1)$ 의 혼합기체를 1기압으로 유지하여 1ml/s의 유속으로 조절하였다.

전기로의 승온속도를  $5^\circ C/min$ 로 하여 소정의 온도에서 일정시간을 유지한 후 다시 실온까지 자연서냉을 시켜 microbalance로 칭량했고

생성물은 X-선 분말회절법 [CuK $\alpha$ (Ni-filter), 30 KV, 15 mA]을 이용하여 표면의 상변화를 관찰했으며 이들 시료의 미세구조는 석형체의 단면을 etching 한 후에 주사형 전자현미경에 의해 관찰하였다. 그리고 생성물에 대한 기공율측정은 Umebayashi<sup>10)</sup> 등이 행한 것과 같은 방법으로 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>분위기하에서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al 계

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(95wt%) + Al(5wt%)계의 반응기구를 생각해 보면 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>(P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2.37 × 10<sup>-14</sup> atm) 분위기중의 산소는 시료중의 질소와 (1)식과 (2)식의 반응에 의해서 상호교환되어 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성하고 이 표면층은 조적이 치밀하므로 더 이상의 반응은 이 표면층을 통하여 산소와 질소가 상호 확산함으로써 확산이 율속과정이 된다.<sup>11)</sup>

Fig. 2에서 질량증가가 시간에 대해서 포물선의 모양을 나타내고 있는 것은 바로 확산이 율속과정임을 보여주고 있는 것이다. X-선 회절 분석결과 표면층에

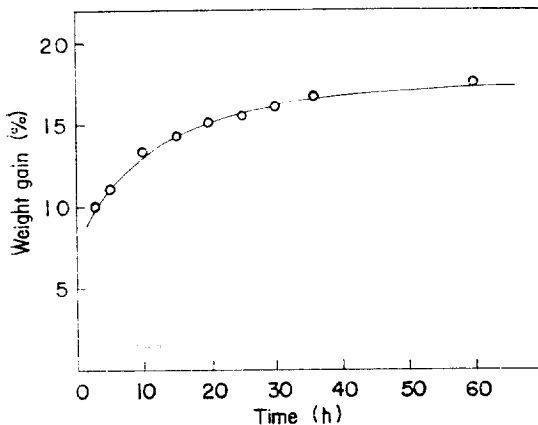
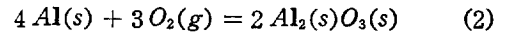
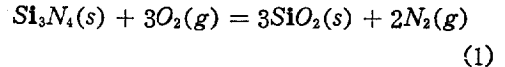


Fig. 2. Time dependence of the weight increase at 1300°C in H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>(P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2.37 × 10<sup>-14</sup> atm) for the specimens of the 95 wt% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 5 wt% Al



생성된 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 각각  $\beta$ -cristobalite와  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>임을 알 수 있었고 반응시간이 증가할수록  $\beta$ -cristobalite와  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 X-선 강도는 증가하다가 반응시간이 40 시간 이상에서는 거의 비슷한 경향을 나타내고 있다. 또한 반응시간이 15 시간까지 급격한 질량증가율을 보여주고 있는데 이 구간에서는 표면층의 형성이 빠르기 때문인 것으로 생각 되며 반응시간 60 시간 이상에서는 더 이상 무게변화가 없는데 이때의 질량증가는 약 17.5%(이론질량증가율의 59%)이다.

이와같은 원인은 첨가한 Al 중의 일부가 증발되었기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 3은 반응시간에 대한 소결체의 기공률을 보여주고 있는데 반응시간이 15 시간 이상에서는 거의 비슷한 기공률(약 17%)을 나타내고 있는데 이것은 본 연구조건과 같은 비교적 저온에서도 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 소결이 가능하다는 것을 보여준다. 그리고 Fig. 4의 전자현미경 사진에서 검은 점이 기공을 나타내고 있는데 여기서 알 수 있듯이 반응시간이 증

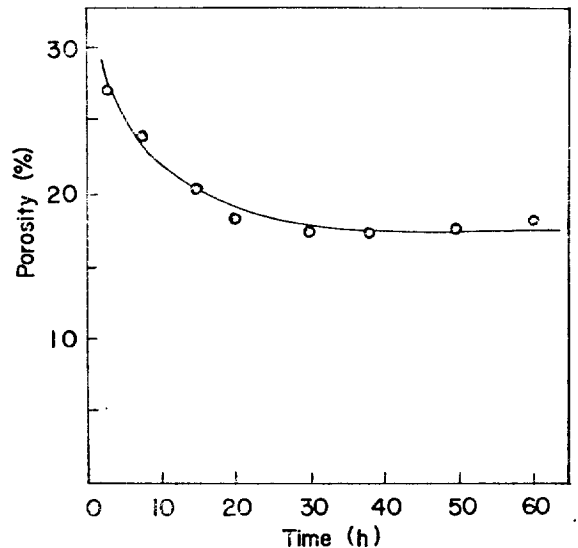


Fig. 3. Time dependence of the porosities of the 95 wt% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 5 wt% Al specimens at 1300°C in H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>(P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2.37 × 10<sup>-14</sup> atm)

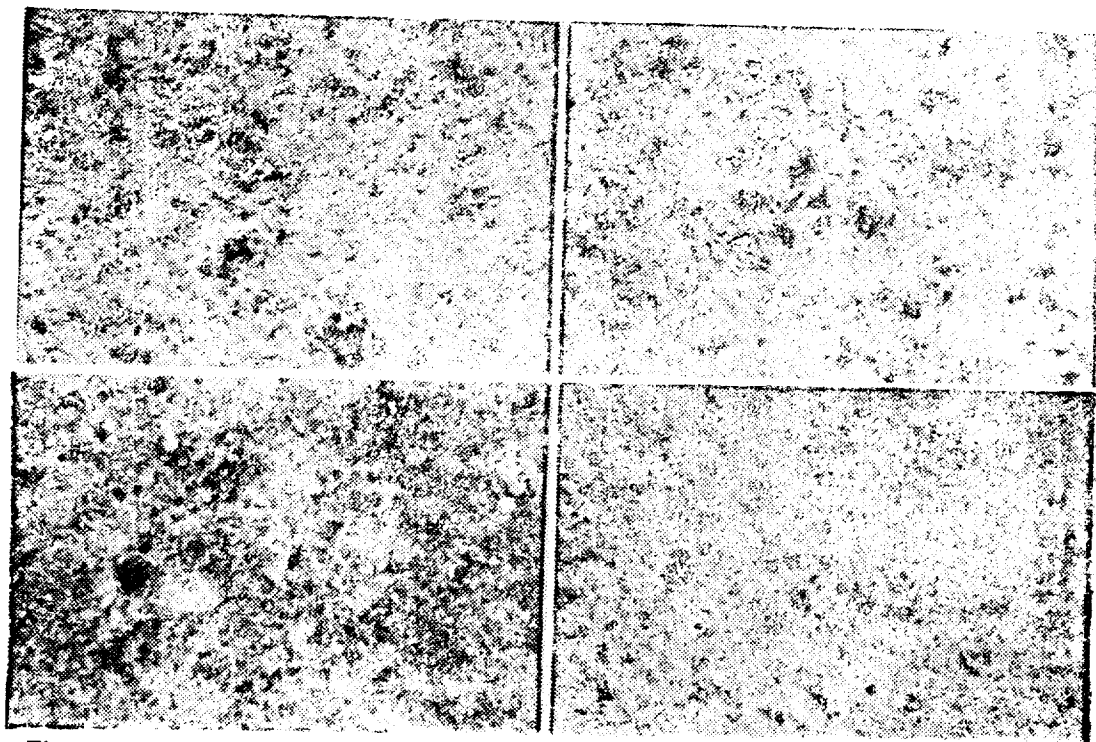


Fig. 4. SEM photographs of the sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pellets containing 5 wt% Al at  $1300^\circ\text{C}$  in  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  ( $\text{Po}_2 = 2.37 \times 10^{-14}$  atm)

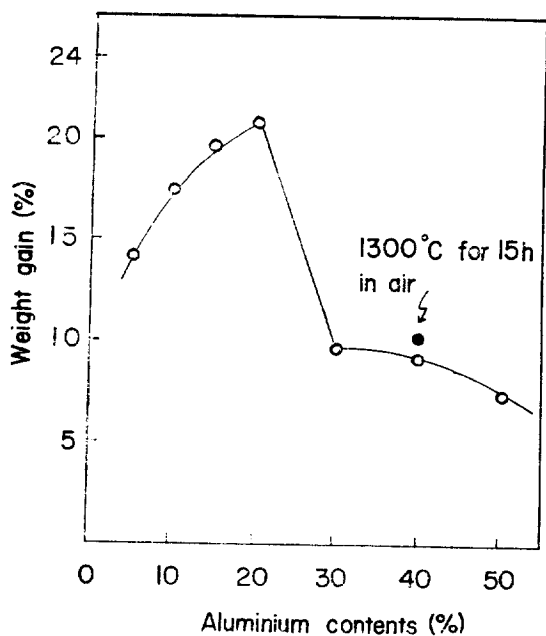


Fig. 5. Weight increase of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Al specimens prepared at  $1300^\circ\text{C}$  for 15h in  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  ( $\text{Po}_2 = 2.37 \times 10^{-14}$  atm)

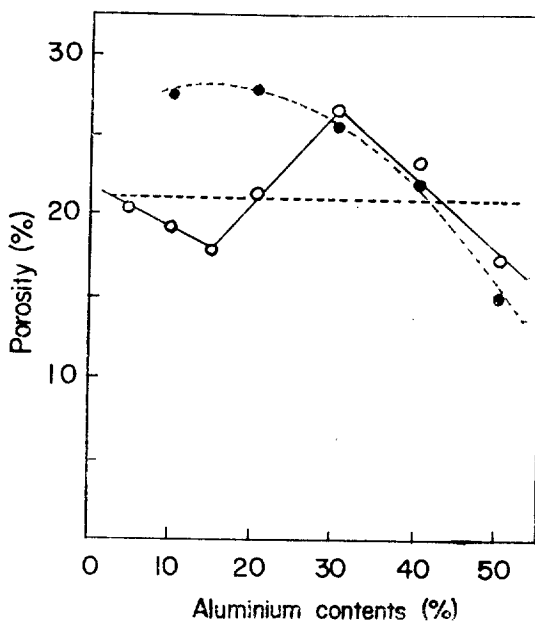
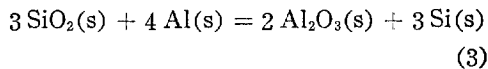


Fig. 6. Porosity of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Al specimens prepared at  $1300^\circ\text{C}$  for 15h in both the atmospheres of  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  and  $\text{H}_2-\text{N}_2$

가할수록 기공률은 감소하는 경향을 나타내고 있다.

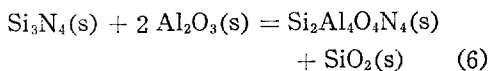
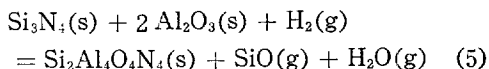
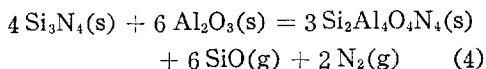
Fig. 5은 Al 첨가량에 대한 질량증가율을 나타내고 있는데 1300°C에서 15 시간 반응시켰을 때 Al 첨가량이 20 wt% 까지는 질량증가율이 거의 직선적으로 증가를 하는데 이것은 앞에서 서술한 (1), (2)식과 다음의 (3)식과 같은 반응에 의한 것이다.

먼저 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al 이 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 분위기하에서 평형 분압의



산소와 반응을 하여 β-cristobalite와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 되며 SiO<sub>2</sub>와 Al 간의 테르미트반응(thermit process)에 의해 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Si가 생성된다. 그러나 Al 첨가량이 20~50 wt%에서는 질량증가율이 급격히 감소를 하는데 이것은 주로 과잉으로 존재하는 Al의 증발에 의한 것으로 믿어지며 이때 생성하는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 치환형 고용체를 이루면서 (4), (5), (6)식에 의해서 반응하여 β'-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 즉 Si<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>가 생성한다고 믿어진다.<sup>5)</sup>

Fig. 6(실선)에서 보는 바와 같이 Al 첨가량에 대한 기공률은 약 20%



내외로 Umebayashi<sup>10)</sup>가 얻은 질화성형체의 기공률 33%보다 더 치밀한 조직을 얻을 수가 있었으며 Al 첨가량이 50wt%인 경우에는 약 16% 정도의 기공률을 나타내었다. 표면에 생성한 생성물에 대한 X-선 회절 분석결과를 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 Al 첨가량이 증가할 수록 β-cristobalite의 X-선 강도는 저하되면서 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Si의 X-선 강도는 증가한다. 이와같은 원인은 Al 첨가량이 증가할 수록 테르미트반응(thermit process)이 보다 활발해 지므로 Si 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 생성량이 증가하기 때문인 것으로 생각되며 또

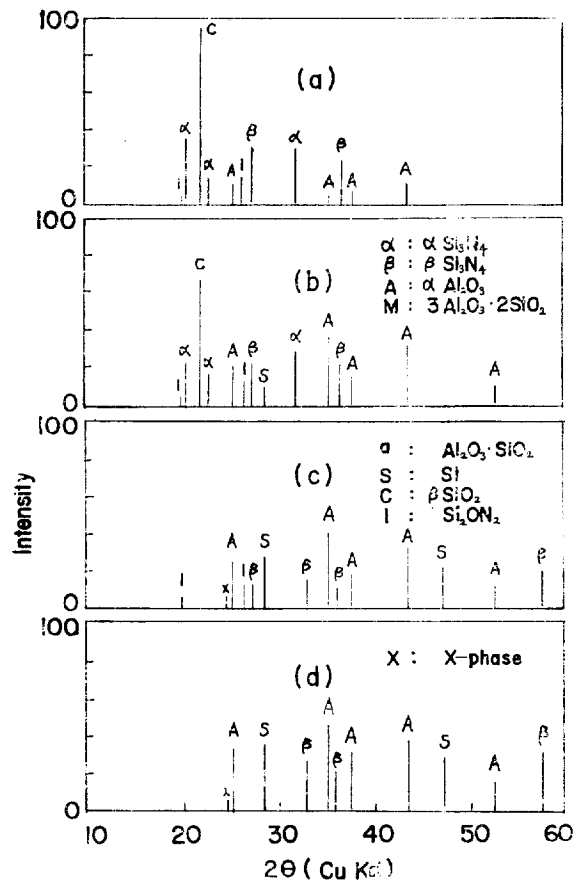
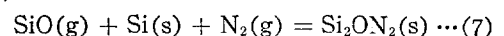


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the specimens prepared at 1300°C for 15h in H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> (P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2.37 × 10<sup>-14</sup> atm)

한 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 X-선 강도는 Al 첨가량이 30wt% 이상에서는 소멸되어 버리는데 이것은 수소분위기하에서 β'-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 즉 sialon으로 변하기 때문이다.

그리고 본 실험의 범위에서 X-phase<sup>5)</sup>가 일부 생성되었으며, Al 첨가량이 30wt% 이하에서 silicon oxynitride가 생성되었는데 이 반응은 다음 (7)식에 의한 반응으로 생각된다.<sup>12)</sup> 또한 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 X-선 강도는 Al 첨가량이 증가할 수록



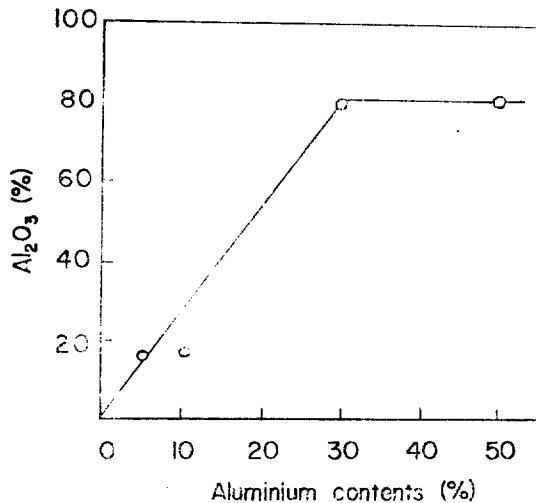


Fig. 8. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents in the formed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with respect to (at 1300°C for 15h in H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>)

저작도로 이동을 하는데 이것은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 치환형 고용체를 이루면서 질소원자와 산소원자의 교환에 의해서 먼간거리가 증가하기 때문이다. 이와같이 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 치환형 고용체를 이루면서 (4), (5), (6)식에 의해 β' 상의 비교적 안정한 상을 얻을 수가 있었다. 일반적으로 β' 상의 생성온도는 1500°C 이상에서 생성이 된다고 알려져 있지만<sup>5)</sup> 이와같이 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 분위기하에서 미분말의 Al를 첨가함으로써 비교적 저온범위에서도 β' 상을 얻었는데 이것은 낮은 산소분압하에서 Al이 액상으로 되어 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>시료 내부로 침투되면서 Si와 Al 그리고 질소원자와 산소원자가 쉽게 치환되어 비교적 저온에서 β'-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 생성될 수 있었던 것으로 믿어진다. 즉, 낮은 산소분압하에 Al 금속분말을 가한 것은 β' 상의 생성반응을 촉진한 효과를 나타낸 것으로 추정된다. Fig. 8은 β' 상에 존재해 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함유량을 본 실험에서 첨가한 Al 첨가량에 대해 X-선 회절 분석결과로부터 구한 격자상수값 a, c로부터 구한 것이다.<sup>5)</sup> Fig. 8에서 첨가한 Al에 비해서 β' 상중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 훨씬 큰 것은 반응이 주로 시료입자의 표면에서 일어나기 때문에 X-선 분석결과는 이 표면에 생성된 β' 상이 주로 나타나기 때문인 것으로 믿어진다.

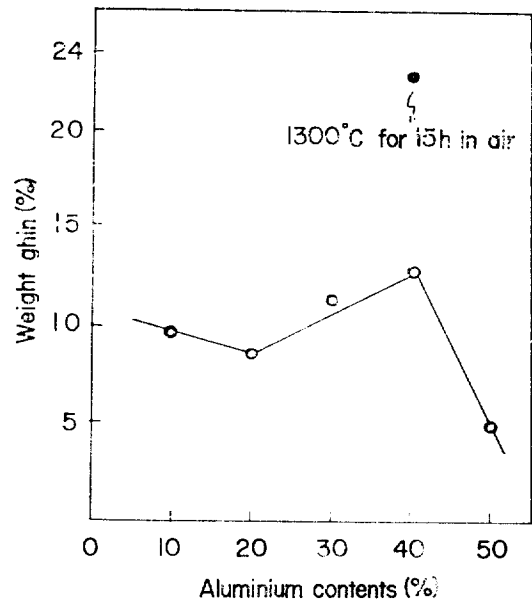
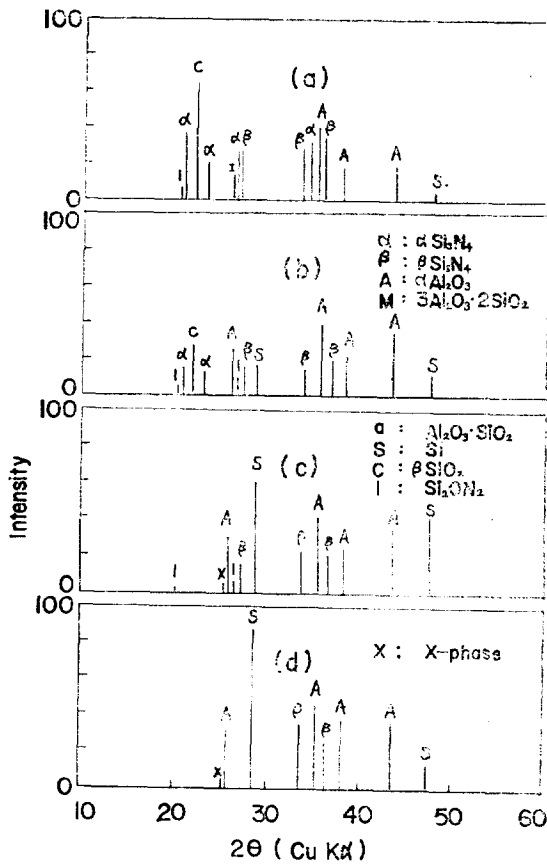


Fig. 9. Weight increase of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al specimens prepared at 1300°C for 15h in H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>(1:1)

### 3.2. H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>(1:1) 분위기하에서의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al계

Fig. 9는 Al 첨가량에 대한 질량증가율을 나타내고 있는데 Al 첨가량이 40wt%까지는 약간 질량이 증가하다가 50wt%에서는 급격히 감소하는데 이것은 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 분위기에서의 경우 처럼 과잉으로 존재하는 Al이 증발을 계속 일으키기 때문이다. 또 Fig. 6의 점선은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al계의 소성체에 대한 기공률이 Al 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 보여주고 있는데 이것은 Al 첨가량이 50wt% 근처에서는 새로운 물질의 생성 즉, (4), (5), (6)식에 의한 β' 상이 생성하여 조직이 치밀해지기 때문이라고 믿어진다.

각 소성체에 대한 X-선 회절 분석결과를 Fig. 10에 나타내었다. Al 첨가량이 증가할수록 β-cristobalite의 X-선 강도는 저하되고 (1), (2), (3)식의 반응에 의해 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Si의 X-선 강도는 증가한다. 또한 Al 첨가량이 증가할수록 Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>의 X-선 강도는 저하되며 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 분위기에서 처럼 X-phase가 일부 생성되었다. 그리고 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>의 경우와 같이 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 치환형



- (a) 90wt% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 10wt% Al  
 (b) 70wt% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 30wt% Al  
 (c) 60wt% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 40wt% Al  
 (d) 50wt% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 50wt% Al

Fig. 10. X-ray diffraction patterns of the specimens prepared at 1300°C for 15h in H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (1:1)

고용체를 이루면서 β'상의 X-선 강도가 증가하고 있다. Fig. 11은 β'상에 존재해 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유량을 각 Al첨가량에 대해 X-선 회절 분석을 하여 격자상수값 a, c로부터 구한 것이다.<sup>5)</sup> Fig. 5 및 Fig. 9에서 Al의 첨가량이 40wt%일 때에 표시한 검은점(•)은 각각 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 분위기하에서 제조한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(60wt%) + Al(40wt%)에 대한 산화저항을 측정하고자 공기분위기하에서 1300°C에서 15시간 반응시킨 것에 대한 질량증가율을 나타내고 있다. H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>분위기하에서 얻은 소결체의 경우는 약 1%의 질량증가

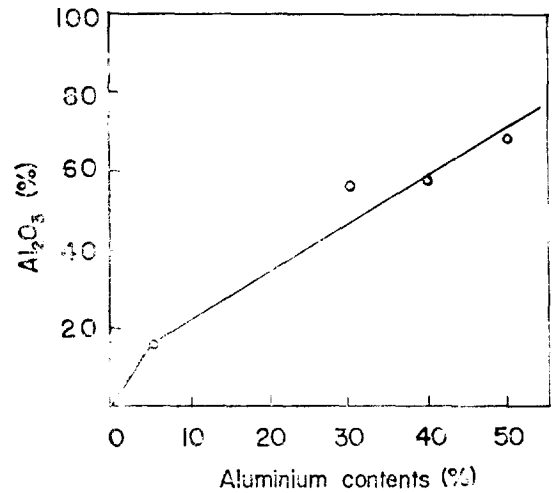
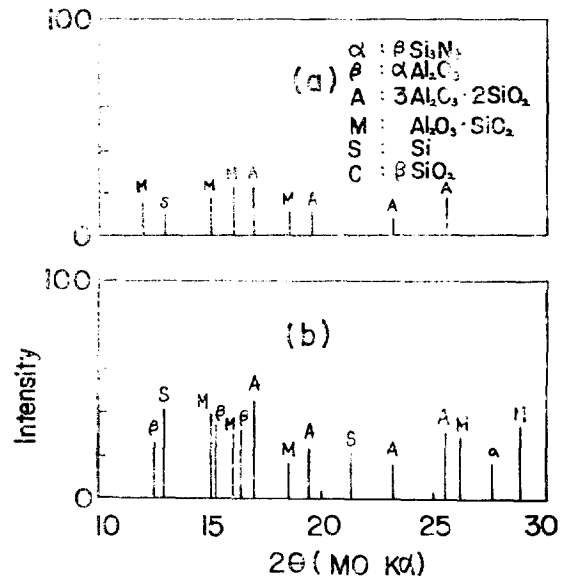


Fig. 11. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents included in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Al addition(at 1300°C for 15h in H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>(1:1))



- (a) H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (1:1)  
 (b) H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>(P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2.37 × 10<sup>-14</sup> atm).

Fig. 12. X-ray diffraction patterns of the specimens which were heated at 1300°C for 15h in air prepared from 60 wt% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and 40wt% Al at 1300°C in

을 볼이는데 반해 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>분위기하에서 얻은 소결체의 경우는 약 10%의 질량증가율을 나타내고 있다. Fig. 12의 X-선 회절 분석결과에 의해서도 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>분위기하에서 얻은 소결체의 경우

가  $H_2-N_2$  분위기 때 보다 더 안정한  $\beta'$ 상을 이루고 있는 것을 알 수가 있다. 즉 Fig. 12(a)의 경우는  $\beta'$ 상이 소멸되어 나타나지 않지만 Fig. 12(b)의 경우에는  $\beta'$ 상이 그대로 존재하는 것을 보아 Fig. 12(b)의 경우가 표면에 더 안정한  $\beta'$ 상을 이루고 있다는 것을 알 수 있다. 이것은  $H_2-N_2(1:1)$  분위기는 그 자체가 갖고 있는 질소가  $Si_3N_4$ 의 질소와 분위기중의 산소와의 치환을 방해하지만  $H_2O-H_2$  분위기는 이 치환반응을 촉진하기 때문에  $\beta'$ 상은  $H_2O-H_2$  분위기하에서 생성한 것이 보다 안정하고 치밀한 조직을 이루고 있기 때문이라고 추정된다.

#### 4. 결 론

$H_2O-H_2$  및  $H_2-N_2$  분위기하에서  $Si_3N_4$  분말에 Al분말을 가하여  $1300^\circ C$ 에서 반응시켜 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 낮은 산소분압하에서 Al 금속분말이  $Si_3N_4$  분말의 입자내부로 확산하면서 비교적 저온에서 sialon을 생성하여 조직이 치밀한 소결체를 얻을 수 있었는데 이때의 기공률은 20% 이하까지 얻을 수 있었다.

(2)  $H_2-N_2$ 분위기보다  $H_2-H_2O$ 의 분위기하에서 얻은  $\beta'$ 상이 보다 더 안정하며 산화저항이 큰 결과를 얻었는데 이것은  $N_2$ 를 포함하지 않은  $H_2O-H_2$ 분위기는  $\beta'$ 상의 생성반응을 보다 촉진하

는 반면,  $N_2$ 를 포함하는 분위기는  $Si_3N_4$ 중의 질소원자와 분위기중의 산소원자의 치환을 방해하기 때문이라 믿어진다.

#### Reference

1. Y. Oyama and Kamigaito, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **81**(1973), 290.
2. W.A. Sanders, *Am. Cer. Soc. Bull.*, **56**(1977), 189.
3. G.E. Gazza, *Am. Cer. Soc. Bull.*, **54**(1975), 778.
4. Y. Inomata and Y. Hasegawa, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**(1976), 600.
5. K.H. Jack, *J. Mat. Sci.*, **11**(1976), 1135.
6. M.Mitomo, *Yogyo-Kyokai-Shi* **86**(1978), 526.
7. F.F. Lange and S.C. Singhal, *J. Am. Cer. Soc.*, **61**(1978), 53.
8. F.F. Lange and S.C. Singhal, *J. Am. Cer. Soc.*, **60**(1977), 249.
9. O. Kubaschewski and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry," Pergamon Press (1979), 380.
10. S. Umebayashi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**(1976), 45.
11. H.L. Lee and T.W. Choi, *J.Kor. Cer. Soc.*, **49**(1980), 197.
12. A. Nobuyuki and T. Yamada, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**(1978), 20.