

용융염계에서 자전연소합성법에 의한 α - Si_3N_4 분말의 제조 - Part 1. 분말의 합성

윤기석[†] · 이종현 · Nersisyan Hayk · 원창환 · 정현생*

충남대학교 급속응고센터

*한국지질자원연구소

(2003년 12월 24일 접수; 2004년 1월 14일 승인)

Preparation of α - Si_3N_4 Powder in Reaction System Containing Molten Salt by SHS - Part 1. Synthesis of Powder

Ki Seok Yun,[†] Jong Hyun Lee, Nersisyan Hayk, Chang Whan Won, and Hun Saeng Jung*

Rapidly Solidified Materials Research Center, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Korea Institute of Geoscience and Mineral Resource, Daejeon 305-350, Korea

(Received December 24, 2003; Accepted January 14, 2004)

초 록

원재료로서 Si, NH_4Cl , NaN_3 , NaCl을 사용하고 SHS법을 이용하여 α - Si_3N_4 분말을 제조하였다. NH_4Cl 과 NaN_3 는 첨가제로서, NaCl은 희석제로서 사용되었고 반응기내 최초 N_2 압력은 60 atm이었다. α - Si_3N_4 분말을 제조함에 있어, 첨가제의 종류와 조성, 희석제의 첨가량에 따른 반응성 및 생성물의 특성을 조사하였는데, 우선 α - Si_3N_4 분말의 제조를 위한 최적의 반응계를 조사하였고, 최적의 반응계에서 최적의 조성을 확립하였다. 최적의 반응계는 Si- N_2 -additive($\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaN}_3$)-diluent(NaCl)이었고, 이때 최적의 조성은 38 wt%Si+22.5 wt% NH_4Cl +27.5 wt% NaN_3 +12 wt%NaCl이었다. 이 조건에서 생성된 최고 α - Si_3N_4 의 분율은 96.5 wt%이었으며 생성된 분말의 입형은 길이가 약 10 μm 이고 직경이 약 1 μm 인 일방향으로 길게 성장한 부정형의 fiber 형태였다.

ABSTRACT

Si, NH_4Cl , NaN_3 , NaCl, N_2 were used as raw materials for preparation of α - Si_3N_4 powder. NH_4Cl and NaN_3 were used as additives, and NaCl was used as a diluent. Initial N_2 gas pressure in the SHS reactor was 60 atm. In preparation of α - Si_3N_4 , the reactivity and the properties of the products were examined with the various kinds of additives and the content of diluent. At first, the optimum reaction system for the preparation of α - Si_3N_4 is examined and then the optimum composition was examined in the optimum reaction system. The optimum reaction system was Si- N_2 -additive($\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaN}_3$)-diluent(NaCl) and the optimum composition was 38 wt%Si+50 wt%($\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaN}_3$)+12 wt%NaCl. The maximum fraction of α -phase of Si_3N_4 produced in this condition was 96.5 wt% and the shape of the α - Si_3N_4 produced in this condition was an irregular fiber with a length of 10 μm and a diameter of 1 μm .

Key words : Silicon nitride, Additive, Diluent, Reaction system, Composition

1. 서 론

Silicon nitride(Si_3N_4)는 구조용 재료로서 매우 높은 잠재성을 가지고 있는 ceramic으로서 지난 반세기동안 집중적으로 연구되어 왔다.¹⁻³⁾ Si_3N_4 는 자연적으로 발견되지 않는 화합물로서, 금속 Si와 비금속 N_2 간의 화학적 반응에 의해 인공적으로 합성된다. Si_3N_4 는 고온 기계적 강도, 내구성, 열충격 저항성, 파괴 인성, 화학적 안정성등과 같은 특성 때문에 공업적 세라믹 분야에서 매우 큰 관심을 이끌고 있는데, 특히 Si_3N_4 가 적용되는 주요 분야는 gas-

turbine 엔진이다. 만일 Si_3N_4 가 이 분야에 적용된다면, 약 40% 이상의 연료 절감효과를 가져올 수 있다고 보고되어 있다.^{4,6)} 그러나 기존에 상업적으로 쓰이고 있는 직접질화법(Direct Nitridation),^{7,8)} 탄소환원질화법(Carbothermal Reduction),^{9,10)} 기상반응법(Vapour Phase Reaction),¹¹⁾ imide 열분해법(Imide Thermal Decomposition)¹²⁾ 등은 공통적으로 장시간 고온의 열처리가 수반되어 그 생산공정이 복잡하고 많은 에너지를 소비해야 하는 단점을 지니고 있어 생산단가가 높아지는 불리함이 있다.

지난 30여년간 자전연소합성법은 눈부신 발전을 하여 왔고,¹³⁾ 특히 최근에 자전연소합성법을 산업화에 적용하려는 시도가 계속되고 있다. 특히 자전연소합성법¹³⁻¹⁷⁾이 가지는 간단한 공정, 낮은 생산단가, 높은 열효율과 같은 장점 때문에 자전연소합성법을 이용하여 Si_3N_4 를 제조하

[†]Corresponding author : Ki Seok Yun

E-mail : ykstone@empal.com

Tel : +82-42-821-6592 Fax : +82-42-822-9401

는 연구¹⁸⁻²¹⁾가 상당히 진행되고 있다. 그러나 다른 물질을 제조할 때보다 더욱 복잡하고 다양한 반응 변수가 존재하여 지루하고 섬세한 연구가 되어 오고 있는 것도 사실이다. 근래 Borovinskaya는 ammonium halide(NH₄Cl, NH₄F)를 첨가제로 사용하여 α-Si₃N₄를 제조할 수 있다고 보고하였고,¹⁸⁾ Cao는 첨가제로서 NaN₃가 silicon nitride를 제조하는데 도움을 준다고 보고한 바 있다.²¹⁾ 그러나 ammonium halide와 NaN₃는 반응생성물에서 HCl, HF와 free Na가 생성되어 실제 반응에 있어서 반응의 위험성을 내포하고 있다. 따라서 본 연구에서는 첨가제로서 NH₄Cl과 NaN₃를 사용하여 HCl과 free Na의 발생을 억제시키고, 첨가제로부터 생성되어 희석제의 역할을 하게 되는 NaCl의 생성을 유도하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 원료분말은 Si, Si₃N₄, NaCl, NaN₃, NH₄Cl이었고, 질화반응을 위해 N₂(99.98%, (주)덕양 에너지)를 사용하였다. Si는 폐 Si wafer를 Jet Mill(FS-04, (주)세이신)을 이용하여 평균입도 2~3 μm로 분쇄하여 사용하였다. 또한 희석제로서 Si₃N₄는 본 실험에서 제조된 분말을 재사용 하였다. 그리고 NaCl, NaN₃, NH₄Cl은 본 연구의 목적에 맞도록 자체 분쇄하여 사용하였다. 본 실험에서 사용된 자전연소반응기의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 자전연소반응기의 재질은 SUS316강을 사용하였다. 반응기의 내부 부피는 5 L이다. 내부에 걸리는 최대 압력은 250 atm이 되도록 설계되었고 최대 사용 압력은 230 atm이었다. 반응기 내부는 진공과 분위기를 만들 수 있도록 vacuum pump와 in-gas valve가 장착되었고, 반응기 외부에는 반응의 진행을 관찰할 수 있도록 내열·내압유리가 부착되었다. 한편 연소반응기의 하부에는 열전대를 설치

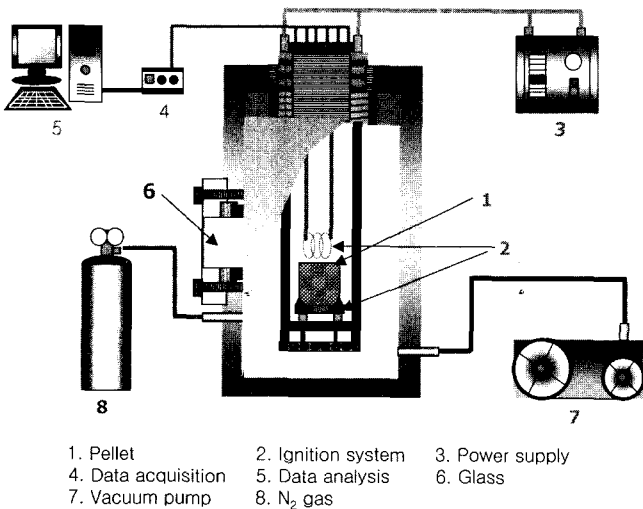


Fig. 1. Schematic diagram of SHS reactor.

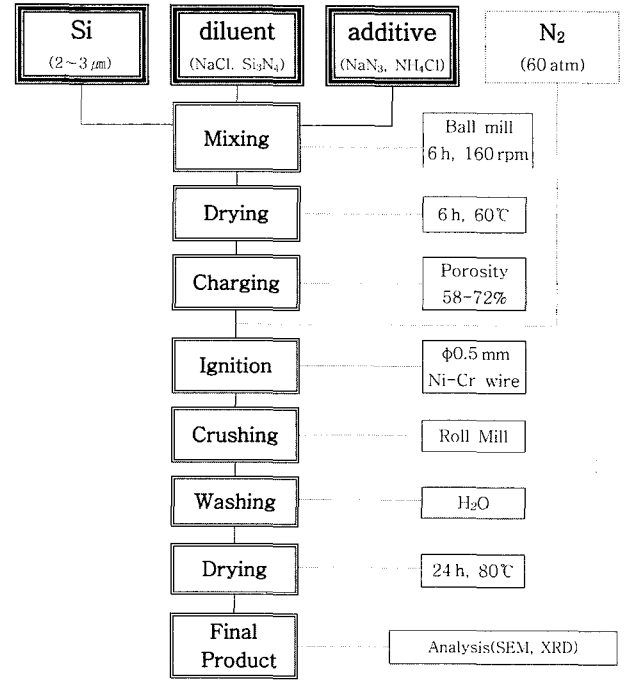


Fig. 2. Flow chart of experimental procedure of α-Si₃N₄ synthesis.

하여 데이터 수집 및 분석기가 부착된 컴퓨터와 연결함으로써 연소반응의 온도를 측정하였다. Fig. 2에 α-Si₃N₄의 제조 공정을 나타내었다. 우선 평균 입도 2~3 μm의 Si 분말에 희석제(Si₃N₄, NaCl)과 첨가제(NaN₃, NH₄Cl)를 미리 계산된 결과에 따라 칭량한 후 Si₃N₄ ball과 함께 polyethylene bottle(H150×Φ120, H250×Φ200)에 넣고 6시간 이상 건식 혼합하였다. 이 때 볼밀의 회전속도는 160 rpm이었다. 혼합된 분말은 200 mesh의 iron net으로 제조된 육면체의 반응 mold에 장입하였고, 1~100 atm의 압력으로 N₂ gas를 주입하였다. 점화는 직경 0.5 mm의 Ni-Cr wire를 이용하여 시편위에 장착된 Ti+C₂F₄의 ignition powder에 점화되었다. 본 실험에서 얻은 생성물의 결정구조 분석은 XRD(D5000, SIEMENS, Germany)를 이용하였다. 또한 생성물의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(JSM-5410, JEOL, Japan)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

α-Si₃N₄의 제조를 위해서 본 연구에서는 두 가지의 목표를 설정하였다. 첫째는 Si가 완전히 질화반응을 함으로써 순수한 Si₃N₄ 분말을 얻는 것이고 둘째는 생성된 Si₃N₄ 분말중의 높은 α-phase를 얻는 것이다. 따라서 본 연구에서는 α-Si₃N₄ 분말의 제조를 위한 최적조건의 확립을 위한 반응계를 조사하고 그 반응계에서 최적의 조성을 확립하고자 한다. 여기서 본 연구의 효율성을 도모하고자 공통된 반응변수로서 반응기의 내부 용적은 5 L로 고정

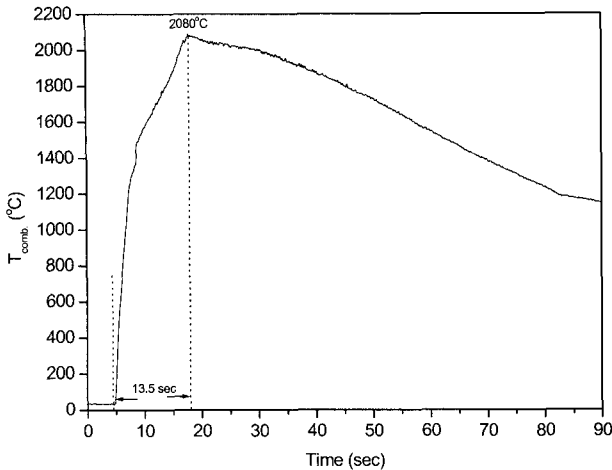


Fig. 3. The combustion temperature profile of Si-N₂ system at 60 atm of initial N₂ pressure.

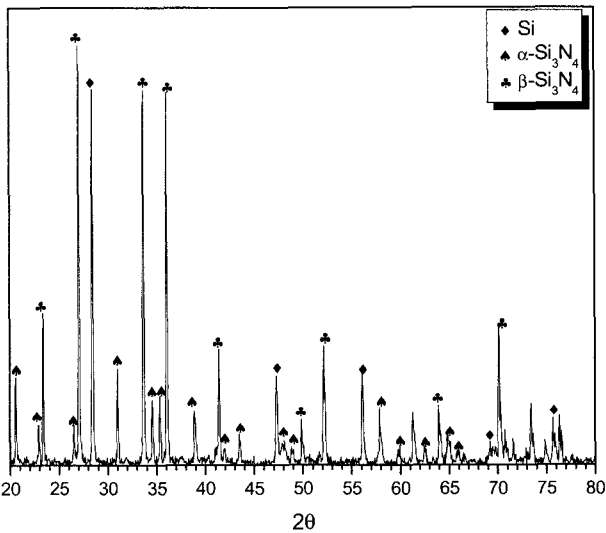


Fig. 4. XRD pattern of the combustion product of Si-N₂ system at 60 atm of initial N₂ pressure.

하였고, 혼합물의 양은 100 g, 초기 반응기 압력은 60 atm 을 기준으로 하였다.

Fig. 3은 60 atm의 N₂ 분위기 하에서 Si의 연소온도 profile이다. 그림에서 볼 수 있듯이 연소온도는 약 2080°C 였다. 이 연소온도는 Si의 질화반응을 위해 충분한 연소 온도이므로 만일 Si의 연소반응에 의한 질화반응이 단순히 연소온도에 의해 좌우된다면 완전한 질화반응이 일어나 순수한 Si₃N₄가 생성될 것이라 예상할 수 있다.

Fig. 4는 60 atm의 N₂ 분위기 하에서 Si의 연소반응의 생성물을 XRD로 분석한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 연소생성물에는 상당량의 미반응 Si와 β-Si₃N₄가 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 따라서 자전연소합성에 의한 Si의 질화반응은 연소온도 이외의 다른 조건이 충족되어야만 하는 것으로 예상된다.

일반적으로 Si-N₂계의 자전연소반응에 의한 완전한 질화반응은 불가능한 것으로 알려져 있다. 왜냐하면 Si의 연소온도는 Si의 용점(1412°C)보다 높아 Si의 질화반응에 있어 Si는 액상 형태로 존재하지만 용융 Si의 N₂의 확산계수는 10⁻⁴ cm²/sec 이하이고, 용해도는 겨우 0.1 wt%이기 때문이다. 따라서 Borovinskaya는 첨가제로서 ammonium halide(NH₄F, NH₄Cl)를 사용함으로써 질화반응을 도울 수 있다고 보고하였고,¹⁸⁾ Cao는 첨가제로서 NaN₃가 질화반응에 도움을 준다고 보고한 바 있다.²¹⁾ 그러나 ammonium halide를 첨가제로 사용할 경우 반응 생성물에는 HF, HCl 등과 같은 산이 생성되어 반응기를 부식시키는 등 위험 요소가 동반되는 단점이 있다. 또한 첨가제로서 NaN₃를 사용할 경우 free Na가 반응생성물에 존재하여 반응의 위험성을 가중시키는 단점이 있다.

Table 1은 NH₄Cl과 NaN₃를 각각 1 mole씩 동시에 사용하였을 경우의 반응생성물 및 반응열적 data이다. Table 1에서 볼 수 있듯이 반응생성물에는 NH₄Cl과 NaN₃가 각각 사용되었을 경우 존재하였던 HCl이나 free Na이 존재

Table 1. The Reaction Products and Properties between NaN₃ and NH₄Cl at 1 atm

	Concentration (Mole)	Pressure (atm)	Volume (Liter)
Product	NaCl(S)	1.0000	
	H ₂ (G)	1.9973	0.4995
	N ₂ (G)	1.9991	0.5
	NH ₃ (G)	0.0018	0.0005
Total concentration	4.9982	1	289.8
Enthalpy (KJ)		-314.3	
Entropy (J/K)		921.2	
Reaction Temp. (°C)		581	

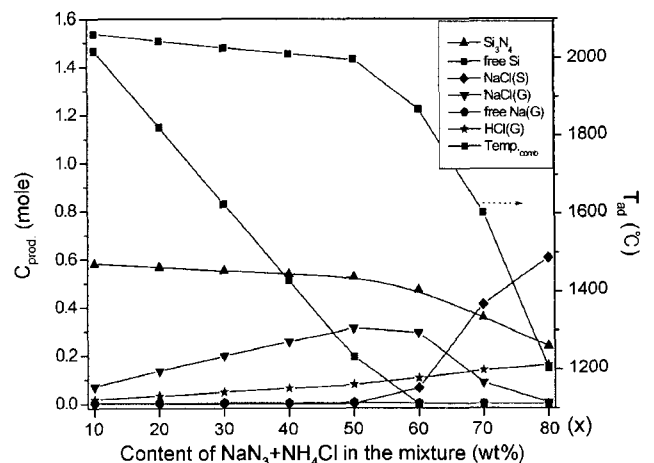


Fig. 5. The reaction product and adiabatic combustion temperature with various additive(NaN₃+NH₄Cl) contents at 50 atm of initial N₂ pressure.

하고 있지 않음을 확인할 수 있다. 대신 상호 반응하여 NaCl과 H₂, N₂가 생성됨을 알 수 있다. 여기서 NaCl은 반응계에서 희석제의 역할을 하게 되며 N₂는 혼합물 내부에서 생성되어 질화반응에 도움을 줄 수 있다.

Fig. 5는 NH₄Cl과 NaN₃를 첨가제로 사용하였을 경우 연소반응 후 첨가제의 양에 따른 생성물의 농도를 계산한 결과이다. 여기서 NH₄Cl과 NaN₃의 비율은 1:1이었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 첨가제의 양이 60 wt% 이상일 때부터 미반응 Si는 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 또한 첨가제의 양이 80 wt% 이상일 때부터는 연소반응 자체가 일어나지 않는 온도범위임을 알 수 있다. 첨가제의 양이 증가함에 따라서 연소온도가 감소하는 이유는 첨가제의 양이 증가함에 따라서 Si의 양이 감소하기 때문이다. 여기서 실험적 오차를 감안하였을 때 완전한 질화반응을 위한 최적의 첨가제의 양은 50~70 wt%의 범위에 존재함을 예상할 수 있다.

Fig. 6은 첨가제의 양이 각각 50, 60, 70 wt%일 때 연소반응 후의 생성물을 XRD로 분석한 결과이다. 여기서 보면 첨가제의 양에 따른 세 경우 모두 α/β 상의 비율은 비슷하였으며 공통적으로 미반응 Si는 여전히 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 즉 여기서 단순히 첨가제만의 존재 하에서의 연소반응에 의한 질화반응은 완전히 이루어지지 않았을 뿐더러 α-phase의 분율도 비교적 낮음을 알 수 있었다. 따라서 첨가제 외에도 희석제를 첨가함으로써 반응온도를 낮추어 α-phase의 분율을 높일 필요가 있었으며, 연소속도를 낮추어줌으로써 완전한 질화반응을 유도할 필요가 있었다. 일반적으로 자전연소합성법을 이용한 Si₃N₄의 제조를 위해서 사용되는 희석제는 그 최종 생성물인 Si₃N₄가 사용된다. 그러나 본 연구에서는 약 800°C의 용

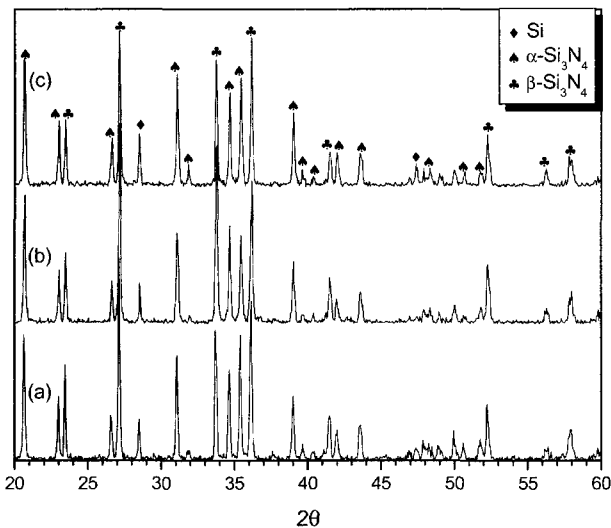


Fig. 6. The XRD patterns of reaction products synthesized at 60 atm of initial N₂ pressure with various additive (NaN₃+NH₄Cl) contents.

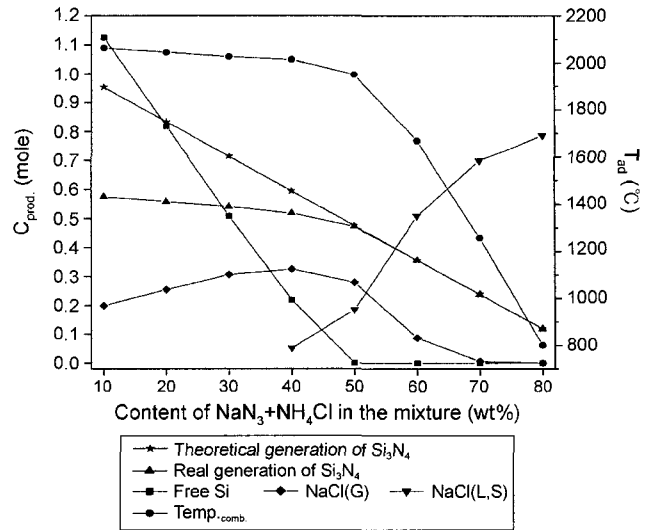


Fig. 7. The reaction products and adiabatic combustion temperature with various additive (NaN₃+NH₄Cl) contents and 10 wt% of NaCl at 60 atm of initial N₂ pressure.

점을 가지고 있어 Si₃N₄ 보다 연소온도를 낮추는데 더욱 효과적이고 반응후 생성물에서 제거하기가 용이한 NaCl을 사용하였다.

Fig. 7은 NaCl의 첨가량을 10 wt%로 고정한 상태에서 첨가제의 양에 따른 반응 생성물 및 연소온도를 이론적으로 계산한 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 첨가제의 양이 증가할수록 미반응 Si는 급격하게 감소하였으며 첨가된 Si의 양을 고려하였을 때 실제 생성되는 Si₃N₄의 양도 이론적인 생성량에 근접하였다. 초기혼합물에 존재하여 있는 NaCl은 첨가제의 양이 40 wt%일때까지는 모두 기화하여 기상으로 존재하여 증가하게 되는 반면, 첨가제의 양이 40 wt%를 넘어서면서부터는 기상의 NaCl이 점차 감소하게 되고 고상의 NaCl이 생성되게 된다. 고상의 NaCl의 존재와 동시에 연소온도는 급격하게 떨어지기 시작하고 첨가제의 양이 60 wt%를 넘어서게 되면서 연소온도는 연소반응이 일어나지 않을 정도의 수준으로 떨어지게 되는 것을 알 수 있다. 실험적인 오차를 감안하였을 때 여기서 알 수 있는 본 실험조건에서의 최적 조성은 첨가제의 양이 약 50~60 wt%임을 알 수 있다.

Fig. 8은 (50-X)wt%Si+Xwt%NaCl+50wt%(NH₄Cl+NaN₃)의 조성에서 X 값, 즉 NaCl의 양의 변화에 따른 연소반응 후의 연소온도와 연소생성물의 농도를 계산한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 NaCl의 양이 약 8%일 때부터 미반응 Si는 존재하지 않는 것을 볼 수 있고 약 20 wt%까지 증가하여도 자전연소반응은 존재할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 SiCl_x의 존재 때문에 NaCl의 양이 8 wt%일 때 미반응 Si는 존재하지 않음에도 불구하고 이론적인 Si₃N₄의 농도와 실제 Si₃N₄의 농도에는 약간의 차이를 나타냄을 알 수 있다.

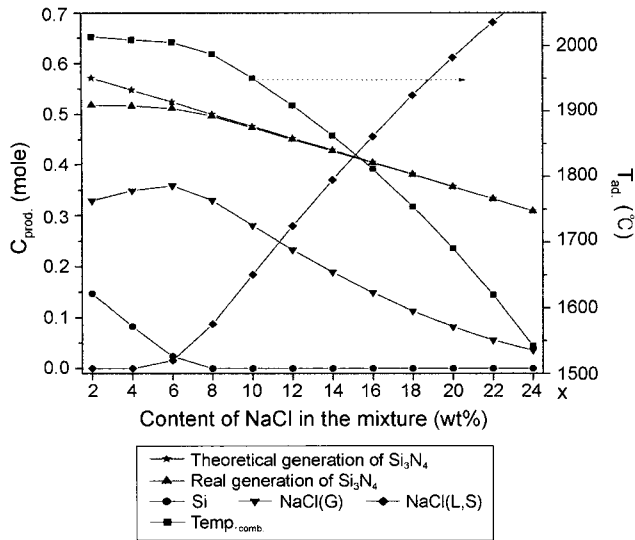


Fig. 8. The reaction products and adiabatic combustion temperature with various Si and NaCl contents at 50 wt% of additive ($\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$) and 60 atm of initial N_2 pressure.

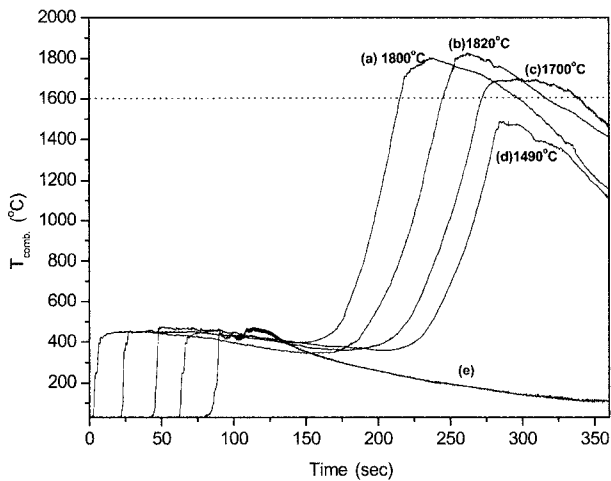


Fig. 9. The combustion temperature profile with various NaCl contents at 50 wt% of additive ($\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$) and 60 atm of the initial N_2 pressure in (50-X)wt%Si+Xwt% NaCl+50 wt%($\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$) system. (X = (a) 10, (b) 11, (c) 12, (d) 13, and (e) 14).

Fig. 9는 앞선 Fig. 8의 조건에서 X가 각각 10, 11, 12, 13, 14일 때의 연소온도 profile이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 NaCl의 첨가량이 10, 11 wt%일 때에는 연소온도가 1800°C 이상을 나타내고 있으며, 12 wt%일 때 낮아지기 시작하여 연소온도는 1700°C 이하를 나타내고 있다. NaCl의 첨가량이 13 wt%인 (d)의 경우 1차 분해반응과정을 거쳐 2차 질화반응이 시작되었으나 연소과의 전과가 끝까지 완료되지 못하고 중간에 연소과의 전과가 멈추어 버린 결과이다. 이후의 혼합물은 질화반응을 일으키지 못

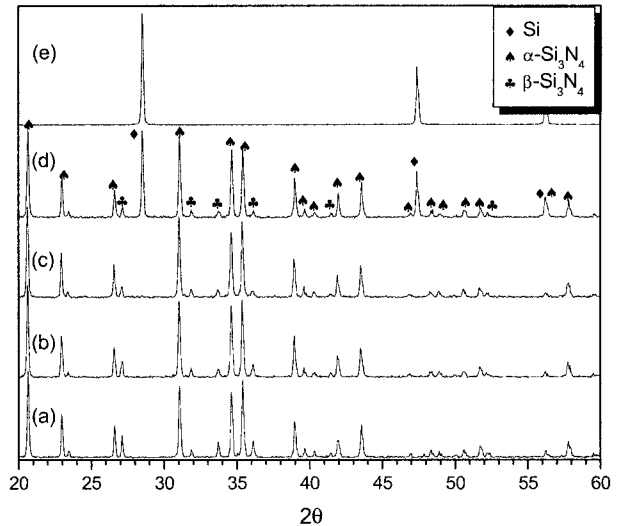


Fig. 10. The XRD patterns of products after washing with various NaCl contents at 50 wt% of additive($\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$) and 60 atm of the initial N_2 pressure in (50-X)wt%Si+Xwt%NaCl+50 wt%($\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$) system. (X = (a) 10, (b) 11, (c) 12, (d) 13, and (e) 14).

하고 1차 분해반응만을 거친 뒤 미반응 Si로 남게 되었다. NaCl의 첨가량이 14 wt%인 (e)의 경우 1차 분해반응만을 거친 뒤 질화반응이 전혀 일어나지 않은 사례이다. 이 경우 반응 생성물에는 Si_3N_4 가 전혀 나타나지 않게 된다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 (a), (b), (c)는 완전히 질화반응이 완료된 경우이며, (d), (e)는 질화반응이 도중에 중지되거나 또는 전혀 일어나지 않은 경우이다. 따라서 연소온도 profile로 예상하여 보면, α - Si_3N_4 를 제조하기 위한 가장 최적의 조성은 (c)의 경우로 최종 조성은 38 wt%Si+12 wt%NaCl+50 wt% ($\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$)임을 알 수 있다.

Fig. 10은 상기조건에서의 연소생성물을 washing 후의 생성물을 XRD 분석한 결과이다. 그림에서 보면 (a), (b), (c)는 완전히 질화반응을 일으켜 Si_3N_4 외에 미반응 Si는 전혀 검출되지 않았다. 그러나 (d)의 경우 질화반응이 진행되다 정지되어 Si_3N_4 와 미반응 Si가 공존하고 있음을 알 수 있다. 또한 (e)는 전혀 질화반응이 진행되지 않아 Si만이 존재하고 있음을 알 수 있다. (a), (b), (c)를 비교하여 보면, 앞서 Fig. 9에서도 예측할 수 있었던 (c)의 경우가 가장 가연한계조건에서 반응됨을 알 수 있다. 즉, 가연한계는 (c)와 (d)의 사이라고 할 수 있는데 이때의 α -phase의 분율은 96.5 wt%를 나타내고 있다. 또한 (a)의 경우는 89.5 wt%, (b)의 경우는 93 wt%를 나타내고 있다. 또한 (d)의 경우도 미반응 Si가 존재하지 않는다고 가정하고 Si_3N_4 만을 계산하였을 때 96 wt%가 나왔다.

Fig. 11은 Si- N_2 -diluent(NaCl)-additive($\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaN}_3$)계 반응에서의 α - Si_3N_4 (a)와 Si- N_2 계에서의 β - Si_3N_4 (b)의 SEM 사진이다. (a)의 α - Si_3N_4 와 (b)의 β - Si_3N_4 사이에 입형의 미

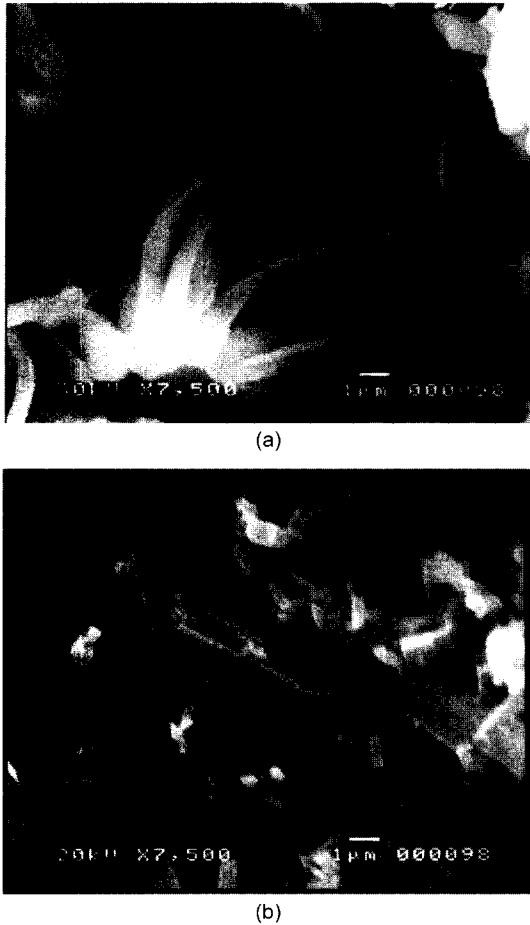


Fig. 11. SEM photographs of α - Si_3N_4 and β - Si_3N_4 for Si-N₂-diluent(NaCl)-additive($\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$) and Si-N₂-additive($\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$) systems, respectively. (a) α - Si_3N_4 and (b) β - Si_3N_4 .

묘한 차이를 알 수 있다. (a)와 (b) 모두 입형이 한 축으로 길게 성장한 fiber 형태를 하고 있는 점은 같지만 그 입형상의 결정성은 큰 차이를 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉 α - Si_3N_4 보다는 β - Si_3N_4 가 결정성이 훨씬 앞서는 것을 볼 수 있다. 즉 β - Si_3N_4 가 훨씬 높은 결정도를 나타내는 이유는 보다 고온에서 오랜 반응시간 동안 머물렀기 때문이라 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 자전연소합성법을 이용하여 Si/N₂/diluent/additive계로부터 α - Si_3N_4 분말을 제조함에 있어 첨가제의 종류와 조성, 희석제의 첨가량에 따른 반응성 및 생성물의 특성을 조사하였는데, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. Si-N₂계의 자전연소반응에서는 2080°C의 높은 연소 온도에도 불구하고 완전한 질화반응은 이루어질 수 없었다.

2. 질화반응을 수월하게 하는 additive로서의 NH_4Cl 과 NaN_3 를 동시에 1:1의 비율로 첨가함으로써 우려되었던 HCl, free Na는 존재하지 않음을 알 수 있었고 안정하고 희석제의 역할까지 하게 되는 NaCl의 생성을 관찰 할 수 있었다.

3. Diluent 및 additive의 종류와 첨가량에 따라 질화반응은 매우 큰 변화를 나타냄을 알 수 있었는데, 본 계에서의 최적 조성은 38wt%Si+12wt%NaCl+50wt%($\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaN}_3$)임을 알 수 있었다. 또한 최적 조성에서 제조된 Si_3N_4 의 α -phase 분율은 최고 96.5 wt%를 나타내었다.

4. 본 계에서 생성된 α - Si_3N_4 와 β - Si_3N_4 의 입형은 모두 한 축으로 길게 뻗은 fiber 형태를 지니고 있었고, β - Si_3N_4 가 보다 결정성이 증가된 입형을 가지고 있었다.

REFERENCES

1. D. S. Park, H. D. Kim, and B. D. Han, "R & D and Commercialization of Silicon Nitride Structural Ceramics," *Ceramist*, **4** [3] 66-81 (2001).
2. J. S. Lee, J. H. Mun, B. D. Han, D. S. Park, and H. D. Kim, "Densification behavior of Reaction-Bonded Silicon Nitride Prepared by Using Coarse Si Powders," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [1] 45-50 (2002).
3. B. U. Cho, D. S. Park, and H. C. Park, "Fracture behavior of Silicon Nitride-Silicon Carbide-Boron Nitride Multi-Layer Composites with Different Layer Thickness," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [7] 622-27 (2002).
4. R. N. Katz, *Progress in Nitrogen Ceramics*, p. 3-20 (1983).
5. A. J. Moulson, "Review : Reaction-Bonded Silicon Nitride ; It's Formation Properties," *J. Mat. Sci.*, **14** 1017-51 (1979).
6. H. Wang, "Effect of Nitrogen Pressure and Oxygen-Containing Impurities on Self-Propagating High Temperature Synthesis of Si_3N_4 ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 297-302 (2001).
7. V. Pavarajarn and S. Kimura, "Catalytic Effects of Metals on Direct Nitridation of Silicon," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [8] 1669-74 (2001).
8. T. S. Sheu, "Effects of Pre-Existed Silicon Nitride in the Direct Nitridation Process of Liquid Silicon," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **18** [4] 609-16 (1997).
9. H. Arik, S. Saritas, and M. Gunduz, "Production of Si_3N_4 by Carbothermal Reduction and Nitridation of Sepiolite," *J. Mat. Sci.*, **34** [4] 835-42 (1999).
10. A. O. Kurt and T. J. Davis, "Synthesis of Si_3N_4 Using Sepiolite and various Sources of Carbon," *J. of Mat. Sci.*, **36** [24] 5895-901 (2001).
11. Z. Wang and I. G. Brown, "Chemical Vapour Deposition of Silicon Nitride in a Microwave Plasma Assisted Reactor," *J. of Mat. Sci.*, **31** [22] 6029-33 (1996).
12. S. David, "Chemistry of Solid State Materials : Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials," Cambridge University Press, 89-98 (1989).
13. A. G. Merzhanov, "Reviews : Fundamentals, Achievements, and Perspectives for Development of Solid-Flame Combustion," *Russ. Chem. Bull.*, **46** [1] (1997).

14. A. G. Merzhanov, "Self Propagating High Temperature Synthesis : Twenty Years of Research and Findings," (1989).
15. J. Kiser and R. M. Spriggs, "Soviet SHS Technology : A potential U. S. Advantage in Ceramics," *Ceram. Bull.*, **68** [6] 1165-67 (1989).
16. K. R. Han, D. I. Kang, and C. S. Kim, "Preparation of B_4C - Al_2O_3 Composite Powder by Self-Propagation High-Temperature Synthesis(SHS) Process under High Pressure," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [1] 18-23 (2003).
17. K. R. Kim, H. C. Lee, and H. Ha, "A Study on the Synthesis of Titanium Nitride by SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis) Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [12] 1096-102 (1993).
18. V. V. Zakorzhevskii and I. P. Borovinskaya, "Some Regularities of α - Si_3N_4 Synthesis in a Commercial SHS Reactor," *Int. J. SHS.*, **9** [2] 171-91 (2000).
19. K. Hirao, Y. Miyamoto, and M. Koizumi, "Combustion Reaction Characteristics in the Nitridation of Silicon," *Adv. Ceram. Mater.*, **2** [4] 780-85 (1986).
20. C. C. Ge, J. T. Li, and Y. L. Xia, "On the Mechanism of Self-Propagating High Temperature Synthesis of Si_3N_4 ," *Int. J. SHS.*, **5** [2] 107-16 (1996).
21. Y. G. Cao, H. Chen, J. T. Li, C. C. Ge, S. Y. Tang, J. X. Tang, and X. Chen, "Formation of α - Si_3N_4 Whiskers with addition of NaN_3 as Catalyst," *J. Cryst. Growth*, **234** 9-11 (2002).