

일정 질소압에서 제조된 반응결합 질화규소에 관한 연구

최명제 · 노태욱 · 박 찬 · 박동수* · 김해두*

부경대학교 재료공학부

*한국기계연구원 요업재료그룹

(2000년 3월 16일 접수)

The Study of Reaction Bonded Silicon Nitride Fabricated Under Static Nitrogen Pressure

Myoung-Je Choi, Tae-Wook Roh, Chan Park, Dong-Soo Park* and Hai-Doo Kim*

Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

*Ceramic Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 641-010, Korea

(Received March 16, 2000)

초 록

본 연구에서는 상용화에 유리한 static nitriding system을 사용하여 RBSN(Reaction Bonded Silicon Nitride)소결체를 제조하였다. 우선 크기가 다른 규소 성형체를 만들었으며, 본 실험에서 여러 번의 예비실험으로 만들어진 반응 스케줄을 사용하여 일정 반응 가스압에 따라 얻어지는 질화율을 조사하였다. 작은 시편의 경우 1 bar, 1.5 bar의 반응가스압에서 질화반응되었을 때 시편 내부와 외부에서의 α, β 상의 변화를 살펴보았다. 한편 직경 36 mm, 두께 23 mm의 크기를 가지는 대형의 규소 성형체를 질화반응 시켰을 때, 총 질화 반응시간은 26시간으로 기존의 질화반응에 요구되는 시간보다 상당히 짧은 시간에도 불구하고 시편내부까지 균일한 질화 반응을 성공적으로 얻을 수 있었다. 질화반응 초기에 얻어진 질화율은 부과된 반응 가스압에 비례하는 결과를 보였으며, 시편 두께에 따른 질화반응의 순서는 시편의 1) 외부, 2) 내부, 3) 외부와 내부의 중간으로 나타났다. 이는 다양한 질화율을 가진 시편에서의 단면의 색깔변화(coloration)를 관찰함으로써 알 수 있었다. 또한 본 실험에서의 전체 질화반응 속도는 N_2 gas의 시편 외부에서 내부로의 확산에 의한 것이라기보다는 시편전체에 걸쳐 일어나는 화학반응에 의해 주로 지배되었다.

ABSTRACT

In this investigation, we fabricated RBSN (Reaction Bonded Silicon Nitride) using the static nitriding system which could be advantageous for commercialization. Firstly, Si compacts of different sizes were made, and then nitridation rates were investigated as a function of added static gas pressure. The reaction schedule was obtained by pre-experiments. In case of small samples, the variation of α, β phases between the inside and the outside region of the specimens was examined after the samples were nitrided under 1 bar and 1.5 bar reaction pressure. On the other hand, large samples of Si compact with the size of 36 mm for diameter and 23 mm for thickness were nitrided for 26 hours of the total nitridation time, which showed a complete and homogeneous nitriding reaction from the outside to the inside of the samples, although the time was considerably shorter than that needed for conventional nitridation. Nitridation rates obtained at the early stage of reaction were proportional to the reaction gas pressures. The sequences of the nitridation reaction with the thickness were as follows 1) the outside, 2) the inside and 3) the intermediate area of the specimen. These results were obtained from the coloration of cross sectioned specimens that had various nitridation rates. Total nitriding reaction kinetics was controlled by chemical reaction, not by diffusion of the nitrogen gas.

Key words : RBSN, Nitridation, Si compact size, Coloration, Kinetics

1. 서 론

Si_3N_4 는 비산화물계 세라믹스의 대표적인 재료로서 열기 관등을 포함한 고온 구조물의 내열재료로서 활발히 응용이 진행되어 왔다.¹⁾ 질화규소는 현재 사용되어지고 있는 다른 세라믹스보다 우수한 특성, 즉 고강도 (high strength), 열충격 저항성 (thermal shock resistance), 화학적 안정성 (chemical stability), 크립저항성(creep resistance)등을 가지고 있

어서 다양한 분야에 그 적용이 예상되지만, 실제 사용에 있어서는 높은 제조비용이라는 큰 단점을 가지고 있다. 이러한 높은 제조비용은 세라믹 특유의 취성 및 고경도로 인한 가공의 어려움과 자연 상에는 존재하지 않는 질화규소를 합성하는데 비용이 많이 드는 출발재료(Si_3N_4)에서 기인한다. 이러한 단점을 해결하기 위한 방법으로 Si_3N_4 분체 가격과 비교하여 상대적으로 저가인 Si분말을 출발물질로 하여 성형체를 만든 후 N_2 와 반응시켜 만든 질화규소(Si_3N_4) 즉 반

용결합 질화규소(RBSN)에 관한 연구에 최근 관심이 모아지고 있다.

1970년대에 반응소결 Si_3N_4 에 대한 연구가 활발히 진행되었지만 반응 소결법으로 제조된 Si_3N_4 에는 15~20 Vol.%의 기공이 잔존하여 기계적 특성이 일반적인 소결법으로 제조된 Si_3N_4 보다 낮아 크게 주목을 받지 못했다. 그러나 반응 소결된 Si_3N_4 를 재소결(Post-Sintering)하는 방법들이^{2,5)} 소개되어 통상의 방법으로 소결된 Si_3N_4 의 물성을 갖는 반응소결 Si_3N_4 의 제조가 가능하게 되었으며, RBSN→post sintering 경로를 통해 제작된 Si_3N_4 실용화의 가능성은 더욱 높아지게 되었다.

Si와 N_2 gas의 질화반응은 많은 열을 발생하는 발열반응으로 세밀한 승온과정이 요구되어지며, 입도, 불순물의 함량, 비표면적과 같은 규소분말의 특성,^{6,7)} 질소의 순도와 조성 및 분압⁸⁻¹³⁾ (예: N_2+H_2 , N_2+He , added O_2 or water vapour), 규소성형체 기공의 크기,¹⁴⁾ 시편의 크기,¹⁵⁾ 질화 반응온도와 시간등 많은 수의 변수에 의해 다른 결과를 나타낸다. 이러한 특성에 대해 조사한 review 형식의 논문들이 많이 발표된 바 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾

RBSN의 제조방법은 질소의 공급방식에 따라 Fig. 1에 나타난 바와 같이 크게 둘로 나누어질 수 있다. Flowing nitriding system은 질소를 반응관에 흘려주어 Si성형체와 반응시키는 방법으로 입출입가스의 분석 및 조절이 용이하여 실험실 연구에 적합하지만 소모되어지는 N_2 gas의 양이 많은 단점이 있다. 이에 반해 static nitriding system은 반응되어지는 양만큼의 질소만 공급하는 방법으로 소모되어지는 N_2 gas의 양을 최소로 할 수 있기 때문에 상업화에 유리한 장점이 있다.

본 연구에서는 Si 질화반응에서 상대적으로 대형(36φ×23 mm)인 시편의 질화공정 변수확보를 위한 것으로서, static nitriding system으로 RBSN소결체를 제작하였을 때 부가된 반응가스($N_2+H_2=9:1$)의 압력(1~1.7 bar)과 규소 성형체의 크기가 질화율에 미치는 영향을 조사하였다. 작은 시편의 경

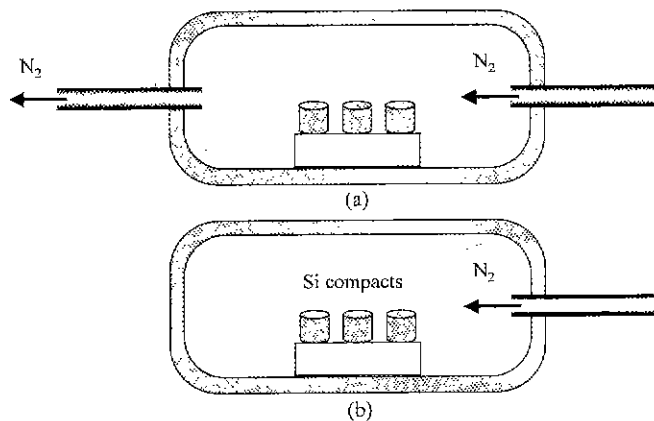


Fig. 1. Schematic of nitriding system : (a) flowing nitriding system, (b) static nitriding system.

우 시편 외부와 내부에서의 α , β 상분율을 살펴보았으며, 부과된 압력 1 bar와 1.5 bar에서의 상분율도 조사하였다. 한편 직경 36 mm, 두께 23 mm의 크기를 가지는 큰 시편에 대해서 질화반응의 단계별 과정을 이해하기 위해, 질화율을 30%, 50%, 70%, 90%로 변화시켜 반응정도에 따른 질화거동을 시편 단면의 색깔의 변화(coloration)로 관찰하였다.

2. 실험방법

Fig. 2는 본 실험의 전체 공정도를 나타내고 있다. 본 연구에 사용되어진 Si분말은 평균입경이 7 μm 인 Permascand사의 grade 4이었으며, 그 제반 특성을 Table 1에 나타내었다. 후소결 공정을 위한 소결조제로서 6 wt% Y_2O_3 (Fine, H.C. Starck GmbH)와 2 wt% Al_2O_3 (AKP30, Sumitomo Chemical Co., Osaka, Japan)을 선택하여 사용하였다. 첨가된 규소분말의 양은 질화반응 후의 생성된 질화규소의 양을 92 wt%로 하였을 때 필요로 한 규소의 양을 계산하여 첨가하였다. 혼합분말을 제조하기 위해 규소분말과 소결조제를 용매인 에탄올과 혼합한 후 plastic jar를 이용하여 습식 ball milling하였다. 이 때 ball은 직경 5 mm의 질화규소 제질의 ball을 사용하였으며, ball milling 시간은 24시간으로 하였다. 제작된 slurry는 ball을 제거한 후 hot plate에서 입자의 응집을 방지하기 위해 교반을 하면서 용매인 에탄올을 제거하였다. 그 후 slurry cake를 drying oven에서 80 $^{\circ}C$ 로 장시간 유지하여서 완전 건조 시켰으며, 건조된 cake

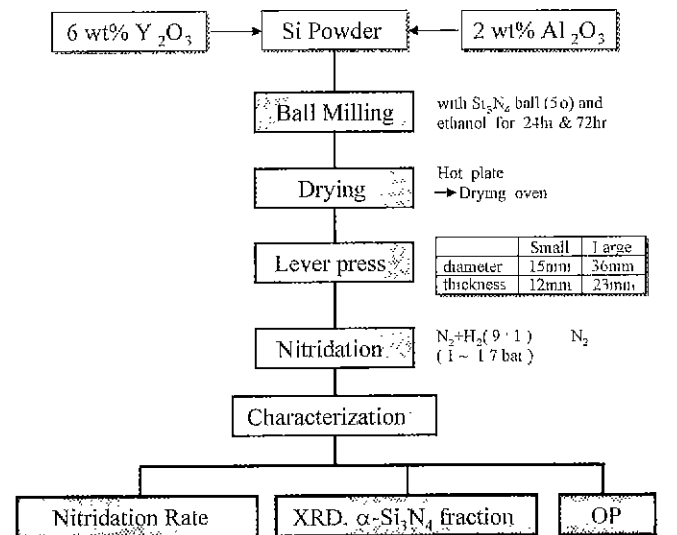


Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedure.

Table 1. Properties of Si Powder Used in This Study (wt%)

Average particle size(μm)	Fe	Al	Ca	C	O
7	0.07%	0.07%	0.01%	0.1%	0.2~1.0%

provided by manufacturer

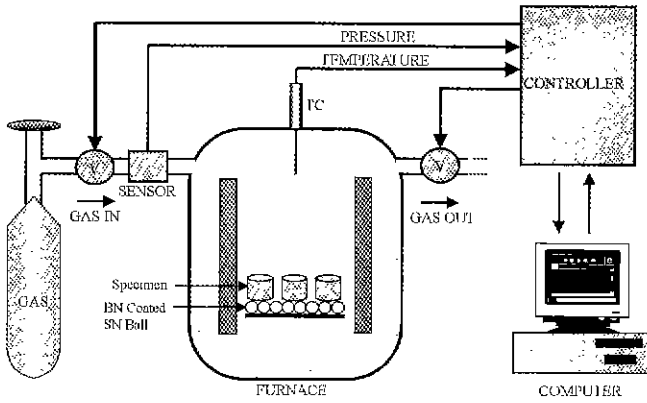


Fig. 3. Schematic of computer controlled nitriding furnace.

은 #60 mesh 체를 이용하여 최종 혼합분말로 제조되었다. 혼합분말은 직경 15 mm와 36 mm의 원통형 mold를 사용하여 각각의 두께를 12 mm와 23 mm로 하여 크기가 다른 Si성형체를 만들어 질화반응 공정을 수행하였다. Fig. 3은 본 연구에서 사용한 질화반응 장치인 진공 반응소결용 로에 대한 모식도이다. 이러한 로에 computer제어 기능을 장착하여 승온 속도 및 유지 시간을 정확하게 제어하였으며, 반응 가스 ($N_2:H_2=9:1$)의 압력은 설정압의 ± 0.01 bar 이내로 일정하게 유지 하였다. 시편 장입시 사용된 로의 단열재 및 발열체의 성분이 graphite이기 때문에 이들과 시편의 접촉부위에서 원하지 않는 반응생성물이 발생할 수 있으며, 이를 방지하기 위해 바닥에 BN으로 coating된 Si_3N_4 ball들을 시편 받침대로 사용하였다. 본 실험에 사용된 반응소결 schedule은 Fig. 4와 같으며, 반응가스 외의 다른 불순물 gas의 영향을 최소화 하기 위해 상온에서 4×10^{-2} ton의 진공도를 만든 후 다시 $300^\circ C$ 까지 승온하여 oil diffusion pump으로 7×10^{-4} ton이하의 진공도를 형성시킨 후 반응가스를 공급하였으며, 여러 번의 예비실험을 통해 총 반응시간을 26 시간으로 최대한 단축한 반응 스케줄을 사용하였다. 반응 소결되어진 시편에 대한 질화율은 질화반응 전후의 무게 변화를 측정하여 구하였으며 질화율을 얻기 위한 식은 다음과 같이 하였다.

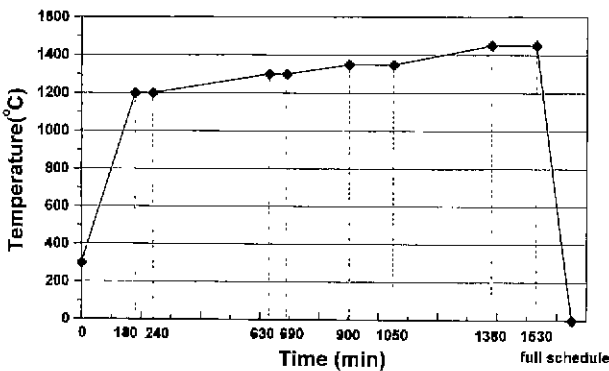


Fig. 4. Nitriding schedule in this study.

$$\text{질화율}(\%) = \frac{1.5(W - W_i)}{W_{Si}} \quad (1)$$

여기에서 W 는 질화반응 후의 시편의 무게, W_i 는 질화반응 전의 시편의 무게, W_{Si} 는 질화반응 전의 시편 중에 있는 규소만의 무게이다. 반응 소결후의 상변화를 알기 위해 Cu K target과 Ni filter를 사용하여 X-선 회절분석(RINT 2000 SERIES, Rigaku Co., Japan)을 행하였으며, Gazzara 등¹⁹⁾이 제안한 식에 의해 $\alpha-Si_3N_4$ 의 상분율을 구하였다. 큰 시편의 경우 1.5 bar의 가스압에서 질화율이 30%, 50%, 70%, 90%를 가지도록 제작한 후 이와 똑 같은 온도-시간 schedule에서 설정압을 변화시켰을 때 반응 가스압에 따른 질화율을 살펴보았으며, 그 후 미소절단기(ISOMET 2000, BUEHLER)로 단면을 절단하여 연마한 후 질화율에 따른 시편의 전체적인 질화거동을 시편 단면의 색깔 변화(coloration)로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 5는 제조된 혼합분말의 입도분포 조사 결과이다. 24 시간 ball milling하였을 때 평균입도(d_{50})는 $3.739 \mu m$ 으로 나타났다. Fig. 6은 이러한 입도분포를 가지는 혼합분말로 질화반응을 시켰을 때 부가된 압력에 따른 질화율을 보여주고 있다. 한번에 5개의 시편을 장입하여 질화반응한 결과 전체적으로 질화율은 90.5%에서 96%로 높은 값을 나타냈으며, 시편간의 표준편차는 $\pm 0.5\%$ 이내로 매우 낮은 값을 보였다. 이러한 한 batch내에서의 시편간의 균일한 질화율은 후소결 공정 후에도 신뢰성있는 SRBSN소결체를 제조할 수 있다는 것을 의미한다. 한편 작은 시편의 경우 얻어진 질화율은 부과된 가스압과는 일정한 경향을 보이지 않는 반면, 큰 시편의 경우 부과된 반응 가스압에 따라 얻어진 질화율도 증가하는 경향을 보였다. 질화반응의 시작은 규소입자의 표면에 존재하는 얇은 막의 SiO_2 의 분해에서부터 시작되는데, 분해되어진 SiO_2 는 $SiO(g)$ 의 형태로 N_2 gas와 결합하여 $\alpha-Si_3N_4$ 가 되며 나머지 반응에 참여하지 못한

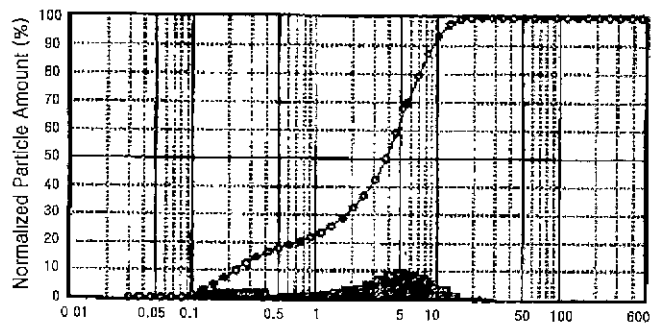


Fig. 5. Particle size analysis for the mixed powder(24 h. ball milling).

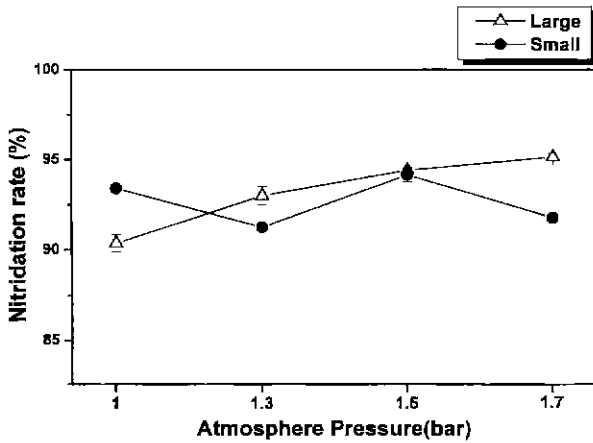


Fig. 6. Nitridation rate as a function of atmosphere pressure for the small and large specimens.

SiO(g)는 시편의부로 빠져나가게 된다. 결국 시편의 무게감량을 일으키게 되며, 증발되어진 SiO(g)는 질화율 계산에 고려되어지지 않았다. 이처럼 반응 가스압이 증가함에 따라 질화율이 증가하는 것은 시편 외부의 반응가스압이 증발되어지는 SiO(g)를 억제하게 하며 시편내부에 잔류하는 SiO(g)의 양이 상대적으로 많을 것이라 생각되어지는 높은 반응압에서 얻어진 질화율이 높게 나온 것이라 생각한다. 또한 시편의 크기가 비교적 컸기 때문에 이러한 뚜렷한 경향을 나타내게 된 것으로 사료된다. 그러나 작은 시편에 대하여는 반응가스압에 따라 명확한 차이를 보이지 않았는데 이는 시편의 크기가 위에서 설명한 효과를 나타내기에는 너무 작은 size와 규소의 양을 가졌기 때문이라 생각이 된다.

Fig. 7 (a)와 (b)는 작은 시편에 대한 XRD결과이다. XRD를 행한 시편부위는 시편의 내부(inside)와 외부(outside)에 대하여 실시하였으며, α상 분율은 Gazzara¹⁹⁾등이 제안한 식에 의하여 구하였다. 그들은 preferred orientation 및 입자 크기의 영향을 최소화시키고 peak의 overlap을 피하기 위하여 각상의 (210)면을 선택하였고 각면에 대한 structure-related parameter(L)를 구하여 다음의 식2와 같이 하였다.

$$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = \frac{I_{\alpha}(210)/L_{\alpha}(210)}{I_{\beta}(210)/L_{\beta}(210) + I_{\alpha}(210)/L_{\alpha}(210)} \quad (2)$$

여기서 L(210)은 6.79이며 L(210)은 11.21이다.

Fig. 7(a)의 시편 표면(surface)에서의 XRD결과를 보면 SiC의 peak가 최대로 나타났는데, 이는 질화반응시 로 내의 환경이 반응가스를 제외하면 대부분이 carbon성분(발열체 및 단열재)이기 때문에 규소분말과 carbon의 반응에 의해 생성된 것으로 여겨진다. 이러한 이유로 이하 시편들의 외부영역의 상분석은 생성된 반응층을 약 0.5 mm가량 제거한 후의 영역을 조사하였다. 반응 가스압 1 bar와 1.5 bar에서의 시편 외부와 내부의 α상분율을 보면, 1 bar의 경우 시편외부는 58.38%의 α상의 함량을 가지며 시편 내부는 67.87%

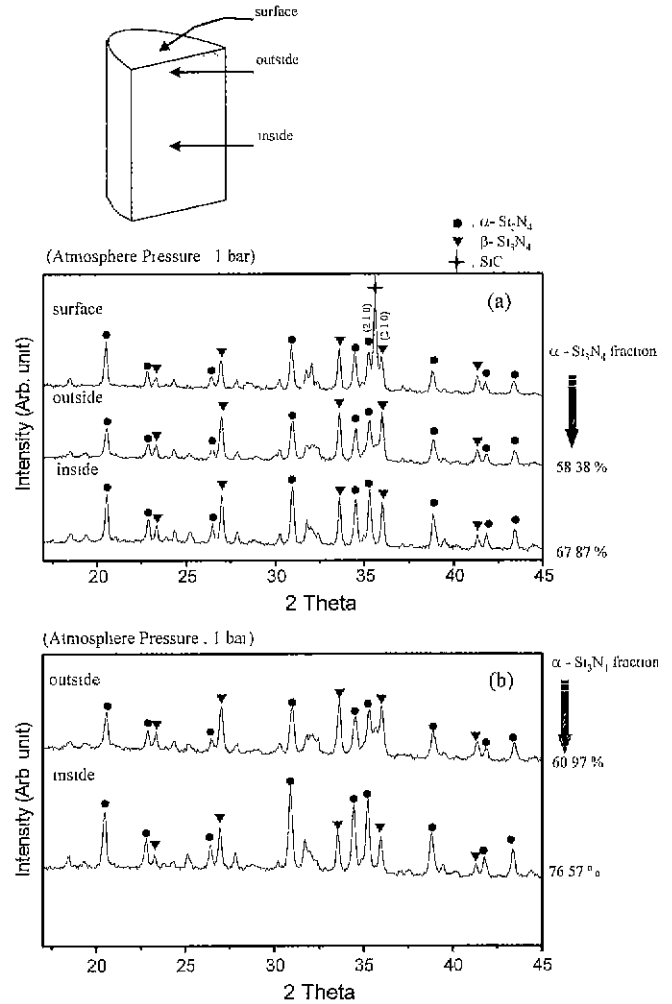


Fig. 7. XRD analysis of the samples which were nitrided at the atmosphere pressure ; (a) 1 bar, (b) 1.5 bar.

의 α상 함량을 나타냈다. 1.5 bar에서는 시편외부는 60.97%, 내부는 76.57%의 α상의 함량을 보였다. 이처럼 시편의 외부보다 내부에서 α상의 양이 많은 것을 알 수 있다. β-Si₃N₄의 생성은 고상의 Si와 N₂ gas의 반응이나 액상을 통한 α→β Si₃N₄의 상변태에 의해 나타나며, 상평형도²⁰⁾에서 알 수 있는 바와 같이 소결조제인 Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ system에서는 본 실험에 사용되어진 질화스케줄의 최종온도 1450 °C에서 충분히 액상이 생성이 되며 질화최종 단계에서는 시편외부의 온도가 내부보다 더욱 높아 시편외부에서 많은 양의 액상이 생성이 된다. 이러한 액상에 의해 시편 내부보다 외부에서 비교적 많은 상변태가 발생하여 결과적으로 시편 외부와 내부의 α와 β의 함량이 다른 결과를 보인 것이라 생각이 된다. 반응 가스압이 1.5 bar인 경우, 1 bar인 경우에 비해 전체적인 α상의 양은 약간 증가한 경향을 보였는데 이는 앞서 Fig. 6에서 설명되어진 것같이 1 bar보다 높은 압력인 1.5 bar에서 시편내부에서의 SiO(g)의 증발이 억제되었으며, 시편내부에 trap된 기상의 SiO(g)와 N₂의 반응

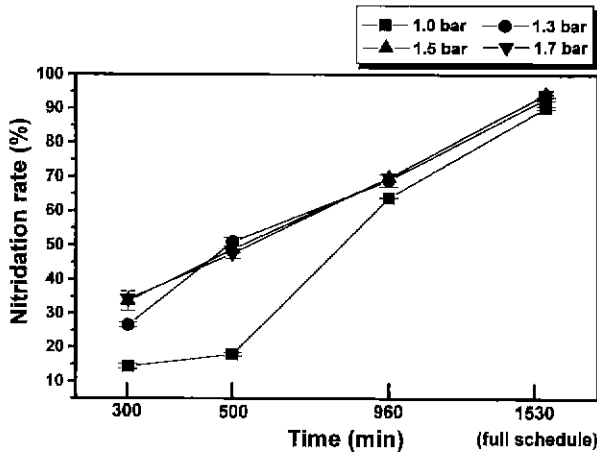


Fig. 8. Nitridation rate of the large samples(36φ × 23 mm) as a function of reaction time and various atmosphere pressures.

에 의해 α상의 Si₃N₄가 보다 많이 생성된 것이라 생각된다.

Fig. 8은 본 실험에서 사용된 반응 schedule의 중간단계와 종료단계에서의 반응 가스압(1~1.7 bar)에 따라 얻어진 질화율을 나타내고 있다. 전체적으로 반응이 진행됨에 따라 질화율도 함께 증가함을 알 수 있다. 특히 초기 300분 반응시간에서 얻어진 질화율을 보면 반응 가스압이 증가함에 따라 질화율도 이에 비례하여 증가하였다. 1 bar의 경우 질화 반응 시간 500분까지도 다른 높은 반응압의 경우보다 낮은 질화율을 나타내며, 질화반응시간 960분에서야 다른 반응가스압을 가한 경우와 유사한 질화율을 가졌다. 이러한 결과는 질화반응 초기에는 반응가스압이 질화율에 상당한 영향을 미치고 있다는 것을 말해준다. 이근예등²¹⁾은 질화반응 초기 질소분압의 영향에 대하여 발표하였는데 그의 보고에 따르면 초기 질화 반응량은 질소분압이 증가함에 따라 비례적으로 증가한다고 하였고, Atkinson⁶⁾등은 질화반응속도는 온도와 질소압력에 의존하며, 질소압력이 증가할수록 질화규소의 핵생성속도와 밀도가 증가한다고 하였다. 본 연구에서도 질화반응의 초기에는 반응가스압의 증가에 따라 질화율이 증가하는 것을 관찰하였으며, 이러한 결과는 다른 연구보고와도 잘 일치하는 결과이다.

반응 가스압 1.5 bar에서 만들어진 시편들을 선택하여 질화반응량에 따른 질화거동을 시편의 단면을 통해 살펴보았으며, 그에 대한 사진을 Fig. 9에 나타내었다. 질화율이 증가함에 따라 시편단면의 색깔이 변화되어지는 것을 알 수 있다. 질화율 30%에서는 아직 별다른 변화 없이 시편전체에서 규소특유의 진갈색을 나타내고 있다. 질화율이 50%에서 70%로 점차 증가함에 따라 회색을 띠는 질화규소의 양이 많아지며, 90%이상에서는 시편전체가 흰색을 띠는 것을 알 수 있다. 질화율이 증가함에 따라 달라지는 색깔변화(진갈색(Si)→회색(Si₃N₄))의 순서를 살펴보면, 시편의 외부와 내부에서 먼저 그 차이를 나타내며, 그 다음으로 시편

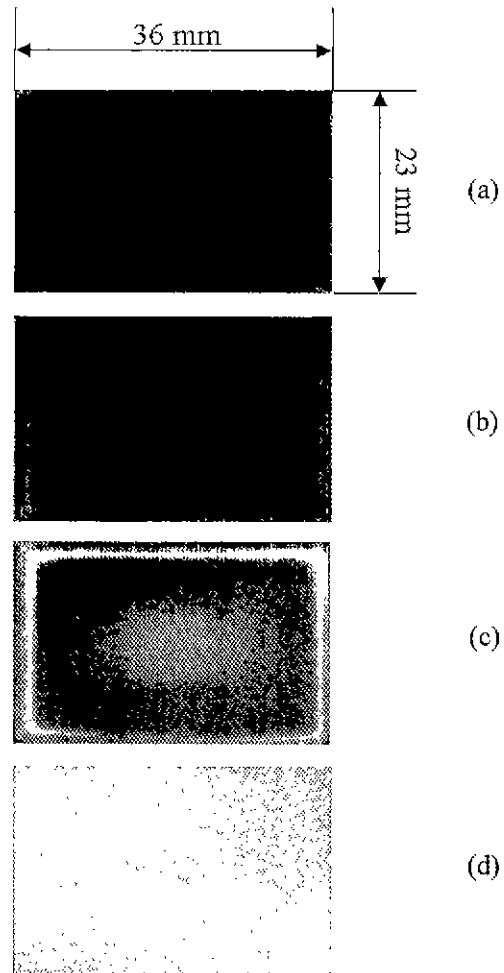


Fig. 9. Photographs of the cross section for the large samples which had various nitridation rates, respectively: (a) ~30%, (b) ~50%, (c) ~70%, (d) ~90%.

외부와 내부의 그 중간영역에서 차이가 나타나는 것을 알 수 있다. 이처럼 시편내부에서의 우선적인 질화는 N₂ gas가 질화반응시 시편 내부로의 침입에 아무런 문제가 없었다는 것을 말해준다. 이로 인해 본 실험에서 관찰된 질화 반응은 시편의 외부에서 내부로 점차적으로 일어나는 질소의 확산에 의한 것이라기보다는 시편전체에서 규소입자와 질소가스의 반응에 의해서 일어났다는 것을 의미하며, 질화반응의 속도는 이러한 화학반응에 크게 의존하였다. 이로 인해 본 연구에서 질화반응시간 26시간이라는 짧은 시간에도 완전한 질화반응을 얻을 수 있었던 것으로 생각된다.

Hughes등¹⁵⁾은 질화반응시의 성형체의 크기에 따라 시편외부와 내부의 온도차를 측정해본 결과 시편내부의 온도가 외부보다 높으며, 시편의 크기가 클수록 이러한 차이는 더욱 커진다고 보고하였다. 이러한 결과는 질화반응이 발열반응이며, 발열된 열은 시편의 내부에서 trap되어 더욱 높은 온도로 나타나게 된다. 결국 질화반응시 높은 온도를 가지는 시편의 내부에서 질화반응은 시편 외부와 비교하여 상대적

으로 촉진된다. 본 실험에서 관찰된 시편내부에서의 우선적인 질화규소의 생성(질화반응)도 이와 같은 이유 때문에 발생한 것이라 생각이 되며, 위에서 언급된 Hughes등의 결과와도 잘 부합되는 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 일정 질소압에서 질화규소(RBSN)를 제조하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Computer program으로 조절되는 static nitriding system을 구축하여 반응 gas압의 정밀한 제어와 gas의 소모량을 극소화 하였으며, 크기가 직경 36 mm, 두께 23 mm의 큰 시편에 있어서도 90%이상의 높은 질화율을 성공적으로 얻을 수 있었다.

2. 작은 시편의 경우 시편의 내부보다 외부에서 작은 양의 α 상의 함량을 나타내었으며, 부과된 반응가스압 1 bar인 경우보다 1.5 bar인 경우가 상대적으로 많은 양의 α - Si_3N_4 를 가졌다.

3. 본 실험에서의 질화반응 속도는 N_2 gas의 시편외부에서 내부로의 확산에 의한 것이라기 보다는 시편전체에서의 N_2 gas와 규소와의 화학반응에 의해 주로 지배되었다.

4. 큰 시편에 있어서 가해진 반응가스압이 높을수록 얻어진 초기 질화율은 이에 비례하여 높게 나타난 결과를 보였으며, 질화반응의 순서는 시편의 1) 외부, 2) 내부, 3) 외부와 내부의 중간영역으로 나타났다. 시편의 내부가 우선적으로 반응되는 것은 질화반응의 특성인 발열반응에 의해 발생한 열이 시편의 내부에 trap되어 시편내부의 질화반응을 촉진하였기 때문이다.

REFERENCES

1. Y. W. Kim, "Development of Silicon Nitride Ceramics and Their Applications," *요업재료의 과학과 기술*, **8**(2), (1993).
2. J. A. Mangels and G. J. Tennenhouse, "Densification of Reaction-Bonded Silicon Nitride," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**(12), 1216-1218, 1222 (1980).
3. J. A. Mangels and G. J. Tennenhouse, "Sintering Behavior and Microstructural Development of Yttrium-Doped Reaction-Bonded Silicon Nitride," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**(12), 1306-1310 (1981).
4. J. A. Mangels, "Sintered Reaction Bonded Silicon Nitride," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **2**(7-8), 589-603 (1982).
5. R. K. Govila, J. A. Mangels and J. R. Baer, "Fracture of Yttria-Doped, Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(7), 413-418 (1985).
6. A. Atkinson, A. J. Moulson and E.W. Roberts, "Nitridation of high-purity silicon," *J. Mater. Sci.*, (10), 1242-1243. (1975).
7. R. Pompe, L. Hermansson, T. Johansson, E. Djurle and M. E. Hatcher, "Characterization of Silicon Powders for the Production of Si_3N_4 ," *Materials Science and Engineering*, **71**, 355-362 (1985).
8. D. P. Elias and M. W. Lindley, "Reaction sintered silicon nitride, Part 1 The influence of oxygen and water vapour contamination on strength and composition," *J. Mater. Sci.*, (11), 1278-1287 (1976).
9. H. Kim and C. H. Kim, "The effects of second-component gases on the transport properties of silicon nitriding atmosphere," *J. Mater. Sci. Lett.*, (3), 199-200 (1984).
10. H. Kim and C. H. Kim, "The effects of thermal diffusion of nitrogen gas on silicon nitridation," *J. Mater. Sci. Lett.*, (3), 203-204 (1984).
11. J. Y. Park and C. H. Kim, "The Microstructure of the Reaction-Bonded Si_3N_4 Formed in the Various Atmosphere," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **23**(5), 61-66 (1986).
12. Z. Jovanovic, S. Kimura and O. Levenspiel, "Effects of Hydrogen and Temperature on the Kinetics of the Fluidized-Bed Nitridation of Silicon," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1), 186-192 (1994).
13. J. Heinrich, "Nitridation of Silicon under High Pressure," *Advanced Ceramic Materials*, **2**(3A), 239-242 (1987).
14. J. L. Huang, S. W. Chen, H. H. Lu and W. H. Chan, "Role of Pore Structure in the Nitridation of Silicon/Silicon Nitride Compacts," *Ceramics International*, (22), 27-31 (1996).
15. G. S. Hughes, C. Mcgreavy and J. H. Merkin, "A theoretical model of the manufacture of reaction-bonded silicon nitride with particular emphases on the effect of ambient reaction temperature and compact size," *J. Mater. Sci.*, (15), 2345-2353 (1980).
16. A. J. Moulson, "Review Reaction-Bonded Silicon Nitride ; its formation and Properties," *J. Mat. Sci.*, **14**, 1017-1051 (1979).
17. G. Ziegler, J. Heinrich and G. W. tting, "Review Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride," *J. Mater. Sci.*, **22**, 3041-3086 (1987).
18. F. L. Riley, "Reaction Bonded Silicon Nitride," *Materials Science Forum*, **47**, 70-83 (1989).
19. C. P. Gazzara and D. R. Messier, "Determination of Phase Content of Si_3N_4 by X-Ray Diffraction Analysis," *Ceram. Bull.*, **56**(9), 777-780 (1977).
20. I. A. Bondar and F.Y. Galakhov, *Izv. Akad SSSR, Ser. Khim.*, **7**, 1325 (1963).
21. 이근예, 이준근, 오재희, "반응결합 질화규소의 제조에 있어서 초기 질소분압의 영향," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21**(1), (1984).