

粗粒子珪素 成形體의 效果的 窒化加熱法에 관한 研究 (Densification of Silicon Nitride 3 報)

朴 金 喆·崔 相 旭*
漢 陽 大 學 校
(1984年 2 月 3 日 接 受)

Effective Nitridation of Compacts of Coarse Silicon Particles

Keum-Churl Park and Sang-Wook Choi*

Hanyang University
(Received Feb. 3, 1984)

ABSTRACT

To find out the optimum heating profile for the nitridation of compacts of graded silicon grains (max. 53 μm), two batches with the addition of MgO and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to silicon particles were isostatically pressed into compacts. They were nitrided under some different nitriding schedules.

The properties such as bulk densities, microstructures and formed phases were measured and observed. The following results were obtained:

- 1) About 10% unreacted silicon remained in specimen which was nitrided at 1,350°C for 240hrs.
- 2) One of the step-heating processes, 1,150°C-1,390°C for 65hrs and then 1,390°C for 50hrs, was the most effective in the nitridation. The nitridation was not greatly increased with the holding time at low temperature, but with that at high temperature.
- 3) High pressure (10.5kgf/cm²) of nitrogen at 1,390°C accelerated the $\alpha \rightarrow \beta$ transformation of silicon nitride.
- 4) Magnesium nitrate was superior to magnesium oxide in the role of nitriding aid and the formation of uniform microstructures.

I 緒 論

金屬狀의 珪素를 1,200~1,400°C의 窒素雰圍氣에 于 珪化反應을 일으켜서 窒化珪素(Si_3N_4)가 되는 것으로 알려져 있다¹⁻³⁾. 이러한 窒化反應에 미치는 因子는 (1) 珪素粒子的 特性⁴⁻¹⁶⁾ (2) 珪素의 處理方法^{5-7, 17-20)} (3) 窒化反應의 條件^{2, 5, 17, 20-27)} 등은 들 수 있는데 珪素粒子的 特性으로는 粒子的 크기(比表面積) 및 分布^{4, 5, 15, 16)}, 不純物의 種類 및 含量⁶⁻¹⁴⁾ 등이요, 珪素의 處理方法으로서는 珪素의 磨碎(attrition)^{17, 18)}, 窒化反應 助劑의 種類 및 添加方法^{5-7, 19)}, 成形方法 및 成形壓^{2,}

^{5, 28)}, 不活性가스중에서 珪素成形體의 前燒結²⁰⁾ 등이며 窒化反應의 條件으로는 窒化가스의 種類^{12, 17, 20, 25, 29, 30)}, 窒化가스의 壓力^{27, 31)}, 가스의 흐름速度³²⁾, 窒化溫度 및 維持時間 등이 포함된다. 이들 중에 窒化反應의 條件의 한 부분인 窒化反應에 쓰이는 窒素가스에 水素가 少量 섞여 있으면 高溫에서 珪素 및 窒素와 각각 反應 하여 SiH_4 와 NH_3 로 되고 이들이 서로 氣相反應하여 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 이 生成되는데 이것은 작고 均一한 結晶과 氣孔을 갖는 組織을 갖게 된다²⁰⁾. 또한 水素가스는 窒化物層에 生成된 六角形管(hexagonal tunnel)을 막히지 않게 해 주므로 窒素의 供給이 계속되어 窒化率이 높아 진다²⁵⁾. 또 窒素가스에 水素³⁾와 水蒸氣¹³⁾가 少量 포함되어 있으면 雰圍氣內 酸素의 分壓을 내려 줄 뿐 아

* 仁荷大學校
Inha University

나라 珪素粒子 表面의 실리카(SiO₂)層을 SiO로 變化, 揮發시켜서 窒化反應이 促進된다고 알려져 있다. 窒素가스에 암모니아가스가 存在하면 珪素(液相)의 表面에서 分解되어 原子狀의 窒素가 되는데 그 擴散速度는 固相에서 보다 液相에서 더 빠르기 때문에 液相에서는 β-相의 Si₃N₄의 生成이 支配的이다³³. Mangels³⁴는 窒素에 H₂, He, Ar 등을 混合하여 窒化反應시킨 結果는 96% N₂-4% H₂ 및 46% N₂-4% H₂-50% He을 사용하여 만든 窒化珪素體의 機械的強度가 가장 좋았고 (2,815±408kgf/cm², 3,182±377kgf/cm²), 이들의 窒化速度는 15.3±2 gSi/hr 및 34.6±6 gSi/hr 이다.

한편 窒素의 分壓을 減壓 또는 Ar과 窒素와의 混合으로 1.0 atm 이하로 낮추어 줘보니까 窒化率 및 物性を 向上시켰다^{31,35}. 또한 窒化가스의 흐름速度가 빠른 경우에는 static 상태에서보다 窒化物의 結晶이 크고 機械的強度가 낮는데 비하여 가스의 흐름速度가 아주 느리면 1μm 이하의 크기인 α-matte를 만든다³⁶. 또 窒化率에 크게 영향을 주는 窒化反應의 條件은 窒化溫度 및 維持時間이라 할 수 있다. Messier³⁷는 段階窒化加熱法으로 1,150~1,385°C의 범위에서 110時間동안 窒化反應을 시켰으며 Herbell^{17,18,38}은 상온~1,380°C의 범위에서 維持 및 昇溫으로 110時間동안, 또 상온~1,400°C의 범위에서 昇溫 및 維持의 連續加熱法으로 127時間동안 각각 窒化反應을 시켰고 Mangels³⁴는 상온~1,400°C의 범위에서 130時間동안 段階窒化加熱과 상온~1,380°C의 범위에서 160時間동안 連續加熱法으로 각각 窒化反應을 시켰다. 이러한 窒化反應의 加熱方法을 Fig. 1에 나타내었다. 그러나 이런 加熱方法은 珪素의 成形方法, 處理方法, 窒化가스의 組成 등의 條件을 다르게 하여 著者에 따라 어느 한 加熱方法을 택하여 窒化反應을 시켰고 이에 따른 窒化率 또는 靱性強度를 나타낸 報告이기 때문에 가장 적당한 加熱方法을 比較, 論議할 수 없다.

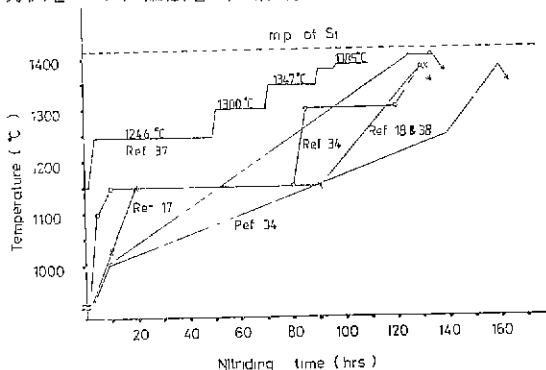


Fig. 1 Nitriding profiles reported.

本研究에서는 窒化反應에 영향을 미치는 여러 因子들을 一定하게 固定시키고 粗粒(53μm~40μm)으로 高充填性 珪素 成形體를 만들어 여러 加熱處理方法으로 窒化反應을 시킨 다음, 얻어진 窒化珪素試片의 窒化率 및 微構造 등을 서로 比較하여 적당한 窒化加熱條件을 究明하고자 한다.

II 實驗方法

1. 原料 및 試片調製

1報⁴에서 사용한 珪素原料와 試片調製方法에 따라 濕式 isostatic press로 4,224 kgf/cm²의 壓力下에서 成形體 (A), (B) 및 (C)를 만들었는데 (A)는 粒度調節한 珪素(40~53μm Si : 50%, 10~40μm Si : 20%, <10μm Si : 30%). (B)는 (A)에 MgO를 添加한 것, (C)는 (A)에 Mg(NO₃)₂·6H₂O를 添加하여 熱分解시킨 것으로 하였다.

2. 窒化反應

窒化反應에 사용한 窒化反應爐, 反應질서, 成形體를 덮는 가루, 窒化가스의 組成(95% N₂+5% H₂) 및 가스 흐름의 速度(20ml/min) 등은 2報⁵의 條件과 같이 하였으나 다만 窒化反應에 대한 水蒸氣의 영향을 줄여 주기 위하여 水蒸氣의 含量을 10ppm 이하 되도록 調節하였다. 窒化反應에 쓰인 加熱方法은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 1,350°C에서 30~240時間동안 維持한 6種의 等溫處理法을 정하여 低溫과 高溫에서 維持時間에 따른 窒化率을 서로 比較하고 窒素壓에 대한 영향 등을 알아보기 위하여 7種의 段階昇溫處理等으로 하였으며 얻어진 窒化物의 試片에 대하여 窒化率 및 組織 등을 比較하였다.

3. 窒化物의 實驗

부피비중, 微構造의 觀察 등은 2報⁵에서 行한 方法으로 하였고 窒化物층 相의 定量分析은 Gazzara 등⁴⁰의 方法으로 행하였다.

III 實驗結果 및 考察

Fig. 2에 나타낸 加熱方法으로 窒化反應시킨 試片들에 대하여 定量分析⁴⁰한 結果를 Table I에 나타내었다. 이중에 1350°C에서 30時間 또는 60時間의 간격으로 240時間까지 維持한 試片들의 未反應의 珪素와 α/β相의 비율 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 Mg(NO₃)₂·6H₂O를 添加한 것이 MgO를 添加한 것보다 窒化率(α-相+β-相)과 α/β비가 높았고 未反應의 珪素는 維持時間의 長短에 관계없이 약 10%인데 MgO를 添加한 것은 維持時間을 길게(240時間까지) 하므로써

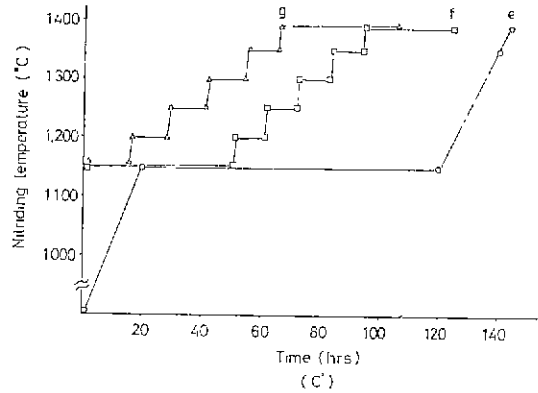
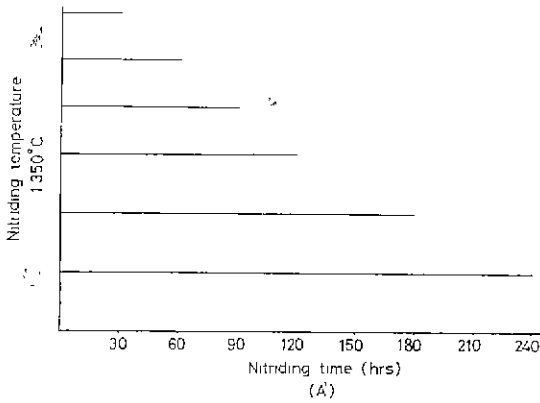
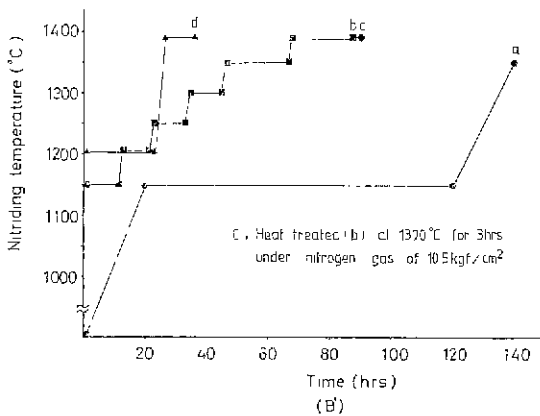


Fig. 2 Nitriding schedules of gap-graded silicon compacts, (A) (B) and (C)
(nitriding gas: 95% N₂-5% H₂, 10ppm water vapour, flowing rate: 20 ml/min.)



약 18%에서 10%로 줄일 수 있었다. (C)를 30시간 維持한 것과 (B)를 240시간 維持한 것의 未反應珪素

는 비슷한 함량을 나타내고 있다. 한편, 10 μm 이하의 珪素粒자를 사용하고 成形壓 4,224 kg/cm²으로 成形粒자를 하여 1,350°C에서 30時間 유지한 試片²⁾에서는 거의 完全히 窒化反應이 終結되었다. 이러한 事實로부터 窒化反應의 助劑로서는 Mg(NO₃)₂·6H₂O가 珪素粒子表面에 均一한 分散性⁴⁾ 때문에 더 効果적이었고 19⁴⁾에서 보면 比表面積이 2827m²/kg인 微粒子(<10 μm)만일때 보다 中間粒자와 粗粒子(<53μm)를 混合한B'의 組成이 큰 填密度와 成形密度를 가지고 있다. 따라서 反應에는 比表面積과 充塲性에 의한 窒化가스와 의 接觸面積과 透過성이 큰 影響을 미치는 것으로 생각 된다. 또 未反應의 珪素가 오던 窒化反應에도 不拘하고 남아 있는 것은 生成된 窒化珪素層으로 因하여 粒子內

Table 1 Quantitative Analysis of Phases in Silicon Nitride Specimens, treated under the Nitriding Profiles of Fig. 2, by X-ray Diffraction.

Specimen	Phase	1, 350°C						a	b	c	d	e	f	g
		30 h	60 h	90 h	120 h	180 h	240 h							
B	α	55.1	54.0	53.1	50.3	45.1	39.3	77.9	71.1	28.3	69.9	64.1	33.1	40.4
	β	27.0	29.9	32.8	36.4	43.0	50.4	8.6	9.2	58.3	13.7	24.7	61.4	59.4
	Si	17.9	16.1	14.1	13.3	11.9	10.3	13.5	19.7	13.4	16.4	11.2	5.5	0.2
	α/β ratio	2.04	1.81	1.61	1.38	1.05	0.78	9.06	7.73	0.49	5.10	2.60	0.54	0.68
C	α	59.1	58.7	57.0	56.2	50.8	43.5	79.3	77.5	31.6	78.6	61.4	57.1	52.4
	β	30.1	30.8	33.2	34.0	39.3	46.7	13.4	17.9	63.0	14.2	31.6	40.3	47.3
	Si	10.8	10.5	9.8	9.8	9.9	9.8	7.3	5.5	5.4	7.2	7.0	2.6	0.3
	α/β ratio	1.96	1.91	1.72	1.65	1.29	0.93	5.92	4.56	0.50	5.54	1.94	1.42	1.11

部の珪素와窒素의接觸이防害되어反應이抑制되기 때문에 생각된다. 즉珪素는 固體擴散, 蒸發 및 凝縮等の機構로窒化珪素의核에供給되고氣孔을 남기게 되는데 이氣孔의入口(목)부분은窒化物로 닫히게 되므로窒素의供給이되지 못한다는自己密閉管機構¹¹⁾가 적용되는 경우로 보여진다. 또 Table 1에서 (a)~(g)의加熱方法으로 만든試片중未反應의珪素와 α/β 比를 Fig. 4에 나타내었다. 이들중 1150°C에서長時間維持한(a)와(e)는未反應의珪素가 가장 많이 남아 있는 것에 속하는데 1,350°C까지昇溫시킨(a)보다 1,390°C까지昇溫시킨(e)쪽이窒化率은 약간良好한 편이나 α/β 비에 있어서는(e)쪽이 낮은 것으로 보아서 $\alpha \rightarrow \beta$ 轉移에 高溫이 效果的이라 할 수 있다. 이것은 β -相의生成에 대한液相存在說^{1,42)}이 뒷받침해 주고 있다. 즉添加한 MgO는珪素表面의 SiO₂와 또는珪素중의不純物과反應하여 낮은熔融點을 갖는 melt를 만드는 것으로 생각된다. 試片(d)는 1,200°C에서 24時間維持한 것을 포함하여 모두 36時間維持하였으나總 140時間維持한(a)만큼未反應의珪素를含有할 것은低溫에서 오래維持하더라도窒化率에 큰 영향이 없고 오히려 高溫에서維持시키는 것이 더 效果的임을 나타내는 것으로 생각된다. 이러한 것은(f)와(g)에서도 볼 수 있는데 低溫에서 오래維持한(f)보다 高溫에서 오래維持한(g)은未反應의珪素가 거의 없음을 보여 준다. 또 試片(B)는 1150°C에서 50°C씩 올려 12時間씩維持하였고 1,350°C와 1,390°C에서는 약 20時間씩維持한 것이며 試片(C)는 試片(b)를 다시 1,390°C와 10.5 kgf/cm²의窒素壓下에서 3時間維持한 것인데 Mg(NO₃)₂·6H₂O를添加한 試片(c)에 있어서는未反應의珪素의量은(b)와 비슷하고, β -相의含量이 많은 것으로 보아서窒化反應은 더進行되지 않았으나 $\alpha \rightarrow \beta$ 相轉移는 일어났음을 의미한다.

그러나 MgO를添加한 試片(B)에 있어서는窒素壓下에서窒化反應이 더進行되었을 뿐 아니라 α/β 相의比率도 상당히 낮은 것으로 나타났다.

1,350°C에서加熱處理한 試片들에 대하여處理前後의質量變化를 Fig. 5에 나타내었다. Mg(NO₃)₂·6H₂O를添加한 試片은 모든維持時間(30~240時間)에서 MgO를添加한 試片보다 質量의增加가 컸고 質量의變化差(46~48%)는全體의維持時間에서 그다지 크지 않았다. 이것은 質量增加의理論값 53.15%에는 미치지 못하는 약 50% 이하인데 理論값의 90.3%에 해당된다. 이러한 差異는未反應의珪素, MgO의蒸發⁵⁾, 微量의

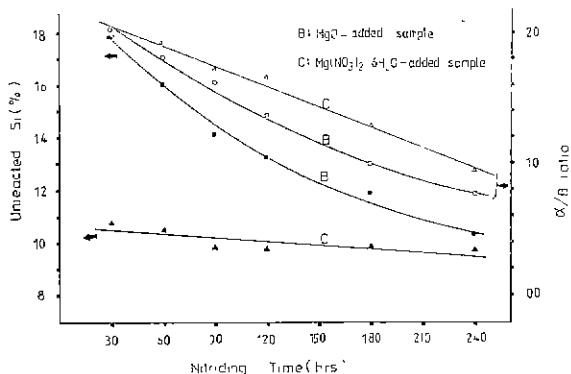


Fig. 3 Content of unreacted silicon and α/β ratio as a function of nitriding time at 1350°C.

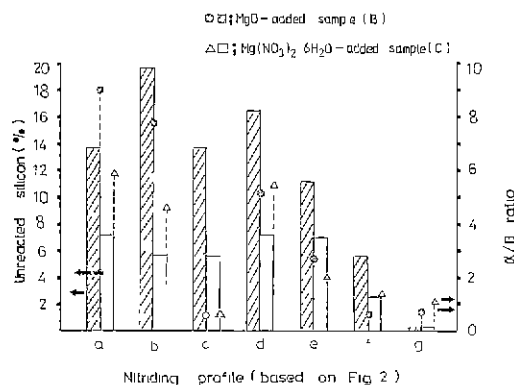


Fig. 4 Variation of unreacted silicon content and α/β ratio in silicon nitride sample

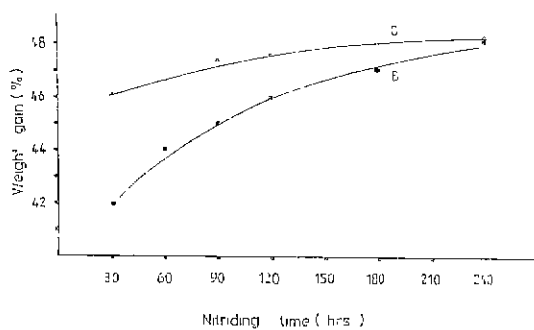


Fig. 5 Variation of weight gain in nitrided body with nitriding time.

酸素²⁷⁾, 水素²¹⁾ 및 水蒸氣²⁰⁾에 의한珪素의酸化와 SiO의蒸發等に起因하는 것으로 생각된다.

여러 試片들의 부피比重을 측정하여 Fig. 6 과 7에 나타내었다. Fig. 6은 1,350°C에서維持時間을 달리하여 만든 試片에 대한 것이고 Fig. 7은 段階加熱處理法으로

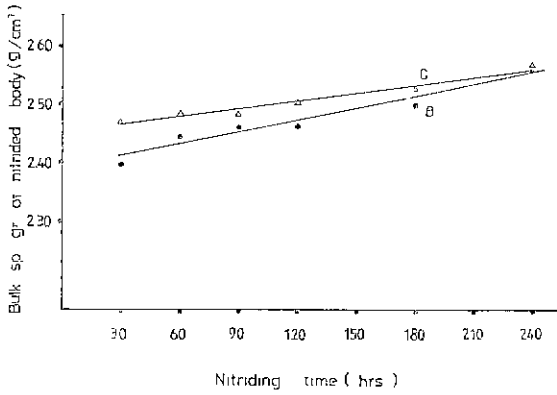


Fig. 6 Variation of bulk sp. gr. of nitrided body as a function of nitriding time.

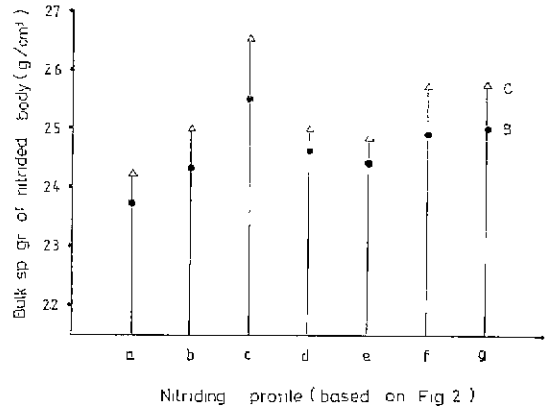


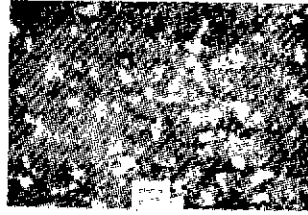
Fig. 7 Variation of bulk sp. gr. of nitrided body with respective nitriding profile.

얻은 試片에 대한 것이다. Fig. 6에서는 質量의 增加 曲線(Fig. 5)과 비슷한 傾向으로 密度比重大이 維持時間에 따라 增加하였는데 이것은 窒化率과 關係가 있음

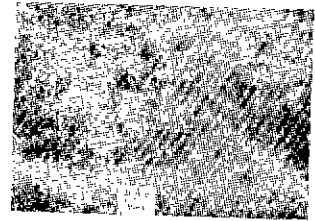
을 보여 준다. Fig 7에서는 高速으로 加熱處理한 試片



B(1350°C, 30hrs)

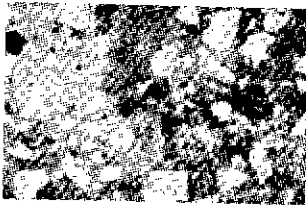


B(1350°C, 90hrs)

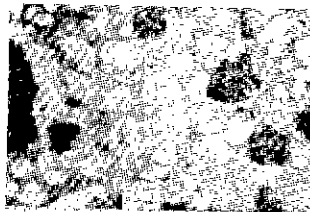


B(1350°C, 240hrs)

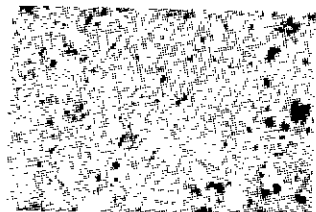
Fig. 8 Photographs of specimens (B), nitrided at 1350°C for 30hrs, 90hrs and 240hrs.



(A)



(B)



(C)

Fig. 9 Photographs of specimens (A), (B) and (C), nitrided on the heating profile of Fig. 2B' (b).

- A: compact which consisted of 50% of 53-40 μ m Si, 20% of 10-30 μ m Si and 30% of <10 μ m Si and pressed isostatically at the pressure of 4224kgf/cm².
- B: compact of 92% component (A) plus 8% MgO, made with the same applied pressure as compact (A).
- C: compact of 92% component (A) plus Mg(NO₃)₂·6H₂O equivalent to 8% MgO, made with the same applied pressure as compact (A) after decomposition of the mixture at 300°C.

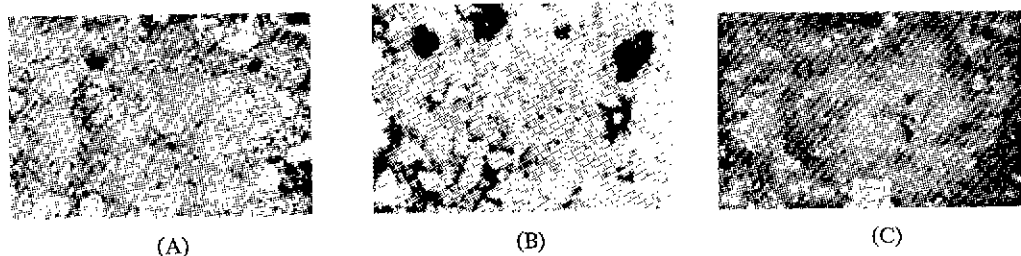


Fig. 10 Photographs of specimen (A), (B) and (C), nitrided on the heating profile of Fig. 2B' (c).

(C)가 가장 높은 부피비중을 가지고, 다음은 窒化率
이 좋은 (g)와 (f)가 높았다. 試片 (C)가 높은 부피비
중을 나타내는 것은 溫度이외에도 窒素壓이 收縮을 수
반하는 凝結에 영향을 미친 것으로 생각된다. 1,350°C
에서 窒化反應시킨 여러 試片중에서 30時間, 90時間,
240時間 維持한 試片(B)에 대한 顯微鏡사진을 Fig. 8
에 나타내었다. 흰색을 띤 珪素粒子的 表面으로 부터
反應을 일으켜 灰色의 窒化珪素로 變하고 있음을 볼
수 있는데 維持時間이 오래될수록 珪素粒子的 크기는
차츰 작아지고 있다. Fig. 2B'(b)의 窒化加熱法으로 만
든 試片 (A), (B) 및 (C)에 대한 顯微鏡사진을 Fig. 9
에 나타내었다. 순수한 珪素로 만든 試片 (A)와 MgO
를 添加하여 만든 試片은 未反應의 珪素粒자가 크고
부분적으로 큰 氣孔을 보이고 있다. 이 氣孔은 Moulson
등이 제안한 氣孔移動說^{1,8)}로서는 說明하기 어려울만
큼 상당히 큰 것으로 내부의 큰 MgO 粒子和 化合하
여 생긴 低熔 melt가 蒸發되어 생긴 것으로 짐작된다.
그러나 Mg(NO₃)₂·6H₂O를 添加하여 熱分解시킨 단
단 試片 (C)에서는 珪素粒子和 氣孔의 크기가 작은 良好
한 組織을 보이고 있다. Fig. 2B'(b)의 方法으로 窒化
反應시킨 試片(A), (B) 및 (C)를 다시 1,390°C와
10.5 kgf/cm²의 窒素壓下에서 3時間 處理한 Fig. 2B'
(c)의 試片들에 대한 顯微鏡사진을 Fig. 10에 나타내
었다. Fig. 9와 Fig. 10에서 對應되는 試片들의 微構造
는 서로 비슷하나 Fig. 10의 珪素粒子 表面은 凹凸
이 심한 편이다. 또 未反應의 珪素粒자는 약직 작고
生成된 窒化珪素로 완전히 둘러 싸여 있다. 이러한 사
실들로 부터 Mg(NO₃)₂·6H₂O는 珪素의 窒化反應에
促進效果를 줄 뿐 아니라 緻密한 組織을 얻는데 도유
을 주는 것으로 생각된다. 成形體(B)를 Fig. 2C'(f)와
(g)의 窒化反應方法으로 만든 試片들에 대한 顯微鏡사
진을 Fig. 11 및 12에 나타내었다. 低溫에서 長時間
維持한 (f)에서는 未反應의 珪素粒자가 약간 보이고 있

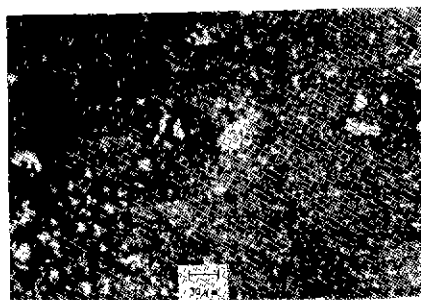


Fig. 11 Photograph of specimen (B), nitrided on the heating profile of Fig. 2C'' (f).

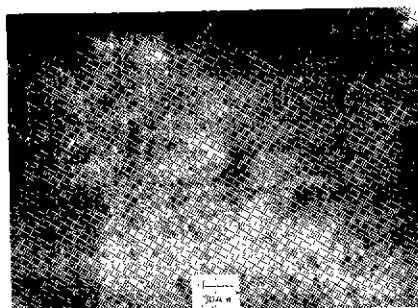


Fig. 12 Photograph of specimen (B), nitrided on the heating profile of Fig. 2C' (g).

으나 高溫에서 長時間 維持한 (g)에서는 未反應의 珪
素粒자가 거의 보이지 않는데 이것은 窒化反應의 溫度
및 維持時間의 條件이 良好함을 나타내는 것으로 생각
된다.

IV 結 論

窒化珪素體를 densification시키는 한 方法으로 粗粒
子の 珪素르 粒子調節을 하여 高壓(4.224 kgf/cm²)의
isostatic 成形으로 緻密質 compact를 만들어서 窒化

反應을 시키고져 하였다. 그러나 緻密質 compact의 窒化反應은 內部的 珪素와 窒素가스가 접촉이 잘 안되어 窒化反應이 完結되기가 어렵다. 따라서 珪素表面에 窒化助劑를 coating 하고 窒化反應加熱法을 調節하므로써 窒化反應을 完結하고져 하였다. 얻어진 結果는 다음과 같다.

1. 粗粒, 粒度調節, 高壓成形等으로 充塡性이 좋은 珪素 compact의 窒化反應은 1,350°C에서 長時間(240時間) 維持하더라도 窒化率 92% 이상을 얻기는 어려웠다.

2. 低溫(1,150°C)에서 長時間維持하는 것은 窒化率에 큰 도움을 주지 못하였다.

3. 低溫에서는 α-相의 生成, 高溫에서는 β-相의 生成이 높았다.

4. 1,390°C에서 高壓(10.5 kgf/cm²)의 窒素壓은 窒化率에는 큰 도움을 주지 못했으나 α→β轉移에는 促進效果를 주었다.

5. 窒化率과 微構造에 가장 좋은 窒化加熱條件은 1,150°C로 부터 段階的으로 溫度를 上昇시켜서(65時間) 高溫(1,390°C)에서 50時間 維持하는 것이었다 (Fig. 2C'(g)).

6. Mg(NO₃)₂·6H₂O는 MgO보다 窒化率이 높았는데 이것은 熱分解하여 珪素表面에 均一한 分布의 MgO film을 이루고 또 表面 SiO層과의 forsterite 生成²⁾이 쉽기 때문으로 생각된다. 또 이것은 緻密한 微構造를 만드는데 더 效果的이었다.

後記: 이 研究에 도움을 주신 영국 Leeds 대학의 Dr. A. J. Moulson 과 Dr. J. R. G. Evans 께 깊은 감사를 드린다.

References

- 1) A. J. Moulson, "Reaction-bonded silicon nitride, its formation and properties", *J. Mater. Sci.*, **14** 1017-1051 (1979).
- 2) J. F. Collins, R. W. Gerby, "New refractory uses for silicon nitride reported", *J. Metals*, May, 612-615 (1955).
- 3) R. D. Pehlke, J. F. Elliott, "High-temperature thermodynamics of the silicon, nitrogen, silicon nitride system", *Trans. Met. Soc., AIME* 215, Oct., 781-785 (1959).
- 4) 朴金喆, 崔相旭, "窒化反應用 金屬珪素 및 그 compacts의 characterization", *요업학회지*, **20**(3) 211-216 (1983).
- 5) Idem, "珪素의 窒化反應에 있어 酸化마그네슘의 效果", *ibid.*, **20** (4) 305-314 (1983).
- 6) A. Atkinson, A. J. Moulson, "Some important variables affecting the course of the reaction between silicon powder and nitrogen", *Science of Ceramics Vol. 8* edited by Gerald H. Stewart, p. 117-121, *Brit. Ceram. Soc., Acad. Press, Stoke-on-Trent*, (1976).
- 7) S. M. Boyer, D. Sang, A. J. Moulson, "The effects of iron on the nitridation of silicon", *Nitrogen Ceramics*, edited by F. L. Riley, p.297-312, *Noordhoff, Leyder*, (1977).
- 8) S. M. Boyer, A. J. Moulson, "A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon", *J. Mater. Sci.*, **13** (8) 1637-1646 (1978).
- 9) P. Arundale, A. J. Moulson, "Microstructural changes during the argon-sintering of silicon powder", *J. Mater. Sci.*, **12** (10) 2138-2140 (1977).
- 10) W. Kaiser, C. D. Thurmond, "Nitrogen in silicon", *J. App. Phys.*, **30** (3) 427-431 (1959).
- 11) M. Mitomo, "Effect of Fe and Al additions on nitridation of silicon", *J. Mater. Sci.*, **12** 273-276 (1977).
- 12) B. F. Jones, M. W. Lindley, "The influence of hydrogen on the nitriding gas on the strength of reaction-sintered silicon nitride", *J. Mater. Sci.*, **11** (10) 1969-1971 (1976).
- 13) H. Dervisbegovic, F. L. Riley, "The influence of iron and hydrogen in the nitridation of silicon", *J. Mater. Sci.*, **14** (5) 1265-1268 (1979).
- 14) D. Campos-Loriz, S. P. Howlett, F. L. Riley, F. Yusaf, "Fluoride accelerated nitridation of silicon", *J. Mater. Sci.*, **14**, 2325-2334 (1979).
- 15) P. Popper, S. N. Ruddlesden, "Preparation, properties and structure of silicon nitride", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **60**, 603-626 (1961).
- 16) Daniel B. Leiser, O. J. Whittmore, Jr., "Compaction behavior of ceramic particles", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49** (8) 714-717 (1970).
- 17) T. P. Herbell, T. K. Glasgow, N. J. Shaw, "Reaction-bonded silicon nitride prepared from wet attrition milled silicon", NASA TM-81428, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, (1980).

- 18) T. P. Herbell, T. K. Glasgow, "Bond strengths of reaction-bonded silicon nitride prepared from dry attrition milled silicon powder", NASA TM-79230, Lewis Research Center, (1979).
- 19) N. L. Parr, E. R. W. May, "The technology and engineering application of reaction bonded Si_3N_4 ", *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **1** (7) 81-93 (1967).
- 20) Nancy J. Shaw, "Nitridation of silicon", NASA TM-82722, Lewis Research Center, Ohio (1981).
- 21) John A. Mangels, "Effects of H_2 - N_2 nitriding atmospheres on the properties of reaction-sintered Si_3N_4 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (7-8) 354-355 (1975).
- 22) N. J. Shaw, "The combined effects of Fe and H_2 on the nitridation of silicon", *J. Mater. Sci.*, **1**, 337-340 (1982).
- 23) D. P. Elias, B. F. Jones, M. W. Lindley, "The formation of the α -, β -phase in reaction sintered silicon nitride and their influence on strength", *Powder Metall. Int.* **8**, (4) 162-165 (1976).
- 24) W. M. Dawson, A. J. Moulson, "The combined effect of Fe and H_2 on the kinetics of silicon nitridation", *J. Mater. Sci.*, **13** (10) 2289-2290 (1978).
- 25) M. N. Rahaman, A. J. Moulson, "The removal of surface silica and its effect upon silicon nitridation kinetics", *ibid.*, **16**, 2319-2321 (1981).
- 26) 松尾康史, 多島啓, " Si_3N_4 의 燒結法의 最近의 進歩", *Ceramics Japan*, **18** (1) 10-15 (1983).
- 27) M. Mitomo, "Effect of oxygen partial pressure on nitridation of silicon", *J. Am. Ceram. Soc.*, (11-12) 527 (1975).
- 28) 池瀬榮, 韓基成, 崔相旭, "低溫燒成 窒化질 ladle 벽돌의 특성에 관한 연구", *요업학회지*, **12** (2) 33-39 (1975).
- 29) M. W. Lindley, D. P. Elias, B. F. Jones, K. C. Pitman, "The influence of hydrogen in the nitriding gas on the strength, structure and composition of reaction-sintered silicon nitride", *J. Mater. Sci.*, **14** (1) 70-85 (1979).
- 30) H. Desvisbegevic, F. L. Riley, "The role of hydrogen in the nitridation of silicon powder compacts", *ibid.*, **16**, 1945-1955 (1981).
- 31) A. Atkinson, A. J. Moulson, E. W. Roberts, "Nitridation of high-purity silicon", *J. Mater. Sci.* **10**, 1242-1243 (1975).
- 32) B. F. Jones, M. W. Lindley, "Reaction sintered silicon nitride", *ibid.*, **11**, 1288-1295 (1976).
- 33) H. M. Jennings, "Review on reactions between silicon and nitrogen", *ibid.*, **18**, 951-967 (1983).
- 34) John A. Mangels, "Effect of rate controlled nitriding and nitriding atmospheres on the formation of reaction bonded Si_3N_4 ", *Am. Cer. Soc. Bull.*, **60** (6) 613-617 (1981).
- 35) 이근예, "反應結合窒化질素의 物性에 미치는 初期 窒素分壓의 影響", 仁荷大 碩士論文, 8月, (1983).
- 36) G. R. Terwilliger, "Properties of sintered Si_3N_4 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** (1) 48-50 (1974).
- 37) Philip Wong, Donald R. Messier, "Procedure for fabrication of Si_3N_4 by rate-controlled reaction sintering", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57** (5) 525-526 (1978).
- 38) T. P. Herbell, T. K. Glasgow, H. C. Yeh, "Effect of attrition milling on the reaction-sintering of silicon nitride", NASA TM-78965 DOE/NASA/1040-73/2 (1978).
- 39) J. R. G. Evans, A. J. Moulson, "On the use of powder beds in the nitridation and subsequent densification of RBSN", *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 236-238 (1983).
- 40) C. F. Gazzara, D. R. Messier, "Quantitative determination of phase content of silicon nitride by X-ray diffraction analysis", AMMRC TR-75-4 Army Materials and Mechanics Research Center, Watertown, Massachusetts, Feb. (1975).
- 41) A. Atkinson, P. T. Leat, A. J. Moulson, E. W. Roberts, "A mechanism for the nitridation of silicon powder compacts", *J. Mater. Sci.*, **9** 981-984 (1974).
- 42) H. M. Jennings, M. H. Richman, "Structure, formation mechanism and kinetics of reaction-bonded silicon nitride", *ibid.*, **11** 2087-2088 (1976).