

김천규석으로 부터 질화규소의 합성

이홍림 · 서원선 · 조덕호* · 이종민*

연세대학교 공과대학 요업공학과

*국립공업시험원

(1987년 2월 12일 접수)

Synthesis of Silicon Nitride from Kimcheon Quartzite

Hong-Lim Lee, Won-Seon Seo, Duk-Ho Cho* and Chong-Min Lee*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

*National Industrial Research Institute

(Received February 12, 1987)

요 약

김천규석중의 SiO₂ 성분에 대하여 carbon black을 6 mole 비로 혼합하여 질소가스중에서 1400 °C로 10시간 동안 반응시키면 평균입자지름이 1.0 μm인 비교적 미세한 Si₃N₄ 분말을 얻을 수 있었으며 α:β의 비율은 90:10 정도였고 밀도는 3.10 g/cm³ 였다. H₂ 가스가 혼입되었을 때에는 Si₃N₄ 대신 SiC가 생성되었으며 반응시간을 8시간 이상 연장시켰을 때에는 α 상에서 β 상으로 차츰 전이하였다. 또한 Si₃N₄ seed의 효과는 거의 나타나지 않았다.

ABSTRACT

Silicon nitride powders were prepared by the simultaneous reduction and nitridation from powder mixtures of Kim cheon quartzite and carbon (graphite or carbon black) at 1400°C for 10 hours in nitrogen atmosphere. The effects of the reaction variables on the yield of products and on the α/β ratio were examined.

The average particle size, density, and the α/β ratio of the obtained si₃N₄ were 1.0μm, 3.10g/cm³ and 90/10, respectively. It was found that the Si₃N₄ powders obtained in this work were comparable to the foreign commercial products.

1. 서 론

질화규소 분말을 제조하는 방법으로는 ① 금속규소의 직접질화법 ② 실리카의 환원질화법 ③ 기상반응법 ④ 아마이드(amide) 또는 이마이드(mide)의 열분해법 등이 일반적으로 알려져 있으나 이 중에서 공업적

인 대량생산에는 ①과 ②의 방법이 주로 사용되고 있다.^{1,2)} 이 가운데서 특히 실리카의 탄소환원질화법은 실리카와 탄소를 싼 값으로 얻기 쉽고 또한 흡열반응이므로 온도제어가 용이하여 공업적으로 유리한 방법으로 알려져 있다.³⁾ 실리카의 탄소환원질화법은 1896년 독일 특허⁴⁾ 이후 최근 sol-gel 기술^{5,6)}을 이용

한 질화규소의 합성에 이르기까지 많은 연구자들에 의해 활발하게 연구되고 있다.

본 연구에서 지금까지 비교적 순도가 좋은 시약급의 분말로부터 질화규소를 합성해온 것과는 다르게 국내에서 우수한 품질로 인정받고 있는 천연원료인 김천규석을 원료로 하여 탄소환원질화법에 의해서 질화 규소를 합성하고 분위기 기체, 환원제의 종류와 혼합비, 반응온도와 시간 그리고 seed 등이 미치는 영향에 관해서 연구관찰하였으며 합성분말 입자의 크기등을 관찰하였다.

2. 실험

2.1 출발 물질

SiO₂ 원료로는 김천규석을 사용하였으며 김천 규석의 화학조성은 Table 1에 나타낸 바와 같이 SiO₂ 함량이 99.7% 이고 기타 불순물이 0.3% 이하인 양질의 원료이다. 또한 실험용으로 분쇄한 김천규석 분말의 입도분포는 Table 2와 같다.

Table 1. Chemical Composition of Kimcheon Quartzite.

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Ig. loss
wt %	99.7	0.1	0.04	0.01	Tr	0.1

Table 2. Particle Size Distribution of Kimcheon Quartzite.

Particle size (μm)	40~30	29~20	19~10	9~2	<1
wt %	1.0	5.0	36.0	52.0	6.0

환원제로 사용한 탄소는 시판되고있는 graphite 와 carbon black이며 이들의 상품명과 화학조성 등은 Table 3에 나타내었다. 이들 환원제를 김천규석 원료에 파이으로 혼합하여 탄소환원 질화반응시킨 후에 잔류분은 공기중에서 700℃로 5시간 동안 가열하면 산화되어 제거된다.

질소가스는 시판되고있는 99.99%의 순도를 갖는 것을 실리카겔 (silica gel) 로써 건조하여 사용하였다.

2.2 시편의 제조

김천규석을 먼저 조분쇄하고 이것을 다시 30시간 동안 습식으로 볼밀링 (ball milling) 한 다음 건조하여 325 mesh 체를 통과시켰다. 이렇게 하여 얻은 규석분말에 탄소 (graphite 또는 carbon black)를 여러가지의 몰비로 혼합하였다. 혼합할 때는 미세분말의 미산을 방지하기 위하여 알루미늄 유발에서 아세톤과 함께 1시간 동안 습식으로 혼합하였다. 혼합분말을 다시 320 kg/cm²의 성형압력으로 가압하여 14.1 mmφ × 3~4mm의 pellet 을 만들고 이것을 데시케이터 속에서 24시간 동안 건조하여 시편으로 사용하였다.

2.3 실험 및 분석

반응로는 실리코니트를 발열체로 하는 관상 전기로를 사용하였다.²¹⁾ 시편을 반응관의 중앙에 위치시키고 실리카겔을 통과시킨 질소가스를 10 cm³/s의 유속으로 유입시키면서 6℃/min의 승온속도로 목표온도까지 승온시켰다. 일정한 시간동안 반응을 시킨 다음 상온까지 자연 냉각시키면서 가스는 계속 흘려주었다.²²⁾ 이렇게 하여 얻은 합성분말을 공기중에서 700℃로 5시간 가열하여 잔류탄소를 제거한 다음 분말특성과 분석에 사용하였다.

Table 3. Chemical Compositions and Specific Surface Areas of Reducing Agents.

Reducing Agents	Carbon and impurities (Oxides, wt %)											Surface Area (m ² /g)	
	C	Si	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	S	Cl	P		
G	A	86.04	6.93	0.14	0.24	3.27	0.68	0.55	1.32	0.65	0.18	0	12.2
		6.20						0.83					
C.	B	99.04	0.36	0	0	0.02	0	0.02	0	0.20	0.36	0	1329.6
		0.04						0.56					
B.	C	96.22	1.15	0.08	0.14	0.58	0.15	0.37	0.30	0.61	0.40	0	815.1
		1.62						1.01					
D		91.91	1.75	0	0.33	0.22	1.56	2.73	0.24	0.47	0.52	0.27	812.1
		5.08						1.26					

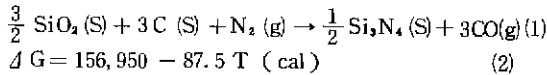
G : graphite, C. B. ; Carbon black

본 실험에서는 환원제의 영향, 분위기 가스의 영향, 탄소 혼합비의 영향, 반응온도와 반응시간의 영향, seed의 효과 등에 대하여 관찰하였으며 분말중의 α 및 β 상의 비율은 Gazzara와 Messer²⁰⁾의 방법을 사용하여 구하였으며 X선 정량분석은 내부표준물질로 NaCl 10 wt% 를 사용하고 고순도의 β -SiC, β -Si₃N₄, α -Si₃N₄와 SiO₂를 이용하여 β -SiC(111), β -Si₃N₄(210), α -Si₃N₄(210), SiO₂(100) 등의 회절선에 대한 비교치로써 반응생성물을 정량하였다.⁸⁾ 그리고 합성분말과 시판되고 있는 외국산 분말을 현미경으로 관찰하고 비교하였다.

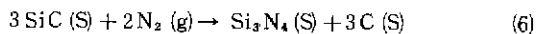
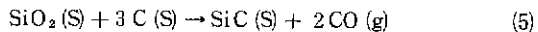
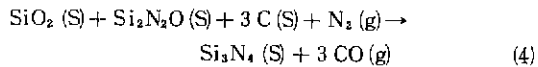
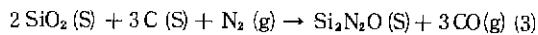
3. 결과 및 고찰

3.1 Si₃N₄의 생성열역학

원료로 사용되는 김천규석의 주성분인 SiO₂를 탄소 분말 및 질소가스로써 환원질화반응시킬 때의 반응식과 자유에너지^{6,7)}의 변화는 각각 다음식 (1) 및 (2)와 같다.



또한 중간 생성물인 Si₂N₂O와 SiC를 거쳐서 Si₃N₄가 생성되는 과정을 나타내면 각각 식 (3), (4), (5), (6)으로 나타낼 수 있다.⁸⁾



이 실험의 주된 온도영역인 1400°C에서의 반응자유에너지변화를 식(2)로부터 구하면 양의 값을 나타내지만 CO가스의 분압을 낮게하고 N₂가스의 분압을 크게 해주면 자유에너지변화값이 음의 값으로 되므로 이 온도 영역에서 Si₃N₄가 충분히 합성될 수 있다고 생각된다.

3.2 환원제의 영향

SiO₂ 환원제로는 탄소(C), 탄화규소(SiC), 수소(H₂) 암모니아(NH₃) 등을 생각할 수 있으나 열역학적으로 가장 효과적이고 경제적인 것으로는 탄소가 적합하다. 탄소에는 결정질 흑연(graphite)과 비정질의 carbon black을 들 수 있는데 Hendry¹⁾와 Lee⁸⁾ 등은 흑연을 환원제로 하여 SiO₂로부터 Si₃N₄를 합성할 바 있으며 Shimada⁹⁾, Fukushima¹⁰⁾, Canon¹¹⁾ 등은 각각 silicious volcanic glass, tristobalite, tetraethyl orthosi-

licite로부터 얻어지는 비정질 SiO₂로부터 carbon black을 환원제로 하여 Si₃N₄를 제조하였다.

본 실험에서는 규석광석중의 SiO₂에 대하여 탄소(흑연 또는 carbon black)를 6몰비로 혼합하여 질소 분위기 중에서 1400°C로 5시간 동안 반응시키고 사용한 환원제에 따르는 생성물과 그 비율을 Table 4에 나타내었다.

Table 4로부터 알 수 있듯이 흑연보다 carbon black의 경우가 훨씬 높은 Si₃N₄의 생성율을 나타내고있다. 또 불순물이 적고 비표면적이 가장 큰 carbon black(B)가 다른(C)와(D)보다 α 의 비율이 높은 Si₃N₄의 합성에 기여한 것을 알 수 있다. 환원제(D)를 사용했을 때에는(B)와(C)에 비해서 β -Si₃N₄의 비율이 높아졌는데 이것은 불순물 중의 K, Ca, Fe 등에 의한 촉매작용인 것으로 생각된다.^{9,11,12)} 고순도의 silica 시약과 carbon black으로부터 탄소환원질화법⁴⁾으로 얻은

Table 4. Compositions of Reaction Products Obtained from the Specimens (carbon to silica molar ratio = 6) Reacted at 1400°C for 5hrs in N₂

Reducing Agents	Reaction Products (wt %)					
	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	SiC	Si ₂ N ₂ O	α -Quartz	
G	A	15	22	50	3	10
	B	88	3	2	0	7
C.B.	C	68	17	5	5	5
	D	62	27	5	3	3

G : graphite C. B. : carbon black

것보다 비교적 짧은 시간에 α 상의 비율이 전반적으로 낮은 이유는 김천규석에 처음부터 미량으로 존재하는 MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃ 등¹³⁾이 Si₃N₄ 합성과 $\alpha \rightarrow \beta$ 의 전이에 촉매역활¹³⁾을 한 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 carbon black(B)를 환원제로 사용하였다.

3.3 환원제 혼합비의 영향

탄소환원질화법에 의해서 Si₃N₄를 합성하기 위해서는 식(1)에 의하면 SiO₂ 1 mole에 대하여 이론적으로 2 mole의 탄소가 필요하지만 반응을 효과적으로 진행시켜서 반응효율을 높이기 위해서는 과잉의 탄소를 넣어줄 필요가 있다.^{15,16)} Inoue¹³⁾, Zhang⁴⁾, Huang¹¹⁾ 등도 혼합 탄소량의 증가는 Si₃N₄ 생성반응 효율을 증가시킨다고 보고하고 있다. 그러나 지나치게 과잉으로

탄소를 사용하면 생산성의 저하와 경제성의 저하 그리고 오염 등의 불리한 점이 있으므로 적절한 양을 사용해야 한다.

본 실험에서는 김천규석중의 SiO₂에 대하여 carbon black을 2에서 10까지의 mole 비로 변화시키면서 그에 따르는 생성물의 변화를 관찰하고 Fig. 1에 관찰결과를 나타내었다. 탄소의 혼합비가 6이 될때까지는 Si₃N₄의 생성량이 비교적 급격히 증가하다가 차츰 완만해지는 것을 알 수 있다. 따라서 탄소혼합비는 6 mole 비를 최적치로 하였다.

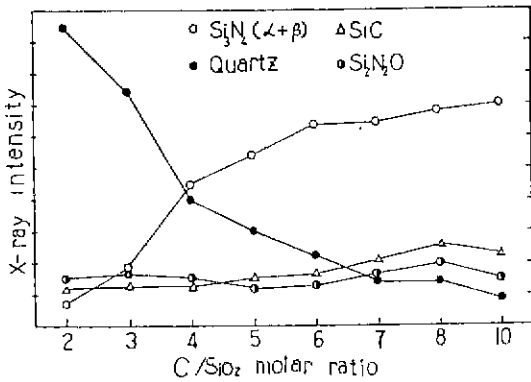


Fig. 1. Effect of C/SiO₂ molar ratio on Si₃N₄ formation at 1400 °C for 5 h in N₂.

3.4 반응온도의 영향

열역학적인 평형하에서는 N₂ 가스 1 기압일 경우 1590 °C 이하에서는 Si₃N₄가 안정하고 1590 °C 이상에 SiC가 안정하다.¹⁷ 그러나 1590 °C 이하라고 하더라도 반응조건이 반드시 열학적 평형이 아닐 수도 있으므로 중간생성물로서 SiC와 Si₂N₂O가 생성될 수도 있다. 실제로 고순도의 SiO₂로부터 Mori 등¹⁷⁾은 1550 °C 이상에서, Komeya 등¹⁵⁾과 Fukushima 등¹⁶⁾은 1500 °C 이상에서, 그리고 Motoi 등²⁾은 1400 °C 이상에서 β-SiC를 생성하였다고 보고하고 있으며 비교적 불순물이 많은 원료를 사용한 Hikichi 등¹⁸⁾은 1250 °C에서 1 시간동안의 반응으로도 β-SiC가 생성되는 것을 관찰한 바 있는데 이와같은 SiC 생성온도의 저하는 원료중에 포함되어있는 Fe₂O₃와 CaO의 작용때문인 것으로 보고하였다.

본 실험에서는 규석중의 SiO₂에 대해서 carbon black의 혼합비를 6mole비로 하여 N₂중에서 각온도에서 5시간동안 반응시켰으며 이 때 생성물을 X선회절분석하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig.2에서 알 수

있는 바와같이 1350 °C로부터 1450 °C의 범위에서 온도의 상승과 더불어 SiC의 생성량이 감소하는 대신에 Si₃N₄의 생성량이 증가하고 있는 것으로부터 SiC가 중간생성물^{16,18)}인 것을 알 수 있다. Si₂N₂O 역시 같은 경향을 나타내고있어서 Si₃N₄ 생성의 중간생성물인 것을 알 수 있다.^{9,15,16)} 1350 °C에서보다 1400 °C에서 (α+β)-Si₃N₄의 생성량이 급격히 증가하였으며 그 이상의 온도에서는 완만하게 증가하고 또 열역학적으로 Si₃N₄가 충분히 안정한 온도인 1400 °C를 반응온도로 결정하였다.

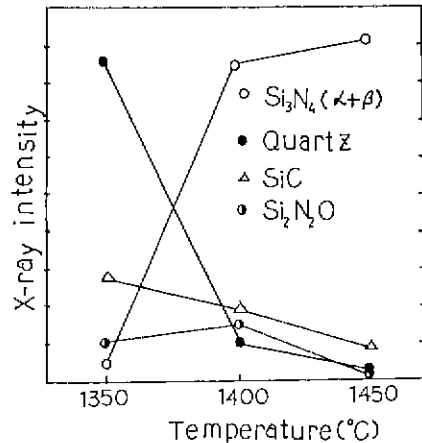


Fig. 2. Effect of temperature on Si₃N₄ formation in N₂ for 5 h.

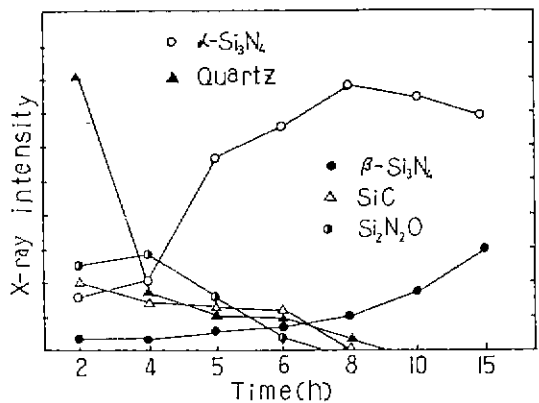


Fig. 3. Time dependence of Si₃N₄ formation from Kimcheon quartzite (C/SiO₂=6molar ratio) at 1400 °C in N₂.

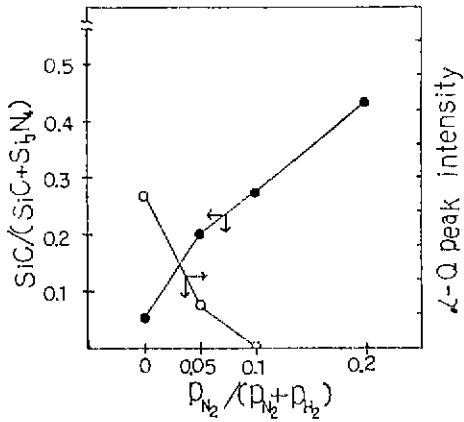


Fig. 4. Effect of H₂ on Si₃N₄ formation from Kimcheon quartzite (C/SiO₂=6 molar ratio) at 1400 °C for 5 h.

3.5 반응시간의 영향

앞에서 결정된 비와 같이 규석중의 SiO₂에 대한 탄소의 혼합비를 6 몰비로 하고 질소가스중에서 1400 °C로 하여 반응시간에 대한 생성물의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 반응시간이 경과할수록 α-Si₃N₄의 생성량은 증가하지만

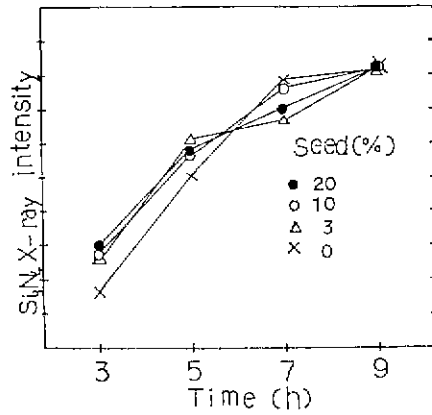
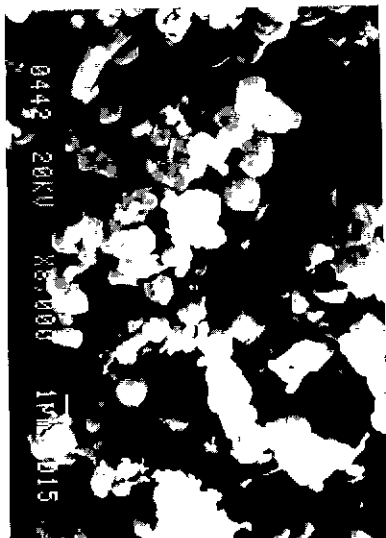


Fig. 5. Effect of Si₃N₄ seed on formation of Si₃N₄ at 1400 °C in N₂.

8 시간이 경과하면서부터 β-Si₃N₄가 차츰 증가하고 α-Si₃N₄는 오히려 감소하여서 15시간 경과했을 때는 β상의 함량이 25%나 되었다. 환원분위기 중에서 반응시간이 경과하면 β상으로 전이 효과가 크다는 것을 알 수 있다.¹⁹⁾ 미반응의 석영과 중간생성물인 SiC Si₂N₂O는 10시간이 지나면서부터 완전히 소멸된 것을 알 수 있으나 이때 Si₃N₄의 생성량이 최대가 된다.



(a)



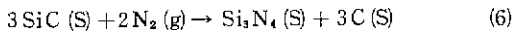
(b)

Fig. 6. SEM photographs of Si₃N₄ powders.

- (a) No seed at 1400 °C for 9 h in N₂
- (b) 10 wt % Si₃N₄ seed (0.5 μm) at 1400 °C for 9 h in N₂

3.6 분위기의 영향

수소가스가 환원질화반응에 미치는 영향을 관찰하기 위해서 질소가스중에 수소를 0, 5, 10, 20%씩 혼합하여 C/SiO₂ = 6 mole 비인 시편과 1400 °C에서 5시간동안 반응시킨 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 수소의 함량이 증가할수록 미반응 석영의 양은 감소하지만 SiC의 양은 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 탄소 환원질화법에 있어서는 SiO₂-C-N₂-H₂계의 경우가 SiO₂-C-N₂계의 경우보다 SiC의 생성율이 훨씬 높다는 연구보고와 일치하고있다.^{8, 13, 10} 이것은 수소가스의 함량이 증가함에 따라 질소의 분압이 낮아지고 이에따라 열역학적으로 SiC의 안정 온도영역이 저온으로 되는데 기인하는 것으로서 식 (6) 과 (7)로부터 알 수 있다.



$$\Delta G^\circ = -118,300 + 63.6 T \text{ (cal)} \quad (7)$$

3.7 Seed의 효과

김천규석원료 (C/SiO₂ = 6 molar ratio)에 평균입자 지름이 0.5 μm인 Si₃N₄ (일본 전기화학 (株) 분말(α:β = 95:5)을 3, 10, 20 wt%씩 혼합하여 1400 °C에서 반응시킨 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 또한 seed를 넣지 않은 경우와 seed를 10 wt% 혼합하여 9시

간 동안 반응시킨 분말에 대한 SEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 seed에 의해서 Si₃N₄ 생성율의 향상효과는 거의 없으나 Fig. 6로부터 미세한 seed입자의 영향으로 seed를 10 wt% 넣은 경우가 seed를 전혀 넣지 않은 경우보다 훨씬 미세한 Si₃N₄ 입자를 얻을 수 있는 것을 알 수 있다.

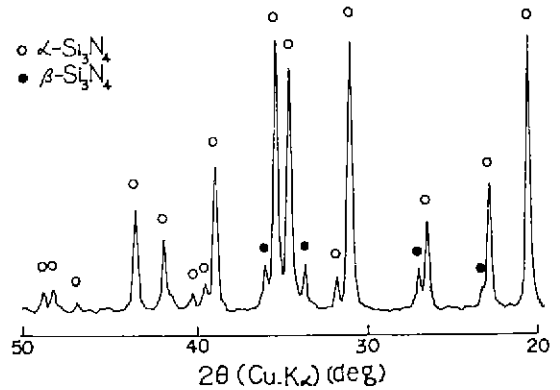


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Si₃N₄ powders synthesized from Kimcheon quartzite at 1400 °C for 10h in N₂.



(a)



(b)

Fig. 8. TEM photographs of Si₃N₄ powders.

(a) Synthesized powders at 1400 °C for 10h in N₂

(b) Commerical powders (DENKASN-9FW)

Table 5. Properties of Si_3N_4 Powders Synthesized from Kimcheon Quartzite at $1400^\circ C$ for 10h in N_2

Articles	α/β (%)	surface Area (m^2/g)	Density (g/cm^3)	Average Particle (μm)	Lattice Parameter($\alpha-Si_3N_4$) (\AA)	
					a	c
Measured Values	90/10	4.5	3.10	1.0	7.761	5.614

3.8 합성 Si_3N_4 분말의 특성

이상에서와 같이 김천규석에 carbon black을 혼합하여 $1400^\circ C$ 에서 10 시간동안 질소분위기 중에서 반응시켜서 얻은 분말을 상온에서 염산으로 산처리한후 측정된 분말특성을 Table. 5에, X-ray 회절분석 결과를 Fig. 7에 나타내었으며 본 연구에서 합성한 분말과 외국산 Si_3N_4 분말(DENKA SN-9FW)의 TEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다.

합성한 Si_3N_4 분말의 입도는 1μ 이하로 원료분말에 비하여 훨씬 미세 하였으며 (Fig. 6, Fig. 8 (a)) 이것은 탄소환원질화반응에 의해서 입도가 미세화 한 것으로 생각된다. 또한 합성한 Si_3N_4 입자의 모양은 등축상과 육각주상인 것을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

국산규석 중에서 비교적 높은 순도를 가진 김천규석을 출발원료로 하고 carbon black을 환원제로 하여 질소가스 중에서 $1400^\circ C$ 로 10 시간 동안 반응시켜 Si_3N_4 분말을 합성하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 비표면적이 크고 불순물이 적은 carbon black을 사용하면 α 상의 비율이 90% 이상인 Si_3N_4 분말을 얻을 수 있다.
2. H_2 을 N_2 에 혼합하면 SiC가 생성 되었다.
3. 반응시간을 지나치게 연장시키면 $\alpha \rightarrow \beta$ 의 전이가 일어났다.
4. Si_3N_4 seed의 사용은 반응시간을 단축시키지는 못했으나 입자크기의 제어에는 효과가 있었다.
5. 합성 Si_3N_4 분말은 탄소환원질화반응에 의해서 미세화가 일어나서 출발원료분말보다 입자크기가 훨씬 작았다.
6. 본 실험조건하에서 얻은 Si_3N_4 분말의 특성은 밀도 = $3.10 g/cm^3$, 평균입자지름 = $1.0 \mu m$, 비표면적 = $4.5 m^2/g$ $\alpha/\beta = 90/10$ 이상인 등축상과 육각주상의 Si_3N_4 분말을 얻을 수 있었다.

이상과 같은 결과로부터 국산 김천규석으로부터 합

성한 질화규소의 특성은 외국산의 상품과 거의 비슷하므로 공업화의 전망은 밝다고 할 수 있다.

References

1. A. Hendry and K.H. Jack, "The Preparation of Silicon Nitride from Silica," Special Ceramics 6, Ed by P. Popper, Brit Ceram: R.A., Stoke-On-Trent, 199-209 (1975).
2. S. Motoi, S. Hidaka, "Synthesis of Silicon Nitride from Silica," *Denki Kagaku* 43(1) 33-38.
3. H. Mehner, German Pat. 88999, September 30, (1896).
4. S.C. Zhang, W.R. Cannon, "Preparation of Silicon Nitride from Silica" *J. Am. Ceram. Soc.* 67(10) 691-95 (1984).
5. A. Szweda, A. Hendry and K.H. Jack, "The Preparatio of Silicon Nitride from Silica by Sol-Gel Processing Special Ceramics 7 Ed. by P. Popper. B.C. R.A. Stoke-on-Trent 107-18 (1981)
6. O. Kubaschewski and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 5th ed, Pergamon Press, 378-83 (1979).
7. I. Colquhoun, S. Wild, P. Grievesun, and K.H. Jack, "Thermodynamics of the Silicon-Nitrogen Oxygen System," Proc. Brit. Ceram. Soc. Ed. by Godfrey, 207-27 (1973).
8. 이 홍림, 배 칠훈, 문 춘하, "제천규석으로 부터 SiC 및 SiC-Si₃N₄계 분말합성" *요업학회지* 23.(1) 67~73 (1986)
9. K. Shimada, Y. Fukushige, Y. Hirata, "Nitrides fromed by Reduction Process of the Shirasu Glass with Carbon." *Yogyo-*

- KyoKai* 86(1) 11-18 (1978).
10. Y. Fukushige, T. Nagae, K. Shimada, A. Kato, "Reductive Nitride of Cristobalite with Carbon in N₂ Atmosphere," *Ibid* 92(4) 179-87 (1984).
 11. W.L.Li, L.P. Hung, X.Z. Hung etc, "Preparation of Some High Ultrafine Non-Oxide Powders" *Ceramic Powders* Ed. by P. Vlucenzint, 403-12 (1983).
 12. S. Motoi, S. Sosaki, "Effects of Very Small Amount of Components on the Nitridation of Silica-Carbon Mixtures." *Yogyo Kyokui* 85(11) 537-42 (1977).
 13. C. Greskovich, S. Prochazka, "Observations on the α - β Si₃N₄ Transformation," *J. Am. Ceram. Soc.* 60. (9-10) 471-71 (1977).
 14. K. Kijima, N. Setaka, M. Ishii, H. Tanaka, "Preparation of Si₃N₄ by Vapor-Phase Reaction" *Ibid* 56(6) 346 (1973).
 15. K. Komeya, H. Inoue, "Synthesis of the α form of Silicon Nitride from Silica" *J. Mat. Sci.* (10) 1243-46 (1975).
 16. H. Inoue, K. Komeya, A. Tsuge, "Synthesis of Silicon Nitride Powder from Silica Reduction" *Communication Am. Ceram. Soc.* (12) C-205 (1982).
 17. M. Mori, H. Inoue and I. Ochiai, "Progress in Nitrogen Ceramics" Ed. by F.L. Reyley, Marinus Nijhoff Publishers. Boston. 149-55 (1983).
 18. Y. Hikichi, K. Hukuo and N. Oshimo, "Reductive Nitridation of Cristobalite Pock with Carbon in N₂ Atmosphere" *Yogyo KyoKai* 93(8) 481-83 (1985).
 19. W. Naruse, M. Nojiri and M. Tada, "Formation Condition and Properties of the Two Crystal Phase of Silicon Nitrides,"
 20. C. Gassara and D. Messier, "Determination of Phase Content of Si₃N₄ by X-ray Diffraction Analysis" *J. Ceram. Bull.* 56 (9) 777-80 (1977).
 21. 이 홍림, 이 형직, "하동카울린으로 부터 β - Sialon 의 합성", *요업학회지*, 21 (1) 11 ~ 18 (1984).