(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0027550
(43) 공개일자 2017년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 21/068 (2006.01) *B01J 6/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 21/068 (2013.01)
B01J 6/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0124330
(22) 출원일자 2015년09월02일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
김하늘
경상남도 김해시 율하2로 198, 1107동 303호 (율하동, 율현마을율하이편한세상)
고재웅
경상남도 창원시 성산구 대암로 8, 101동 601호 (남양동, 한림엘리시온아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충정

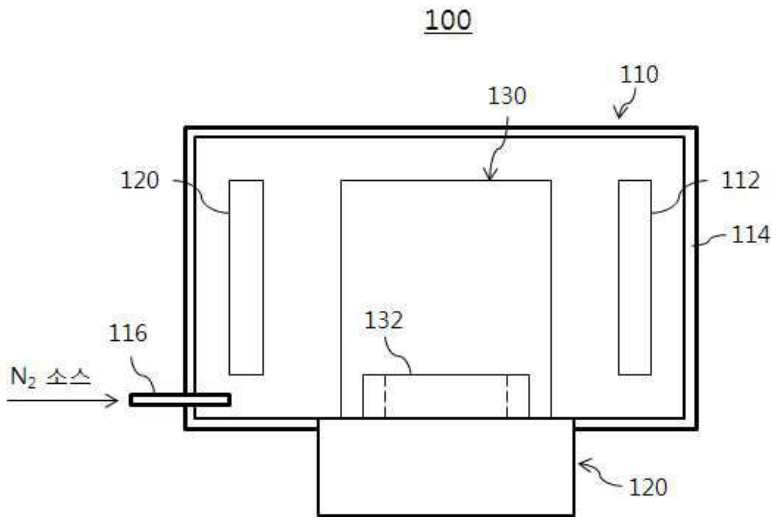
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **반응결합 질화규소 제조장치 및 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 반응결합 질화규소의 제조 장치에 관한 것이다. 본 발명은 피가열체의 수용 공간을 형성하며, 상기 피가열체를 가열하기 위한 발열체를 내부에 구비하는 제1 챔버; 및 상기 제1 챔버와 접하는 제2 챔버를 포함하고, 상기 제2 챔버는 상기 제1 챔버보다 낮은 온도로 유지하기 위한 온도 유지 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소 제조용 장치를 제공한다. 본 발명에 따르면, Si 용융현상 없이 반응결합 질화규소를 제조할 수 있게 된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

박영조

경상남도 창원시 진해구 자은로64번길 39, 202동 507호 (자은동, 삼성아파트)

이재욱

경상남도 창원시 성산구 창원대로780번길 34, 107동 1003호 (외동, 월드메르디앙 이스턴애비뉴)

김진명

경상남도 창원시 성산구 상남로 48, 1동 203호 (상남동, 대우아파트)

명 세 서

청구범위

청구항 1

피가열체의 수용 공간을 형성하며, 상기 피가열체를 가열하기 위한 발열체를 내부에 구비하는 제1 챔버; 및

상기 제1 챔버와 접하는 제2 챔버를 포함하고,

상기 제2 챔버는 상기 제1 챔버보다 낮은 온도로 유지하기 위한 온도 유지 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소 제조용 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 온도 유지 수단은 제2 발열체인 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소 제조용 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 온도 유지 수단은 냉각기를 포함하는 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소 제조용 장치.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 냉각기는 냉각수 유로를 포함하는 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소 제조용 장치.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 냉각기는 냉각 가스 유로를 포함하는 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소 제조용 장치.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 챔버는 단열재를 포함하며,

상기 제2 챔버가 접하는 경계면은 상기 제1 챔버의 단열재와 상이한 재질로 구성되는 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소 제조용 장치.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 챔버 내부에 피가열체를 수용하기 위한 내부 챔버를 더 구비하는 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소 제조용 장치.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 내부 챔버는 열전도율이 50 W/m·K 이상인 재질로 형성되는 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소 제조용 장치.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1 내부 챔버는 피가열체 지지대를 포함하는 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소 제조용 장치.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2 챔버는 상기 제1 챔버의 벽면에 복수 개 형성되는 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소 제조용 장치.

청구항 11

규소 성형체 또는 가소결체를 수용 공간을 갖는 챔버에 장입하는 단계; 및

상기 챔버를 질소 분위기로 유지하고 상기 규소 성형체 또는 가소결체를 질화 온도인 제1 온도에서 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 열처리 단계에서,

상기 챔버의 적어도 일면을 상기 규소의 제1 온도보다 낮은 제2 온도로 유지하는 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소의 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

제1 온도는 상기 규소의 용융 온도 미만인 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소의 제조 방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 제1 온도와 제2 온도의 차는 100 ℃ 이상인 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소의 제조 방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 제1 온도와 제2 온도의 차는 150 ℃ 이상인 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 반응결합 질화규소의 제조장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Si 성형체를 높은 열전도도를 가진 도가니에 장입하고 분위기 제어를 통해 Si 용융을 억제하여 건전한 질화규소를 얻을 수 있는 반응결합 질화규소의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반응결합 질화규소는 1955년으로부터 약 10년에 걸쳐 영국을 중심으로 제조 공정과 특성에 대한 집중적인 연구가 있었으며, 그 이후에도 기존의 질화규소를 대체하기 위한 공정으로 연구가 지속되고 있다.

[0003] 반응결합 질화규소는 상대적으로 고가의 원료인 질화규소 분말을 원료로 사용하는 대신, 저가의 원료인 실리콘을 질소 분위기 하에서 고온 열처리하여 두 원소의 반응에 의해 질화규소를 형성시켜 제조한다.

[0004] 지구 상에서 가장 풍부한 두 원소인 질소와 규소를 원료로 하여 우수한 물성을 가진 질화규소를 만들 수가 있기 때문에 비용적인 측면 뿐만 아니라 원료 공급의 측면에서도 매우 유리한 공정으로 여겨진다. 통상적으로 실리콘을 상대적으로 낮은 밀도를 가지는 성형체로 만들어 질화공정을 거치면 약 21.2%의 부피팽창이 발생하는데, 이로 인해 원래의 성형체 내부의 기공이 채워짐과 동시에 반응에 의해 분말간의 결합도 유도되어 100MPa 이상의

강도를 가지면서 약 30%의 기공을 함유하는 반응결합 질화규소 세라믹을 얻을 수 있다.

[0005] 반응 중 생성되는 미세한 질화규소 파편이 실리콘 성형체 내부의 기공을 점점 채워가는 방식으로 반응이 진행되기 때문에 성형체 외관의 치수는 부피의 팽창으로 인한 영향을 거의 받지 않아 반응이 종결된 반응결합 질화규소의 치수가 초기 성형체 치수 대비 변화율 1% 미만 수준으로 제어가 가능하므로, 산업적 양산 측면에서 봤을 때 경도가 매우 높은 질화규소에 대한 가공을 최소화할 수 있는 큰 장점을 가지고 있다.

[0006] 반응결합 질화규소는 원료 관점에서는 매우 유리한 공정이지만, 공정 상 반드시 해결되어야만 하는 문제점을 가지고 있는데, 질화규소 분말을 원료로 하는 기존의 소결공정에 비해 약 1000℃에서 1600℃ 의 온도범위에서의 반응결합 공정이 추가되어 생산성에 있어서 약점을 가진다는 것이다. 반응결합 공정은 반응 촉진제를 첨가하지 않으면 긴 공정시간이 요구된다고 일반적으로 알려져 있어서 생산성 측면에서 더욱 불리한 면으로 여겨진다.

[0007] 또한, 실리콘과 질소의 반응은 발열반응으로, 주 반응온도인 1150℃~1450℃ 영역에서 700kJ/mol 를 초과할 정도로 높은 반응열을 낸다. 주 반응온도가 실리콘의 용융온도인 1412℃에 매우 근접해 있기 때문에, 공정 중 적합한 온도 제어를 해 주지 않으면 미반응 상태의 실리콘이 가열 및 용융되어 액상 상태로 합쳐지면서 성형체 외부로 용출되는 결과를 초래하게 된다. 이러한 실리콘의 용출을 막기 위해 반응결합 질화규소에 대한 초기 연구시기에는 승온을 느리게 하여 100시간을 초과하는 공정시간이 소요되기도 하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기 설명한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 질화반응을 통해 반응결합 질화규소를 제조하는데 있어서 Si 용융이 일어나지 않도록 하는 반응결합 질화규소의 제조 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 Si 용융이 일어나지 않도록 하는 반응결합 질화규소의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 피가열체의 수용 공간을 형성하며, 상기 피가열체를 가열하기 위한 발열체를 내부에 구비하는 제1 챔버; 및 상기 제1 챔버와 접하는 제2 챔버를 포함하고, 상기 제2 챔버는 상기 제1 챔버보다 낮은 온도로 유지하기 위한 온도 유지 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소 제조용 장치를 제공한다.

[0011] 본 발명의 일실시예에서 상기 온도 유지 수단은 제2 발열체를 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 일실시예에서 상기 온도 유지 수단은 냉각기를 포함할 수 있다. 이 때, 상기 냉각기는 냉각수 유로 또는 냉각 가스 유로를 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일실시예에서 상기 제1 챔버는 단열재를 포함하고, 상기 제2 챔버가 접하는 경계면은 상기 제1 챔버의 단열재와 상이한 재질로 구성될 수 있다.

[0014] 또한 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 제1 챔버는 내부에 피가열체를 수용하기 위한 내부 챔버를 더 구비할 수 있다. 이 때, 상기 내부 챔버는 열전도율이 50 W/m·K 이상인 재질로 형성되는 것이 바람직하다. 본 발명에서 상기 재질은 예컨대 그라파이트, BN, Si_3N_4 또는 AlN일 수 있다.

[0015] 본 발명에서 상기 제1 내부 챔버는 피가열체 지지대를 포함할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 일실시예에서, 상기 제2 챔버는 상기 제1 챔버의 벽면에 복수 개 형성될 수 있다.

[0017] 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 규소 성형체 또는 가소결체를 수용 공간을 갖는 챔버에 장입하는 단계; 및 상기 챔버를 질소 분위기로 유지하고 상기 규소 성형체 또는 가소결체를 질화 온도인 제1 온도에서 열처리하는 단계를 포함하고, 상기 열처리 단계에서 상기 챔버의 적어도 일면을 상기 규소의 제1 온도보다 낮은 제2 온도로 유지하는 것을 특징으로 하는 반응결합 질화규소의 제조 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명에서 상기 제1 온도는 상기 규소의 용융 온도 미만인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 제1 온도와 제2 온도의 차는 100 ℃ 이상일 수 있다. 또, 상기 제1 온도와 제2 온도의 차는 150 ℃ 이상인 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명의 열처리 단계에서 질화 반응의 분위기는 산소 분압이 4 X 10^{-6} 기압 이하에서 이루어질 수 있다. 본 발명에서 상기 질화온도는 1000 ℃ 이상 1600 ℃ 이하일 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, Si 성형체를 질화시킬 때 발열반응으로 Si 용융현상을 억제하기 위해 승온속도를 느리게 하여 긴 공정시간이 소요되는 것과는 달리 열처리 챔버의 한 면 또는 두 면의 온도가 제어 가능하도록 장치를 구성하여 승온속도를 빠르게 하여도 Si 용융현상 없이 반응결합 질화규소를 얻을 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명에 따르면, 높은 열전도도를 가진 도가니 내에 Si 성형체를 장입함으로써 성형체의 균일한 가열을 유도하는 한편 질화 반응열을 신속하게 배출할 수 있다.

[0022] 이에 의해, 상기 질화규소를 활용하는 구조부품 산업의 생산성을 증대하고 및 가격 경쟁력 향상에 크게 기여할 수 있으며, 열처리 시간의 단축으로 인해 소요되는 전기 에너지의 절약 또한 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 반응결합 질화규소의 제조 장치를 개략적으로 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 반응결합 질화규소의 급속 제조방법에 대하여 설명하기로 한다. 참고로 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0026] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 질화반응 장치를 개략적으로 도시한 도면이다.

[0027] 도 1을 참조하면, 상기 장치는 제1 챔버(110) 및 제2 챔버(120)를 구비하고 있다.

[0028] 본 실시예에서 상기 제1 챔버(110)에는 내부에 발열체(112)가 구비되며, 피열처리체를 수용하기 위한 벽면(114)으로 구성된다. 상기 벽면은 적절한 단열재를 포함하여 열처리 과정의 열손실을 방지한다. 상기 제1 챔버에는 질화 반응을 위한 소스 가스가 유입되는 유입구(116)가 구비될 수 있다.

[0029] 도시된 바와 같이, 상기 제1 챔버(110)의 일측 벽면에 제2 챔버(120)가 구비되어 있다. 본 실시예에서는 하나의 제2 챔버가 구비된 것으로 설명되었지만, 둘 이상의 제2 챔버가 구비될 수도 있음은 후술하는 본 발명의 기술적 사상을 접한 당업자라면 누구나 알 수 있을 것이다.

[0030] 상기 제2 챔버(120)는 적절한 온도 조절 수단이 구비될 수 있다. 상기 온도 조절 수단은 상기 제2 챔버의 온도를 상기 제1 챔버보다 낮은 온도로 유지한다. 일실시예로서 상기 온도 조절 수단은 예컨대 저온 히터 또는 냉각기를 포함할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일실시예에서, 상기 제2 챔버와 접하는 경계부의 제1 챔버의 벽면은 상기 제1 챔버의 나머지 벽면과는 상이한 재질로 구성될 수 있다. 일례로서, 상기 경계부 벽면은 단열재가 사용되지 않거나 벽면 단열재보다 높은 열전도율을 갖는 재질로 구성될 수 있다.

[0032] 본 발명의 일실시예에서, 상기 제1 챔버(110)의 내부에는 내부 챔버(130)가 구비될 수 있다. 상기 내부 챔버(130)에는 피가열체가 수납된다. 상기 내부 챔버(130)는 바람직하게는 상기 제2 챔버(120)와 열적으로 결합될 수 있다. 예컨대, 상기 내부 챔버(130)의 하면은 제1 챔버 및 제2 챔버의 경계부와 열적으로 접촉할 수 있다. 본 발명에서 상기 내부 챔버(130)는 높은 전기 전도도를 갖는 재질로 구성될 수 있다. 이에 따라, 발열체(112)로부터 공급되는 열이 균일하게 분포하도록 한다. 부가적으로 또는 이와 동시에 상기 내부 챔버(130)는 피가열체로부터 방출되는 반응열을 상기 제2 챔버로 전달한다. 상기 내부 챔버(130)로는 예컨대 흑연 도가니 등이 사용될 수 있다.

[0033] 본 실시예에서 피가열체를 지지하기 위하여 제2 챔버 내부에는 지지대(132)가 구비될 수 있다.

[0034] 이하에서는 본 발명의 동작 원리를 설명한다.

[0035] 저항 발열체를 통해 가열되는 챔버 내부에 Si 성형체가 장입된 도가니를 위치시키고 질소 분위기 하에서 질화반응을 시켜서 반응결합 질화규소를 얻는다. 챔버 하부의 제2 챔버는 저온부(cold zone)로서 기능한다. 상기 제2 챔버는 Si 성형체가 질화반응하면서 발생하는 열을 해소해 준다.

[0036] 일반적으로 질화반응은 두 단계의 급격한 반응으로 이루어지는데, 1200 ℃ 부근 및 1370 ℃ 부근에서 급격한 반응이 일어난다. 질화를 촉진해주는 물질이 함유되어 있지 않은 경우는 1370 ℃ 이후에 대부분의 반응이 일어나는데, 반응열의 크기와 Si 및 Si_3N_4의 열용량을 감안했을 때 계산상으로 Si 용융 온도인 1412 ℃를 쉽게 초과하게 된다. 그러면 Si가 용융이 되어서 성형체의 바깥으로 빠져나오게 되므로 공정상의 실패를 초래하게 된다.

[0037] Si 용융을 방지하기 위해서는 상대적으로 저온 영역에서 질화 반응을 촉진시키는 첨가제를 넣어주는 방법이 있을 수 있지만, 질화 규소의 경우 첨가제를 넣었을 때 기존의 물성치에서 저하가 일어날 수 있는 단점이 있다.

[0038] 또 다른 Si 용융 방지 방법은 반응이 일어나고 있는 Si 성형체로부터 열을 빼앗는 구조를 만들어 주는 것이다. 반응열에 의해 Si 성형체가 가열이 되어 용융 온도를 초과하는 것이므로 Si 성형체를 실시간으로 냉각시켜 줄 수 있으면 용융 없이 반응결합 질화규소를 얻을 수 있다. 본 발명의 제2 챔버는 이러한 온도 제어 기능을 수행한다.

[0039] 물체의 열 손실은 전도, 대류, 복사 현상을 통해 이루어지는데, 통상적으로 온도가 1000℃를 초과하게 되면 복사열 손실이 지배적이게 된다. 질화 반응은 1200℃ 이상에서 이루이지기 때문에 반응열을 해소하기 위해서는 복사열 손실을 유도하는 것이 합리적이다.

[0040] 복사열 손실은 스페판-볼쯔만(Stefan-Boltzmann)의 법칙에 따라 아래의 식과 같이 절대온도의 4승의 차이만큼 열손실이 발생하게 된다.

[0041] $\Delta Q = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A(T_1^4 - T_2^4)$

[0042] ΔQ : 열 손실량

[0043] ε : 열방사율(emissivity)

[0044] σ : Stefan-Boltzmann 계수

[0045] A : 열손실이 일어나는 물체의 면적

[0046] T_1 : 열손실이 일어나는 물체의 온도

[0047] T_2 : 손실된 열을 받아들이는 곳의 온도

[0048] 위 식에 따르면 열손실을 크게 하기 위해서는 온도 차이를 크게 하면 된다는 것을 알 수 있다. 따라서, 온도제어부(cold zone)로서 기능하는 제2 챔버를 두어, 도가니 하부를 냉각시키면 Si 성형체의 아래면과 도가니의 하부가 복사열을 주고받게 되어 복사열 손실량을 조절할 수 있게 된다. 복사열 손실을 크게 하고 싶으면 제2 챔버의 온도를 발열체 설정온도에 비해 많이 낮게 만들면 되고, 복사열 손실을 작게 하고 싶으면 제2 챔버의 온도를 발열체 설정온도에 비해 약간만 낮게 만들면 가능한 것이다.

[0049] 이 때, 도가니의 열전도도 또한 중요한 역할을 하게 된다. Si 성형체에서 발생되는 복사열은 도가니의 내부 표면에 먼저 도달하게 되는데, 도가니가 일정한 두께가 있기 때문에 내부 표면에서 외부표면으로 열전달이 느리게 되면 단열재 역할을 하기 때문에 내부표면의 온도가 상승하게 되어 복사 열손실 효과를 얻기 어렵게 된다. 따라서 열전도가 빠른 높은 열전도도를 가진 물질으로 도가니를 구성해야 복사열 손실 효과를 극대화 하는 것이 가능한 것이다. 따라서, 도가니의 열전도도는 적어도 50W/m·K 를 초과하는 것이 바람직하고, 도가니의 내부표면으로부터 외부표면 쪽으로 열전도가 원활하게 일어나서 원하는 효과를 얻을 수 있다.

[0050] 또한, Si 성형체의 경우 치밀체가 아니어서 열전도도가 5W/m·K 수준으로 높지 않기 때문에 하부 한 면으로만 복사열손실을 유도하는 것보다는 상부에도 온도 제어부를 추가하여 상/하부 두 면에서 복사열 손실을 유도하면 보다 효율적으로 Si 성형체의 질화 반응열을 해소시킬 수 있다.

[0051] 상기 성형체를 질화 반응시키는 단계에서 제어된 분위기는 산소 분압이 4 X 10^{-6} 기압 이하인 것이 바람직하다. 산소 분압이 4 X 10^{-6} 기압을 초과하게 되면, 열역학적으로 Si_3N_4보다 SiO_2가 안정하기 때문에 질화가 제대로 진행이 되지 않는데, 저온에서는 전혀 질화가 되지 않고 고온에서 질화를 하는 경우라도 Si_2N_2O 와 같은 원치 않는 2차상이 생성되는 문제가 있기 때문이다.

[0052] 본 발명에서 질화반응의 반응 온도는 1000 ℃ 이상 1600 ℃ 이하인 것이 바람직하다. 반응온도가 1000℃ 미만이면 질화가 거의 일어나지 않으며 100시간 이상 유지시켜도 질화율이 10%를 넘어서기 어렵기 때문이다.

[0053] 한편, 질화온도가 1600℃를 초과하면 Si 원료분말의 융점인 1412℃를 크게 웃돌기 때문에 미처 반응하지 못한 Si가 용융될 가능성이 있다. 한번 용융된 Si는 최종 제품의 내부/외부에 반응하지 못한 채로 잔류하게 되어 Si_3N_4의 성능을 크게 저하시키는 요인이 된다.

[0054] 이하에서는 본 발명의 일실시예에 따른 반응결합 질화규소의 제조 방법을 설명한다.

[0055] 먼저, 적절한 형상으로 성형된 Si 성형체 또는 Si 가소결체를 반응 챔버에 장입한다. 전술한 바와 같이 상기 Si 성형체 또는 Si 가소결체는 높은 열전도도를 갖는 흑연 도가니에 수납된 채로 반응 챔버로 장입될 수 있다.

[0056] 이어서, 장입된 성형체 또는 가소결체를 질화분위기 하에서 열처리하여 반응결합 질화규소를 제조한다. 이 때, 반응 챔버의 최소한 일측에는 저온부(cold zone)가 구비되며 이로 인해 피가열체와 상기 저온부 간에는 높은 온도 구배가 형성된다. 이에 따라, 성형체의 질화 반응시 발생하는 반응열이 저온부로 신속하게 배출될 수 있다.

[0057] 본 발명에서 상기 피가열체와 상기 저온부 사이의 온도 구배는 예컨대 100 ℃ 이상일 수 있다. 또 150 ℃, 200 100 ℃의 온도 구배도 가능하다. 온도 구배는 열처리 조건에 따라 당업자가 적절히 선택할 수 있다.

[0058] <실시예 1>

[0059] 희토류 첨가제인 Yb_2O_3 (Sigma-Aldrich, <100nm)을 5wt% 만큼 Si 원료분말(VESTA ceramics, Sicomill 4E grade, 4㎛)에 균일하게 혼합해 주었다. 상기 원료분말을 직경 9cm Nalgene 병에 무수에탄올과 함께 장입하고, Si_3N_4 볼을 이용하여 24시간 동안 볼밀링해 주었다. 슬러리와 Si_3N_4 볼을 분리한 뒤 Rotary evaporator를 이용하여 건조시킨 뒤, 24시간 동안 오븐에서 추가로 완전히 건조시켜 주었으며, 최종 건조된 케이크 형태의 조각은 100-mesh 체를 이용해 과립화 시켜 가해 높이 400mm 하부직경 180mm, 두께 15mm 의 돔 형태로 최종 성형해 주었다. 상기 성형체를 흑연 도가니에 넣고 흑연 발열체 및 단열재로 구성된 반응로에 장입하고 시간당 150°C로 승온하여 1400℃에서 5시간에 걸쳐 질화반응 시켜주었다. 도가니의 하부는 온도를 1200 ℃로 유지하였다. 비교를 위해 기존의 온도 제어부(비가열 챔버)가 없는 반응로와 동일한 조건에서 질화반응을 실시하여 질화율 및 잔류 Si 양, β-Si_3N_4 비율, Si 용출 정도를 비교하여 표 1에 나타내었다.

표 1

[0060]

구분	질화율	잔류 Si	β-Si3N4	Si 용출량
실시예	97.3%	0%	8.4%	0%
비교예	84.2%	3.9%	27,0%	5.3%

부호의 설명

[0061]

100 질화반응 장치

110 제1 챔버

112 발열체

114 벽면

116 질소 소스 유입구

120 제2 챔버

130 내부 챔버

132 지지대

도면

도면1

