

## 반응결합 질화수소의 소결시 규소의 거동에 관한 연구

김재룡 · 김중희  
한국과학기술원 재료공학과  
(1986년 8월 20일 접수)

### The Behavior of Si During Sintering of Reaction Bonded Silicon Nitride

Jae-Ryong Kim and Chong Hee Kim  
Dept. of Mat. Sci. & Eng., KAIST  
(Received August 20, 1986)

#### ABSTRACT

To investigate the effects of unreacted silicon on the  $\alpha/\beta$  transformation, variation of morphology, and mechanical strength of Sintered Reaction Bonded Silicon Nitride, the mixtures of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  and Si powder and Reaction Bonded Silicon Nitride were heat treated. The heat-treatments were performed in Ar atmosphere in order to inhibit the nitridation of silicon.

In the mixtures heat-treated at  $1700^\circ\text{C}$ , the amount of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  transformed from  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  was sigmoidally increased and the equiaxed  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains elongated with the amount of silicon and heat treating time. And large  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains grown into silicon were observed. On the other hand, there was no change in the heat-treatment of pure  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

In case of the heat-treatment of RBSN, the same phenomena due to the silicon appearing from the decomposition of  $\alpha$ -matte and needle were observed.

From the three point bending test, the strength of the sintered specimens with and without 5wt% silicon addition had  $53 \text{ Kg/mm}^2$  and  $73 \text{ Kg/mm}^2$ , respectively.

#### 1. 서론

고온구조재료로서 질화규소는 내산화성, 내열충격성, creep 특성이 우수하며 gas turbine 이나 adiabatic diesel engines 등에 응용하려는 연구가 활발히 진행되어 왔다.<sup>1)</sup> 질화규소는 제조방법에 따라 반응결합 질화규소 (Reaction Bonded Silicon Nitride : RBSN), 고온가압 질화규소 (Hot Pressed Silicon Nitride: HPSN) 소결 질화규소 (Sintered Silicon Nitride: SSN) 로 분류할 수 있다. 고온가압이나 소결에 의한 방법은 치밀

한 질화규소체를 만들 수 있는 장점이 있으나 임계면에 존재하는 유리상에 의한 고온강도 저하와 소결시 치밀화에 따른 수축율이 크므로 (15~20%) 크기변화를 조절하기 힘든 단점이 있다.

반응결합 질화규소는 쉽게 이용할 수 있는 규소를 출발물질로 하여 질화반응을 통해 질화불을 형성하는 방법으로 dry pressing, isostatic pressing, injection molding, slip casting 등 다양한 방법으로 상형체를 제조할 수 있으며, 반응후 크기변화가 0.1% 미만이므로 정밀한 물체를 경제적으로 가공할 수 있는 장점이 있다.

그러나 반응결합 질화규소는 기공율이 높아서 (~20%) 기계적 성질이 다른 제조방법에 의해 만들어진 질화규소체에 비해 상대적으로 떨어진다.<sup>1-3)</sup>

최근에 이러한 저밀도에 따른 단점을 보완하고자 반응결합 질화규소의 기공내부를 용융규소로 채우거나<sup>4)</sup> 소결하여 치밀화하려는 시도가 대두되었다.<sup>2-4)</sup> 이러한 노력의 일환으로 반응결합 질화규소를 소결하는 방법(Sintered Reactor Bonded Silicon Nitride: SRBSN)이 70년대말 Giachello<sup>5)</sup>와 Mangels<sup>6)</sup> 등에 의해 시작되었다. 이들은 이러한 방법으로 수축율이 4-7%이고 이론밀도의 95% 이상되는 치밀한 성형체를 얻을 수 있었다.<sup>4-6)</sup>

그러나 소결시 반응결합 질화규소내에 존재하는 여러상들의 거동과 소결후 이들이 물성에 미치는 영향들에 대해서는 연구된 바가 거의 없다.<sup>7)</sup> 따라서 본 연구에서는 반응결합 질화규소의 소결시 반응결합 질화규소에 존재하는 미반응 규소가 상변태 현상과 강도에 미치는 영향을 질화규소와 규소분말을 이용하여 조사하였다. 첨가된 규소의 질화를 방지하기 위하여 알곤분위기에서 규소의 양과 열처리 시간을 변화시키면서 상변태현상을 관찰하였으며, 반응결합 질화규소를 열처리할 때 규소의 거동도 아울러 조사하였다. 또한 반응결합 질화규소의 소결시 규소의 거동을 살펴본 후, 규소가 강도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 규소가 첨가된 시편과 첨가되지 않은 상압소결 질화규소의 강도값을 비교하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편준비

본 연구에서는 순도가 99.99%이고 입도가 -325 mesh인 규소와 Hermann C. Starck\*社의 LC-12 질화규소분말을 사용하였다. 질화반응을 위한 규소분말은 아세톤을 용매로 alumina ball mill을 사용하여 50시간동안 습식분쇄하였다. 이렇게 얻어진 규소분말의 평균입도는 X-ray particle size analyzer\*\*로 분석한 결과 6.5 μm이었다. 알곤분위기에서 규소의 거동을 관찰하기 위한 혼합분말은 LC-12 질화규소분말에 규소분말을 첨가하여 아세톤을 용매로 폴리비닐용기에서 alumina ball과 함께 12시간동안 습식혼합한 뒤 건조하고 조립화시켜 준비하였다.

규소가 강도에 미치는 영향을 살펴보기 위한 상압소

결용 혼합분말은 LC-12 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 5wt% MgO, [LC-12 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 5wt% MgO] + 5wt% Si가 되도록 칭량한 후 위와같은 방법으로 준비하였다.

이 분말을 40 × 7 mm의 4각금형을 사용하여 2.85 kg/mm<sup>2</sup>의 압력으로 성형을 한후, 14.1 kg/mm<sup>2</sup>의 압력으로 isostatic pressing\*\*\*을 하였다.

### 2.2 질화반응

본 연구에 사용된 반응로는 SiC를 발열체로 하는 수경관상전기로이며, 반응관은 alumina관을 사용하였다. 반응에 사용된 가스는 순도가 99.99%인 고순도 고압질소와 수소를 사용하였다. 반응관에 이들 가스를 유입하기전에 황산피 drierite (CaSO<sub>4</sub>)를 통과시켜 수분을 제거하였으며, 나선형 유리관을 통과 시킴으로써 가스의 혼합을 도모하였다.

질화반응은 시편을 질화규소 지지체에 올려 놓고 alumina관의 양단을 고무마개로 막은 후, 800 °C까지 질소를 1000 cc/min로 흘려주어 질소분위기를 유지시키다가 질소와 수소의 혼합기체를 각각 95 cc/min, 5 cc/min의 유속으로 흘리면서 1040 °C부터 1380 °C까지 Fig.1의 경로를 따라 반응을 시켰다. 이때 수소는 질화반응시 규소표면에 존재하는 SiO<sub>2</sub> 피막을 제거하고 미세구조를 균일하게 하기 위해 사용하였다.

### 2.3 열처리 및 소결

열처리에 사용된 가스는 순도가 99.99%인 고순도 고압 알곤가스를 사용하였으며 소결에 사용된 질소는 질화반응시에 사용되었던 고순도 질소를 사용하였다. 반응결합 질화규소에 소결촉진제를 첨가하기 위해 MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O를 증류수에 용해한후 이 용액에 시편을 넣고 끓여서 시편의 개기공속으로 용액을 침투시켰다.

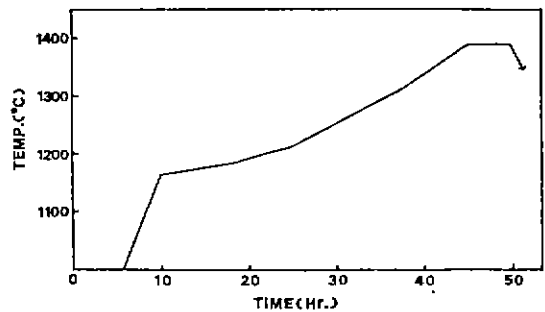


Fig. 1. Nitriding schedule 100 cc/min-flow state of 5H<sub>2</sub>/95 N<sub>2</sub> atmosphere

\* average particle size 0.3 μm, α : 94, β : 3, SiO<sub>2</sub> : 3, Si : 0.1 wt %.

\*\* Micromeritics Co. # 5000 ET.

\*\*\* Autoclave Engineers, Inc.

열처리 및 소결시편은 graphite로 된 도가니에 넣은 후 고온에서 열분해를 방지하기 위하여 열처리 시편은 질화규소분말을, 소결시편은 MgO 가 5wt % 첨가된 질화규소분말을 도가니와 시편사이의 공간에 충전시켰다.

열처리 및 소결은 graphite발연체로 된 수직로 \*\*\*\*를 사용하였으며, 각각 알콘과 질소를 흘려주어 증성분위기를 만든 후 30°C/min의 승온속도로 흐름기체 상태에서 가열하였다.

#### 2.4 X선회절 분석

시편에 존재하는  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 규소의 정량분석을 위하여 Gazzara<sup>2)</sup>가 제안한 X선회절 분석법을 이용하였다. 회절분석 조건은 CuK<sub>α</sub> 선을 사용하여 2θ 가 20°-50°인 영역에서 주사속도 4°/min, CPS 2000 회/초로 하였다.

#### 2.5 미세구조 관찰

시편의 파단면은 주사전자현미경으로 관찰하였으며 광학현미경을 통한 시편내 상분포 관찰을 위한 시편은 diamond cutter로 절단한 뒤, mounting하여 diamond disk로 200, 400, 800, 1200 grit로 차례로 연마한 후, 다시 1 μm, 0.3 μm, 0.05 μm의 alumina 분말을 사용하여 미세연마하였다. 각각의 연마가 끝날 때마다 초음파 세척을 하여 연마된 입자와 연마에 사용된 alumina 입자를 제거하였다.

#### 2.6 꺾임강도 측정

diamond disk 200, 400, 800, 1200 grit로 차례로 절이방향으로만 잘 연마한 후, 파괴시 notch 효과를 없애기 위하여 모서리를 1200 grit diamond disk로 둥글게 하였다.

이렇게 준비된 시편을 Instron # 127을 이용하여 10 ton load cell, cross head speed 0.5 mm/min, span width, 26.08 mm 조건으로 삼중검 꺾임강도 측정을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 규소 용융물을 통한 질화규소의 상변태현상

##### 3.1.1 규소 첨가에 따른 상변태현상

질화규소분말에 규소를 20 wt %까지 첨가한 후 알콘분위기를 유지하면서 1700°C에서 30분간 열처리를 했을때 규소의 첨가량에 따른 변태된 β 상의 분율을 Fig. 2에 나타내었다.

규소를 10 wt % 첨가한 시편을 주사전미경으로 관찰한 결과들(Fig. 3(a)) 살펴보면, 변태된 β 상늘이

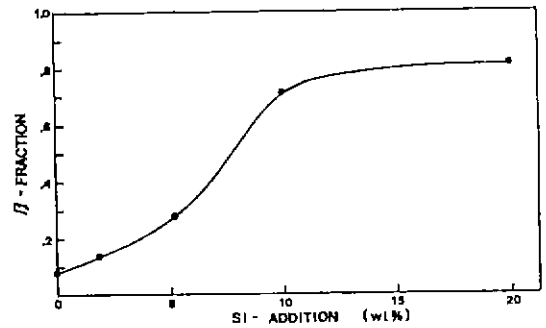


Fig. 2.  $\beta$ -fraction vs. Si addition to Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heat-treated at 1700°C for 0.5h in Ar.

morphology 상으로는 뚜렷하게 구분되지 않고 있으나 초기 질화규소분말(평균입도 0.3 μ)에 비하여 전반적으로 입자들이 성장되어 있음을 알 수 있다. 규소가 20 wt % 첨가된 시편의 경우에 있어서는(Fig. 3(b)) 규소주변에 elongated 되어 성장된 β 상들이 보이고 있다.

한편 광학현미경을 통해 10 wt %의 규소를 첨가한 시편을 관찰한 결과(Fig. 3(c)), 규소입자내로 5~6 μm 정도 크기로 성장된 β 상들이 관찰되었으며, 질화반응시에 형성되는 β-spike와 유사한 모습을 보이고 있다. 그러나 규소의 질화반응과 질화규소와 규소의 혼합분말을 열처리 했을 경우에 규소내로 성장된 β 상은 동일하게 관찰되었으나, 질소의 공급경로라는 측면에서 전자의 경우는 진화분위기에서, 후자의 경우에는 주위 α 질화규소의 용융-확산-재석출과정에 의해 질소가 공급되어 β 상이 성장되었으리라 생각된다.

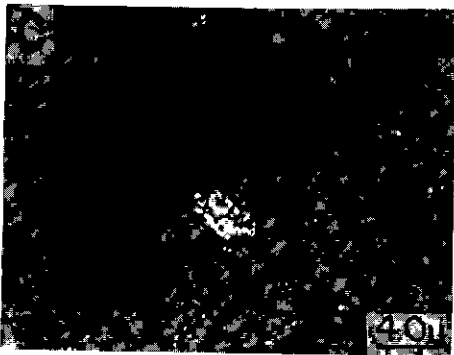
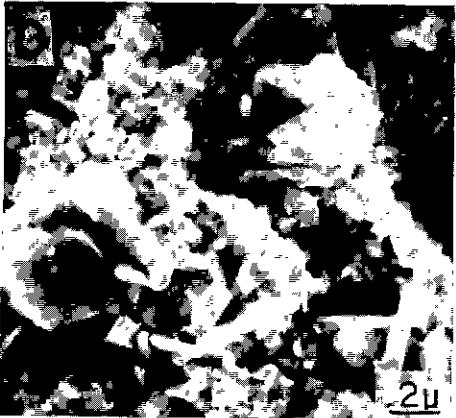
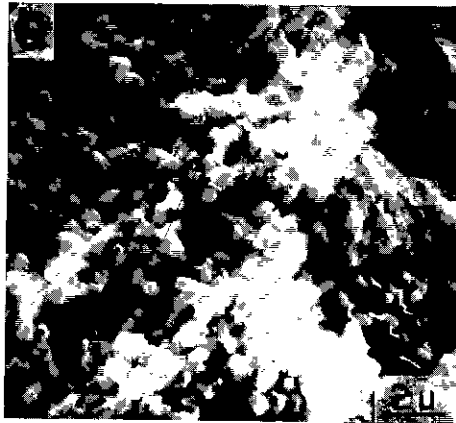
또한 위의 결과로부터 α/β 상변태에 규소 용융물이 관련되어 있음을 알 수 있으나, 이들 율속인자가 확산에 의해서 혹은 반응에 의해 지배받는지에 대해서는 더 많은 연구가 필요하다.

##### 3.1.2 열처리 시간에 따른 상변태현상

질화규소에 규소를 10 wt % 첨가한 시편과 첨가하지 않은 시편을 1700°C 알콘분위기에서 열처리 시간에 따라 변태된 β 상의 분율을 Fig. 4(a),(b)에 각각 도시하였다. 열처리 시간에 따라 규소가 첨가된 시편의 경우에는 β 상의 분율이 S자형태를 나타내면서 증가하였으나, 첨가되지 않은 시편의 경우에는 β 상의 분율이 거의 증가되지 않았다.

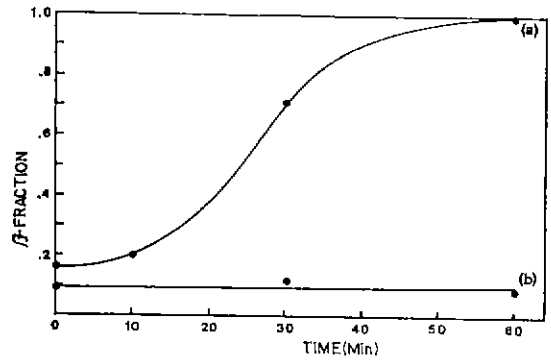
규소를 10 wt % 첨가한 시편을 30분, 60분 열처리하여 주사전자현미경을 통해 파단면을 관찰한 결과는 Fig. 5(a),(b)와 같았다. 60분간 열처리 했을 때의 morphology는 초기 equiaxed α-질화규소(Fig.

\*\*\*\* Astro Industries, Inc., Santa Barbara, CA



**Fig. 3.** Scanning electron micrographs of fracture surface of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  heat-treated at  $1700^\circ\text{C}$  in Ar for 0.5 h with (a) 10 wt % Si addition and (b) 20 wt % Si addition (arrows indicate Si). (c) Optical micrograph of (a). (white Si, gray :  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , black : pore)

5(d)에서 elongated된  $\beta$  상으로 대부분 변태되었으나 규소가 첨가되지 않은 시편을 60분간 열처리 했을



**Fig. 4.**  $\beta$ -fraction vs. heat-treating time of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  heat-treated at  $1700^\circ\text{C}$  in Ar (a) with 10wt % Si addition and (b) without Si addition

경우에는 (Fig. 5 (c)) 초기  $\alpha$ -질화규소의 morphology를 그대로 유지하고 있었다.

### 3.1.3 반응결합 질화규소의 열처리 시간에 따른 상변태현상

규소분말 성형체를 Fig. 1에 도시된 경로를 따라 46시간 질화반응시켜 얻은 반응결합 질화규소를 광학현미경과 주사전자현미경으로 조사하였다. (Fig. 6 (a), (b)) Fig. 6 (a)에서 소량의 비반응 규소가 질화규소 내에 존재하고 있음을 알 수 있으며, Fig. 6 (b)에서는 반응결합 질화규소의 기공내로 성장된  $\alpha$ -needle이 서로 엉켜있는 모습과 주변에  $\alpha$ -matte가 발달되어 있는 모습을 관찰할 수 있었다.

무게변화에 의하여 계산된 질화반응 정도는 87%였으며, 흐름기체 상태에서의 무게손실을 고려하면<sup>9)</sup> 실제 반응량은 이보다 더 클것이라 생각된다. 또한 반응결합 질화규소를 X선회절 분석한 결과를 보면 규소는 분석하기에 어려운 정도로 미량이었으며,  $\beta$  상의 분율은 12%였다.

이렇게 얻어진 반응결합 질화규소를  $1700^\circ\text{C}$ , 알곤 분위기하에서 0, 10, 30, 60분간 열처리 한 경우  $\beta$  상의 변화를 도시하여 보면 Fig. 7과 같다. 이미 언급된 10 wt % 규소를 첨가한 시편과 같이 열처리 시간에 따라  $\beta$  상의 분율이 S자 형태를 보이면서 증가하였다.

각각 30, 60분간 열처리한 시편의 파단면을 주사전자현미경을 통해 관찰한 결과, 30분동안 열처리하였을 때는 기공내에 존재하던  $\alpha$ -needle이 거의 소멸되어 관찰되지 않았으며 (Fig. 8 (a)), 60분동안 열처리하였을 때는 변태된  $\beta$  상들이 elongated되어 (Fig. 8 (b)) 성장된 모습을 볼 수 있었다.

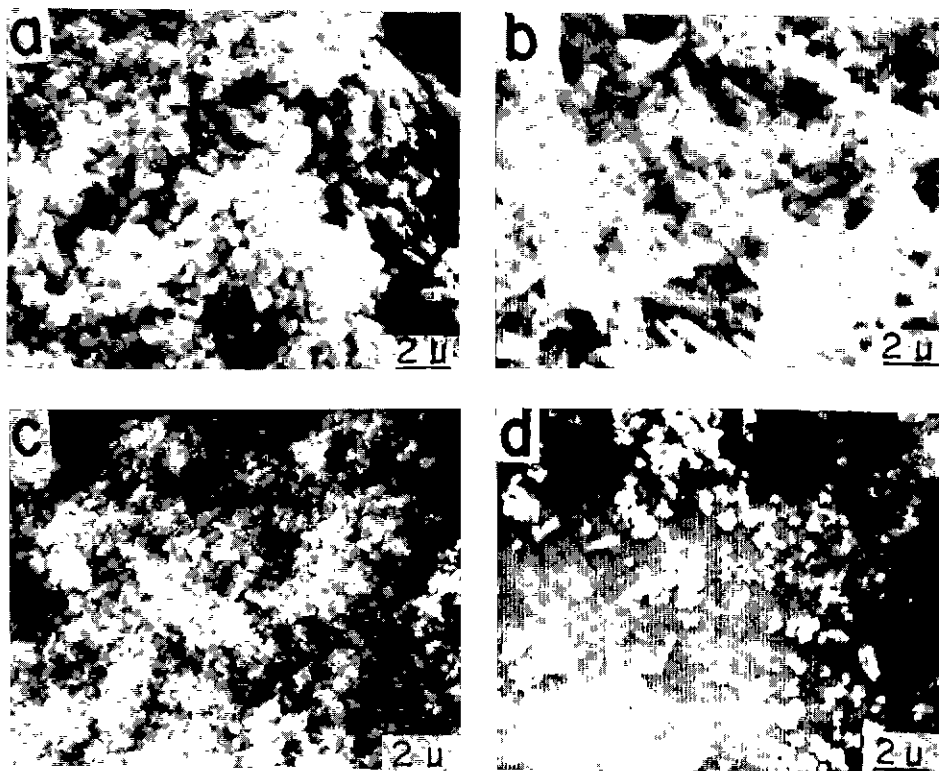


Fig. 5. Scanning electron micrographs, showing fracture surface of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , heat-treated at  $1700^\circ\text{C}$  for (a) 0.5h added with 10wt % Si, (b) 1h added with 10 wt % Si, (c) 1h without Si addition, showing (d) LC-12  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

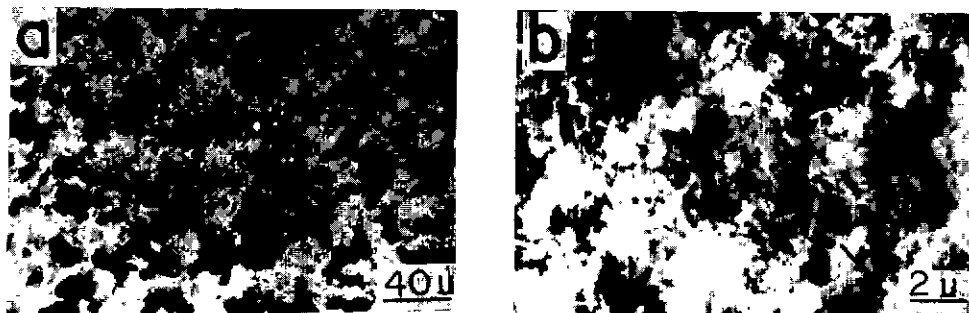


Fig. 6. Microstructure of RBSN, (a) optical micrograph (White : Si, gray :  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , black: pore) and (b) scanning electron micrograph. (arrows indicate  $\alpha$ -matte)

광학현미경을 통해 관찰한 0, 60 분간 열처리한 시편의 미세구조는 Fig. 8 (c),(d) 와 같다. Fig. 8 (c)를 보면 승온중에 질화규소의 분해에 의한 규소의 증가양상을 볼 수 있으며, 60 분간 열처리한 시편 (Fig. 8 (d))에서는 규소내부로 성장된  $\beta$  상을 볼 수 있다. 특히 이

러한 규소내로 성장된  $\beta$  상과 규소주변에 형성된  $\beta$  상 (Fig. 8 (b))을 비교하여 보면 규소내로 성장된  $\beta$  상이 3~4 배정도 더 성장되어 있음을 알 수 있다. Riley<sup>12)</sup> 등도 규소용융점 이상의 질화반응에서는 용융규소에 질소가 적당한 용해도가 있으므로 작은 질화규소가 용

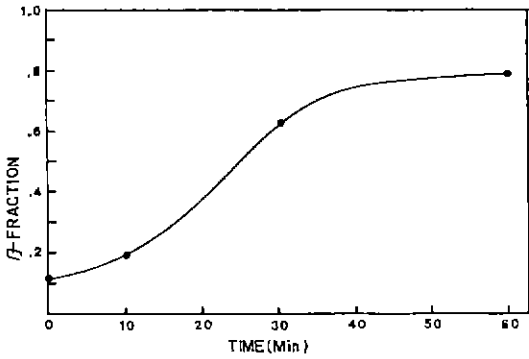


Fig. 7.  $\beta$ -fraction vs. heat-treating time of RBSN heat-treated at 1700°C in Ar.

해되고 결정화 됨으로써 조대한 입경의 질화규소가 생성된다고 보고한 바 있다.

3.2 반응결합 질화규소의 소결시 규소의 거동

반응결합 질화규소를 1750°C, 질소분위기에서 0.5, 2, 4 시간 동안 소결한 시편의 광학현미경 사진을 나타낸 Fig. 9 (a),(b),(c)에서 소결시간이 길어짐에 따라

규소의 양과 크기가 증가되고 있음을 알 수 있다. 또한 1800°C에서 2 시간 소결한 시편 (Fig. 9 (d))을 살펴 보면 규소의 양이 더 증가되었으며 규소내로 성장된  $\beta$  상의 모습이 더욱 뚜렷하다.

3.3 규소가 강도에 미치는 효과

반응결합 질화규소 내의 규소가 소결후 강도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 질화규소에 5 wt % MgO를 소결촉진제로 넣은 시편과 이 조성에 5 wt % 규소를 첨가한 시편을 1700°C에서 0, 10, 30, 60분간 소결하였다.

규소가 첨가된 시편과 첨가되지 않은 시편을 각각 30분간 소결했을 때의 미세구조를 Fig.10 (a),(b)에 나타내었다. 규소가 첨가된 상압소결 질화규소에서는 규소와 규소내로 자란  $\beta$  상을 관찰할 수 있었다.

한편 규소가 첨가된 시편과 첨가되지 않은 시편을 적임강도 측정용하여 Fig.11 (a),(b)에 각각 나타내었다. 두 경우에 있어서 최대 강도값은 53 kg/mm<sup>2</sup> 와 73 kg/mm<sup>2</sup> 로 규소첨가에 의해 20 kg/mm<sup>2</sup> 정도의 강도저하가 발생하였다. Heinrich 등은<sup>10)</sup> 반응결합 질화규소를 hot-isostatic pressing 한 후에 강도 측정할

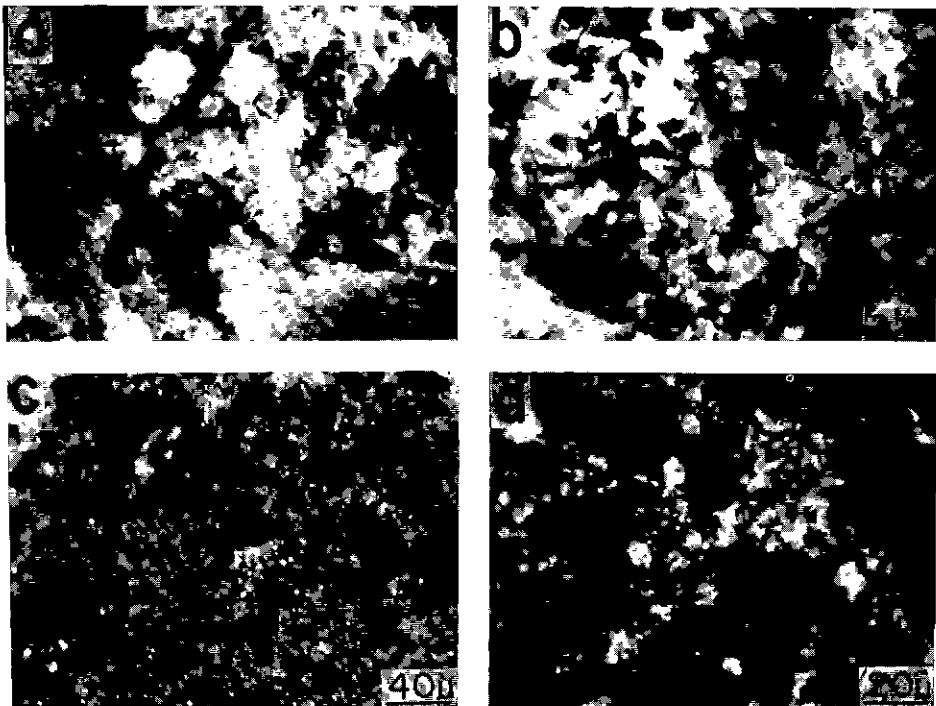


Fig. 8. Scanning electron micrographs of RBSN heat-treated at 1700°C in Ar for (a) 0.5h and (b) 1h. Optical micrographs of RBSN heat-treated at 1700°C in Ar for (c) 0h and (d)1h (white : Si, gray : Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, black : pore)

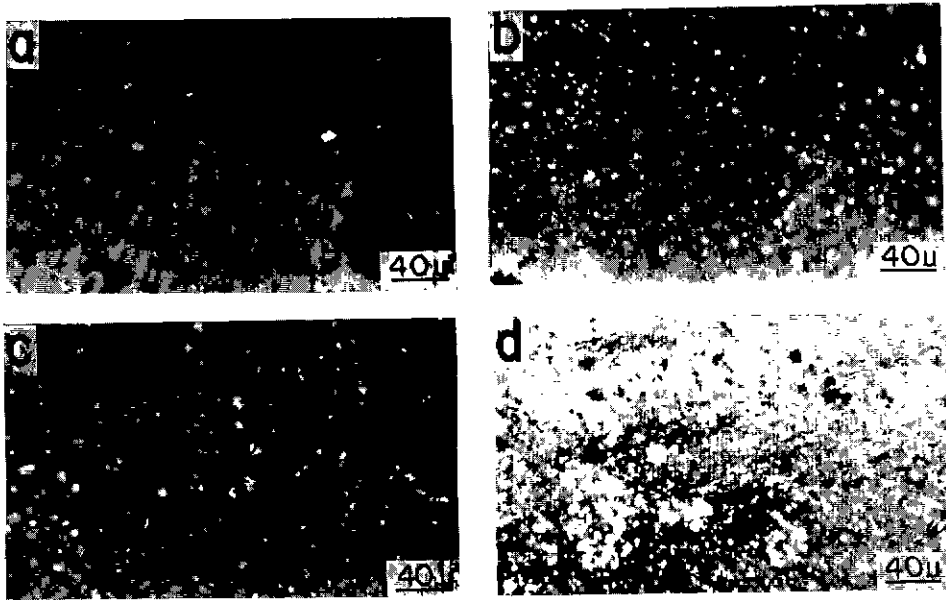


Fig. 9. Optical micrographs of  
 (a) RBSN sintered at 1750 °C for 0.5 h, (b) RBSN sintered at 1750 °C for 2 h,  
 (c) RBSN sintered at 1750 °C for 4 h, and (d) RBSN sintered at 1800 °C for 2 h.  
 ( white : Si, gray :  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , black : pore )

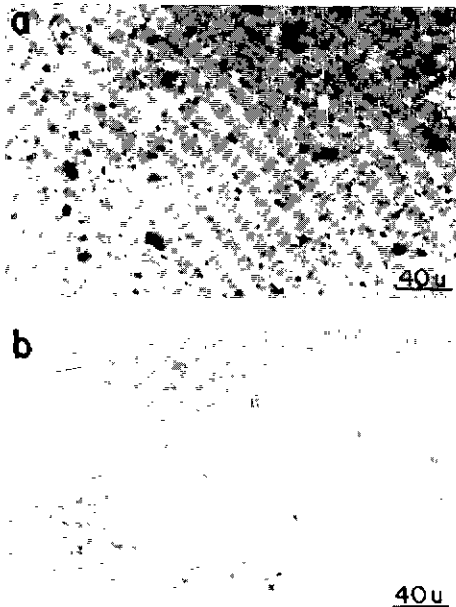


Fig. 10. Optical micrographs of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sintered at 1700 °C for 0.5 h (a) with 5wt % Si addition and (b) without Si addition.  
 ( white : Si, gray :  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , black : pore )

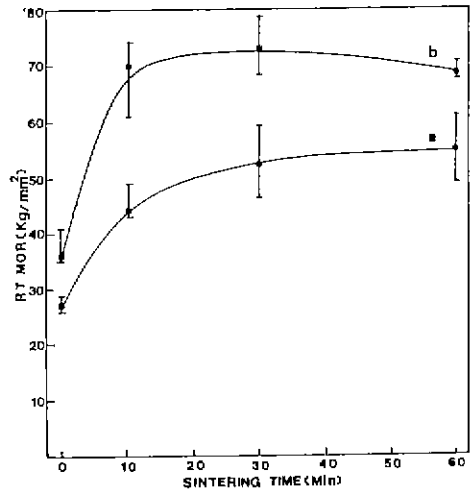


Fig. 11. RT MOR vs. sintering time of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sintered at 1700 °C (a) with 5wt % Si addition and (b) without Si addition.

결과를 분석하여 미반응 규소에 의해 형성된 큰 결함이 파괴원으로 작용한다고 보고한 바 있으며, 최근에 Govila 등은<sup>11)</sup> 반응결합 질화규소를 가압소결하여 강도값을 조사한 결과, 시험내에 존재하는 규소나 큰  $\beta$

상들이 파괴원으로 작용하고 있음을 보고하였다. 이러한 모교를 토대로 본 실험에서도 규소나 혹은 규소내로 성장한 조대함  $\beta$  상들이 파괴원으로 작용했으리라 생각되며 반응결합 질화규소를 소결한 시편의 강도를 증진시키기 위해서는 충분히 질화반응시켜 미반응 규소를 줄이는 것 외에도 소결시 질화규소의 분해에 의해 형성되는 규소의 증가를 억제해야 한다. 이를 위해서는 powder bed 법을 사용하는 것 외에 소결시 질소의 압력을 높여 반응결합 질화규소의 분해를 억제해야 한다고 사료된다.

#### 4. 결 론

1. 질화규소에 규소를 첨가한 시편을 알콘분위기, 1700°C에서 열처리한 결과, 첨가된 규소의 양과 열처리 시간이 길어짐에 따라서  $\beta$  상의 양이 증가 되었다. 규소액상을 통해 열처리된  $\beta$  상들은 elongated 되어 성장하였으며, 규소내로 성장된  $\beta$  상은 주위의 입자들에 비해 3~4배 정도 더 성장되어 있었다.

2. 반응결합 질화규소를 열처리한 결과, 열분해에 의해 형성된 규소를 통해  $\alpha/\beta$  상변태가 일어났다.

3. 반응결합 질화규소의 소결시 소결시간이 증가함에 따라, 소결온도가 증가함에 따라서 질화규소의 분해에 의해 형성된 규소의 양이 증가되었으며, 규소내로 성장된  $\beta$  상을 확인할 수 있었다.

4. 규소가 5wt% 첨가된 삼압소결 질화규소는 최대 강도값이 53 kg/mm<sup>2</sup>로서, 규소가 첨가되지 않은 삼압소결 질화규소의 최대 강도값 73 kg/mm<sup>2</sup> 보다 20 kg/mm<sup>2</sup> 강도값 감소가 일어났다. 이러한 강도값의 저하는 규소 또는 규소에 의해 형성된 결함 (Pore, large  $\beta$  grain) 등이 파괴원으로 작용했기 때문이라 생각된다.

#### REFERENCE

1. L. J. Schioler, "Heat Engine Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(2), 268-294 (1985).
2. A. Giachello, P.C. Martinengo, G. Tommasini, and P. Popper, "Sintering of Silicon Nitride in a Powder Bed", *J. Mat. Sci.*, **14**, 2825-2830 (1979).
3. A. Giachello and P. Popper, "Post Sintering of Reaction Bonded Silicon Nitride", in *Energy and Ceramics*, ed. by P. Vincenzini, *Elsevier Sci. Pub.*, 620-631 (1980).
4. J. A. Mangels and G. E. Tennenhouse, "Densification of Reaction Bonded Silicon Nitride", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**(12), 1216-1222 (1980).
5. G. Himsolt and H. Knoch, "Mechanical Properties of Hot-Pressed Silicon Nitride with Different Grain Structure", *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(1-2), 29-32 (1979).
6. W. G. Schmidt, "Metallic Infiltration of Reaction Bonded Silicon Nitride", in *Progress in Nitrogen Ceramics*, ed. by F. L. Riley, Martinus Nijhoff Pub., 447-453 (1983).
7. C. G. Lee, "A Study on the Sintering Phenomena of Reaction Bonded Silicon Nitride", KAIST, MS. Thesis (1985).
8. C. P. Gazzara and D. R. Messier, "Determination of Phase Content of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by Diffraction Analysis", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**(9), 777-780 (1977).
9. Y. B. Son, "Effect of H<sub>2</sub> on the Nitridation of Silicon Powder", KAIST, MS. Thesis (1982).
10. J. Heinrich and M. Bohmer, "Comment on Properties of Isostatically Hot-Pressed Silicon Nitride", *Comm. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), C-75 (1984).
11. R. K. Govila, J. A. Mangels, and J. R. Baer, "Fracture of Yttria-Doped, Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(7), 413-418 (1985).
12. F. L. Riley, "Silicon Nitridation", in *Progress in Nitrogen Ceramics*, Martinus Nijhoff Pub., 121-133 (1983).