

Si₃N₄ 결합 SiC의 소결과 기계적 특성에 미치는 첨가제의 영향

백용혁 · 신종윤 · 정종인* · 한 창

전남대학교 무기재료공학과

*삼성전관연구소

(1992년 4월 27일 접수)

Effect of Additives of Sintering and Mechanical Properties of Si₃N₄ Bonded SiC

Yong-Hyuck Baik, Jong-Yoon Shin, Jong-In Jung* and Chang Han

Dept. of Inorganic Materials Eng., Chonnam National Univ

*SamSung Electron Device Research Lab.

(Received April 27, 1992)

요 약

본 연구에서는 출발원료로 SiC와 silicon을 사용하였으며 여기에 Al₂O₃ 및 Fe₂O₃를 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 wt%씩 각각 첨가, 성형한 후 NH₃+N₂ 가스분위기속에서 1400°C 까지 소성하였다. 소성된 시편의 기공율, 부피비중 및 꺾임강도 등 물리적 특성을 측정하였으며 질화반응 정도는 질화반응 전후의 중량의 변화로 α -Si₃N₄, β -Si₃N₄의 변화 및 미세구조 관찰은 X-선 회절분석 및 주사전자현미경으로 확인하였다. 얻어진 결과를 살펴보면

1. Fe₂O₃를 첨가했을 경우 질화율은 첨가량이 증가할수록 조금씩 증가하였으며 꺾임강도는 0.3 wt%까지는 증가하고 있으나, 그 이후 0.5 wt%까지는 감소하고 있다.

2. Al₂O₃를 첨가했을 경우 질화율은 첨가제가 증가할수록 조금씩 증가하였으며 강도도 따라서 증가하고 있다.

3. 꺾임강도는 Fe₂O₃를 첨가한 경우가 Al₂O₃를 첨가한 경우보다 높게 나타났다. 이것은 Fe₂O₃를 첨가한 경우, 강도에 크게 기여하는 잘 발달된 whisker 형태의 Si₃N₄의 결집이 많이 성장하였기 때문이다.

ABSTRACT

In this study, SiC powder and Si powder were used as the raw materials. Mixture was prepared with addition of Al₂O₃ and Fe₂O₃ at 0.1~0.5 wt% respectively. After this step, the mixture was pressed and nitrided for 30 hrs at 1400°C under NH₃-N₂ atmosphere. Mechanical properties of sintered specimens were investigated from measurement of porosity, bulk density and three point bending test. Nitration reaction extent was observed at the change of mass before and after reaction, and the microstructure and the change of α -Si₃N₄ and β -Si₃N₄ were observed by XRD and SEM. In the current work, the results are as follows

1. When Fe₂O₃ added, the nitridation increased with the content of Fe₂O₃, and the bending strength was increased from 0.1 wt% to 0.3 wt%, and decreased to 0.5 wt%.

2. When Al₂O₃ added, the nitridation and the bending strength increased little by little with the content of Al₂O₃.

3. The bending strength of the specimen added with Fe₂O₃ were higher than that with Al₂O₃. Because the specimens contained Fe₂O₃ had much more the whisker type crystal of Si₃N₄ contributing to strength than contained Al₂O₃.

1. 서 론

최근 우수한 고온재료로 알려진 SiC와 Si₃N₄는 공유

결합성 무기재료로서 고온에서 사용되는 구조물의 내열 재료로서 각광을 받고 있는 재료들이다.

탄화규소를 내화재료로 응용하기 위해서 사용되는 결

합방법에는 점토결합(clay-bonding), 산질화 규소결합(Si_3ON_2 -bonding), 질화규소결합(Si_3N_4 -bonding)이 있으나 고온강도, 내마모성, 내열충격성 및 내부식성이 가장 좋은 것은 Si_3N_4 결합 SiC로 알려져 있다.^{1,2)}

Si_3N_4 결합 SiC는 SiC에 적당량의 규소를 혼합하여 가압성형한 후 질소분위기하에서 1200~1450°C로 가열하여 제조한다^{3,4)}. 이때 규소분말은 질소와 반응하여 Si_3N_4 를 생성하고 이 Si_3N_4 는 주위의 SiC입자를 결합시켜 강도를 나타내게 되므로 Si_3N_4 결합 SiC 내열재료의 특성은 질화(nitridation) 과정중의 미세구조 변화와 질화의 정도에 큰 영향을 받게 된다. 즉, Si_3N_4 결합 SiC는 거의 이론강도에 가까운 고강도의 Si_3N_4 whisker가 생성되면서 미세하게 interlocking되어 주위의 SiC 입자를 결합시키고 있으므로 creep 현상이 거의 없다⁵⁾.

이때 사용된 금속 silicon은 입자 표면에 두께 3 nm의 native silica film이 존재하고 있으므로⁶⁾ 질화반응의 저해요인이 되고 있으나 Al_2O_3 , Fe_2O_3 등을 첨가시키면 silicon 표면에 생성된 SiO_2 film을 가열중에 휘발시켜 질화반응을 촉진시킬 수 있다^{7,8)}.

한편 질화반응에 사용된 질소가스에 수증기, 수소 또는 산소 등의 가스가 혼합되어 있으면 질화반응에 영향을 미치게 된다⁹⁻¹⁶⁾.

특히 수소가스는 질화반응 초기단계에서 산소의 분압을 저하시켜¹⁷⁾ SiO의 생성을 촉진함으로써 α - Si_3N_4 를 만들게 된다^{9,17-19)}.

본 연구에서는 규소 분말을 배합한 다음 소량의 첨가제(Al_2O_3 , Fe_2O_3)를 첨가하여 성형체를 만든 뒤에 $\text{N}_2 + \text{NH}_3$ 분위기에서 소결시켜 얻어진 소결체에 대해 소결성은 기공율, 부피 비중 및 꺾임강도를 측정하고, 질화반응 정도는 질화율 측정과 XRD로 Si_3N_4 의 α , β 상 변화율, 미세구조는 주사전자현미경으로 관찰하였다.

2. 원료 및 실험방법

2.1. 원료

본 연구에 사용한 규소분말의 순도는 96.14 wt%이며 이외의 불순물로 SiC 0.43, Fe 1.0, free carbon 2.43 wt%를 포함하고 있으며 평균입径은 15 μm 이었다.

SiC의 순도는 96.5 wt%이며, Fe 0.5, free carbon 0.57 wt% 평균입径이 15 μm 이었다. 첨가제 Al_2O_3 와 Fe_2O_3 는 각각 1급 시약을 사용하였으며 SiC와 규소를 무게비 75 : 25로 하고 여기에 Al_2O_3 및 Fe_2O_3 등 첨가제를 0.1 wt% 간격으로 0.1 wt%부터 0.5 wt%까지 조합한 후 편석이 일어나지 않도록 methyl alcohol 용액중에서 가열하며

교반시켜 충분히 혼합하였다.

2.2. 성형

시편의 성형은 실험실용 유압프레스를 이용하여 약 3g의 혼합분을 1000 Kg/cm^2 의 압력으로 성형하였다. 상온 꺾임강도의 측정을 위해서 30×8×6 mm의 직육면체 성형체를 제조하였다. 건조 후 시편의 성형밀도(green density)는 2.24~2.38 g/cm^3 이었다.

2.3. 질화반응

수소는 질화반응시 결정의 크기 및 기공율을 감소시키며 동시에 이들의 결정 및 기공의 분포를 균일하게 한다. 또 1200°C에서는 NH_3 와 SiH_4 를 발생시켜 α - Si_3N_4 의 생성을 촉진한다는²⁰⁾ 보고가 있으며, 또한 분자 상태의 질소가 규소와 반응하면 α 형, 원자상태의 질소가 규소와 반응하면 β 형이 각각 생성²¹⁾되는데 수소는 규소 표면에 생성된 질화물층에 원자 상태의 질소가 통과될 수 있는 관을 오래 유지시켜주는데 유효하다는 연구보고도²⁰⁾ 있다. 본 실험에서는 수소를 고온에서 사용함에 있어서 위험 때문에 암모니아 가스를 사용하였다.

규소가 Si_3N_4 로 질화될 때 174 Kcal/mol의 심한 발열이 있다. 규소가 질화할 때 미세구조 반응에 큰 영향을 미치는 요인은 반응온도 및 유지시간으로서 계단질화 반응법이 유효하다고 알려져 있다²²⁻²⁴⁾.

규소가 질화할 때 규소의 융점보다 낮은 온도에서는 silicon compact의 기공들은 α - Si_3N_4 의 needle상으로 차게되고 더욱 반응이 계속되면 needle의 수와 굵기가 점점 증가되어 결국 fine-grained matrix를 만들며 이때 β - Si_3N_4 는 과립상으로 나타나기도 한다⁶⁾. 질화반응 온도가 규소의 융점 이상으로 되면 matrix내의 용융규소로 결정화가 일어남으로써 β - Si_3N_4 의 생성량이 증가하며 남아 있는 규소를 과립상 질화규소로 변화시킨다.

그러므로 본 연구에서 다음과 같은 방법으로 질화반응하였다. 건조된 시편을 SiC를 발열체로 하는 수평형 관상전기로(alumina tube, 640×70×60)를 사용하였으며 정체기체 상태에서 잠자기 반응이 진행될 경우에는 반응관 내부에 대기압보다 낮은 압력이 될 수 있으므로 이러한 현상을 가능한 배제하기 위하여 반응관 외부의 압력보다 내부압력을 크게 하여 실험하였다. 즉 반응관에서 나오는 가스를 묽은 glycerin 용액에 통과시키므로써 반응관 내부의 압력을 높이고 동시에 공기의 역확산의 가능성도 배제하였다. 반응에 사용된 가스는 암모니아와 질소가스를 사용하였다. 반응로의 온도가 800°C에 도달하기 이전에는 암모니아 가스만을 100 ml/

min의 속도로, 그 이상의 온도에서는 200 ml/min의 질소가스를 암모니아 가스와 혼합하여 공급하였다.

질화반응은 상온에서 800°C 까지는 4°C/min의 속도로 가열하여 30 min 유지시킨 후, 3°C/min의 속도로 가열하여 1150°C 에서 3 hr, 1250°C 에서는 4 hr, 1300°C 에서는 6 hr, 1400°C 에서는 5 hr 반응시켰다.

2.4. 물성측정

시편의 질화 정도는 3 mole의 규소가 질소가스와 반응하여 1 mole의 Si₃N₄를 생성할 때 66.7%의 무게증가가 수반되므로 이 무게의 증가로 질화율을 측정하였다. 이때 SiC 입자의 무게 변화는 없는 것으로 가정하였다.

소성 시편의 Si₃N₄ 결정상태를 검토하기 위하여 X-선 회절 분석을 행하였으며(Rigaku제 geiger-flex) 질화물중 α-Si₃N₄의 정량분석은 Gazzara²⁵⁾ 등의 방법으로 행하였으며 질보기 기공율 및 흡수율 측정은 KSL 3114에 준하였으며 시편 10개에 대하여 측정한 후 그 평균값으로 나타내었다. 또한 소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사형 전자현미경을 사용하였으며, 가속 전압은 15 KV로 조작하였다. 상온 꺾임강도는 3 point loading 방법으로 하였으며 이때 측정값은 시편 10개에 대하여 측정된 후 그 평균값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

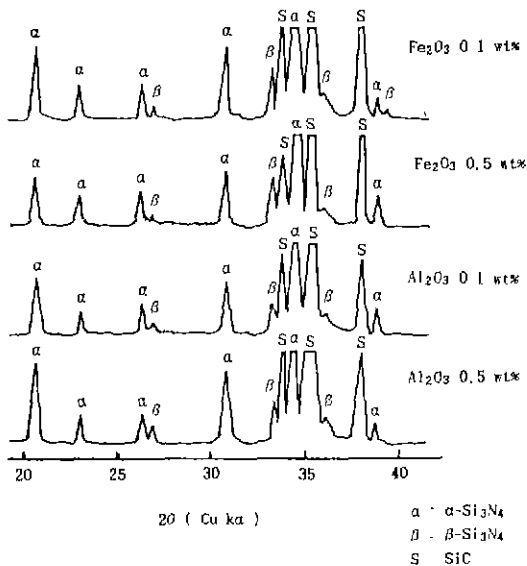


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of added Fe₂O₃, Al₂O₃ specimens respectively.

3.1. 질화율 및 X-선 회절분석

시편의 질화율과 X-선 회절분석(Fig. 1)을 행하여 α-Si₃N₄와 β-Si₃N₄의 생성 경향을 검토하였다. Fig. 2 및 Fig. 3에서 Fe₂O₃, Al₂O₃ 첨가에 따른 질화율 및 α-Si₃N₄의 생성변화 측정 결과를 보면 첨가제를 첨가하지 않은 시편의 질화율은 약 81%이었으나, Fe₂O₃를 첨가하게 되면 0.5 wt%에서는 약 86%로 완만하게 증가하고 있었다. 또한 α-Si₃N₄의 생성율을 보면 첨가제를 첨가하지 않은 시편

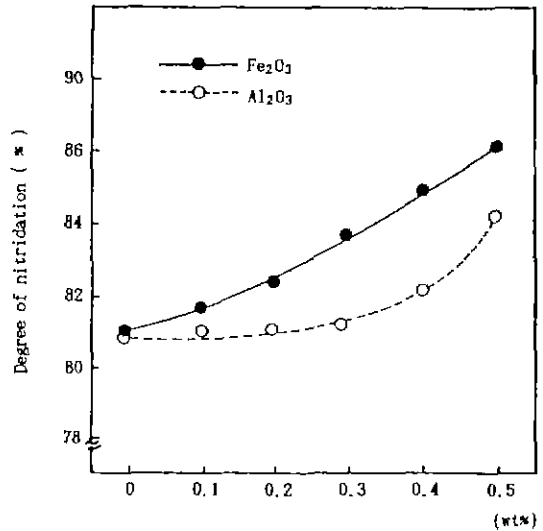


Fig. 2. Degree of nitridation vs. content of added Fe₂O₃, Al₂O₃ respectively.

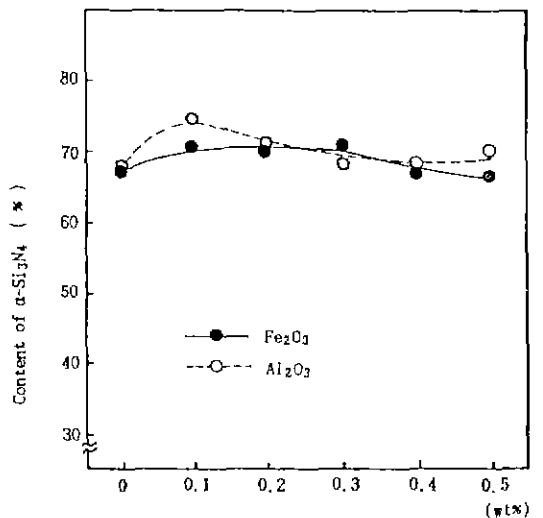


Fig. 3. Content of α-Si₃N₄ in added Al₂O₃, Fe₂O₃ respectively.

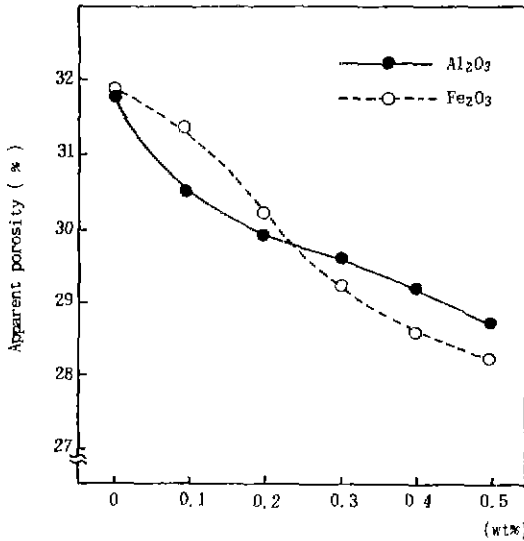


Fig. 4. Porosity vs. content of added Al₂O₃, Fe₂O₃ respectively.

에서는 약 68%이었으며, Fe₂O₃를 첨가할 경우 Fe₂O₃ 0.1 wt% 첨가했을 때 71%로 증가한 후 첨가량이 증가할 수록 점차 감소하는 경향을 보여주고 있는데 이는 반응 초기에는 Fe₂O₃가 SiO₂ film을 휘발시켜 기상-기상 반응을 촉진시키므로 α-Si₃N₄의 생성율이 증가하나¹⁷⁻¹⁹⁾ Fe₂O₃의 첨가량이 증가되면 규소 표면의 산화물층(SiO₂)을 SiO로 변화시켜 없애주므로 질소가 규소내로 분산하는데 도와주게 되어 β-Si₃N₄의 생성이 용이해지기 때문⁷⁾이라고 생각된다

한편 Al₂O₃의 첨가영향을 보면 Al₂O₃ 첨가량이 0.1~0.3 wt%의 범위에서는 약 81%의 질화율을 나타내고 있고 0.5 wt%에서는 약 84%로 증가하고 있다. α-Si₃N₄의 성장률은 Al₂O₃ 0.1 wt%에서 74%로 증가하고 있고, 0.2 wt% 이후에는 α-Si₃N₄양이 약간 감소된 후 거의 일정한 생성율을 보이고 있다. 이는 Al₂O₃가 α-Si₃N₄내에 분산됨으로써^{26,27)} β-Si₃N₄가 더욱 안정하게 되기 때문⁸⁾이라 생각된다.

3.2. 기공률

Fig. 4에서 Fe₂O₃를 첨가하지 않은 경우 약 32%의 기공율을 나타내고 있으나 여기에 Fe₂O₃를 첨가하게 되면 기공율은 서서히 감소하여 Fe₂O₃ 0.5 wt%에서 28.7%를 나타내고 있다. Al₂O₃ 첨가에 따른 기공율의 변화를 보면 Al₂O₃ 0.1 wt%에서 31.5%의 기공율을 보이고 있으나, Al₂O₃의 첨가량이 증가할수록 감소하여 0.5 wt%에서

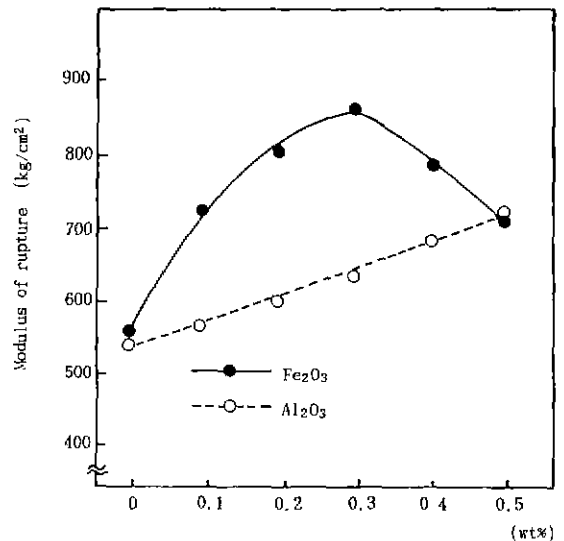


Fig. 5. Modulus of rupture vs. content of added Fe₂O₃, Al₂O₃ respectively.

는 28.7%의 기공율을 보이고 있다.

이는 3 mole의 규소가 질소 가스와 반응하여 Si₃N₄를 생성할 때 22%의 부피 증가가 일어나는데²⁸⁾ 기인하는 것으로 생각된다 또한 질화율의 결과와도 그 경향이 일치하고 있다.

3.3. 꺾임강도

Fig. 5에서 보면 첨가제를 첨가하지 않은 시편에 비해 Fe₂O₃ 0.3 wt%까지는 휨강도가 증가하고 있으나 0.3 wt% 이후 0.5 wt%에서는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 Fe₂O₃의 첨가량이 0.1~0.3 wt%에서는 Si₃N₄의 성장형태가 whisker 형태일 뿐만 아니라 첨가량이 증가할수록 whisker의 양도 계속 증가되며 서로 치밀한 interlocking 현상을 나타내어 강도 증진에 크게 기여하고 있다고 생각된다.

그러나 0.3 wt% 이상에서는 계속적인 질화율의 증가에도 불구하고 강도가 증가하지 못하는 이유는 whisker의 크기는 크게 성장하고 있으나 interlocking 현상은 적게 나타나고 있으며 또한 spike 형태나 입자 형태의 β-Si₃N₄가 많이²⁸⁾ 생성되기 때문이라 생각된다.

Al₂O₃ 첨가에 따른 휨강도의 변화를 보면 첨가량이 증가함에 따라 휨강도도 증가하고 있다. 즉 Al₂O₃의 첨가량이 0.1에서 0.5 wt%로 증가하면서 약 530 Kg/cm²서 720 Kg/cm²까지 계속적인 강도 증가를 보여주고 있다. 이는 질화율의 증가와 잘 일치하고 있다. 그러나 이 강

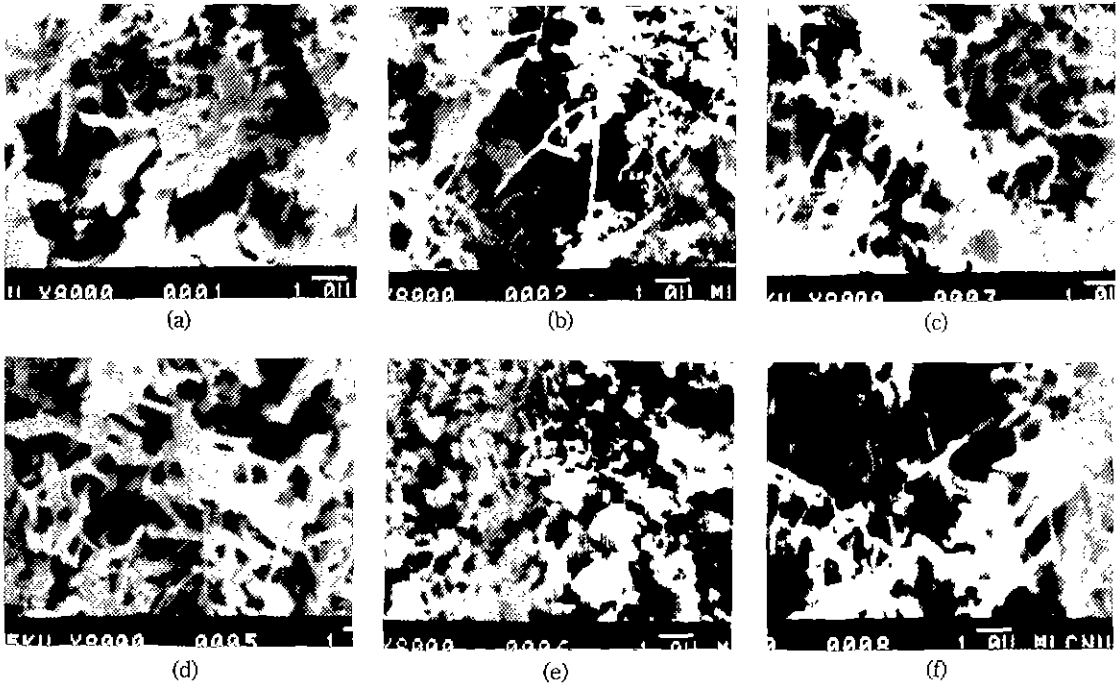


Fig. 6. SEM photographs of fracture surface of the specimens.

(a) without additive (b) Fe₂O₃ 0.1 wt% (c) Fe₂O₃ 0.3 wt% (d) Fe₂O₃ 0.5 wt% (e) Al₂O₃ 0.1 wt% (f) Al₂O₃ 0.5 wt%

도값은 Fe₂O₃에 비해 낮게 나타나고 있는데 이는 첨가제 증가에 따른 계속적인 강도 증가는 있으나 whisker의 생성량이 다소 적고 whisker간의 interlocking 현상도 Fe₂O₃ 첨가시보다 다소 치밀하지 못하기 때문이라 생각하며, 이는 주사전자현미경 관찰에서도 관찰할 수 있었다.

3.4. 미세구조 관찰

Fig. 6의 주사전자현미경 관찰에서 보면 Fe₂O₃ 0.3 wt%에서 결정성장이 잘 이루어져 서로 치밀하게 interlocking되어 있음을 볼 수 있다. Fe₂O₃ 0.5 wt%에서는 강도 부여에 크게 기여하지 못하는 spike 형태나 입자형태의 β-Si₃N₄가 나타나고 있다. 이는 반응결합 질화규소를 가압소결하여 강도값을 조사한 결과 시편내에 존재하는 미반응 규소에 의해 형성된 결합과 β상들이 파괴원으로 작용한다는^{13,14)} 연구보고가 있으며 본 실험에서도 β상들이 파괴원으로 작용하여 계속적인 질화율의 증가에도 불구하고 강도가 증가하지 못하고 있음을 보여주고 있다.

Al₂O₃ 0.1 wt%의 경우는 Fe₂O₃ 0.1 wt%의 경우보다 α-Si₃N₄ whisker의 생성량이 적었으며, Al₂O₃ 0.5 wt% 첨가되면 α-Si₃N₄ whisker의 결정성장이 잘 발달되고 있다.

이것은 질화율과 휨강도 측정 결과와 일치하고 있음을 볼 수 있다.

4. 결 론

SiC에 금속 규소를 혼합하고, 첨가제 Fe₂O₃ 및 Al₂O₃를 첨가하여 질화반응시킬 때 첨가제의 영향을 구명한 결과를 보면 다음과 같다.

1. Fe₂O₃를 첨가할 경우 질화율은 첨가량이 증가할수록 조금 증가하였으며, 휨강도는 0.3 wt%까지는 증가하고 있으나, 그 이후 0.5 wt%까지는 감소하고 있다. 이는 Fe₂O₃의 첨가량이 많아지면서 Si₃N₄ whisker의 형태가 강도부여에 크게 기여할 수 없는 spike형이나 입자 형태가 많아졌기 때문이다.

2. Al₂O₃를 첨가했을 경우 기공율은 첨가제가 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈고, 질화율은 Al₂O₃의 첨가량이 증가할수록 증가하였으며 강도도 따라서 증가하고 있다

3. 꺾임강도는 Fe₂O₃를 첨가한 경우가 Al₂O₃를 첨가한 경우보다 높게 나타났다. 이는 Fe₂O₃를 첨가한 경우 강도에 크게 기여하는 잘 발달된 whisker 형태의 Si₃N₄

결정이 많이 성장한 반면, Al_2O_3 를 첨가한 경우에는 whisker 형태의 Si_3N_4 결정은 덜 발달되어 있고 강도에 크게 기여하지 못하는 spike나 입자 형태의 Si_3N_4 결정이 나타나고 있으므로 Fe_2O_3 를 첨가한 경우보다 낮은 휨강도 값을 보이고 있다.

REFERENCES

1. J.T. Konyenburg and J. Larr, "Silicon Carbide-A New Material for the Blast Furnace Stack." *Iron & Steel Engineer*, (6), 57-60 (1976).
2. R.H. Herron and K.A. Baab, "Refractories for the Blast Furnace Bosh," *Ceram Bull.* **54**(7), 654-656, 661 (1975).
3. V.K. Kazakov, "Refractory Materials Based on Silicon Carbide and Nonmetallic Nitrides," Silicon Carbide by I.N. Frantsevich, pp. 83-93 (1970).
4. I.M. Malteva, M.L. Blyustein, D.I. Amel'kovich, N.I. Voronin, N.I. Krstkina, M.S. Fraifelid. "Silicon Nitride Bound Carborendum Refractories for Side Linings of Aluminum Electrolyzer," *ibid.* 106-112.
5. Malcolm, E. Washburn, Robert, W. Love, "A Silicon Carbide Refractory with Complex Nitride Bond Containing Silicon Oxynitride," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **104**, 640-644 (1957).
6. A. Atkinson, A.J. Moulson, "Science of Ceramics 8," Brit. Ceram. Soc Stoke-on Trent (1976).
7. P. Popper, S.N. Ruddlesden, "Preparation, Properties & Structure of Silico Nitride," *Trans Brit. Ceram. Soc.*, **60**, 603-626 (1961).
8. M. Mitomo, "Effect of Fe and Al Additions on Nitridation of Silicon," *ibid.*, **12**, 273-276 (1977).
9. A.J. Moulson, "Reaction-Bonded Silicon Nitride: Its Formation and Properties," *J Mater. Sci.*, **14**, 1017-1051 (1979).
10. E.T. Turkdogan, P.M. Bills, V.A Tippet, "Silicon Nitrides: Some Physico-Chemical Properties," *J. Appl. Chem*, **8**, 296-302 (1958).
11. 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).
12. P. Grieveson, K.A. Jack, S Wild, "The Crystal Structure of Alpha and Beta Silicon and Germanium Nitrides," Special Ceramic vol. edited by P. Poper, Brit. Cer. Asso Stoke-on-Trent, pp. 237-238 (1968).
13. J. Heinrich, "The Effect of Preparation Condition on the Structure and Mechanical Properties of reaction-Sintered Silicon Nitride," NASA TM-75797 (1980).
14. R.K. Govila, J.A. Mangels & J.R. Baer, "Fracture of Ytria-Doped, Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride," *J. Am Ceram. Soc.*, **63**(7), 413-418 (1985).
15. H. Dervisbegovic, F.L. Riley, "The Influence of Iron and Hydrogen in the Nitridation of Silicon," *J. Mater Sci.*, **14**(5), 1265-1268 (1979).
16. J.A. Mangels, "Effect 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)
17. M.W. Lndley, 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 Nitride," *ibid.*, **14**(1), 70-85 (1975).
18. P. Longland, A.J. Moulson, "The Growth of α and β - Si_3N_4 Accompanying the Nitriding of Silicon Powder Compacts." *J. Mater. Sci.*, **13**(10), 2279-2280 (1978). *ibid.*, **12**, 273-276 (1977).
19. N.L. Parr, E.R.W. May, "The Technology and Engineering Application of Reactionbonded Si_3N_4 ," *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **7**, 81-93 (1967).
20. Nancy, J. Shaw, "Nitridation of Silicon," NASA TM-82 722 Lewis Research Center, Ohio (1981).
21. H.M. Jennings, "On Reactions Between Silicon and Nitrogen," *J. Mater Sci.*, **18**, 951-967 (1983).
22. Philip Wong and Donald R. Messier, "Procedure for Fabrication of Si_3N_4 by Rate Controlled Reaction Sintering," *Am. Ceram Soc. Bull.*, **57**, 525-526 (1978).
23. A. Atkinson and A.D. Evans, "Temperature Gradients in Nitriding Silicon Powder Compact," *J. Brit. Ceram Soc.*, **73**(1), pp. 93-96.
24. J. Mangels, "Development of Creep-Resistance Reaction-Sintered- Si_3N_4 ," Ceramics for High-Performance Applications Brook Hill Pub. pp. 195-206 (1974).
25. C.P. Gazara and D.R. Messier, "Determination of Phase content of Si_3N_4 by X-ray Diffraction Analysis," *Am. Ceram. Soc Bull.*, **56**(9), 777-780 (1977).
26. G.R. Terwilliger and F.F. Lange. "Pressureless Sintering of Si_3N_4 ," *J. Mater Sci.*, **10**, 1169-1174 (1975).
27. D.J. Rowcliffe and P.J. Jorgensen, "Sintering of Silicon Nitride," Workshop on Ceramics for Advanced Heat Engines, pp. 191-196 (1977).
28. S.M. Boyer, A.J. Moulson, "A Mechanisms for the Nitridation of Fe-Contaminated Silicon," *J. Mater Sci.*, **13**, 1637-1646 (1978).