

α -질화규소 Whisker의 α/β 상변태

박지연* · 김종희
한국과학기술원 재료공학과
(1988년 5월 26일 접수)

α to β Phase Transformation of α -Si₃N₄ Whisker

Ji Yeon Park* and Chong Hee Kim

Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST

(Received May 26, 1988)

요 약

α -Si₃N₄ whisker의 상변태 및 미세구조 변화에 관하여 살펴보았다. 액상을 형성시키기 위한 첨가제를 첨가하지 않더라도 α -whisker는 α/β 상변태가 발생했으며, 이는 α -whisker 내에 존재하는 산소성분이 영향을 미쳤기 때문이다. α -whisker에 규소를 첨가하여도 순수한 α -whisker의 경우와 유사한 경향을 갖으며 α -whisker는 상변태가 진행되었다. 이는 첨가된 규소보다 α -whisker에 존재하는 산소성분이 α -whisker이 상변태에 더 우세한 영향을 미쳤기 때문이라고 생각된다. 그러나, 첨가된 규소내로는 α -whisker의 용융-재석출에 의한 석출상이 관찰되었다. 한편 α -whisker에 첨가된 β 상 질화규소는 상변태를 촉진시키지 못하였다.

ABSTRACT

The α to β phase transformation of α -Si₃N₄ whisker and related microstructural changes have been investigated. When only α -Si₃N₄ whisker was heat treated in the range 1650~1750°C, the α to β phase transformation occurred. In this case, it was suggested that the oxygen content in α -Si₃N₄ whisker affected the transformation behavior. Although α -Si₃N₄ whisker with Si was heat treated under the same condition, however, the variation of β -fraction had a similar tendency with heat treating time. Therefore, it was considered that the oxygen content in α -Si₃N₄ whisker affected the transformation behavior dominantly rather than the content of added Si. The added β phase did not affect the transformation behavior of α -Si₃N₄ whisker.

1. 서 론

질화규소 요업체는 내열성과 내식성이 높고, 열팽창계

*현재 한국에너지 연구소근무

수($3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)가 낮으며, 우수한 내열충격성을 지닌 고온구조 재료로 알려져 있다. 질화규소 소결체는 액상소결을 통하여 치밀화가 발생되며, 치밀화 속도와 소결된 시편의 미세구조 변화는 액상의 형성 온도, 액상의 점도, 출

발질화규소의 입도 및 모양등에 영향을 받는다고 보고되고 있다.^{11,12)} 질화규소는 액상소결을 하는 동안 위에서 언급한 치밀화 이외에도 질화규소의 열분해¹³⁾으로 인하여 치밀화에 방해가 되는 요인이 발생하며, 또한 α 상이 β 상으로 상변태가 일어난다.

질화규소의 상변태는 액상을 통한 용융-재석출 과정을 통하여 진행되는 reconstructive monotropic 변태^{14,15)}로서 질화규소를 소결할때 존재하는 액상의 종류 및 성질과 깊은 연관성을 갖게 될 것이며, 소결체의 미세구조와도 상관관계가 있으리라 믿어진다. 질화규소의 상변태에 관한 몇몇 보고를 살펴보면 다음과 같다. 액상이 순수한 질화규소만을 열처리하면 상변태는 발생되지 못하였고 질화규소의 상변태를 위한 적당한 액상이 반드시 존재하여야 했으며, 액상을 통한 α 상의 용융과 β 상의 석출에 의하여 변태가 발생하였다.¹⁶⁾ 또한 액상의 양과 점도도 상변태의 속도에 영향을 미치게 되며,¹⁷⁾ 출발 질화규소 내에 포함되어 있는 β 상은 상변태 속도를 촉진시킨다고 보고하였다.¹²⁾ 아울러 출발 질화규소의 입자크기나 morphology도 상변태에 영향을 미치리라 생각된다.

일반적으로 질화규소체는 α , β 상 및 질화규소의 열분해에 의한 잔류규소를 갖고 있게 되며,¹⁸⁾ 각상은 aspect ratio가 각기 다른 침상이나 과립상과 같은 서로 다른 morphology를 갖고 각각 존재하게 된다. 따라서 질화규소에 존재하는 각 상 및 서로 다른 morphology가 질화규소 상변태에 미치는 영향을 살펴본은 흥미로우리라 생각된다.

Kaiser 등¹⁹⁾은 질소가 용융 규소에 용해도를 가지고 있음을 관찰하였고, Inomata¹⁰⁾와 Grun 등¹¹⁾은 규소를 통한 β 상 질화규소 단결정의 성장을 보고하여 질화규소의 용융규소 단결정의 성장을 보고하여 질화규소의 용융규소를 통한 상변태의 가능성을 암시하였다. 또한 Morgan¹²⁾과 Park 등^{13,14)}은 질화규소의 서로 다른 morphology 중 과립상(granular) 질화규소의 용융규소를 통한 상변태와 이에 따른 미세구조 변화를 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 여러가지 morphology를 갖는 질화규소 중 침상형인 α -whisker에 β 상 질화규소나 규소가 첨가되었을 때 발생하는 상변태와 미세구조 변화를 관찰하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 출발물질은 침상형의 질화규소 whisker*로서 α 상이 97% 이상이였으며, 직경이 0.1~1.6 μm 이고 길이가 20~200 μm 이었다. 또한 β 상의 첨가효과를 살펴보고자 98% 이상이 β 상인 과립형 질화규소를 사용하였으며, 규소분말은 99.99% 이상의 고순도 분말로 평균입경이 110 μm 이고 입도분포가 -60~+80 mesh로 입도분포 폭이 좁은 분말을 선택하였다. 규소의 첨가량은 Kim¹⁵⁾이 보고한 규소 첨가량에 따른 β 상 분율의 변화를 근거로 하여 첨가된 액상성분의 양이 미세구조 관찰에 용이한 10 wt%가 되도록 하였다.

열처리를 위한 시편은 각각 조성에 맞추어 초음파 세척기 내에서 아세톤을 용매로 충분히 분산시킨 뒤, 원하는 양의 β 상 질화규소나 규소를 첨가하여 분산시키며 혼합하고, 건조, 조립화 과정을 밟아 준비하였다. 이렇게 준비된 분말은 지름이 10 mm인 원형 금형을 이용하여 성형하고, 1650~1750°C의 온도에서 알곤분위기를 유지하며 일정시간동안 열처리하였다. 열처리 시편은 열처리하는 동안 질화규소의 열분해 현상¹³⁾을 줄이기 위하여 Giachello 등¹⁶⁾이 보고한 바와같이 powder bed법을 이용하였다.

미세구조 관찰은 파면과 아울러 미세 연마된 절단면을 광학현미경과 주사전자현미경을 통하여 각각 행하였으며, 특히 규소내로 석출된 상은 연마된 면을 HF+HNO₃용액으로 5~10분간 etching시켜 규소만을 제거한 후 관찰하였다.

한편 상변태 현상을 관찰하기 위하여 X선 회절분석을 행하였으며, 질화규소의 각 상의 정량적인 값은 Gazzara¹⁷⁾가 제안한 방법을 이용하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. α -whisker의 상변태

α -whisker의 열처리 시간에 따른 β 상 변화를 관찰하기 위하여 1700°C에서 순수한 α -whisker에 규소 혹은 β 상 질화규소를 첨가하여 열처리 한 뒤에 β 상 분율의 변화를 Fig 1에 나타내었다. 그림에서 실선은 순수한 α -whisker만을 열처리한 결과이며, α -whisker에 10 wt% β 상 질화규소, 10 wt% 규소와 10 wt% β 상 질화규소를 첨가하여 열처리 한 뒤의 결과를 점선, 일점쇄선, 이점쇄선으로 각각 나타내어 β 상의 변화를 살펴보았다. 그림에

* Tateho, Japan.

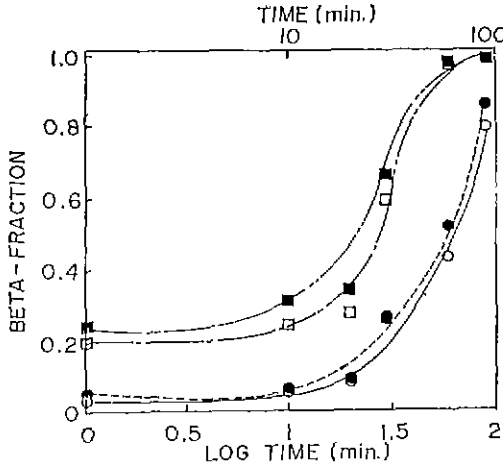


Fig. 1. Beta fraction versus heat treating time for α -whisker containing 10 wt% Si and/or 10 wt% β - Si_3N_4 heat treated at 1700°C ; open circle : only α -whisker, closed circle : α -whisker+10 wt% Si, open square : α -whisker+10 wt% β -phase, and closed square : α -whisker+10 wt% Si+10 wt% β -phase.

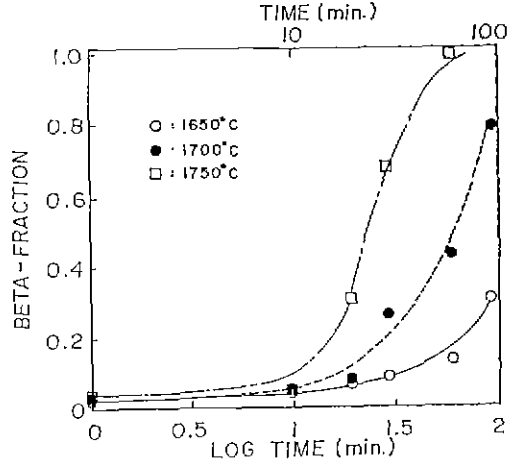


Fig. 2. Beta fraction versus heat treating time for α -whisker without additives heat treated at various temperatures.

서 보면, 과립형 질화규소의 경우⁽¹³⁾와는 달리, 첨가제 없이 순수한 whisker 만을 열처리하여도 열처리시간에 따라 β 상이 증가함을 볼 수 있다. 또한 α -whisker 에 규소를 첨가하면 첨가하지 않은 경우에 비하여 β 상 분율이 크지만, β 상 분율이 열처리 시간에 따라 변하는 경향이 규소를 첨가하지 않을 때와 비슷함을 볼 수 있다. 이는 규소를 첨가한 시편의 β 상 분율의 변화가 첨가된 용융규소의 영향보다는 순수한 α -whisker 만이 열처리 되었을 때 작용한 상변태 기구가 주되게 영향을 미쳤기 때문이라고 생각된다. 순수한 α -whisker 의 상변태 반응기구에 대해서는 다음 절에서 살펴보고자 한다.

한편 β 상 질화규소를 첨가했을 때는 Fig.1에서 볼 수 있는 것처럼 β 상 분율의 변화가 β 상을 첨가하지 않았을 때와 비슷한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 즉 과립형 α 상 질화규소에 β 상을 첨가했을 때 얻었던 결과⁽¹³⁾와 마찬가지로 β 상 질화규소는 α -whisker 의 상변태를 촉진시키는 역할은 하지 못한다고 생각된다. 따라서, 다음 절에서는 첨가제 없이 순수한 α -whisker 를 열처리 했을 때 발생한 상변태 현상과 규소를 첨가했을 때 규소내로 석출되는 β 상의 미세구조 변화에 대하여 언급하고자 한다.

3. 2. α -whisker 의 상변태 반응 기구

과립형 α 상 질화규소의 경우⁽¹³⁾와는 달리 α -whisker 는 첨가제 없이도 열처리하는 동안 Fig.2에 나타난 β 상 분율의 변화의 같이 상변태가 발생한다. 열처리 온도가 1650°C 에서 1750°C 로 높아짐에 따라 변태속도는 빨라졌으며, 1750°C 에서는 1 시간동안 열처리하면 β 상 분율이 거의 1이 되었다. 이때 발생한 무게감량의 변화는 Fig.3과 같다. 1700°C 나 1750°C 에서 무게감량은 비슷한 경향을 띠고 있었으며, 12%까지의 무게감량이 측정되었다. 한편 X선 회절분석 결과에 의하면, 열처리 건의 출발물질로서 α -whisker 에 존재하는 oxynitride 성분과 질화규소의 상대비[※]는 0.03 이었고 열처리후에는 0.095 까지 증가하였다. 그러나 열처리 시간이 길어지면 oxynitride 성분은 감소하였으며, 열처리 온도가 높아짐에 따라 oxynitride 성분이 감소하기 시작하는 시간이 짧아져, 1650°C 에서는 열처리 시간이 1 시간 이상 지난 뒤에야 oxynitride 성분이 감소하기 시작하였지만 1750°C 에서는 10 분 이내에 이미 이러한 현상이 나타났다. 이상의 결과로부터 α -whisker 를 열처리하는 동안 α -whisker 가 β 상으로 상변태할 수 있

※ oxynitride 와 질화규소의 상대비는 oxynitride 양의 변하는 경향을 분석하기 위한 기준으로서, $(\text{Si}_2\text{N}_2\text{O})_{002}$ peak 와 $(\alpha_{210} + \beta_{210})$ peak intensity 를 비교한 상대적인 값이다. $(\text{Si}_2\text{N}_2\text{O})_{002}$ peak 는 oxynitride peak 중 질화규소와 격치지 않는 가장 높은 intensity 를 갖는 peak 이다.

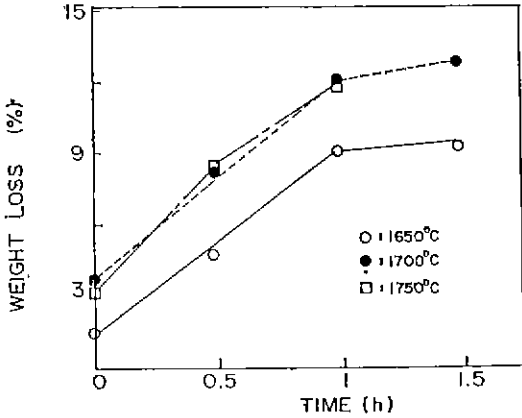


Fig. 3. Weight loss versus heat treating time for α -whisker without additives heat treated at various temperatures.

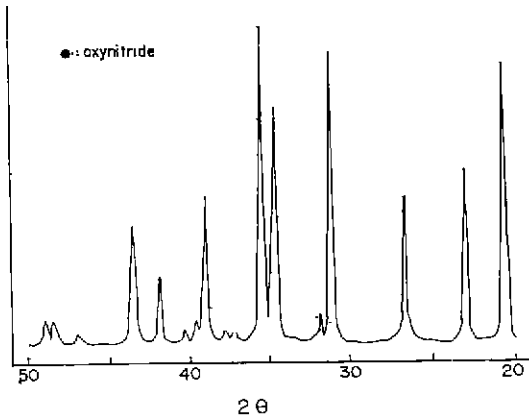


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of as-received α - Si_3N_4 whisker showing the α - Si_3N_4 peaks and oxynitride ones (dark circles).

는 가능한 반응기구를 다음과 같이 생각해 볼 수 있다
 본 연구에 사용된 whisker는 X선 회절분석 결과 (Fig. 4)에 의하면 α 상과 미량의 oxynitride의 존재는 α -whisker가 V-L-S 반응기구⁽¹⁸⁾에 의한 반응이나 기상 반응에 의하여 형성되는⁽¹⁹⁾중에 반응계 내의 산소성분에 의한 영향때문이라고 생각된다. 따라서, α -whisker의 넓은 비표면적이거나 큰 aspect ratio와 함께 α -whisker에 존재하는 산소성분은 α -whisker의 상변태에 영향을 미치는 인자들 중의 하나로 작용하리라 생각된다. 본 연구에 사용된 α -whisker도 CO 가스 치환법에 의한 화학

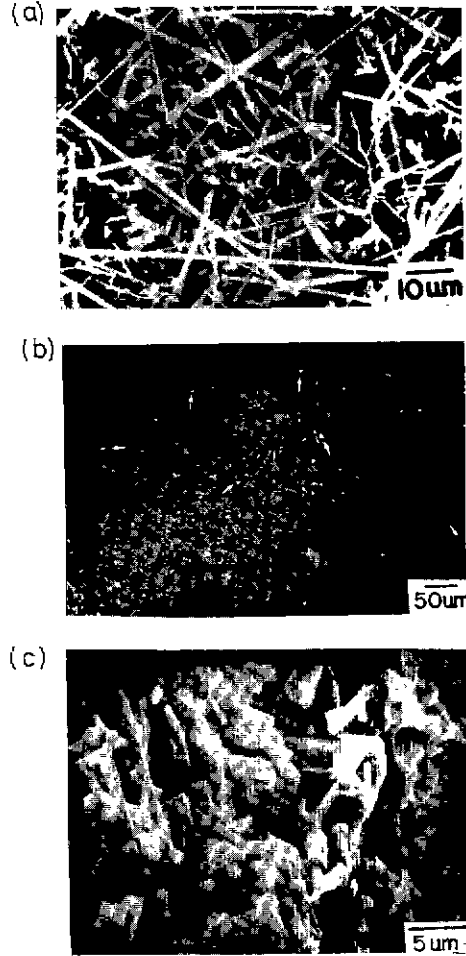


Fig. 5. Typical micrographs of α -whisker without additives (a) as received and (b), (c) heat treated at 1700°C for 1h. ((b) polished surface; arrow markings are silicon grains by decomposition of α -whisker and (c) fracture surface).

분석*을 한 결과에 의하면 산소성분은 4.5 wt%이었다

이와같이 α -whisker는 만들어지는 과정에서 산소성분을 포함하게 된다. 이 산소성분은 열처리하는 동안 Tsai 등⁽²¹⁾이 보고한 바와 같이 oxynitride를 형성하게 된다. 따라서 열처리 전의 0.03의 oxynitride와 질화규소의 상대비가 0.095까지 증가하게 된다. 열처리가 계속되면, α 상 질화규소는 적당한 액상을 통하여 용융-제석출 피

*Model TC, Leco Co., USA

정을 통하여 상변태가 진행되므로, 이때 형성된 규소산화물은 상변태를 위한 핵상으로 작용하게 되리라 생각된다. 그러나 oxynitride는 1700°C 이상에서는 분해되므로^(22,23) Si₃N₄와 SiO₂가 존재하게 되고 Si₃N₄는 열역학적으로 안정상인 β 상으로 석출하게 되며,⁽²⁰⁾ SiO₂는 SiO(g)와 N₂(g)로 휘발하게 되고, 시편의 무게감량을 발생시킨다.^(4,22) 따라서 1650°C에서 무게감량된 양에 비하여 1700°C 이상에서 3% 정도까지 무게감량이 더 많아짐을 관찰할 수 있게 된다(Fig. 3). 또한 무게감량의 원인으로서는 질화규소의 분해 반응도 가능하며, 이는 1700°C에서 1 시간 동안 열처리한 α-whisker 성형체의 미세구조 사진인 Fig. 5(b)에서 볼 수 있는 미세한 규소입자(화살표로 표시된 부분들)를 통하여 확인할 수 있다. 따라서 α-whisker 만의 상변태는 whisker 에 포함되어 있는 oxynitride 와 같은 규소산화물을 형성하는 산소성분의 영향에 의하여 진행되었다고 생각된다. 이러한 상변태 현상에 의하여 1700°C에서 1 시간 열처리 시킨 α-whisker 성형체의 파단면은 Fig. 5(c)에 나타낸 미세구조를 갖는다. 초기의 aspect ratio가 큰 침상형 whisker(Fig. 5(a))가 aspect ratio가 줄어든 prismatic 한 모양을 갖고 있음을 볼 수 있다.

3. 3. α-whisker 에 규소첨가 영향

10 wt% 규소를 α-whisker 에 첨가하여 열처리한 시편이 β 상 분율의 변화는 Fig. 6 과 같다. 규소를 첨가하면 첨가하지 않았을 때에 비하여 0.05 정도까지 β 상분율이

증가하지만, β 상 분율이 변하는 경향은 규소의 첨가에 상관없이 비슷하였다. 따라서 규소를 첨가하여도 순수한 α-whisker 단을 열처리 했을때 발생되었던 상변태를 위한 반응기구가 더 우세하게 상변태 현상을 지배했으리라 생

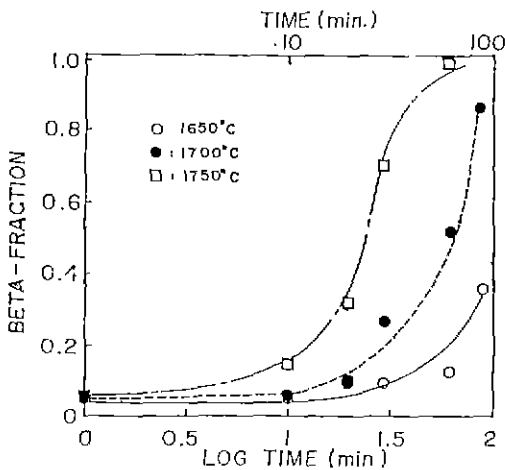


Fig. 6. Beta fraction versus heat treating time for α-whisker containing 10 wt% Si heat treated at various temperatures.

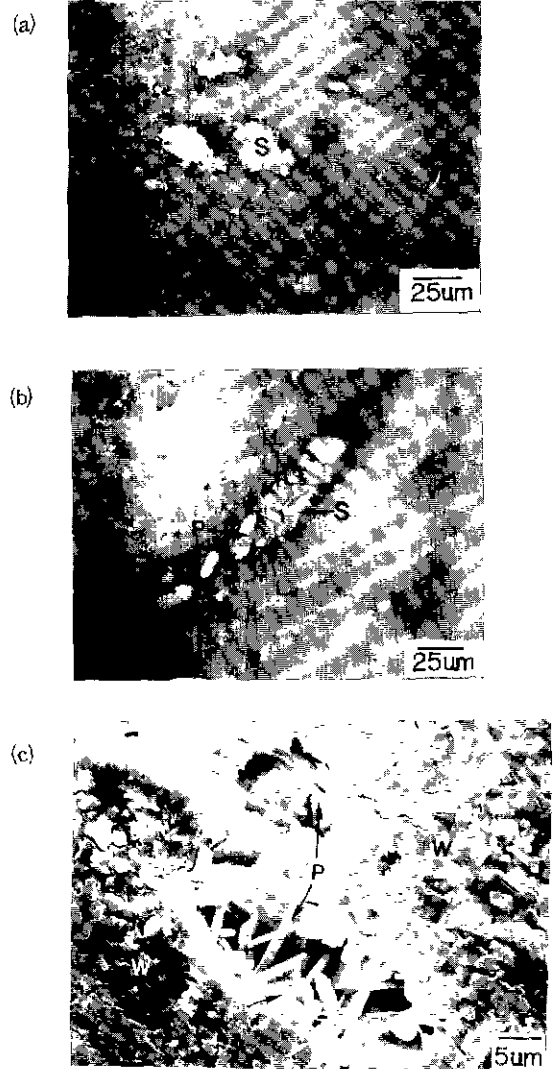


Fig. 7. Micrographs of α-whisker containing 10 wt% Si heat treated at 1700°C for (a) 0 h and (b), (c) 0.5 h. (c) is a micrograph of etched surface by conc HF+HNO₃ solution for 10 min. (S: added silicon, W: α-whisker, P: precipitated β-Si₃N₄, and L: ladder).

각된다. 그러나, 순수한 α -whisker 성형체를 열처리한 후의 미세구조와는(Fig.5) 달리 첨가된 규소내로 β 상이 석출됨을 관찰할 수 있었다. 10 wt% 규소를 첨가하여 열처리한 α -whisker 성형체가 미세구조를 Fig.7에 나타내었다. Fig.7(a)는 1700°C에서 0시간 일처리한 시편의 미세구조를 사진으로 S부분은 첨가된 규소이며, W부분은 α -whisker 영역이다. 1700°C에서 30분간 열처리한 시편의 미세구조 사진인 Fig.7(b)에서 보면, 과립형 질화규소에 규소를 첨가했던 경우⁽¹³⁾에 비하여 첨가된 규소내로 aspect ratio가 큰 석출상(P, L부분)이 관찰되었다. 이는 Wotting 등⁽²⁾이 보고했던 morphology가 영향을 주고 있음을 의미한다. 특히 Fig.7(b)이 L부분에서 관찰된 미세구조는 반응결합질화규소에서 나타나는 구조이다. Danforth 등⁽²⁴⁾이 보고한 바에 의하면, ladder 구조는 반응결합질화규소에서 β -spike가 급속히 성장하므로, 규소와 β 상간의 열팽창 계수의 차이에 따른 압축응력이 성장하고 있는 β 상 입자의 앞부분에 발생하게 되어 hexagonal의 규소입자가 wurtzite 형태로 변하며, β 상과 변태된 규소가 빈갈아 나타나는 구조라고 생각하였다. 따라서 α -whisker 내에 첨가된 규소내에서 관찰되는 ladder 구조는 주변의 α -whisker가 빠른 속도로 용융되었음을 추측해 볼 수 있으며, 또한 역으로 반응결합질화규소 내에서 성장하는 β 상은 Jenning 등⁽²⁵⁾이 보고한 2가지 경로를 통한 질소원자의 전달에 의한 성장 이외에도 이미 저온에서 기상 반응에 의해 형성된 α -whisker나 α -needle이 규소를 통하여 용융-재석출 되었을 가능성도 있음을 의미한다. 또한 규소만을 HF+HNO₃용액에서 etching하여 미세구조를 살펴보면, Fig.7(c)에서 볼 수 있는 것처럼 규소내로 석출상(P)이 성장하였음을 알 수 있다. 이는 α -whisker가 용융규소내로 용융되어 재석출되었음을 뒷받침해 준다.

4. 결론

1) 순수한 α -whisker만을 열처리하면, 과립형 α 상 질화규소의 경우와는 달리 상변태 현상이 진행되어 β 상은 증가한다. 이는 whisker에 포함되어 있는 산소성분이 질화규소가 상변태에 영향을 미쳤기 때문이다. 아울러 산소성분의 영향은 열처리 초기에 oxynitride의 양을 증가시키나, 1700°C 이상에서는 분해된 oxynitride로부터 생성된 SiO₂는 질화규소와 반응하여 SiO와 N₂의 휘발성분을

생성시켜 무게감량의 원인이 된다.

2) α -whisker에 규소를 첨가하면, α -whisker의 상변태는 whisker에 존재하는 산소성분에 더 우세하게 지배를 받게 되지만, 규소내로는 aspect ratio가 큰 석출상이 관찰된다. 석출상 중에는 반응결합질화규소에서 관찰되는 β 상과 규소가 엇갈려 직충된 ladder 구조도 관찰된다.

3) α -whisker에 첨가된 β 상 질화규소는 과립형 α 상 질화규소에 첨가되었을 때의 마찬가지로 질화규소의 상변태를 촉진시키지 못했다.

REFERENCES

1. S. Hampshire and K. H. Jack, "The Kinetics of Densification and Phase Transformation of Nitrogen Ceramics", *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **31** (6) 37-49 (1981).
2. G. Wotting and G. Ziegler, "Microstructural Development of Sintered, Hot-Pressed and Hot-Isostatic-Pressed Silicon Nitride", in *Proc. of Inter. Symposium on Ceramic Components for Engine*, edited by S. Somiya, E. Kanai and K. Ando, pp.412-424, KTK Sci. Pub., Tokyo, Japan (1983).
3. G. R. Terwilliger and F. F. Lange, "Pressureless Sintering of Si₃N₄", *J. Mater. Sci.*, **10**, 1169-1174 (1975).
4. F. F. Lane, "Volatilization Associated with the Sintering of Polyphase Si₃O₄ Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(8), c-120-c 121 (1982).
5. W. D. Forten and B. F. Decker, "Nitrides of Silicon", *Trans. AIME*, **212**(6), 343-348 (1958).
6. D. R. Messier, F. L. Riley and R. J. Brook, "The α/β Silicon Nitride Phase Transformation", *J. Mater. Sci.*, **13**, 1199-1250 (1978).
7. H. Knoch and G. E. Gazza, "On the α to β Phase Transformation and Grain Growth During Hot Pressing of Si₃N₄ Containing MgO", *Ceramurgia Int.*, **6**(2), 51-56 (1980).
8. O. J. Gregory and M. H. Richman, "Thermal Oxidation of Sputter-coated reaction Bonded

- Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(7), 335-340 (1984).
9. W. Kaiser and C. D. Thurmond, "Nitrogen in Silicon", *J. Appl. Phys.*, **30**(3), 527-531 (1959).
 10. Y. Inomata and T. Yamane, " β -Si₃N₄ Single Crystals Grown from Si Melts", *J. Crystal Growth*, **21** 317-318 (1974).
 11. R. Grun, *J. Crystal Growth*, **46**, 143 (1979).
 12. P. E. D. Morgan, "The α/β Si₃N₄ Question", *J. Mater. Sci.*, **15** 791-793 (1980).
 13. J. Y. Park, J. R. Kim and C. H. Kim, "Effects of Free Silicon on the α to β Phase Transformation in Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10) c-240 c-242 (1987).
 14. J. Y. Park and C. H. Kim, "The α - to β - Si₃N₄ Transformation in the Presence of Liquid Silicon", *J. Mater. Sci.*, to be published (1988).
 15. J. R. Kim, "A Study on the Behavior of Si During Sintering of Reaction Bonded Silicon Nitride", M. S. Thesis, KAIST (1986).
 16. A. Giachello, P. C. Martinengo and G. Tommasini, "Sintering of Silicon Nitride in a Powder Bed", *J. Mater. Sci.*, **13**, 2825-2830 (1979).
 17. C. P. Gazzara and D. R. Messier, "Determination of Phase Contents of Si₃N₄ by X-ray Diffraction Analysis", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**(9) 777-780 (1977).
 18. H. M. Jennings and M. H. Richman, "Structure, formation, Mechanisms and Kinetics of Reaction-Bonded Silicon Nitride", *J. Mater. Sci.*, **11** 2087-2098 (1976).
 19. S. S. Lin, "Mass Spectrometric Studies of the Nitridation of Silicon", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (7-8) 271-273 (1975).
 20. K. H. Jack, "The Characterization of α' -sialons and the α - β Relationships in Sialon and Silicon Nitrides", in *Progress in Nitrogen Ceramics*, edited by F. L. Riley, p.45-60 Martinus Nijhoff Pub., Hague, Netherland, (1983).
 21. R. J. Tsai and R. Raj, "Dissolution Kinetics of β -Si₃N₄ in an Mg-Si-O-N Glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(5) 270-273 (1982).
 22. S. Hampshire, "The Sintering of Nitrogen Ceramics", in *Research Reports in Materials Science* vol.8, edited by P. E. Evans, the Parthenon Press, England (1986).
 23. Z. K. Huang, P. Greil and G. Petzow, "Formation of Silicon Oxinitride from Si₃N₄ and SiO₂ in the Presence of Al₂O₃", *Ceramics Int.*, **10** (1) 14-17 (1984).
 24. S. C. Danforth, H. M. Jennings and M. H. Richman, "The Ladder Microconstituent of Silicon Nitride", *Metallography* **9** 361-365 (1976).
 25. H. M. Jennings, S. C. Danforth and M. H. Richman, "On the Growth Mechanism for β -Phase Silicon Nitride", *J. Mater. Sci.*, **14** 1013-1015 (1979).