

가열이력 제어에 의한 Si_3N_4 미분말 시편의 급속가열

이 형 직

강릉대학교 재료공학과
(1993년 2월 10일 접수)

Rapid Heating of Ultrafine Si_3N_4 Powder Compacts under the Controlled Thermograms

Hyung-Jik Lee

Dept. Materials Engineering Kangnung National University

(Received February 10, 1993)

요 약

산화되었거나(O_2 : 15 wt%) 또는 free-Si rich(Si : 20 wt%)의 Si_3N_4 미분말(20 nm) 시편의 소결 거동과 질화 거동을 미세구조 변화에 중점을 두어 검토하였다. 소결조제를 첨가하지 않고 가압하지 않은 상태에서 Xe 램프 가열장치를 이용하여 가열이력을 제어하면서 시편을 가열하였다. 가열이력, 입자크기, free-Si 함유량이 치밀화에 미치는 영향과, 분해 및 재질화에 대해서 검토하였다. 1650°C 까지 15초 안에 가열하고 즉시 온도를 내려 1350°C 에서 10분간 1 atm N_2 분위기에서 가열했을 때 산화된 Si_3N_4 미분말 시편은 산소량이 0.3 wt% 이하로 감소하면서 현저히 치밀화하였다. 또한 초기 과열에 의해 분해된 시편은 상대적으로 낮은 온도의 holding 단계에서 빠른 속도로 재질화하였으며 이때의 재질화 활성화에너지는 49 kcal/mole이었다.

ABSTRACT

The sintering and renitridation behaviors of ultrafine Si_3N_4 powder compacts, which were heavily oxidized and/or free-Si rich, were investigated with particular attention to microstructures. The specimens were heated without restoring to additives and pressure by controlling heating process attained by a Xe image apparatus. The effect of particle size, free-Si contents, decomposition and renitridation, were investigated. When fired to 1650°C within 15 sec and then immediately held at 1350°C for 10 min N_2 atmosphere, significant densification took place in the limited region, in addition to decreasing oxygen contents to less than 0.3 wt%. On the other hand, specimens decomposed due to overheating at the initial stage were rapidly renitridated at the relatively lower temperature of the holding stage. And, then, the activation energy for the renitridation was calculated to be 49 kcal/mole.

1. 서 론

Si_3N_4 는 공유결합성이 강하기 때문에 1600°C 에서도 자기확산계수가 $10^{-15} \sim 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 작다¹⁾. 이러한 점이 Si_3N_4 가 고강도를 지닌 내열재료로서 유망시되고 있는 이유가 되고 있지만, 반면 소결이 어렵게 되는 이유도 된다. 이때문에 보통은 소결조제를 이용하여 소결체를 얻고 있다. 즉, 현재의 Si_3N_4 는 소결조제를 이용해서 소결된 결정입자의 집합체로서 특히 Si_3N_4 상압소결체는 10 wt% 정도의 조제를 첨가해야만 하고, 이는 불균질성

과 결함을 생기기 쉽게 하여 고온재료로서의 신뢰성 저하를 초래한다. 이러한 의미에서 현재 폭넓게 사용되고 있는 Si_3N_4 는 도가니나 보호관 등의 정적 고온상황에서만 사용 가능한 것으로 new ceramics로서 고온에 있어서 동적응력조건하에서 사용가능한 내열 고강도 재료로서의 Si_3N_4 와는 상당히 거리가 먼 것이다. 따라서 본질적인 new ceramics로서 사용할 수 있는 Si_3N_4 소결체를 얻기 위한 신뢰성 향상책의 첫번째 단계는 소결조제 무첨가 소결체를 얻는 것이고 더우기 경제성, 작업성을 고려한다면 무가압으로 얻어야 한다. 그러나 지금까지 난소결성

공유결합성 물질의 무첨가 무가압 소결은 아직 달성되지 않고 있다²⁻⁴⁾. 이러한 목적을 달성하기 위해서는 원료 분체에서 소결에 이르기까지 전 프로세스의 재검토가 필요하다는 인식이 높아지고 있다. 특히 원료 분체의 성질과 상태는 최종의 특성에 가장 영향을 미치기 때문에 제품 설계에 이상적인 분체를 사용하는 것이 무엇보다도 중요하다. 이상적인 분체란 ① 입자의 크기가 적어도 0.5 μm 이하가 될 것, ② 각 입자가 응집이 일어나지 않을 것, ③ 입자 size 분포가 가능한한 좁을 것, ④ 각 입자의 형상이 구형에 가까울 것, ⑤ 결정학적 또는 화학적으로 순도가 높을 것 등의 조건을 모두 만족하는 분체라고 알려져 있다⁵⁻⁷⁾. 이러한 이상적인 분체는 세라믹스의 신뢰성 향상을 위해서 유익할 뿐 아니라, Si_3N_4 와 같은 공유결합성 물질이라 하더라도 상압하에서 소결조제없이 소결할 가능성이 있다고도 알려져 있다. 또한 소결조제 대신에 이러한 미립자를 사용할 수만 있다면, 고강도 특성이 크게 개선될 가능성도 있다. 이러한 분체는 현재 시판되지 않고 가장 유망시 되고 있는 열 플라즈마를 이용한 미립자 합성만이 가능하다고 고려되어진다⁸⁻¹¹⁾. 그러나 이와같이 플라즈마 CVD법에 의해 합성한 Si_3N_4 분말은 본질적으로 비정질이며 free-Si를 함유하기 쉽고, 이러한 분말상태는 대단히 활성이 크므로 공기에 접촉하자마자 표면이 서서히 산화하기 시작하며 초미립자 특유의 원료특성을 잃어버리고 만다. 지금까지 이들 Si_3N_4 분체들을 합성하여 소결체를 얻기 위해서는 먼저 NH_3 를 다량 분사하여 고순도의 Si_3N_4 분말을 합성하고, 또한 성형 및 소결까지를 공기에 접촉하지 않도록 glove box를 사용하여 수행하는 방법이 주로 연구되어 왔으나¹⁾, 공업화할 경우 설비의 고가가 예상되므로, free-Si rich의

산화된 상태라도 초미립자의 특성이 발휘될 수 있는 소결법의 개발이 바람직하다.

따라서, 본 연구에서는 하이브리드 플라즈마에 의해서 합성된 산화된 free-Si rich의 Si_3N_4 초미립자를 이용하여 가열이력 제어에 의한 Si_3N_4 의 무첨가 무가압 소결의 가능성을 중심으로, 입자크기의 영향, free-Si 함유량의 영향과, 분해 및 재질화 기구에 대해서 검토하였다.

2. 실험방법

출발원료는 하이브리드 플라즈마 CVD법에 의해 합성한 평균 20 nm의 비정질 Si_3N_4 초미립자¹³⁾를 사용하였다. 합성한 미립자에 포함된 Ca, Al, Fe 등의 미량금속 성분의 혼입은 본 플라즈마 합성법에서 극소화할 수 있었다. LECO사제 Model EF-400 및 HF100에 의한 N, O 분석치와 X선 회절 분석법(Rigaku사제, Ni filtered $\text{CuK}\alpha$)에 의해 정량한 free-Si량을 Table 1에 나타내었다. 이 분체를 일정한 압력(1.7 ton/cm²)으로 단방향 1축 프레스에 의해 직경 5 mm, 두께 0.5 mm로 성형한 pellet (밀도 : 약 1.5 g/cm³)를 시료로 하였다. Fig. 1에 급속 가열에 이용한 적외선 가열장치의 개요를 나타내었다. 시료를 BN제 holder에 setting하고 촛점(L=0 mm)에서 아래로 30 mm 떨어진 위치(L=30 mm)를 출발 위치로 하여 자동제어에 의해 속도를 조절하면서 촛점까지 up-holding-down시키면서, 또는 빛의 촛점에서 시료를 고정시키고 공급전원의 power를 조절하면서 1 atm N_2 분위기하에서 가열이력을 제어하였다. 온도측정은 시료와 같은 직경 5 mm, 3배 두께(1.5 mm, 카본의 열전도율을 Si_3N_4 의 3배이기 때문에)의 카본에 구멍을 뚫어서

Table 1. Characteristics of Si_3N_4 Powders

Sample No.	Phase*	Chemical Compositions (wt%)						Mean Particle Size ⁺⁺ (nm)
		N**	O**	Free-Si*	Al [†]	Fe ⁺	Ca ⁺	
1	Amorphous ¹	35	15	<2	<0.003	<0.02	<0.005	20
2	96 α /4 β ²	37	1.8	<2	0.005	0.01	0.005	300
3	Amorphous ¹	32	13	10	<0.003	<0.02	<0.005	20
4	Amorphous ¹	26	15	20	<0.003	<0.02	<0.005	20

¹powder synthesized by hybrid plasma CVD¹³⁾

²H.C. Starck, Germany

*determined by X-ray diffractometer (XRD)

**determined by LECO analyzer

⁺determined by atomic absorption method

[†]determined by transmission electron microscope (TEM)

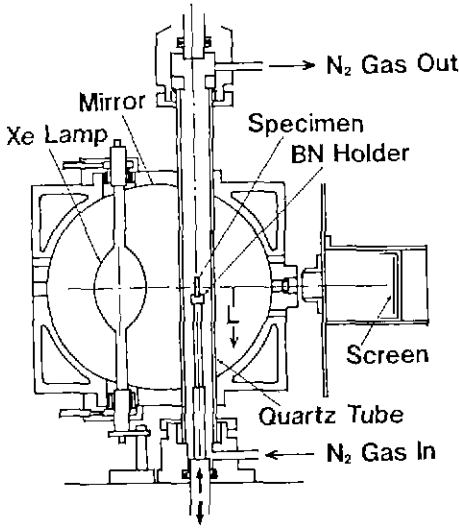


Fig. 1. Schematic view of rapid firing apparatus used for the sintering of ultrafine ceramic powders: L represents the distance from the light focusing center.

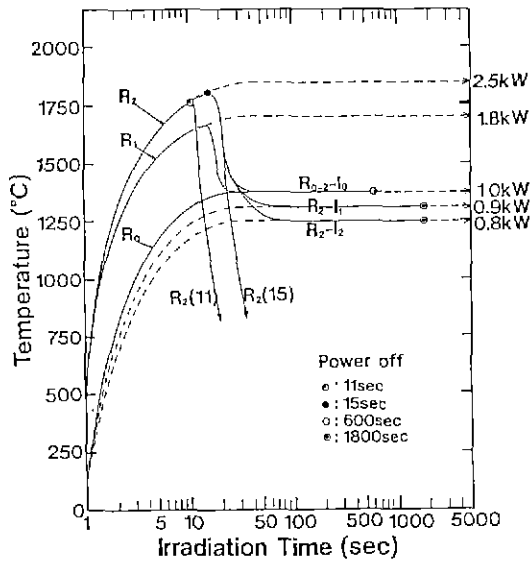


Fig. 2. Thermograms as a function of irradiation time at various lamp powers.

W-5% Re과 W-25% Re의 열전대를 심어 만든 것을 BN계 holder에 setting하여 시료를 가열할 때와 같은 방법으로 온도를 측정하였다.

Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 가열이력이 효과적으로 제어되는 것을 알 수 있다. 여기에서 R₀₋₂I₀는 15초 안에

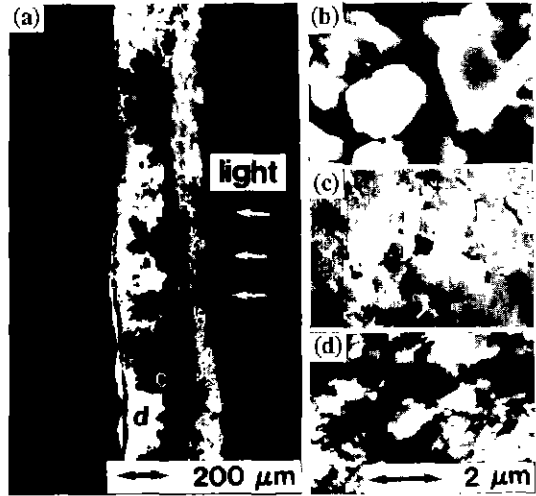


Fig. 3. (a) Low magnification SEM of the fracture surfaces for the typical sample: (b), (c), and (d) are enlarged micrographs of the region of b, c, and d in (a).

각각 1350°C, 1650°C, 1800°C 까지 급가열하고 즉시 온도를 내려 1350°C 에서 10분간 유지한 가열이력을 나타내고, R₂-I₀₋₂는 15초 안에 1800°C 까지 가열하고 각각 1350°C, 1300°C, 1250°C 에서 10분간 유지한 가열이력을 나타낸다. 또한, R₂(11), R₂(15)는 각각 11초, 15초 안에 1750°C, 1800°C 까지 급가열한 후 전원을 끄고 냉각하는 가열이력을 나타낸다. 각각의 가열이력에 의해 처리한 시편은 X선 회절분석(Rigaku제, Ni filtered CuKα)과, SEM 관찰(Jeol사제)을 하였으며 모든 시료는 Fig. 3에 나타내었는 바 가장 치밀화된 부분(c)을 취하여 치밀화를 비교하였다.

3. 실험결과

3.1. 가열이력 및 입자크기의 효과

표면확산에 의한 입성장을 억제하기 위해서는 소결초기의 급속가열이 고려되어진다. 먼저 산소함량이 15 wt%의 green 밀도가 일정한 비정질 Si₃N₄ 미분말(평균 20 nm, Table 1의 sample No. 1)의 시편을 Fig. 2에 나타낸 각각의 R_{0,1}-I₀의 가열이력에 의해 10분간 처리한 경우의 파단면 사진을 Fig. 4의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. (a)에서 볼 수 있는 바와 같이 초기 15초 안에 1350°C 까지 가열하고 그대로 10분간 유지한 가열이력 R₀-I₀에 의해서는 α-Si₃N₄의 입성장만이 일어나지만, (b)에서 볼 수 있는 바와 같이 초기 15초 안에 1650°C 까지 가열하고,

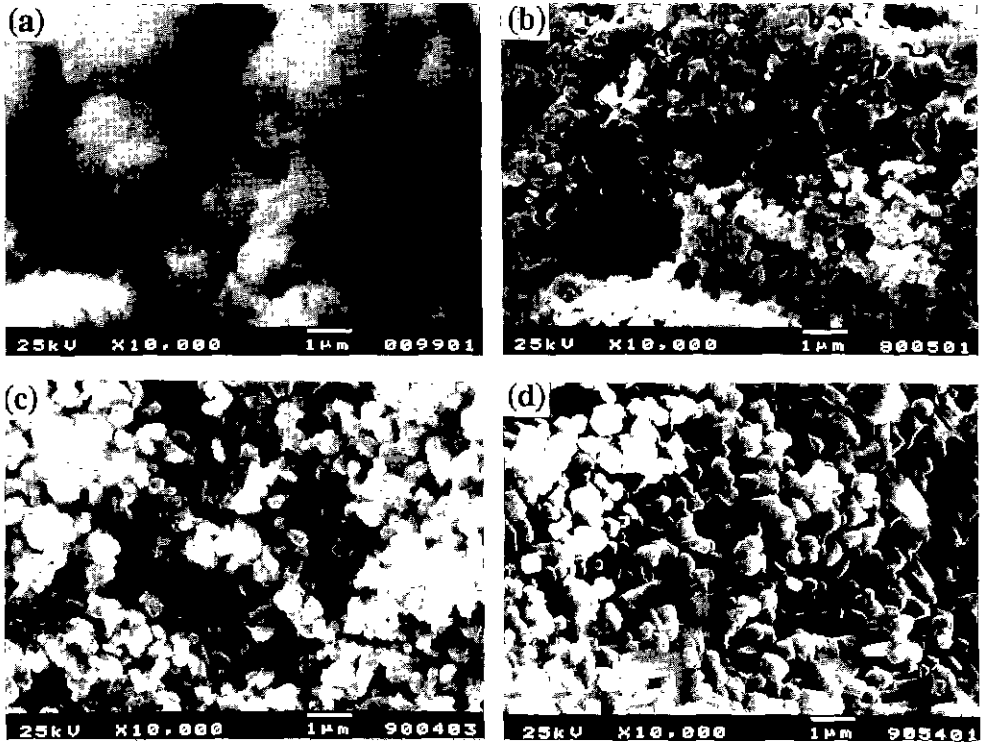


Fig. 4. SEM micrographs of the fracture surfaces for the fired specimens of sample 1 and 2 in Table 1: Micrographs (a) and (b) correspond to those of sample 1 fired according to thermograms R_0-I_0 and R_1-I_0 , micrographs (c) and (d) correspond to those of sample 2 fired according to thermograms R_0-I_0 and R_1-I_0 , respectively.

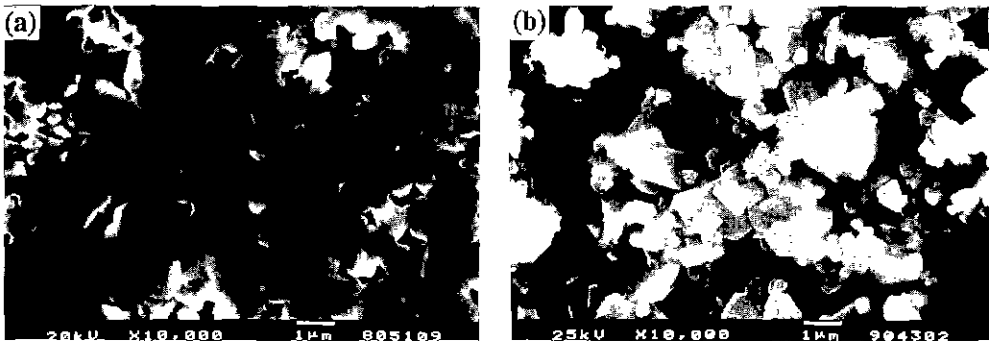


Fig. 5. SEM micrographs of the fracture surfaces for the specimens fired according to thermogram R_1-I_0 in Fig. 2: Micrographs (a) and (b) correspond to those containing 4, and 25 wt% amorphous Si_3N_4 (mixtures of sample 1 and 2, in Table 1), respectively.

급히 가열온도를 낮추어 $1350^{\circ}C$ 에서 10분간 유지한 R_1-I_0 의 가열이력에 의해서는 치밀화 현상이 현저한 것을 알 수 있다. 또한 이때의 산소함유량은 가열이력 제어에 관계없이 0.3 wt% 이하로 감소하였다.

입자의 크기가 소결 특성에 미치는 영향을 검토하기

위해서 입자의 크기가 미립자의 약 15배인 평균 300 nm의 $96\alpha/4\beta-Si_3N_4$ 시편(Table 1의 sample 2)을 $R_{0.1}-I_0$ 의 가열이력에 의해 처리하여 얻은 것의 SEM 사진을 각각 Fig. 4의 (c)와 (d)에 나타내었다. 여기에서 알 수 있는 바와 같이 입자가 큰 것은 R_1-I_0 의 가열이력에도 치밀화가

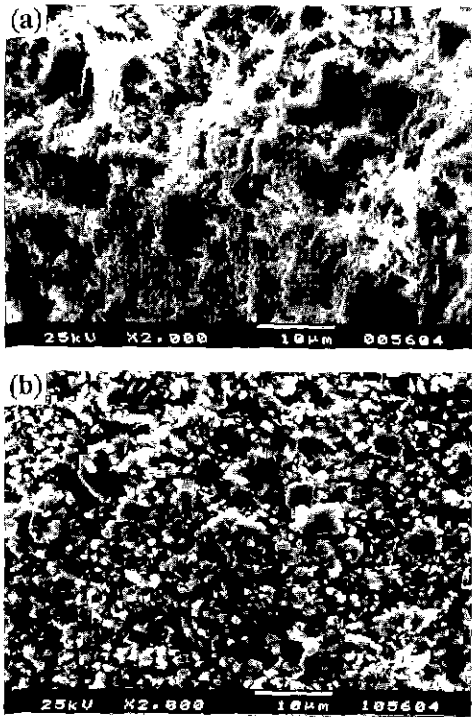
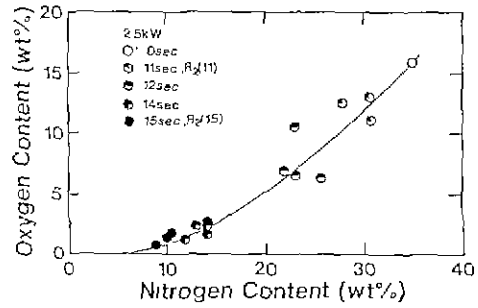


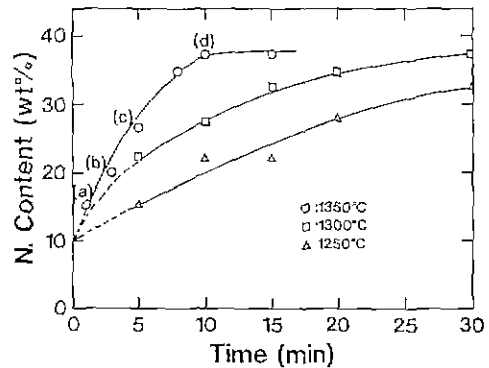
Fig. 6. SEM micrographs of the fracture surfaces for the specimens fired according to thermogram R_1-I_0 in Fig. 2. Micrographs (a) and (b) correspond to those of sample 3 and 4 in Table 1, respectively.

일어나지 않는 것을 알 수 있으며, 이 현상을 Fig. 4(b)와 비교하면 미분체가 산소가 함유되어 있어도 치밀화에 더욱 효과적인 것을 알 수 있다.

한편, 평균입도가 약 300 nm인 $96\alpha/4\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 분말 시편을 소결할 때 20 nm의 비정질 Si_3N_4 가 첨가제로서, 혹은 입도가 크고 작은 양쪽 분말의 혼합비율이 치밀화 특성에 미치는 영향을 검토하기 위해서 혼합비율이 다른 시료를 R_1-I_0 의 가열이력에 의해 처리하여 얻은 시료의 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 (a)는 4 wt% 비정질 Si_3N_4 를 첨가한 것으로 전체적으로 넓고 균일하게 치밀화하는 것을 알 수 있다. 첨가량이 4~8 wt%까지는 Fig 5의 (a)와 같은 미세 조직을 보였으며 10 wt%를 넘어서면 조직이 불균일해지기 시작하는 경향을 보였으며, 25%의 것은 Fig. 5의 (b)에서 볼 수 있는 바와 같이 조직이 매우 거칠어지는 것을 알 수 있었다. 이것은 큰 입자에 작은 입자가 증발응축 기구에 의해 초대화한 것으로 고려된다.



(a)



(b)

Fig. 7. (a) Relation between oxygen and nitrogen content for the specimens fired according to thermograms $R_2(11)\text{-}R_2(15)$ in Fig. 2.

(b) Nitrogen contents as a function of time for the specimens fired according to thermograms, (○) R_2-I_0 , (□) R_2-I_1 , and (△) R_2-I_2 in Fig. 2, respectively.

3.2. Free-Si 함유량의 영향 및 재질화

비정질 Si_3N_4 미립자에 포함되어 있는 free-Si량이 질화 미세구조에 미치는 영향을 검토하기 위해서 free-Si 함유량이 다른 2가지의 sample(Table 1의 sample 3과 4)을 R_1-I_0 의 가열이력에 의해서 처리하였을 때의 SEM 사진을 각각 Fig. 6의 (a)와 (b)에 나타내었다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 생성물은 free-Si 함유량에 따라서 현저히 질화와 소결특성이 다른 것을 알 수 있다. 즉 Fig. 6(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 free-Si(10 wt%)과 산소(13 wt%)가 어느 정도 함유되어 있어도 10분 반응 후에는 치밀화와 동시에 0.3 wt% 이하로 산소가 감소하며 질화 반응이 진행되고, Fig. 6(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 함유된 free-Si량이 증가할수록(20 wt%) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 석출이 증가하는 것을 알 수 있다. 이와같이 본가열프로세

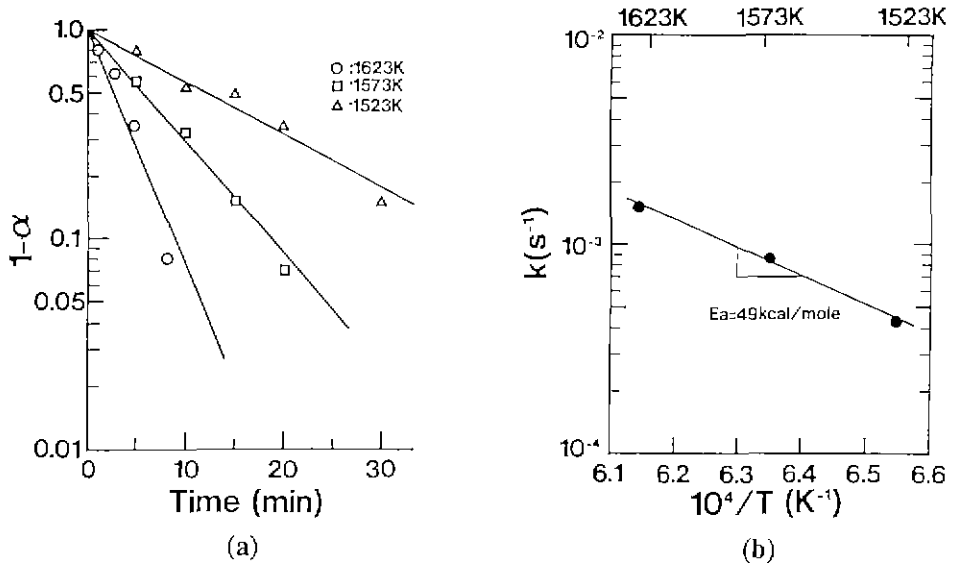


Fig. 8. (a) First-order rate law plots of the re-nitridation for the decomposed Si_3N_4 compacts. (b) Arrhenius plot of first-order rate constants for the re-nitridation.

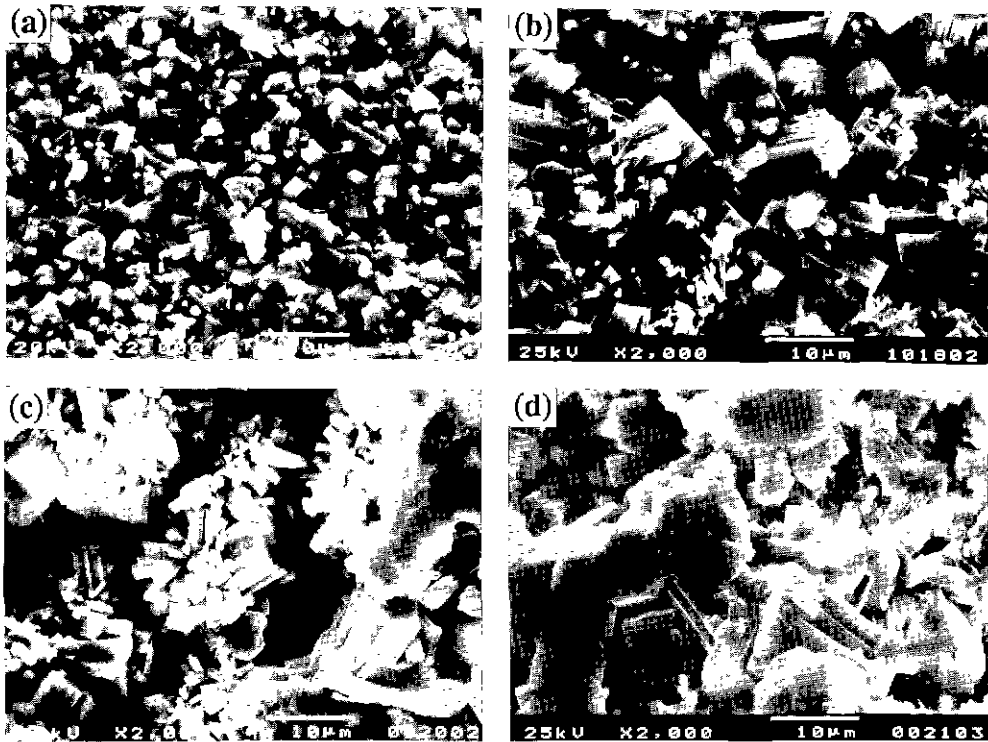


Fig. 9. SEM micrographs of the fracture surfaces for the specimens: Micrographs (a), (b), (c) and (d) correspond to (a), (b), (c) and (d) in Fig. 7(b), respectively.

스는 이러한 잔류량의 free-Si 질화에 매우 효과적임을 알 수 있고, 또한 이로부터 초기 과열에 의해 분해되어 생성된 Si도 유효히 재질화될 수 있을 것으로 고려된다. 다른 연구자들이 발표한 Si의 질화과정과 비교하기 위해서 급속가열에 의한 분해 및 재질화 실험을 하였다. Fig. 7(a)에 R₂(11)~R₂(15)의 가열이력에 의한 분해과정을 나타내었다. R₂(15)의 가열이력에 의한 처리 후 시편의 화학분석의 결과 약 15 wt% 산소가 2 wt% 이하가 되며 제현성 좋게 분해 과정을 보여주고 있다. 분해와 재질화 과정을 일련의 프로세스로 한 R₂-I₀-2의 가열이력에 의해 처리한 결과를 Fig. 7(b)에 반응시간의 변수로써 나타내었다. 여기에서 알 수 있는 바와 같이 처리시간에 따른 빠른 질소함유량의 증가를 보이고 있다. 이 증가곡선을 1차 반응식 의해 도시하면 Fig. 8(a)와 같이 나타낼 수 있고 여기에 기초하여 반응속도와 1/T(절대온도의 역수)와의 관계로서 나타내면 Fig. 8(b)와 같이 된다. 여기에서 재질화 활성화에너지를 구하면 49 kcal/mol이 얻어진다. 다른 연구자들에 의한 일반적인 Si(l, s)+N₂→Si₃N₄의 질화반응 과정에 있어서 활성화에너지는 120~160 kcal/mol이다^{15,16}. 이 값들과 비교해 보면 본프로세스에 의한 재질화 활성화에너지는 현저히 낮은 값이다. Fig. 9(a), (b), (c) 및 (d)는 Fig. 7(b)의 (a), (b), (c) 및 (d)에 대응하는 SEM 사진인데, 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 분해과정 직후 빠른 속도로 미세한 β-Si₃N₄가 형성되고, 계속해서 Si(l, s)에서 β-Si₃N₄가 석출 성장하면서 질화가 완성되는 것을 알 수 있다.

4. 고 찰

50~150 μm 입경을 갖는 Al₂O₃의 소결확산계수는 1150~1750°C에서 10⁻¹¹~10⁻¹⁴ cm²/sec order이다¹⁷. 그런데 Yeh 등은 Al₂O₃를 미분화하여 0.1 μm 이하로 하여 1150°C의 소결온도에서 99.5% 이상의 밀도를 얻었다고 보고하고 있다¹⁸. 이 보고는 1150°C에서 입도 10~150 μm의 Al₂O₃의 확산계수는 10⁻¹⁸ cm²/sec order이기 때문에 미립화한 효과는 적어도 10⁶배의 확산계수의 증진 효과가 있음을 의미한다. 이와같이 입경 75 μm~1.0 mm의 α-Si₃N₄의 1350~1700°C에서의 N 확산계수가 10⁻¹³~10⁻²⁰ cm²/sec order인 것을 고려하면 원료분을 비립화하면 소결확산계수의 증진효과에 의한 소결의 가능성이 시사된다. 그러나 지금까지의 연구자들에 의한 발표된 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 종래의 소결법에서는 Si₃N₄는 공용결합성이 강한 점과 소결온도에서 분해하기 쉬운 점 등이 소결을 저지했는데, 이 원인은

치밀화 단계에서 표면확산 혹은 증발-응축에 의한 것으로 고려된다. 본 연구에서도 산소를 포함한 경우에는 가열이력 R₀-I₀의 경우 α-Si₃N₄ 입성장만이 일어났다(Fig. 4(a)). 이 가열조건에서는 산소가 들어있는 시편은 SiO 기상이 생성하기 쉬우므로 표면확산 또는 증발-응축이 가속되어 비정질 Si₃N₄가 α-Si₃N₄에의 결정화와 함께 입성장하는데 적합한 가열조건 밖에 되지 않는 것으로 고려된다^{19,20}. 그러나 산소가 어느 정도 포함되어 있는 경우도 R₁-I₀의 가열이력으로 초기에 급속가열하면 치밀화를 일으키는 것을 알 수 있었다. 이것은 초기 15 sec 안에 1650°C까지 급가열하면 가열 초기단계의 입성장 제어 뿐만 아니라 확산계수가 커져서 초기에 체적 확장이 일어나고, 이와 함께 미분화에 의한 소결확산계수의 증진효과에 의해 치밀화 단계에서 체적확산을 지속하기 때문으로 고려된다.

한편, 전형적인 Si의 질화기구로서 Si(l, s)와 N₂(g)의 반응에 있어서는 1차 화학반응은 표면에서 깊이 300~500 Å 정도로, 이 이상이 되면 생성된 안정한 Si₃N₄층을 통한 확산 율속 반응기구에 의해 질화가 진행된다. 따라서, 질화가 완성되기까지는 상당한 반응시간이 걸린다. 그러나 Fig. 9에서 나타낸 생성물의 조직에서 볼 수 있는 바와 같이 질화반응시간이 단시간내에서도 β-Si₃N₄가 빠른 속도로 시편 전체에 균일하게 생성하며 성장하는 것을 알 수 있다. 이로부터 Si(l, s)상과 N₂ 가스의 접촉 기회는 비교적 고른 것을 알 수 있다. 따라서 재질화반응은 보호막 생성에 의한 확산 율속 반응기구에 의해서는 설명되어질 수 없고, 1차 반응에 의한 것이 타당함을 나타내고 있다. 1차 반응식에 종속하는 경우를 일반적으로 다음 2가지의 질화형태로 나누어 생각할 수 있다²¹. 첫째로 질화반응에 있어서 Si₃N₄의 생성피막이 불안정하여 반응의 진행에 따른 균열의 발생 또는 박리를 반복하는 경우이고, 둘째로 실리콘 입자표면에서의 실리콘 승화 또는 Si₃N₄ 피막의 승화가 충분히 일어날 경우이다. 그러나 후자의 경우, 반응의 활성화에너지를 JANAF Table로부터 구하면, 실리콘 승화가 율속이 되는 경우는 105 kcal/mole, 또한 Si₃N₄ 피막의 승화가 충분한 속도로 진행할 때의 활성화에너지는 300 kcal/mole 이상의 값을 필요로 한다. 따라서 연구결과에서 입차반응식에 종속하며 활성화에너지가 49 kcal/mole로 대단히 낮다는 사실과 재질화가 완성된 β-Si₃N₄ 소결체가 파괴 큰 강도를 갖지 못하였으므로 균열이 생성되어 있는 것으로 고려되어 가능성있는 재질화 반응은 두번째의 경우보다는 첫번째 경우에 가까운 것으로 생각된다.

5. 결 론

산화된 또는 free-Si rich의 초미립자 분말을 출발원료로 하여 가열이력 제어에 의해 무첨가 무가압 소결의 가능성과 가열 초기에 분해된 시편의 재질화 기구를 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 미분화와 가열이력 제어가 난소결 공유결합성 Si_3N_4 미립자의 소결조제 무첨가 무가압 소결의 기능성에 주요 역할을 하였다.

2) 본 가열이력 제어 방법은 재질화에 유효하였으며 재질화 반응은 1차 반응에 의해 진행되었고 이때의 활성화에너지 값은 49 kcal/mole이었다.

REFERENCES

1. K. Kujima and S. Shirasaki, "Nitrogen Self-Diffusion in Silicon Nitride," *J. Chem Phys.* **65**(7), 2668-2671 (1976).
2. C. Greskoich and J.H. Rosoowski, "Sintering of Covalent Solides," *J. Am Ceram. Soc.*, **59**(7-8), 336-343 (1976).
3. W.X. Pan, M. Sato, T. Yoshida and K. Akashi, "Plasma Sintering of Ultrafine Amorphous Si_3N_4 ," *Adv. Ceram. Mat.*, **3**(1), 77-79 (1988).
4. Y. Matso and Y. Tajima, "Recent Progress in Densification of Si_3N_4 ," *Ceramics Japan*, **18**(10), 10-16 (1983).
5. H.K. Bowen, "Basic Research Needs on High Temperature Ceramics for Energy Application," *Mater. Sci. Eng.*, **44**(1), 1-56 (1980).
6. M.F. Yan, R.M. Cannon, H.K. Bowen, and U. Chowdry, "Effects of Grain Size Distributions on Sintered Density," Rep. No. 7, Ceramic Processing Research Laboratory, M.I.T., Oct. (1981).
7. W.H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effect on Sintering Yttria Stabilized Zirconia," *J Am Ceram. Soc.*, **64**(1), 19-22 (1981).
8. T. Yoshida, "The Future of Thermal Plasma Processing," *JIM*, **31**(1), 1-11 (1990).
9. T. Yoshida, "Ultra High Temperature Application to New Development," Den-Netz No 48 1-12 (1989).
10. T. Yoshida, T. Tani, H. Nishimura and K. Akashi, "Characterization of a Hybrid Plasma and its Application to Chemical Synthesis," *J Appl Phys.* **54**(2), 640-646 (1983).
11. T. Yoshida, Y. Tamou, K. Eguchi and K. Akashi, "The Preparation of Ultrafine Si_3N_4 and SiC Powders in a Hybrid Plasma," Proc. 8th-ICVM, Linz, Austria, 437-451 (1985).
12. T. Tani, T. Yoshida and K. Akashi, "The Synthesis of Ultrafine Si_3N_4 in a Hybrid Plasma," *Yogyo-Kyokai-Shu*, **94**(1), 1-6 (1986).
13. H.J. Lee, K. Eguchi and T. Yoshida, "Preparation of Ultrafine Si_3N_4 and Si_3N_4 +SiC Mixed Powders in a Hybrid Plasma," *J Am. Ceram. Soc.*, **73**(11), 3356-3362 (1990).
14. H.J. Lee and T. Yoshida, "Process Control for the Synthesis of Ultrafine Si_3N_4 -SiC Powders by the Hybrid Plasma Processing," *J Kor Ceram Soc.*, **29**(9), 681-688 (1992).
15. J. Mukerji and S.K. Biswas, "Effect of Iron, Titanium and Hafnium on Second-Stage Nitriding of Silicon," *J Am. Ceram Soc.*, **64**(9), 549-552 (1981).
16. H.M. Jennings, "Review on Reactions Between Silicon and Nitrogen," *J. Mat Sci.*, (18), 951-967 (1983).
17. A.E. Palandio and R.L. Coble, "Effect of Grain Boundaries of Diffusion-Controlled Processes in Aluminum Oxide," *J Am. Ceram. Soc.*, **46**(3), 133-136 (1962).
18. T. Yeh and M. Sacks, "Low Temperature Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 841-844 (1988).
19. K.S. Mazchlyasm and C.M. Cooke, "Synthesis, Characterization, and Consolidation of Si_3N_4 Obtained from Ammonolysis of SiCl_4 ," *J Am. Ceram Soc.*, **56**(12), 628-633 (1973).
20. J. Hojo, H. Maeda and A. Kato, "Crystallization Behaviour of amorphous Silicon Nitride Powder," *Nippon Seramikkus Kyokai Gakujutsu Ronbonshi*, **96**(8), 842-846 (1988).
21. Y. Inomata and Y. Uemura, "Nitridation Kinetics of Silicon Powder," *Yogyo-Kyokai-Shu*, **83**(5), 244-248 (1975).