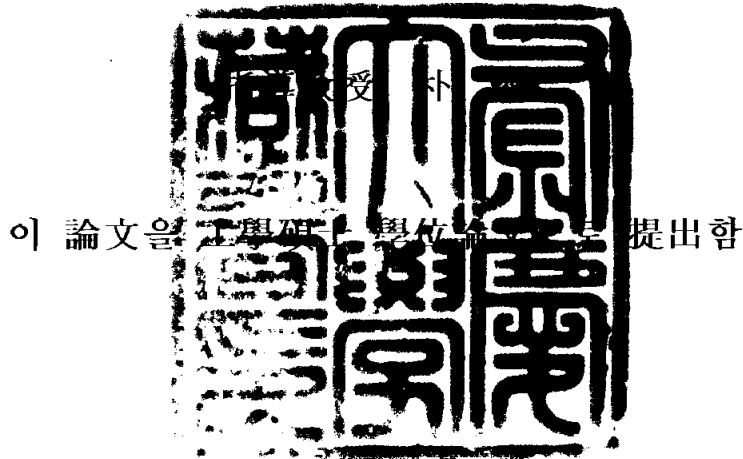


工學碩士 學位論文

배향된 보강 결정립들을 갖는 질화규소
세라믹스의 고온강도에 미치는 종결정의
양과 소결조제의 영향



2004年 2月

釜慶大學校 大學院

材料工學科

金 英 美

金英美의 工學碩士學位論文을 認准함

2003年 12月 26日

主 審 理學博士 鄭 鎬 信



委 員 理學博士 崔 僖 洛



委 員 理學博士 朴 燦



목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
2.1. 질화규소의 성질	3
2.2. 자체강화 질화규소	16
2.2.1. Crack deflection	22
2.2.2. Crack bridging	22
2.2.3. Whisker pullout	22
2.2.4. Tape casting	23
2.3. Si_3N_4 의 상변태와 미세구조	26
제 3 장 실험 방법	30
3.1 시편의 제조	30
3.1.1 소결조제로 6wt% Y_2O_3 와 2wt% Al_2O_3 를 첨가한 경우	30
3.1.2 소결조제로 8.2wt% Er_2O_3 와 2wt% AlN 를 첨가한 경우	34
3.2 물성 측정	35
제 4 장 실험결과 및 고찰	36
4.1 Y_2O_3 - Al_2O_3 를 첨가한 시편의 미세구조와 기계적 특성	36

4.1.1 β - Si_3N_4 whisker 첨가량에 따른 수축률	36
4.1.2 β - Si_3N_4 whisker 첨가량에 따른 온도별 미세조직 관찰	36
4.1.3 β - Si_3N_4 whisker 첨가량에 따른 파괴인성	43
4.1.4 β - Si_3N_4 whisker 첨가량에 따른 상온강도	43
4.1.5 β - Si_3N_4 whisker 첨가량에 따른 고온강도(1400℃)	46
4.2 Er_2O_3 -AlN을 첨가한 시편의 미세구조와 기계적 특성	48
4.2.1 β - Si_3N_4 whisker 첨가량에 따른 수축률	48
4.2.2 β - Si_3N_4 whisker 첨가량에 따른 온도별 미세조직 관찰	48
4.2.3 β Si_3N_4 whisker 첨가량에 따른 상온,고온 강도 측정	50
4.2.4 β Si_3N_4 whisker 첨가량에 따른 온도별 미세조직 관찰	50
제 5 장 결 론	58
제 6 장 참고 문헌	60

The effect of the amount of the whisker seed and sintering additives on the high temperature flexural strength of silicon nitride with aligned reinforcing grains.

Young-Mi Kim

*Department of materials Science and Engineering,
Graduated School
Pukyong National University*

Abstract

Silicon nitride ceramics with different amount of aligned reinforcing grains were prepared by incorporation 3 wt%, 5 wt% and 7 wt% β -Si₃N₄ whiskers. The degree of alignment of the reinforcing grains was increased as the whisker content was increased as determined to the linear sintering shrinkage anisotropy. Silicon nitride ceramics with 3 wt% and 5 wt% β -Si₃N₄ whiskers exhibited bi-modal grain size distributions. The number of the reinforcing grains was increased as the whisker content was increased, but volume fraction occupied by those grains was the maximum for silicon nitride with 5wt% β -Si₃N₄ whiskers. The fracture toughness and the flexural strengths at room temperature were increased as the whisker content was increased in part due to the increased number of the aligned reinforcing grains. However, the flexural strength at 1673 K was the highest for silicon nitride with 5 wt% β -Si₃N₄ whiskers in part to the maximum volume fraction occupied the reinforcing grains.

Key words : silicon nitride, β -Si₃N₄ whiskers, alignment, microstructure, reinforcing grains, high temperature flexural strength

제 1 장 서 론

Si_3N_4 는 강한 공유결합을 하고 있는 물질이므로 고상 소결에 의한 치밀화는 불가능하며 따라서 소결 조제를 첨가한 액상 소결만이 완전 치밀화를 얻을 수 있는 유일한 방법으로 알려져 있다. 이러한 소결 조제는 Si_3N_4 소결체의 미세조직에서 일반적으로 입계면상 (grain boundary phase)으로 남게 되는데 이들의 물리·화학적 성질에 따라 Si_3N_4 소결체의 물성은 크게 변화한다. 질화규소는 취성과 파괴되기 쉬운 재료로서 낮은 신뢰도 및 강한 공유결합으로 인해 열분해가 일어나는 온도 이하에서는 부피 확산 계수가 낮고, 고온에서는 열분해 현상으로 인해 완전 치밀화가 어려운 문제점등이 있어 실제 응용에 많은 제약을 받고 있다.¹⁻³⁾ 일반적으로 세라믹스의 파괴인성은 기지상에 제2상의 보강재를 첨가하는 복합화에 의해서 향상시킬 수 있는데, 이 때 적절한 보강재와 제조방법의 선택, 그리고 기지와 보강재간의 최적의 계면 조절이 수행되어야 한다.⁴⁾

세라믹스의 기계적 성질은 미세구조와 밀접하게 연관된다. 따라서 소결시 원하는 미세구조를 얻기 위하여 소결기구 및 결정립 성장기구를 규명하기 위한 많은 연구가 수행되었다.⁵⁻⁶⁾ 질화규소는 소결조제를 첨가하여 비교적 저온에서 액상을 형성하는 이른바 액상소결을 통해 치밀화를 이룰 수 있다. 이 때 용해-재석출과정을 통해 α - β 변태가 일어나며, 최종 소결체는 미세한 기지와 일부 과대 성장 결정립으로 더 빨리 성장하려는 경향이 있어 형상비가 큰 결정립으로 발달한다. 질화규소 소결체의 파괴인성은 이러한 과대 성장한 주상정의 β - Si_3N_4 결정립에 의한 crack bridging, crack deflection 효과에 의해 증진되며, 이러한 효과는 결정립이 조대할수록, 조대 결정립의 수가 많을수록 커진다.⁷⁻⁸⁾ 결정립 크기의 분포 양상은 소결조제의 종류와 양에 따른 액상의 젖음성과 열처리 조건에 따라서 달라지게 되며,⁹⁾ 특히 출발원료에서의 β Si_3N_4 입자의 양과 결정립 크기 분포에 따라 크게 좌우된다.

질화규소 복합체 제조시 출발 원료에 β - Si_3N_4 를 첨가하면 이들이 seed로 작용하여 더욱 조대한 결정립으로 성장시킬 수 있는데, 이들 seed를 위주로 성장한 보강 결정립의 형상비가 클수록 파괴인성 증진에 효과적이다.⁴⁾ 이러한 관점에서 질화규소 복합체의 파괴인성 향상을 위하여 β - Si_3N_4 whisker를 seed로 첨가하는 것은 흥미로운 연구라고 생각된다. Whisker 강화 복합체를 제조하는데 있어서 whisker의 함량은 많을수록 파괴인성이 증진되나, whisker 함량이 증가함에 따라 소결성이 저하되어 치밀화를 이루기 어려운 단점이 있다.¹⁰⁾ 따라서 파괴인성은 증진시키면서 소결성은 저하되지 않는 적절한 whisker 함량이 요구된다. Whisker 강화 복합체의 소결특성 및 기계적 물성은 whisker의 배열 상태에 따라서도 크게 좌우된다. 만약 whisker가 불규칙하게 배열되어 있는 경우, 소결시 whisker가 성장하는 과정에서 길이 방향으로의 성장이 whisker간에 상호 저지되므로 형상비의 감소를 초래하여 파괴인성 향상에 불리하다. 이러한 현상은 whisker의 적절한 배열을 통해 극복될 수 있다. Whisker를 일방향으로 배열하게 되면 복합체의 치밀화와 균질화에 유리하며, 기계적 물성의 이방성을 부여함으로써 특정방향으로 더욱 우수한 물성을 지니는 복합체도 제작할 수 있게 된다. Whisker를 일방향 배향시킬 수 있는 공정 중에서, 특히 tape casting법은 casting 이후의 적층 과정을 통해서 최종 소결체 내의 whisker 배열 상태를 조절하는데 유용한 공정이다.¹¹⁾ Hirao 등은 tape casting을 통하여 β - Si_3N_4 whisker를 일방향 배향시킨 질화규소 복합체의 경우, whisker 배열 방향에 대하여 수직인 방향의 파괴인성과 강도는 whisker가 불규칙하게 배열된 경우보다 증진된다고 하였다.¹²⁾

본 연구에서는 tape casting을 통하여 β - Si_3N_4 whisker를 일방향으로 배향시켰고, β - Si_3N_4 whisker의 양과 소결조건을 달리함으로써 미세구조와 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1. 질화규소의 성질

질화규소는 동질이상(polymorphism)을 가지고 있어서 저온에서 안정한 상인 α - Si_3N_4 와 고온에서 안정한 상인 β - Si_3N_4 상의 두 가지 결정 형태로 존재한다. Fig.1은 이들의 기본결정 구조로서 두 상 모두 4개의 질소 원자로 둘러싸인 규소 원자와 3개의 규소 사면체를 공유하는 질소 원자로 구성된 SiN_4 사면체를 기본으로 하며 α 상은 Si N으로 이루어진 층들이 ABCDABCD 순의 반복구조로 C축 방향으로 적층된 구조인데 비해, β 상은 ABAB 순서로 적층된 구조이다.^{13, 15)}

질화규소는 Si-N 결합이 강한 공유결합을 보이는데 Pauling의 전기 음성도 이론에 따라 계산된 Si-N 결합특성을 보면¹⁶⁾ 이 결합은 70% 정도의 공유결합과 30%의 이온결합으로 이루어져 있다. Fig 2는 순수한 질화규소중 (Si_3N_4)¹⁸⁾ cluster와 SiAlON중 ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_4\text{N}_6\text{Si}_3\text{N}_6$)¹⁸⁾ cluster의 basal plane의 총 전하밀도(total charge density)를 계산에 의해 나타낸 것으로서¹⁷⁾ 알루미나등의 소결조제가 질화규소와 고용체를 이루게 되면 공유결합이 현저히 저하되는 것을 알 수 있다. 이러한 질화규소의 강한 공유결합성은 질화규소 입자내의 확산이 매우 느린 것을 의미하는데^{15,18,19)} Kijima 등²⁰⁾의 보고에 의한 질소의 자체 확산 계수는 α 상 내에서 $1.2 \times 10^{-12} \exp(-55,700\text{cal}/\text{RT})\text{cm}^2/\text{sec}$, β 상 내에서 $5.8 \times 10^{-6} \exp(-185,700\text{cal}/\text{RT})\text{cm}^2/\text{sec}$ 로서 매우 낮은 값을 보인다. 실제 소결온도를 1750°C 로 한다면 α 상 및 β 상에서의 질소 확산 계수는 각각 1.2×10^{-12} 및 $5.0 \times 10^{-12}\text{cm}^2/\text{sec}$ 로 매우 낮은 값을 가지므로 상압소결에 의한 치밀화는 거의 불가능하다.

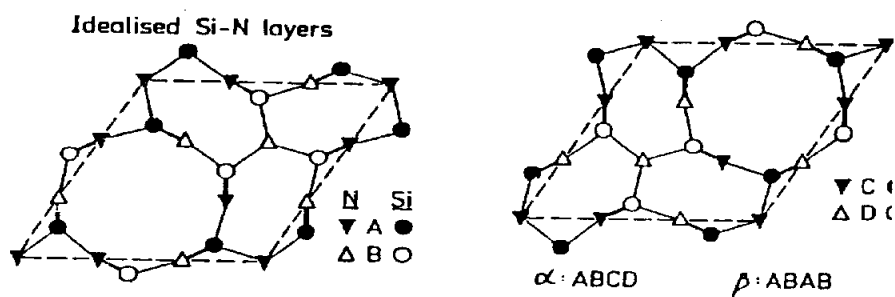


Fig. 1. Idealized Si-N layers in α - and β - Si_3N_4

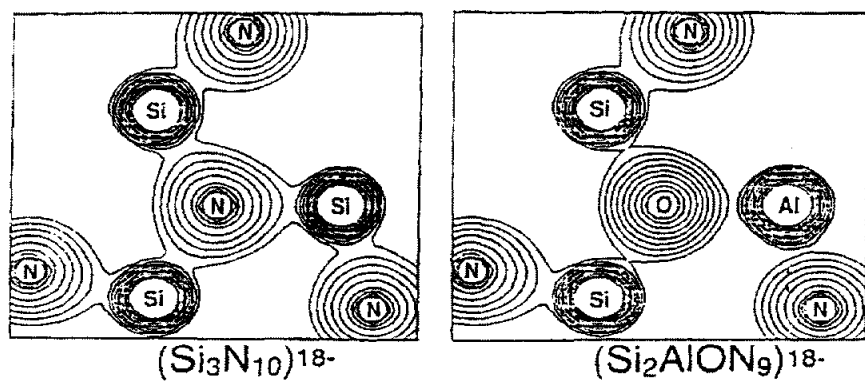


Fig. 2. Total charge density in the basal plane in $(\text{Si}_3\text{N}_{10})^{18-}$ and $(\text{Si}_2\text{AlON}_9)^{18-}$ clusters.

그러나 MgO등을 소결조제로 첨가하여 가압소결한 경우²¹⁾, 액상을 통한 확산계수 값은 $10^{-12} \text{cm}^2/\text{sec}$ 까지 증가하여 소결이 가능하게 된다.

Fig. 3은 β 상의 입자모양으로서 길이 방향으로의 입자성장 속도 상수(grain growth rate constant)가 두께 방향으로의 입자성장 속도 상수에 비해 약 2배 가량 크기 때문에 기둥 모양의 형상을 갖게 된다.²²⁾ 이러한 이방성은 표면 에너지의 차이나 혹은 전위와 쌍정등에 의해 발생하는 것으로 알려져 있는데, 질화규소계에서는 [001]방향과 [210]방향의 고/액 계면 구조의 차이와 국부적인 용질의 확산도차 때문인 것으로 알려져 있다. Hwang²²⁾등은 고분해능 전자현미경(HREM)을 이용하여 질화규소 입자의 고/액 계면을 관찰했는데, 길이 방향인 [001]방향의 성장 선단은 많은 원자 계단을 갖는 반구형(rough interface) 모양인데 비해 두께 방향인 [210]방향은 매우 적은 수의 원자 계단을 갖는 평활한 모양(singular interface)이라고 보고하였다. 한편 질화규소 입자의 basal plane은 질화규소 입자가 처한 환경에 따라 그 모양이 변화되는 것으로 알려져 있다.²³⁾ 질화규소 분말을 소결조제가 거의 없는 상태에서 상전이 시킬 때나 Si 용체중에서는 {101} 과 {10 $\bar{1}$ } 면이 발달하여 pyramidal plane이 발생하고, 소결조제로 산화물이 첨가되어 발생한 oxynitride glass속에서는 (001)면이 발달하여 flat basal plane으로 변환된다고 하였다. 이때 생성된 basal plane은 prism plane인 {100} 면과 계면 구조가 다르기 때문에 역시 성장 속도의 차이를 유발시키게 된다. 이런 현상은 원자 계단을 다수 함유하고 있는 고각입계(high angle grain-boundary)의 성장속도가 원자 계단을 적게 함유하고 있는 저각입계(high angle grain-boundary)의 성장 속도 보다 매우 큰 경우에서 흔히 발견된다.²⁴⁾

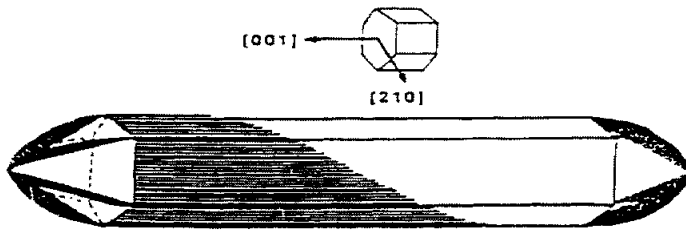


Fig. 3. A schematic showing the solid-solution interface structures in the [001] and [210] directions of a β - Si_3N_4 grain during anisotropic growth.

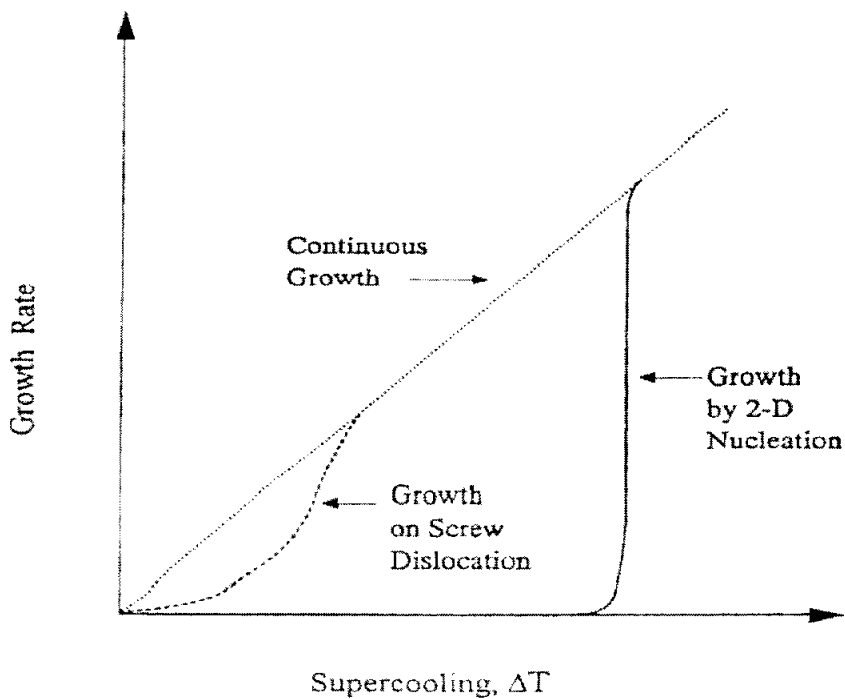


Fig. 4. The influence of undercooling on growth rate for atomically rough and smooth interfaces.

즉, 질화규소에서 basal plane인 (001)면은 rough interface를 {100} 면은 singular interface를 갖게 되어서 (001)면은 성장 구동력(supersaturation)에 대해 직선적이거나 약한 지수 함수적인 관계를 갖고 성장하게 되는 반면, {001} 면은 성장구동력에 대해 지수 함수적인 관계를 갖고 성장하게 되어 질화규소의 입자 모양이 이방성을 갖게 된다.

한편 {100} 면도 큰 성장 구동력하에서는 Fig. 4²⁵⁾와 같이 성장 구동력에 대해 직선적인 성장 관계를 갖게 되는데, Kramer등²⁶⁾은 질화규소 입자들이 성장중에 서로 접촉되지 않도록 소결제를 충분히 첨가하여 2step에 걸쳐 소결하였을 때, 첫 번째 step후 생성된 (001)면과 {100} 면의 성장속도가 같은 것으로부터 이를 확인하였다.

Jackson의 결정 성장 model²⁷⁾에 의하면 고/액 계면이 rough한가 smooth한 가는 에너지와 관련된 요소인 α 값과 연관된다. 예를 들어 $\alpha > 2$ 일 경우 계면은 smooth하게 되고, $\alpha < 2$ 일 경우는 계면이 rough하게 되는데 다른 성장 조건이 동일하였을 경우 rough한 계면의 성장 속도가 빠른 것으로 알려져 있다.²⁸⁾ Table 1은 β 입자의 두 성장 방향에 대한 α 값을 계산한 경우로서 basal plane인 [001] 방향은 그 값이 2보다 작고 pyramidal plane인 [210] 방향은 2보다 큰 것으로 보고되었다.²²⁾ 따라서 큰 성장 구동력을 갖지 못할 경우, (001)면은 rough interface를 가지므로 성장구동력에 따라 성장속도가 직선적으로 증가하게 되어서 성장속도가 크고, {100} 면은 singular interface를 가지므로 성장속도가 작아서 입자모양에 이방성이 나타난다.

이방성을 나타내는 다른 한 요소는 용질의 국부적인 확산 속도차

Direction	1600°C	1700°C	1800°C
[001]	1.93	1.84	1.75
[210]	2.27	2.10	2.05

Table 1. The α value, based on Jackson's modal, calculated for the growth in the [001] and [210] directions.

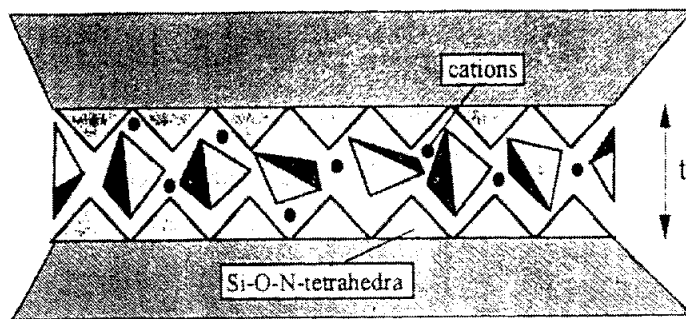


Fig. 5. Schematics of grain boundary film between adjacent Si₃N₄ grains

이이다. Multigrain junction에는 많은 양의 액상이 존재하는데 비해 두 입계 사이에 존재하는 액상은 얇은 film 형태로 존재하게 된다.

많은 보고에 의하면 전자의 액상 형태는 완전한 비정질임에^{29, 31)} 반하여 후자의 경우는 고상과 액상 사이의 정합(coherency) 때문에 반정렬(sem-ordered structure)구조를 갖게 된다고 한다. Fig. 5는 두 입자사이에 존재하게 되는 액상의 얇은 film의 상태를 도식적으로 나타낸 것으로서³²⁾ 이러한 정합은 고체와 액체의 structure-building unit이 매우 유사하고 두 입계 사이에 존재하는 액상 film의 두께가 10~20 Å 정도로 매우 얇기 때문에 일어나는 것이다.³³⁾ 이때 박막 속의 Si-O-N terahedra들은 소결조제로 첨가된 cation들에 의해 서로 결합된다고 한다.³²⁾ 이러한 구조의 차이로 인하여 액상 속에서의 용질의 확산은 두 입계 사이에서 보다 multigrain junction에서 확연히 높게 되며, 이 때 prismatic한 형태의 β 입자들의 [001]방향의 성장은 대부분 multigrain junction을 통해서 발생하고 [210]방향의 성장은 대부분 입계를 따라 발생하므로 후자의 성장 속도가 늦게 된다.

질화규소는 전술한 바와 마찬가지로 자체확산계수가 매우 낮고 약 1877°C에서 분해가 발생하므로³⁴⁾ 소결조제 없이는 치밀화가 불가능하다. 소결조제는 일반적으로 희토류 산화물 등의 많이 이용되는데, 이들은 질화규소 분말이 표면에 언제나 존재하는³⁵⁾ SiO₂와 반응하여 산화용융물을 형성하게 되고, 소결온도가 증가되면 이 산화용융물 속으로 질화규소가 용해되어 산질화물유리를 형성한다.

완전 치밀화를 위한 산화물의 첨가량은 소결방법에 따라 차이가 발생하지만 가압소결 방법을 사용하면 약 2~5 vol%의 첨가량이 요구되며, 상압소결이나 가스압소결 방식을 사용하였을 경우에는 약 15 vol% 정도의 소결조제가 요구된다.

Fig. 6은 현재 상용화 되어있는 질화규소 소재의 온도에 따른 파괴강도 값을 보여주는 것으로³⁶⁾ 치밀화를 위해 사용된 소결조제는 질화규소 소재를 고온에서 사용하게 될 경우 연화되어 파괴강도 값의 저하나 cree 현상을 유발시킨다. 따라서 질화규소 소재를 어느 목적에 사용하는가에 따라 소결조제를 적절히 선택하여야 한다.

Fig. 7은 질화규소 소재의 고온 물성을 향상시키고자 할 때 일반적으로 사용하는 방법을 설명한 것으로 다음과 같은 세가지를 들 수있다. 첫 번째는 소결후 입계에 존재하는 비정질상을 후열처리에 의해 결정화시키는 방법이다. 일반적으로 후열처리는 1100~1400℃에서 실시하며 결정화를 용이하게 조절하기 위하여는 소결 후 급속 냉각으로 입계상에 완전히 비정질상만이 남게 하는 것이 유리하나 대규모 생산시에는 소결로의 크기에 따라 냉각속도가 달라지게 되고 큰 시편인 경우에는 thermal capacity로 인하여 이차상의 결정화는 핵이 생성되는 초기 열처리 단계에서 결정되며 50~100℃ 높은 온도에서 이차 열처리를 통하여 생성된 핵을 성장시키게 되는데, 이때 불균일 핵생 자리를 증가시키기 위하여 TiN이나 HfO₂등을 첨가하기도 한다.³⁸⁾

후열처리에 의해 입계상을 결정화 시켰을 경우 고분해능 전자현미경의 관찰에 의하면 결정화는 오직 triple junction에만 존재하는 glass pocket에서만 발생하는 것으로 보고된 바 있다. 결국 질화규소 두 입자간의 homophase나 질화규소 입자와 결정상 사이의 heterophase는 항상 비정질상으로 남아 있게 되며³⁹⁾, 소결조제의 양을 증가시켜도3정점이나 4정점의 액상양만 증가할 뿐 두 입자사이에 존재하는 액상막의 두께는 변하지 않는다.⁴⁰⁾

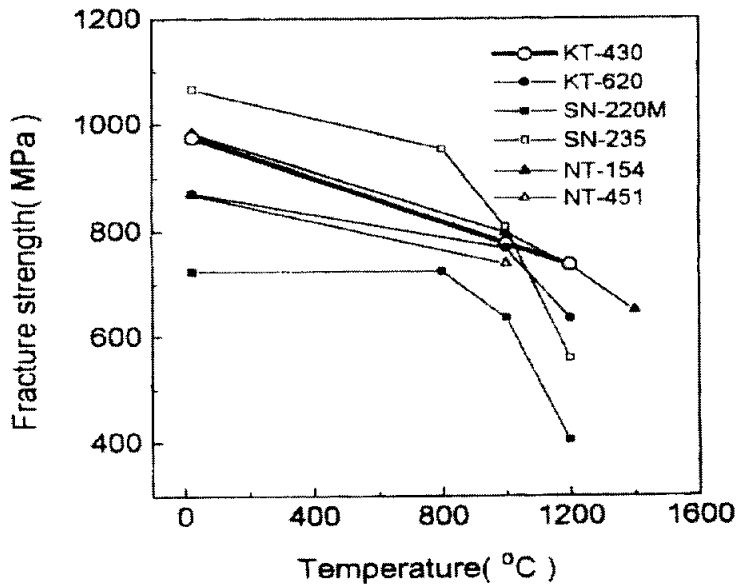


Fig. 6. High temperature strength of commercial silicon nitride ceramics

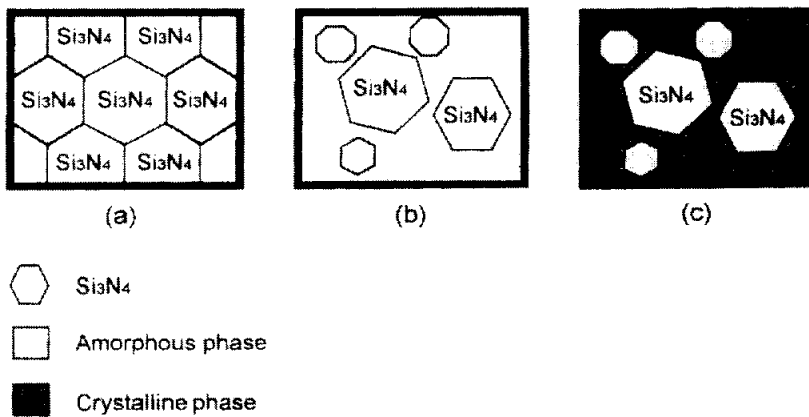


Fig. 7 Grain boundary phases of silicon nitride ceramics, a) no grain boundary, b) glass phase c) crystalline phase

Fig. 8은 후열처리하여 결정화시켰을 경우, 잔여 비정질상에 불순물이 증가될 가능성을 보여준다. 실제 적은 양의 불순물이라도 두 입자 사이에 존재하는 작은 양의 비정질막이 존재하게 되면 비정질상의 물성에 지대한 영향을 미칠 수 있다. 실제로 Yb_2O_3 를 함유하는 질화규소계에서 출발물질로부터 700ppm의 CaO가 불순물로 존재하였을 경우 고분해능 전자현미경으로 입계상의 두께를 측정하였을 때 CaO의 첨가 유무에 상관없이 1~1.1nm이었는데, 이는 두 경우에 있어서 잔류 비정질상의 화학조성이 유사하고 CaO가 균일하게 분포되어 있다는 것을 의미한다. 이를 후열처리를 3정점에 CaO의 용해도가 전혀 없는 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 상을 생성시켰을 때 액상막의 두께는 1.1~1.5nm로 증가 되었는데, 이는 액상막 속에 CaO의 양이 증가했기 때문이다.⁽¹¹⁾

한편 후열처리에 의해 입계상을 결정화시켰을 경우 결정상의 높은 밀도 때문에 specific volume의 감소가 동반된다. 이러한 부피의 감소는 3정점에서의 hydrostatic tensile stress를 유발하게 되고 이는 질화규소의 강도에 영향을 줄일수도 있다. 이러한 잔류응력을 유발시키지 않기 위해서는 액상의 점도가 충분히 낮아서 물질 이동이 쉽게 일어날 수 있어야 하므로 열처리 온도나 시간을 조절해야 한다.⁽⁴²⁾ 또한 대부분의 입계상 물질은 질화규소보다 열팽창계수가 크므로 질화규소 입자의 tangential 방향으로 tensile stress가 발생한다. 이는 시편의 강도 저하뿐만 아니라 파괴인성의 감소도 유발할 수 있다. 그러나 김 등⁽⁴³⁾은 입계상을 질화규소보다 열팽창 계수가 작은 물질을 사용하여 오히려 강도를 증가시킬 수도 있었다.

두 번째는 일시적 액상 소결법으로서 질화규소와 고용체를 형성하는 소결조제를 첨가하여 치밀화중 질화규소 입자내로 용해되어 들어가게 하는 것으로, 질화규소와 소결조제 간에 고용체를 형성하

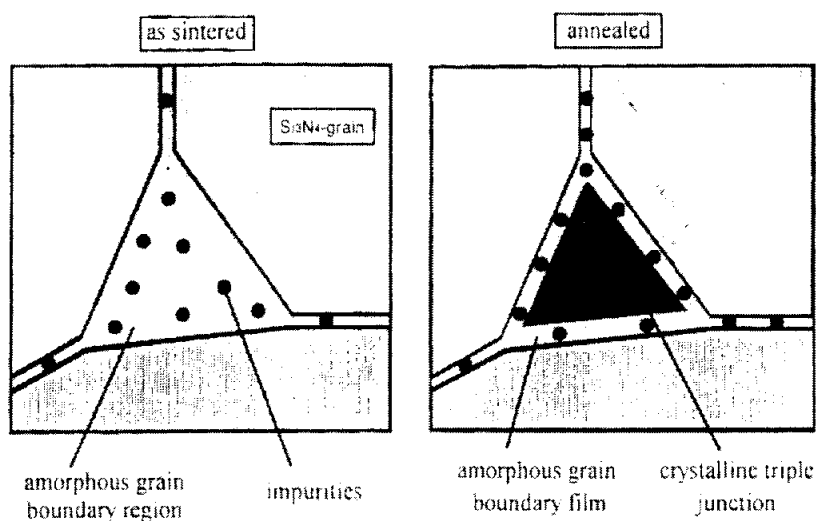


Fig. 8. Schematic of a grain boundary region after sintering and heat treating. It shows, on the one hand, that complete devitrification cannot be achieved and, on the other hand, that impurities of the starting powders are enriched in the amorphous film if they cannot be dissolved in crystalline secondary phase.

는 Si-Al-O-N계⁴⁴⁾나 Be-Si-O-N계에서 이론적으로 가능하다. 그러나 실제로 고용체 단일상만이 존재하도록 출발조성을 조절하는 경우 상압소결로는 90%이상의 밀도를 가진 소결체를 얻기가 매우 어려우므로⁴⁵⁾ 가압소결하여 완전 치밀화된 단일상의 미세조직을 얻거나^{46,47)} 아주 소량의 첨가제를 이용하여 입계면상을 거의 관찰할 수 없는 미세조직을 얻기도 한다.⁴⁸⁾ 세 번째는 내화도가 매우 큰 물질을 첨가함과 함께 그 양을 적게 하는 것으로써 Y_2O_3 와 같은 희토류 산화물을 첨가하는 방법이다. 그러나 이 방법은 상압소결로는 치밀화가 불가능하기 때문에 제조 단가가 비싸지는 단점이 있다.⁴⁹⁻⁵¹⁾

저온 α 상인 질화규소 상은 약 1400°C 이상에서 고온 β 상인 상으로 상전이를 하는 것으로 알려져 있다.^{52,53)} α 상에서 β 상으로의 상전이는 Si-N결합이 파괴되었다가 다시 결합하는 재결합 과정이므로 반드시 중간에 개재할 기상이나 액상이 필요하다.⁵⁴⁾ Fig. 9는 질화규소의 상전이 단계를 개략적으로 보여주는 것이다. 초기 분말로 α 상을 사용하였을 경우, 소결 온도가 상승하면서 소결조제가 액상이 되고 그 액상 속으로 α 상이 용해되었다가 재석출하거나(균일 핵생성)⁵⁴⁾ 초기 분말중에 용해되지 않고 남아있는 α 상이나^{55,56)} β 상 입자 위에 재석출하여⁵⁷⁾ 성장하게 되는데 상전이에 의해 둥근 입자 모양에서 육각 기둥 모양의 입자의 모양으로 바뀌게 된다.

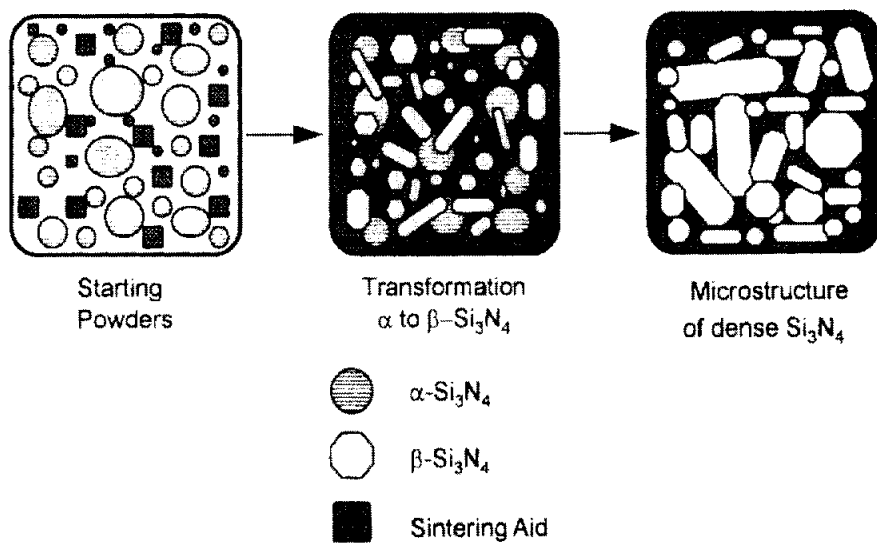


Fig. 9. Phase transformation of silicon nitride ceramics.

2.2. 자체강화 질화규소

세라믹스를 열기관에 활용하고자 하는 시도는 연비규제 및 배기가스 오염 규제 강화가 심화되고 있는 자동차에서 가장 먼저 시도되었다. 이는 세라믹스를 자동차용 엔진에 응용하는 경우 열효율의 10% 이상 향상 및 공해 물질 배출의 20% 감소등 여러 가지 효과가⁵⁷⁾ 기대되기 때문이다.

세라믹스 제품은 이와 같은 장점에도 불구하고 실용화가 되지 못하고 있는데 그 이유는 Fig. 9와 같이 엔지니어링 재료를 선택할 때 고려해야 할 요소들⁵⁸⁾의 측면에서 살펴 볼 수가 있다. 즉, 세라믹스는 기존의 금속 재료에 비해 파괴강도나 내부식성이 우수하지만 파괴인성, 성형성, 그리고 다른 부품과의 접합성 등이 상대적으로 열등하기 때문이다.

Fig. 10은 위와 같이 세라믹스가 갖고 있는 고유한 단점을 극복하기 위한 연구개발 방법을 미세구조의 관점에서 도식화한 것으로서⁵⁹⁾ 초기 구조 세라믹의 연구 개발 방향은 Fig. 11 a)와 같이 내부 결함이 없는 균일하고 작은 입자들을 갖는 미세조직을 만듦으로서 파괴강도를 높이는 것이었다. 그러나 실제로 시편의 내부 결함을 완전히 제거하기는 불가능하고, 가공중 표면에 발생하는 가공결함이나 실제 제품의 사용중에 발생하는 결함 등은 피할 수가 없다. 또한 Fig. 11 a)와 같은 미세조직을 가질 경우, 파괴강도는 결함의 크기에 따라 급속히 감소할 수 밖에 없고 이는 다시 제품의 신뢰도 저하와 직접 연관된다. 그러나 최근에는 Fig. 11 b)와 같이 이중 미세구조의 제품을 만들어 자체강화시키거나 whisker나 fiber등의 사용으로 시편을 복합재료화하여서 어느 정도 결함이 존재하여도 파괴강도의

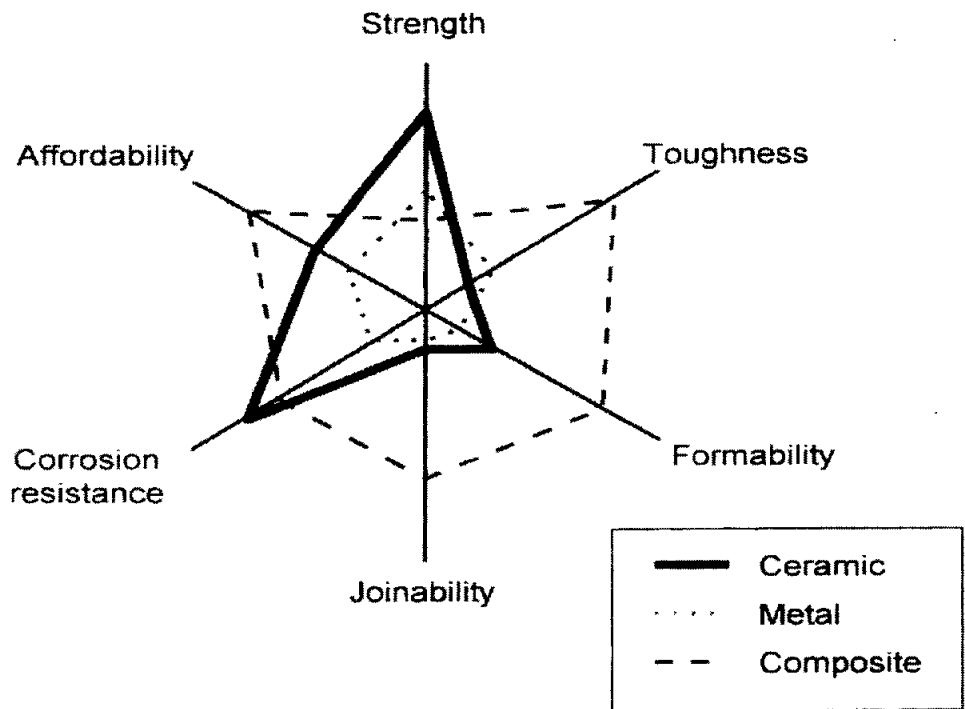


Fig. 10. The dimensionality of a materials sector's choices illustrated by plotting six primary materials selection factors.

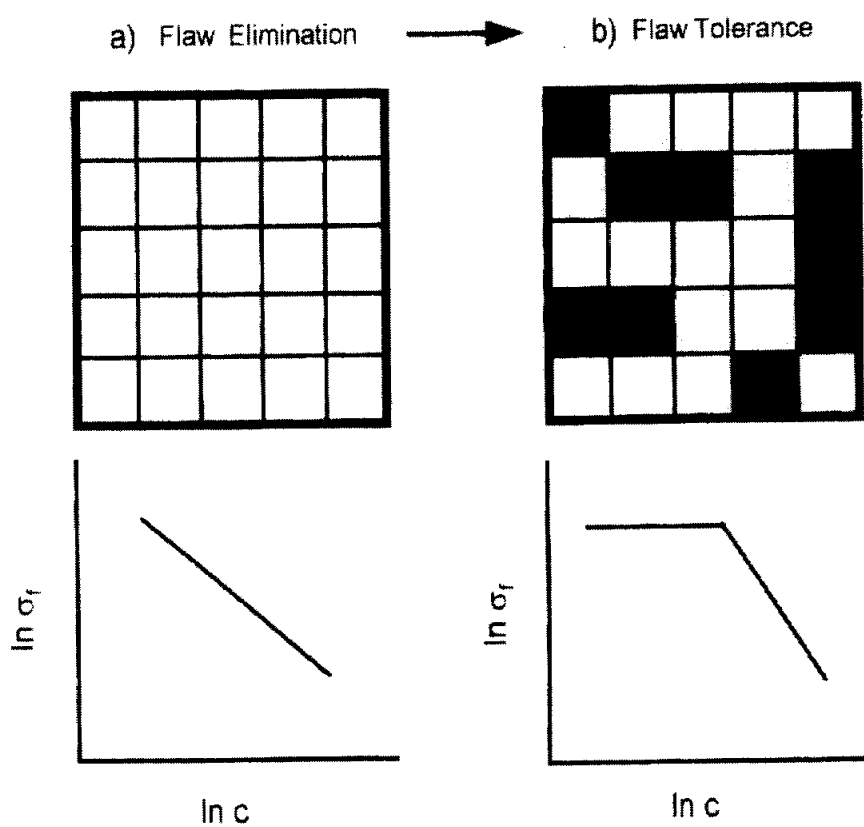


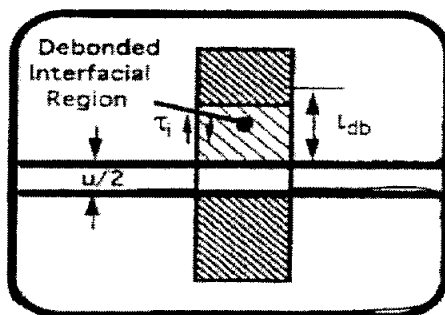
Fig. 11. New trend of structural ceramics.

저하가 없는 소위 “flaw tolerance”한 재료를 개발하고자 하는 시도가 있다.

이러한 경향은 질화규소계에서도 마찬가지로 파괴인성과 신뢰도를 높이려고 하는 노력은 십수년간 지속되고 있다. Fig. 12는 질화규소 요업체의 개발 초기에 행하여진 실험으로, 초기 분말 중 α 상의 비율을 높일수록 파괴인성이 높아지는 것을 보여준다. 출발물질로 β 상을 사용하였을 경우 치밀화가 어려울뿐만 아니라 β 상들이 서로 접촉하여 발생한 steric hindrance에 의해 육각 기둥 형태의 입자들이 발생하지 않게 된다. 반면, 출발물질중 α 상의 비율이 높아질수록 상전이시 α 상이 용해된 빈 자리로 육각 기둥 모양의 β 상 입자들이 잘 발달하게 되며 이들은 서로 엇갈리어 맞물린 형태를 갖게 되어 파괴인성이 높아지게 된다. 그러나 이 방법으로는 파괴인성은 $6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, Weibull modulus는 9이상을 얻을 수 없었다.⁽⁶⁰⁾

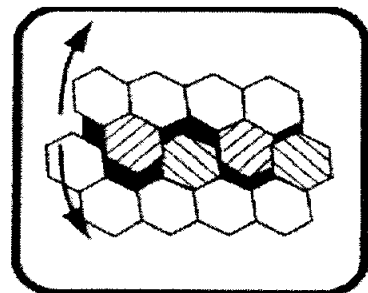
1990년대에 들어서 일본 NKK사에서는⁽⁶¹⁾ 출발물질로 상을 사용하여 고온에서 열처리, 일부 입자를 조대하게 비정상 입성장시켜 이중 입도 분포를 갖게 만들었을 때, 파괴인성 $11.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, Weibull modulus는 23을 얻을 수 있었다. 이는 Fig. 13에서와 같이 조대하게 성장한 육각 기둥 모양의 입자들이 균열의 후면부에서 균열이 더 이상 전파되는 것을 방해하는 crack bridging이나 fiber pull-out, 마찰접촉을 동반한 입자의 회전, 균열의 방향에 대해 기울어진 보강새의 휨 현상과 지지상의 깨짐현상 때문인 것으로 설명되었다.⁽⁶²⁾

한편 α 상을 출발 물질로 사용하였을 경우는 육각 기둥 모양의 질화규소 입자의 상전이 현상이 발생하므로 미세조직의 임의적인 조절이 불가능하고 재현성이 없게 된다.⁽⁶³⁾ 따라서 미세조직의 재현성을 높이려고 출발 물질로 상전이가 없는 β 상을 사용하는 실험이 실



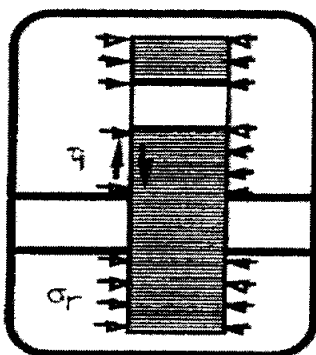
Crack Bridging

(a)



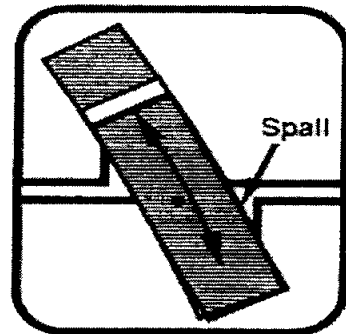
Grain Rotation with Frictional Contact

(b)



Pullout

(c)



**Inclined Reinforcement:
Reinforcement Bending
& Matrix Spalling**

(d)

Fig. 12. Several crack wake mechanisms can be operative in self-reinforced silicon nitride including : a) crack bridging by intract elongated grains, b) frictional translation or rotation of partially separated grains, c) frictional pull-out of elongated grains, d) when the reinforcement is inclined to the crack plane, it is subjected to bending as well as tensile stressed. Spalling away of the matrix at the crack surface partially relieves the bending stress allowing pullout proceed.

시되고 있다. Hirosaki등은 출발물질을 ball milling을 통하여 입도분포가 넓은 β 상 분말을 만든 후 역시 1900℃ 이상의 고온에서 열처리하였을 때 파괴인성 $10.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, Weibull modulus는 53을 얻을 수 있었다. 이때 Weibull modulus 값의 큰 증가는 조대하게 성장한 질화규소 입자들이 시편 전반부에 걸쳐 균일하게 분포되었고 이들이 파괴 원인으로 작용하였기 때문인 것으로 설명하였다. 한편 육각기둥 모양의 질화규소 입자를 과하게 성장시켰을 경우 오히려 파괴인성과 Weibull modulus의 감소 현상이 관찰되었는데 이는 입자 조대화에 따라 파괴인성이 증가되어야 하는 crack bridging현상으로는 설명될 수 없는 것으로, 입자 조대화에 따른 미소균열의 발생과 이의 합체에 의한 조대균열의 생성 때문인 것으로 설명되었다.

출발물질로 β 상을 사용하였을 경우에는 상전이가 개재되지 않았기 때문에 미세조직의 재현성을 높일 수 있었지만 이는 초기 β 상 분말의 ball milling을 통한 넓은 입도 분포로부터 큰 입자들이 비정상 입자의 seed로 작용한 것이었기 때문에 역시 비정상 입자의 수를 인위적으로 조절할 수 없었다. 그러나 기지상 입자로 작용하는 β 상 분말의 입경과 입도 분포를 작게 하고 seed입자로 큰 β 상 입자를 인위적으로 첨가하여 초기 분말을 이중 입도 분포를 만들었을 경우는 미세조직을 제어할 수 있는 것으로 보고된 바 있다.

질화규소 요업체에서 파괴강도와 파괴인성은 Fig. 14와 같이⁶⁴⁾ “trade off”관계이다. 즉, 파괴인성을 증가시키고자 고온열처리를 통해 입성장을 시켰을 경우, 파괴강도의 저하는 피할수 없는 현상이다. 그러나 Hirao등은 tape casting방법을 이용하여 β 상의 seed 입자들을 정렬 시킨 후 tape casting된 판들을 서로 적층시켜 소결 하였을 경우 파괴인성 $11.1\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 파괴강도 1092MPa, Weibull modulus

는 46을 얻어 처음으로 질화규소 요업체에 synergy 효과를 얻을 수 있었다.

2.2.1. Crack deflection

균열이 전파되면서 보강재를 만날 경우, 균열에 대한 저항이 약한 계면을 따라 진행하면서 그 방향이 굴절되어 균열의 진행이 방해받게 된다. whisker의 배열 방향과 균열진행 방향 사이의 각이 20~50° 일때 잘 일어나며, whisker의 기지상간의 탄성계수나 열팽창계수의 차이가 클수록 휘스커 주위에 형성되는 잔류응력에 의해 더욱 심하게 일어난다.

2.2.2. Crack bridging

whisker강화 복합재료에서 일어나는 가장 주된 강화기구로서, 균열이 전파되는 동안 crack tip의 뒷부분에서 손상되지 않은 whisker에 의해 bridging이 일어나 균열이 더 이상 전파되는 것을 막아준다. 즉, 균열첨단의 뒷부분에서 양쪽 균열면을 연결시켜줌으로써 균열이 더 이상 벌어지지 않고 closure force가 작용하게 된다.

이 때 보강재와 기지상 사이의 계면을 따라 부분적인 분리가 필수적으로 일어나게 되고, 짧은 거리의 pullout도 동반한다. 따라서 보강재의 표면이 매끄럽고 기지상과의 계면이 약할 때, 계면분리가 잘 일어나고 인성이 증진된다.

2.2.3. Whisker pullout

균열이 진행되는 중에 균열의 tip에 의해 손상되지 않고 남아있던

whisker가 균열이 더욱 진행되면서 결국은 파괴되어 뽑아져 나와 에너지를 흡수하여 인성이 증진된다. 이 경우에도 whisker와 기지상 사이의 약한 계면 결합이 필수적이며, whisker방향이 균열진행방향과 직각일 때 pullout이 가장 효과적으로 일어난다.

2.2.4. Tape casting

Tape casting 성형공정은 매우 미세한 분말을 수계 또는 비수계 용매(solvent)와 결합제(binder), 가소제(plasticizer), 분산제(dispersant), 소포제(defoamer), 계면활성제 등을 적정비로 혼합하여 세라믹스 슬러리를 제조한 후 움직이는 blade 또는 움직이는 운반 film을 이용하여 소정의 두께로 목적하는 바에 따라서 성형하는 방법으로서, 여러 가지 전자 세라믹스 제조분야에 널리 응용되고 있는 중요한 세라믹스 성형방법 중에 하나이다. 최근에는 구조용 세라믹스의 미세구조 제어에도 이용되고 있다. 즉 세라믹스 matrix에 SiC whisker, Si₃N₄ whisker, SiC platelete 와 같은 보강재를 일방향으로 제어하는 것에 이용되고 있다.⁶⁵⁾

Doctor blade 성형용 용매는 슬러리에 첨가되는 유기첨가제 즉 분산제, 결합제, 가소제, 소포제 등을 잘 용해시킬 수 있는 능력을 가지고 있어야 하며, 낮은 융점, 낮은 점도, 낮은 증발잠열과 함께 사용되는 세라믹스 원료분말과 반응을 하거나 분말을 녹여서는 안되며, 화학적으로 안정한 상태를 유지할 수 있는 성질을 가져야 한다. 또한 첨가되는 용매의 양은 세라믹스 슬러리의 점도에 큰 영향을 주기 때문에 아주 중요하다. 점도가 높으면 green sheet의 두께 조절이 어렵고, 탈포 공정에서 많

은 시간을 필요로 하게 되며, 일정한 두께로의 green sheet를 제조할 수 없으며, sheet의 균열, 휨 등의 결함의 원인이 되기도 한다.

결합제는 green sheet의 손쉬운 취급과 저장성을 얻기 위하여 세라믹스 슬러리에 첨가하며, 용매가 증발된 후 green sheet의 높은 강도를 유지하며, 세라믹스 원료분말과 강한 결합성을 형성하기 위해 사용되어지는 중요한 유기첨가제이다. 가소제는 결합제 polymer의 상호작용을 제어함으로서 green sheet의 낮은 강도와 유리전이온도를 낮게 하는 역할을 한다. 가소제를 사용하지 않는 경우에는 green sheet의 유연성이 없어지고 딱딱하게 굳어져 쉽게 부서지는 결함을 갖게 하며 sheet의 취급에 많은 어려움을 준다. 분산제는 세라믹스 슬러리를 제조할 때 원료분말의 균일한 분산을 위하여 첨가되어지며, 일정량의 분산제를 슬러리에 첨가하면 세라믹스 원료 분말의 농도에 따라서 분말표면에 첨가된 분산제의 약 5 % 정도가 흡착하여 원료분말들의 응집을 제어하여 분산효과를 나타내게 된다.

Fig. 13은 tape casting 공정의 개략도를 나타낸 것이다. 먼저 슬러리를 doctor blade에 붓고 carrier film을 화살표 방향으로 이동시키면 슬러리가 film 위에 일정한 두께를 이루면서 tape을 만들기 시작한다. 또, 휘스커와 같은 보강재를 첨가하게 되면 doctor blade를 통과한 후 이들이 일방향으로 배향되게 된다.⁶⁶⁾

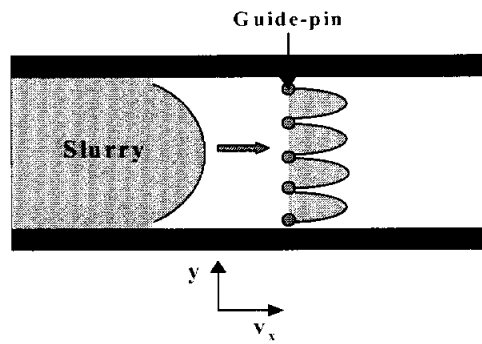
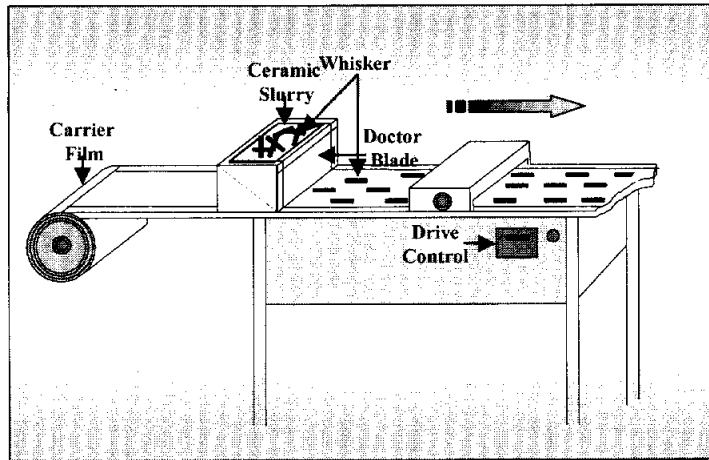


Fig. 13. Schematic diagram of tape casting apparatus

2.3. Si₃N₄의 상변태와 미세구조

α -Si₃N₄를 고온에서 열처리하면 β -Si₃N₄로의 상변태가 일어난다. α - β 상변태는 Si-N결합이 파괴되었다가 다시 결합하는 재결합 과정(reconstructive process)인데, 이러한 과정에는 많은 에너지 변화가 수반되므로 반응시 중간에 개재할 기상이나 액상이 필요하다.

그러나 위의 역과정, 즉 β - α 의 상변태에 대해서는 전혀 보고된 바가 없다. α 와 β 가 상당히 높은 온도(>1500℃)까지도 공존이 가능하다는 사실에 비추어 볼 때 α - β 단방향 변태(monotropic transformation)에 대해서는 연구의 여지가 많다고 할 수 있다.

Jennings는 Si와 질소간의 반응기구 연구를 통하여 Si가 분자상 질소(N₂)와 반응하면 α 가, 원자상 질소(N)와 반응하면 β 가 생긴다고 설명하였다. 다시 말하면 α - β 의 단방향 변태는 Si-N결합이 끊어져 질소가 원자상 형태로 물질전달 통로인 액상을 통해 확산한 뒤 계면에서 반응하여 β 가 생성되는 것이다. 따라서 액상이 존재하는 조건하에서는 결코 β - α 로의 변태는 관찰할 수 없게 된다.

이처럼 α - β 상변태는 액상을 통해 α -Si₃N₄가 용해되었다가 β Si₃N₄로 재석출되는 과정으로 일어나는데 그 통상적인 과정은 다음과 같다. 우선 α 상의 함량이 많은 분체의 경우, 소결조제에 따라 조금씩 차이가 나기는 하지만 약 1400℃나 그 이하의 온도에서 액상이 형성되고 1400~1750℃에서 α 상이 액상에 녹아 β 상으로 석출되는데, 이 때 출발분체 내의 β 입자 위로의 불균일 핵생성(heterogeneous nucleation)에 의해 석출되고 자라는

것으로 알려져 있다. 일반적으로 상변태는 액상을 통해서 일어나므로 그 속도는 물질이동의 통로인 액상의 물리화학적 성질에 따라 달라질 것으로 생각된다.

액상소결의 결과로서 생성되는 치밀한 질화규소계 소결체의 미세구조는 주로 α , β 의 육방정상 및 입계상으로 구성되어 있으며, 입계층(1-5nm) 및 입계 삼중점의 입계상은 비정질의 실리케이트나 산질화물(oxynitride)로 이루어져 있다.

액상소결에 의하여 제조된 모든 질화규소계 소결체에는 이러한 입계상들이 발견되는데, 이러한 입계상은 질화규소계 소결체의 고온 특성에 커다란 영향을 미친다. 입계상의 두께는 첨가제의 종류에 좌우되며, 액상량이 증가되면 삼중점에서의 입계상이 증가된다. 질화규소와 함께 고용체를 형성할 수 있는 것들을 제외한 모든 불순물과 첨가물은 이러한 입계상에 집중된다. 출발조성을 정확히 조절하면 모든 액상이 고용체 형성 시에 흡수되므로 잔류 비정질상이 존재하지 않도록 할 수는 있으나, 이를 실제적으로 달성하기는 매우 어렵다. 입계상이 어느 정도의 질소(4-18 wt%)를 함유하고 있더라도 이러한 입계상은 silicate glass와 같이 거동하므로, 입계상의 연화거동이 어느 정도까지는 고온강도를 결정하게 된다.

그러므로, 유리상의 점도를 저하시키는 칼슘, 알루미늄, 철 등의 불순물을 제거하여야 한다. 우수한 고온특성을 갖는 질화규소계 소결체를 제조하기 위하여 고순도의 질화규소 분체를 출발원료로 사용하는 것은 이러한 이유 때문이다.

질소 함량이 높을수록 입계상의 점도가 증가되므로 질화규소계 소결체의 기계적 특성을 개선하기 위하여 N/O비를 높이거나, 결정화를 촉진하는 첨가제를 사용하고 있다. 예를 들면, Y_2O_3 를 첨가하면

Y-Si-O-N 화합물의 결정화를 용이하게 하므로 MgO 대신 Y_2O_3 를 사용하는 것이 유리하다.

치밀한 질화규소계 소결체의 미세구조에 있어서 또 하나의 전형적인 특징은 β 상의 입자형태이다. 잔존하는 상은 형상비가 5-10 정도이면서 길이가 5-10 μm 정도의 길쭉한 주상 입자구조를 나타낸다. β 상의 길쭉한 입자구조는 약 1000℃까지 소결체의 기계적 성질에 커다란 영향을 미치며, β 입자의 형상비는 주로 출발분체의 상조성, 액상의 특성 및 공정조건 등에 의하여 좌우된다. 이 상에서 고찰한 치밀한 질화규소계 소결체의 미세구조를 도식적으로 Fig. 14에 나타내었다.

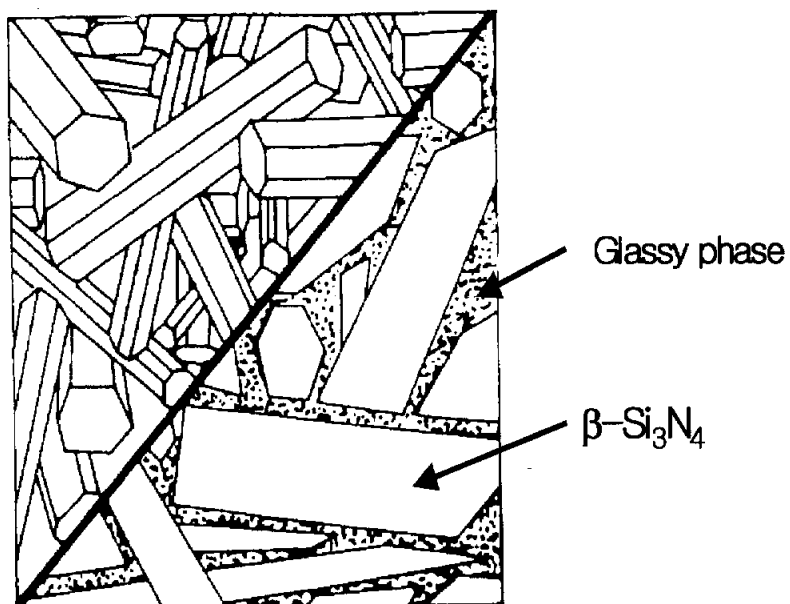


Fig. 14. Microstructure of dense Si_3N_4 .

제 3 장 실험 방법

본 실험에서 사용된 모든 분말의 특성을 Table 2에 나타냈으며 조성은 Table 3에 나타내었다. 본 실험에서는 β - Si_3N_4 종결정을 일 방향으로 배향시키기 위해 Tape Casting법을 이용하였고, 소결첨가제와 β - Si_3N_4 종결정의 양을 따라 미세구조와 고온에서 강도에 미치는 영향을 조사하기 위해 두 단계의 실험을 행하였다. 즉 첫번째 단계의 실험에서는 소결조제로 6wt%의 Y_2O_3 와 2wt%의 Al_2O_3 첨가하고 β - Si_3N_4 종결정의 양을 각각 3, 5, 7wt%로 달리하여 미세 조직과 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 두번째 단계의 실험에서는 소결조제로 8.2wt%의 Er_2O_3 와 1.9wt%의 AlN 첨가하고 β - Si_3N_4 종결정의 양을 각각 0, 3, 5wt%로 달리하여 미세 조직과 기계 강도에 미치는 영향에 대해서 알아보았다.

3.1. 시편의 제조

3.1.1. 소결조제로 6wt% Y_2O_3 와 2wt% Al_2O_3 를 첨가한 경우

Fig.15(a)는 본 실험의 전체적인 공정도이다. Green tape를 제조하기 위하여 Si_3N_4 세라믹스 분말에 소결조제로 6wt% Y_2O_3 와 2wt% Al_2O_3 첨가한 혼합분말에 유기용매인 Methyl-Ethyl ketone과 분산제로 3wt%의 KD-1 (ICI Chemical Co., Barcelona, Spain)을 첨가하여 acetal jar에 직경 5mm 의 질화규소 볼과 함께 채우고 4 시간 동안 1차적으로 planetary 볼밀한 후, 가소제인 dibutyl phthalate (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, U.S.A.)와 결합제인

polyvinyl butyral(Aldrich Chemical Co.)을 각각 25wt%첨가하여 3시간30분 동안 2차 불밀하였다. 이러한 두 단계의 불밀은 분산을 최대화하는 동시에 결합제의 열화를 최소화 할 수 있다. 2차 불밀 이후 seed인 β - Si_3N_4 휘스커를 각각 0, 3, 5wt% 첨가하여 30분 동안 불밀하였다. 이렇게 제작된 슬러리는 질화규소 불을 걸러 낸 후 불밀시 내재되었던 기포를 감소시키기 위해 탈포 공정을 거쳐서 tape casting하였다. 분산제, 가스제, 결합제의 중량비는 세라믹 원료 분말과 관련하여 산출된 비율이다. Tape casting은 doctor blade 장치를 이용하였으며, casting시 blade의 높이는 바닥으로부터 0.45 mm로 하였고 casting 속도는 10 mm/s로 하였으며 tape의 폭은 150 mm였다. 휘스커가 첨가된 경우에는 슬러리 출구에 본 연구를 위해 고안한 휘스커 배향용 guide pin들을 장착한 modified tape casting법을 이용하여 tape casting 진행 방향과 평행하게 휘스커를 배향시켰다. 제작된 green tape는 실온의 공기 중에서 건조시킨 뒤 35mm * 35mm의 일정한 크기로 절단하여 적층하였다. 즉, 휘스커가 일방향으로만 배열되도록 한 장씩 적층하였다. 적층시 tape과 tape사이에 기공을 최대한 줄이기 위해 진공 시스템을 이용하여 적층하였다. 이 때 tape의 두께는 약 0.13mm였고 각 시편 당 평균 60개의 tape를 적층하였다. 적층 이후 40℃에서 50Mpa의 하중으로 10분동안 유지하여 약 7.5mm의 두께로 시편을 제작하였다. 적층이 끝난 시편은 탈지로를 이용하여 tape casting시 첨가했던 유기물들을 제거하였다. 탈지 조건은 시간당 1.5℃로 승온하여 400℃에서 10시간 유지하였다. 탈지된 시편은 200 MPa의 압력에서 5분간 냉간 정수압 압축한 후 가스압 소결하였다. 가스압 소결조건은 1875℃에서 300psi로 4시간동안 소결한 시편을 가지고 기계적 특성을 측정하였다.

Powder	Manufacturer	Grade	Others
Si_3N_4	Ube Industry, Japan	E 10	α
Y_2O_3	H. C. Starck Co., Germany	Fine	
Al_2O_3	Sumitomo Chemical Co., Japan	AKP 30	
Si_3N_4 whisker	Ube Industry, Japan	SN-WB	β

Table 2. Powders used for the experiment

	3wf	5wf	7wf
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	89	87	85
Y_2O_3	6	6	6
Al_2O_3	2	2	2
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	3	5	7

Table 3. Compositions of the Samples

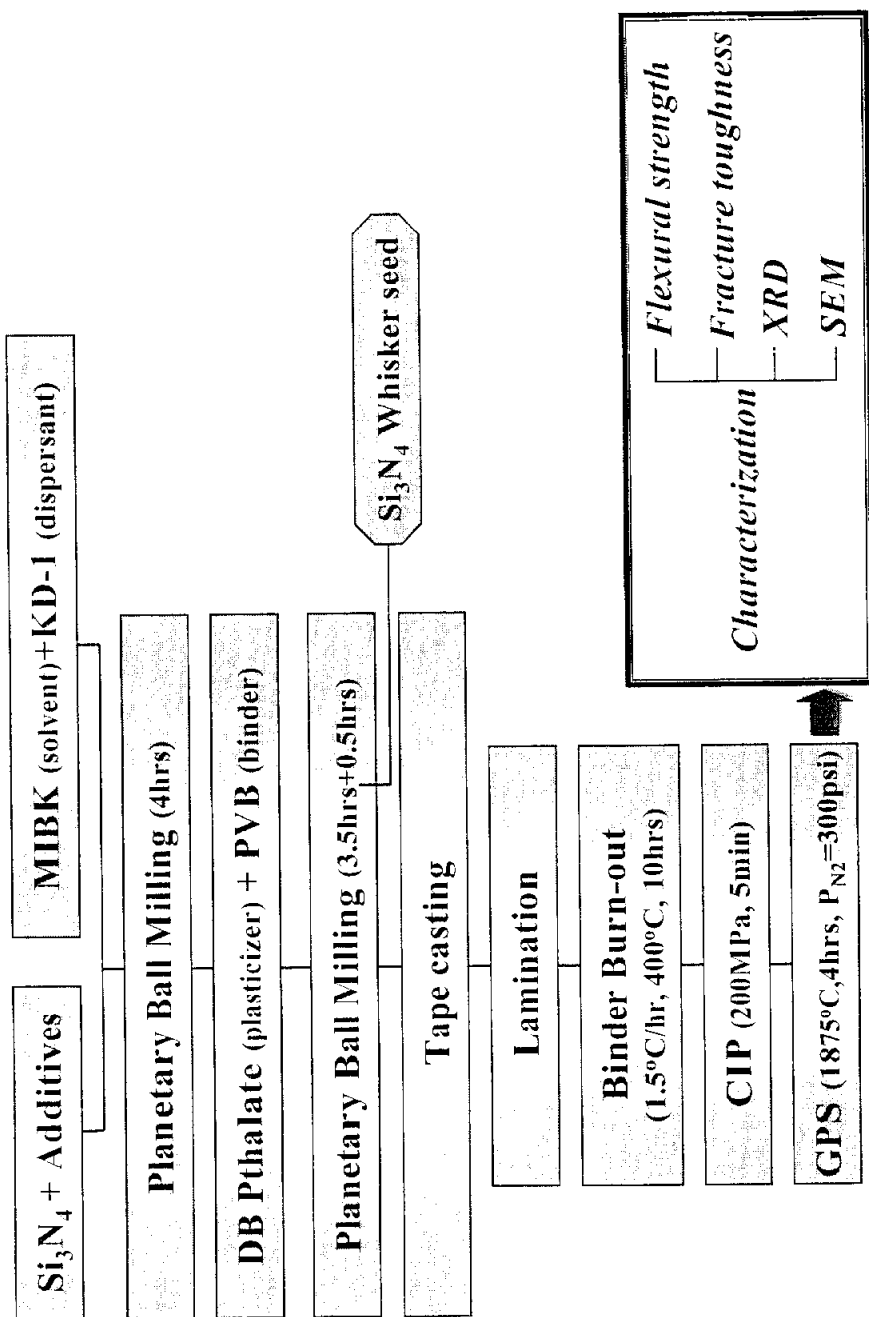


Fig. 15. Schematic diagram of experimental procedure

3.1.2. 소결조제로 8.2wt%Er₂O₃와 2wt%AlN첨가한 경우

실험2에서는 실험1과 같이 tape casting으로 β -Si₃N₄휘스커를 일방향으로 배향시켰으며, 소결조제로 8.2wt% Er₂O₃와 2wt%AlN를 첨가한 혼합분말에 β Si₃N₄ 휘스커를 각각 0, 3,5wt%첨가하였다. 본 실험에서 사용된 모든 분말의 조성은 Table 5.에 나타났다.

그리고 Burn-out과 냉간정수압압축을 한 뒤 1875℃에서 300psi 압력에서 4시간동안 가스압소결한 시편을 가지고 기계적 특성을 측정하였다.

	0Wf	3Wf	5Wf
α -Si ₃ N ₄ (wt%)	89.9	86.9	84.9
Er ₂ O ₃ (wt%)	8.2	8.2	8.2
AlN (wt%)	1.9	1.9	1.9
β -Si ₃ N ₄ (wt%)	0	3	5

Table 4. Compositions of the Samples

3.2. 물성 측정

소결수축률은 소결 전·후의 치수를 0.01mm까지 측정하여 계산하였다. 휘스커의 방향성에 따른 수축률의 변화를 조사하기 위하여 tape casting 면에서는 tape casting 방향, 즉 휘스커 배열 방향과 평행한 방향으로의 수축률(P)과 수직인 방향의 수축률(N)을, 적층면에서는 적층 두께 방향의 수축률(L)을 구하였다. 치밀화 정도를 조사하기 위해 시편의 표면을 #600 휠로 연삭 가공하여 표면 반응층을 제거한 후 water immersion법으로 밀도를 측정하였다. 측정된 밀도는 출발 원료의 혼합 법칙에 의한 이론 밀도에 준하여 상대 밀도로 계산하였다.

밀도 측정 이후 다이아몬드 휠을 사용하여 시편을 폭 4mm, 두께 3mm가 되도록 tape casting 방향과 평행하게 절단한 후 입도 1 μ m 다이아몬드 पे이스트로 연마하여 3점굽힘강도를 측정하였다. 측정 조건으로서 span은 20mm, crosshead는 0.5mm/min로 상온의 공기 분위기에서 측정하였고, 고온강도는 1400 $^{\circ}$ C까지 10 $^{\circ}$ C/min로 승온하여 질소 분위기에서 3점굽힘강도를 측정하였다.

파괴인성을 측정하기 위해 시편의 tape casting 면을 Vickers indenter를 사용하여 196N의 하중으로 15초간 압입한 후 생긴 균열 길이를 측정하여 Evans와 Charles의 식에 따라 계산하였다. O₂ gas와 CF₄ gas를 9:8의 혼합비로 하여 plasma etching한 후 주사현미경으로 미세구조와 파단면을 관찰하였다.

휘스커를 seed로 한 주상정결정립의 배열 양상을 조사하기 위하여 XRD분석을 행하였다. Tape casting면, tape casting면에 수직인 단면, 그리고 적층면을 측정하여 비교 분석하였다.

제 4 장 실험결과 및 고찰

4.1. Y_2O_3 - Al_2O_3 를 첨가한 시편의 미세구조와 기계적 특성

4.1.1. β - Si_3N_4 whisker 첨가량 따른 수축률

소결조제로 6wt%의 Y_2O_3 와 2wt%의 Al_2O_3 첨가한 시편을 1875°C에서 300psi의 압력으로 4시간동안 유지한 시편을 가지고 기계적 특성을 측정하여 나타낸 것이다. 상대밀도는 약 99%이상으로 모두 비교적 높은 밀도를 나타내었다. Fig. 16는 휘스커 seed의 함유량 따른 수축율을 나타낸 것이다. 먼저 휘스커 seed의 배열방향으로의 수축률을 P라 하고, 수직한 방향으로의 수축률을 N, 적층 방향으로의 수축률을 L로 나타내었다. 모든 시편에 있어서 휘스커 seed의 배열방향의 수축률(P)이 가장 작게 나타났으며, 적층 방향으로의 수축률(L)이 가장 크게 나타났고, 수직한 방향으로의 수축률(N)이 중간 값을 나타내었다. 적층 방향으로의 수축률(L)이 가장 크게 나타난 이유는 성형체를 제조할 때 green sheet의 내부보다는 sheet 와 sheet 사이에 더 많은 기공이 존재하였기 때문이다. 즉 소결이 진행되면서 동시에 결정이 기공을 채워가면서 치밀화가 진행되기 때문이다.

4.1.2. β - Si_3N_4 whisker 첨가량 따른 온도별 미세조직 관찰

Fig. 17는 6wt% Y_2O_3 와 2wt% Al_2O_3 를 첨가한 시편의 whisker 첨가량에 따른 미세조직을 나타낸 것이다. 휘스커 배열 방향에 평행한

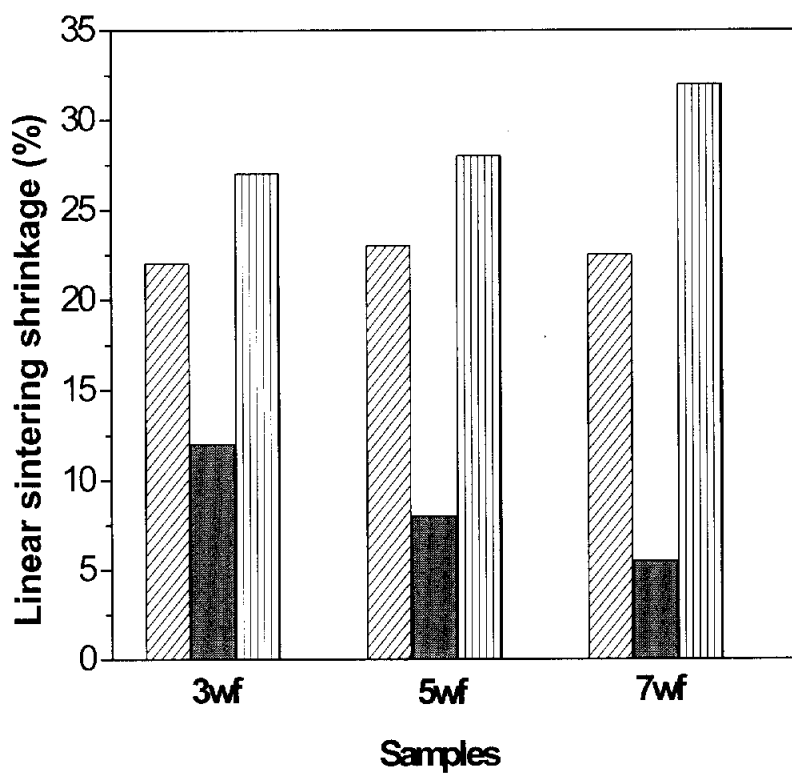


Fig. 16 .Relative density of the samples sintered at 1875°C
for 4h

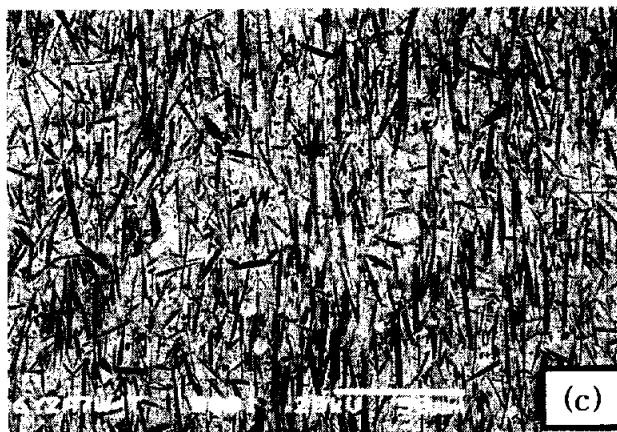
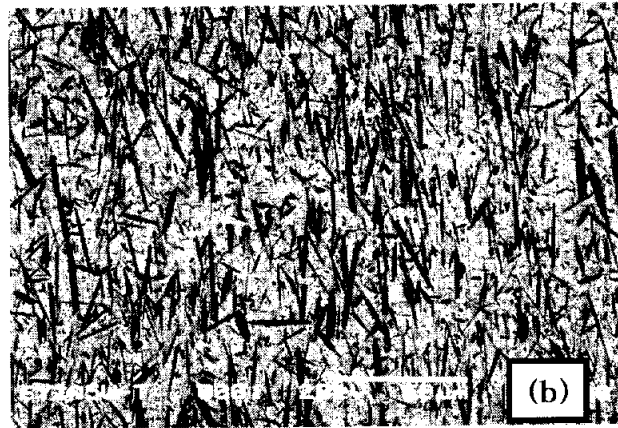
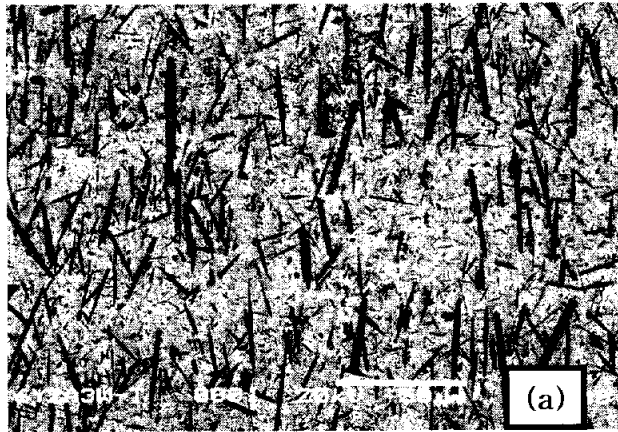


Fig. 17. SEM micrographs of T surface of the sample ;
(a) 3wf, (b) 5wf, (c) 7wf

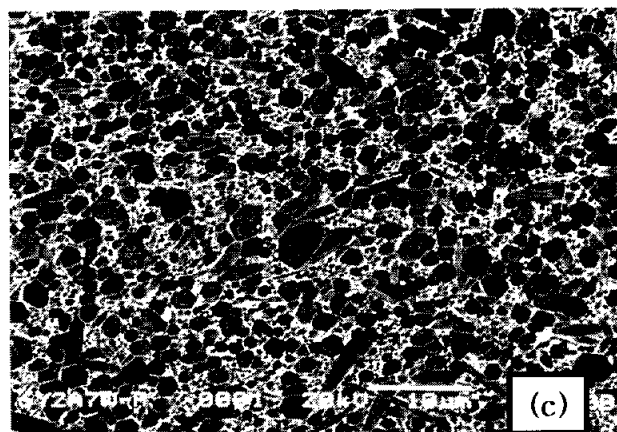
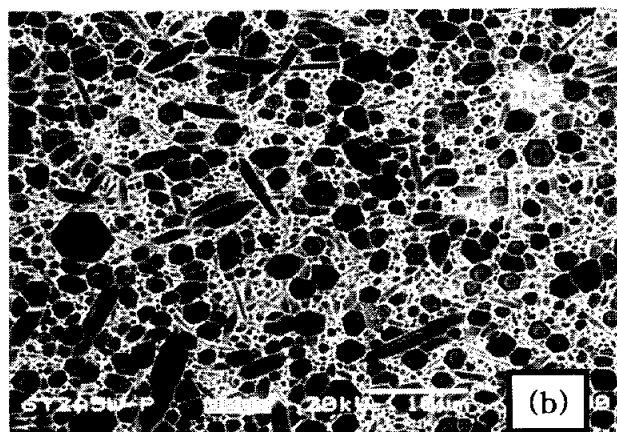
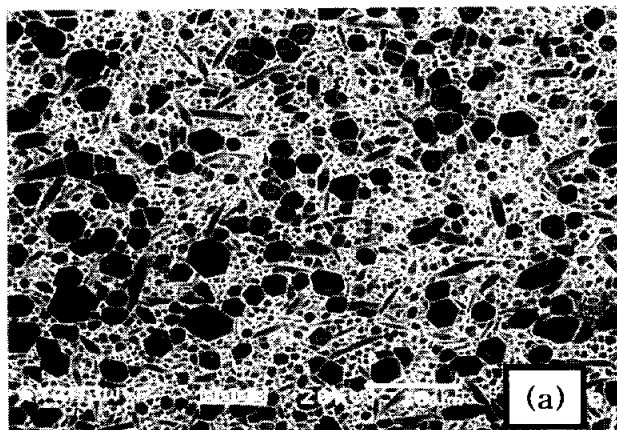


Fig. 18. SEM micrographs of P surface of the sample ;
(a) 3wf, (b) 5wf, (c) 7wf

면을 SEM으로 관찰한 것이며, 휘스커 첨가량이 증가할수록 휘스커의 배열이 잘되었다. Fig. 18는 휘스커 배열 방향에 평행한 면을 SEM으로 관찰한 것이다. 조대한 결정들을 자세히 보면 결정내부에 또 다른 명암을 가진 결정들이 보인다. 이러한 구조를 core/rim 구조라고 한다. 이것은 질화규소의 소결을 위하여 첨가하는 소결조제들 중 Al_2O_3 가 질화규소 입자내로 고용되어 이루어진 질화규소계 고용체다. 이들을 모두 통칭하여 sialon계라고 칭하며 기본적인 결정구조 및 물성들이 질화규소계와 거의 동일하여 질화규소계 세라믹스의 범주에 속한다.^{25, 27)} 즉, 휘스커 seed가 핵으로 작용하여 core가 되고, core를 중심으로 하여 성장한 외부, 즉 그 둘레가 rim이 되는 것이다. core는 $\beta-Si_3N_4$ 휘스커 seed 그 자체이다. 그리고 rim은 sialon이 된다. 이와 같은 core/rim 구조가 나타나는 것은 소결조제인 Al_2O_3 에 의한 것이며, 이 Al_2O_3 를 소결조제로 함유하는 질화규소 소결체에서 나타나게 되는 것이다. 질화규소는 액상소결에 의해 치밀화가 이루어진다. 출발 분체인 $\alpha-Si_3N_4$ 가 액상에 용해되고 다시 재석출될 때 결정내에 Al을 고용체로 가지게 되고 그것이 sialon을 형성하게 되는 것이다. 모든 시편에 있어서 또한 core/rim 구조가 잘 나타났다.²⁸⁾ Fig. 19는 각 온도별 grain의 width를 image analysis를 이용해 500이상의 grain을 측정하여 평균값을 나타낸 것이다. 휘스커 첨가량이 증가할수록 조대한 grain이 많이 분포하는 것을 알 수 있다. 휘스커 seed를 중심으로 조대하게 성장한 결정들의 배향 정도를 알아보기 위하여 휘스커 배열 방향의 단면에 대해 XRD를 분석하였다. Fig. 20는 휘스커 배열 방향의 단면을 온도에 따른 XRD pattern을 나타낸 것이고 옆에 나타낸 수치들은 basal plane인 (002)면에 대한 나머지 주요 peak들의 강도값의 합의 비를 나타낸 것이다. 이 수치가 클수록 휘스커 seed의 배향이 잘 되었다는 알 수 있다. 휘스커 첨가량이 증가 할 수록 배향성이 더 좋아졌다.

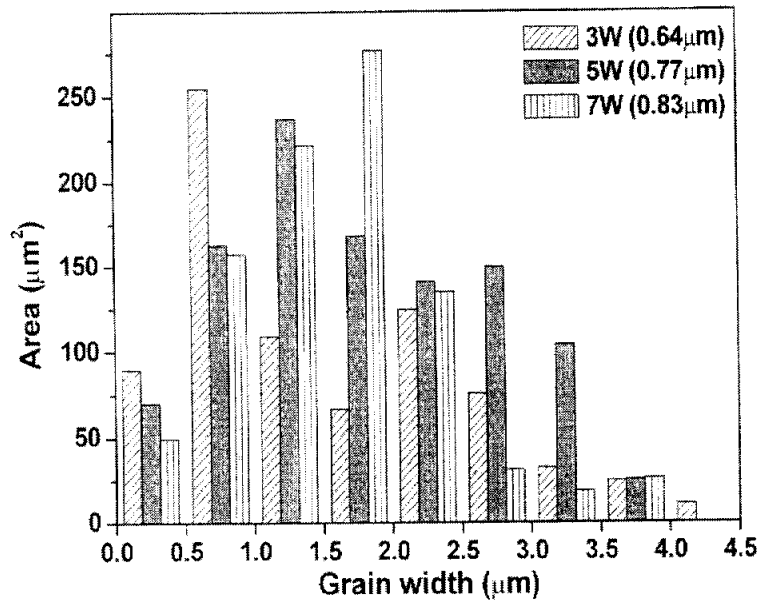


Fig. 19. Distribution of grain width in terms of area fraction

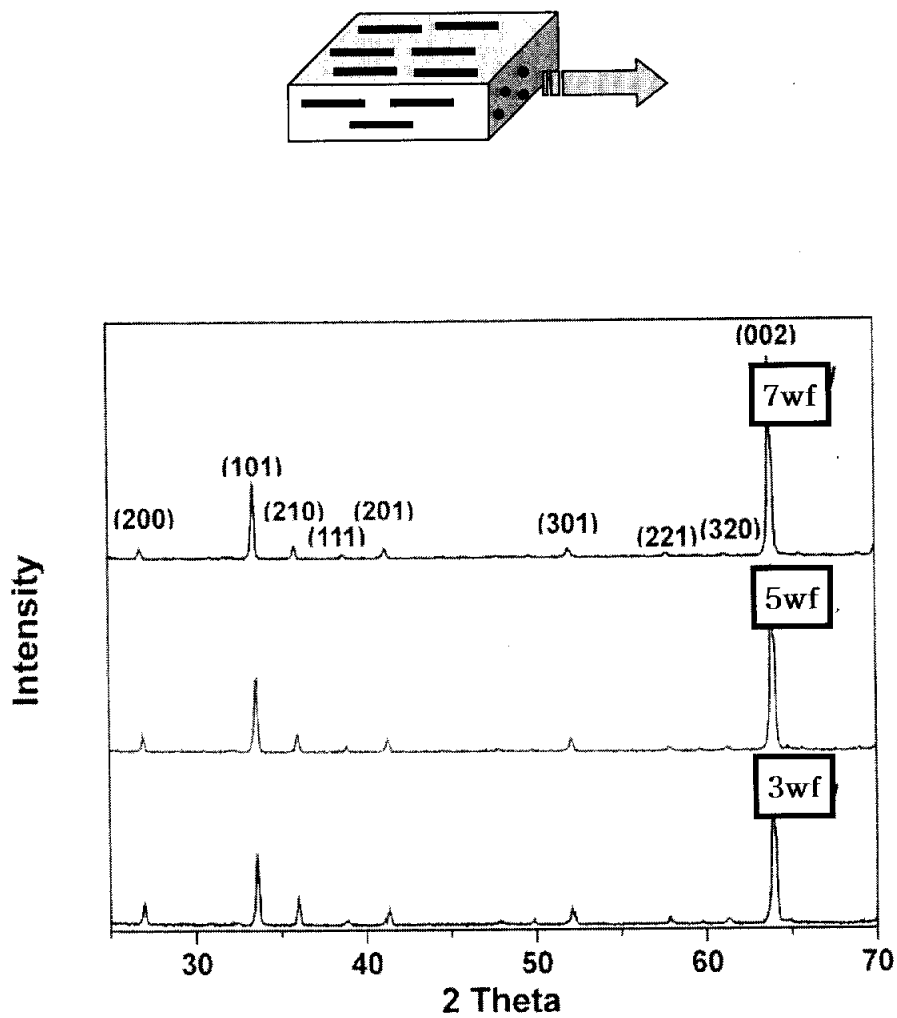


Fig. 20. XRD pattens from P surfaces of the samples.

4.1.3. β - Si_3N_4 whisker 첨가량 따른 파괴인성

파괴인성은 균열 전파에 대한 저항성의 척도이며, indentation법에 의해 발생하는 균열의 길이는 이러한 파괴인성치의 척도이다. 즉, 나타나는 균열 길이가 짧을수록 파괴인성치는 높다.

Fig. 12는 휘스커 첨가량에 따른 시편의 indentation crack length 측정 결과이다. 휘스커 첨가량이 증가할수록 이방성 또한 증가하였다. 즉 whisker 배열 방향과 수직인 방향으로의 균열 길이는 whisker를 첨가하지 않은 시편보다 짧았으며, 이와 반대로 평행한 방향으로의 균열 길이는 더 길게 나타났다. 또한 휘스커 첨가량이 증가함에 따라 이러한 증감의 폭은 더 커짐을 알 수 있었다.

Becher에 의하면 whisker로 강화된 질화규소 복합체의 파괴인성은 β - Si_3N_4 whisker seed로부터의 과대 성장결정립에 의한 bridging 효과에 의해 증진되며, whisker의 체적분율과 직경이 클수록 이러한 효과가 더욱 커진다고 하였다. 또, 과대 성장 결정립이 배향됨으로써 그 배열 방향에 대하여 수직인 방향으로의 파괴인성은 배향되지 않은 경우보다 증진된다고 보고된 바도 있다. 이러한 관점에서 Fig.12에 나타난 결과를 살펴보면, 휘스커 첨가량이 증가함에 따라 whisker의 성장이 증가하므로 수직 방향의 파괴인성이 증가함과 동시에 whisker의 배열이 더욱 효과적으로 이루어짐을 알 수 있다.

4.1.4. β - Si_3N_4 whisker 첨가량에 따른 상온강도

Fig.13은 휘스커 첨가량에 따른 3점굽힘강도를 측정한 결과이다. 휘스커 seed의 배열방향에 수직인 방향으로의 하중을 가했을 때 휘스커를 7wt% 첨가한 시편의 경우 약 $982 \pm 114 \text{MPa}$ 로 가장 높게 나타났고, 3wt%첨가한 시편의 경우 $960 \pm 34 \text{MPa}$ 의 값이 측정되었고,

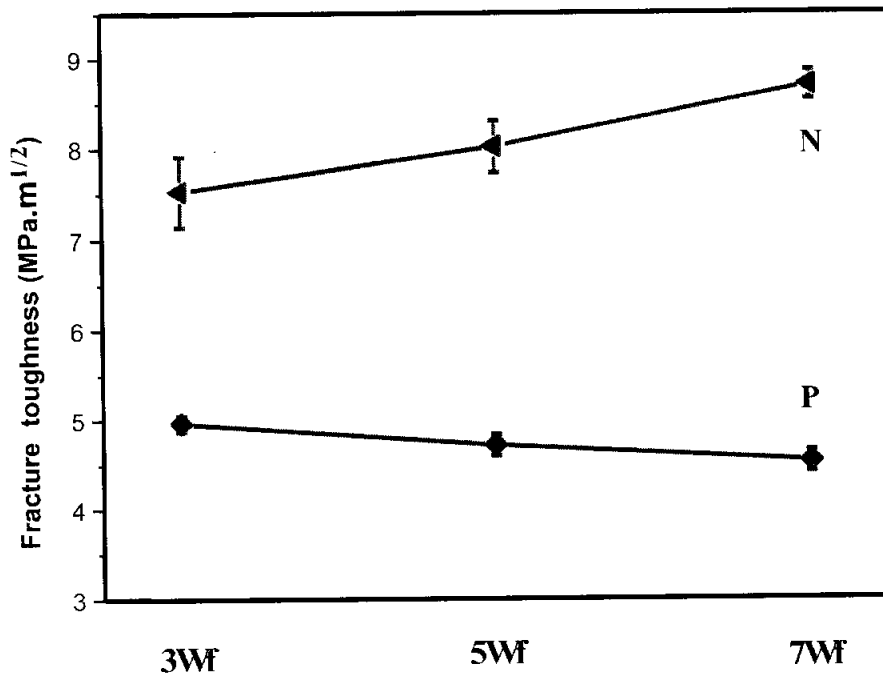
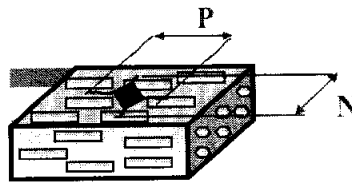


Fig. 21. The fracture toughness of the samples in the directions perpendicular and parallel to the alignment on the plane

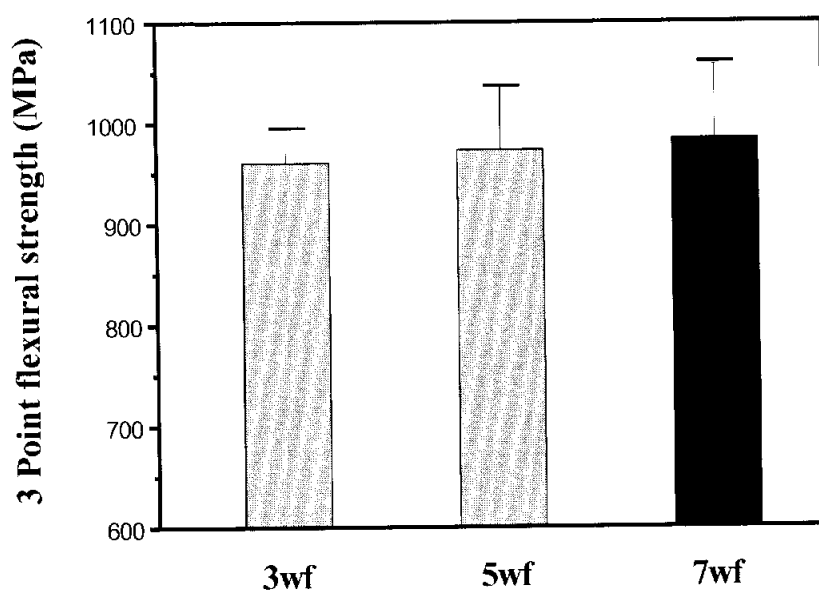
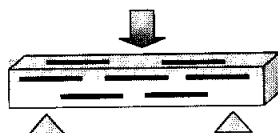


Fig.22.Room temperature flexural strength of samples containing 3t%,5t%,7t% of β -Si₃N₄ whiskers

5wt%첨가한 시편의 경우 $972 \pm 62 \text{MPa}$ 로 각 각 측정되었다. 세라믹스의 굽힘 강도 값은 주로 인장표면에서의 결함들이나 아주 조대한 결정들에 의해 큰 영향을 받는다. 질화규소 소결체에서는 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 결정이 조대해질수록 강도는 저하하는 것으로 알려져 있다. 하지만 적절한 미세구조의 제어를 통하여 조대한 결정을 포함하더라도 높은 강도를 유지할 수 있다는 것을 알 수 있다.

4.1.5. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ whisker 첨가량에 따른 고온강도(1400°C)

질화규소 재료의 응용을 확대하기 위해서는 상온물성 뿐만 아니라 고온 물성이 중요하다. 고온에서의 파괴는 상온에서의 파괴와는 달리 입계크기 이하의 결함이 성장하여 일어난다. 이때의 변형은 입계의 비정질상에 의한 입계의 미끄러짐에 의해 가속화되며, 입계 미끄러짐은 입자간의 삼중점에 기공을 형성시켜 결국 파괴를 일으킨다. 따라서 입계상은 고온물성을 좌우하는 가장 중요한 인자이다.

Fig.14은 휘스커 첨가량에 따른 1400°C 에서의 고온강도를 측정한 것이다. 7wt% 첨가한 시편의 경우 약 $634 \pm 241 \text{MPa}$ 로 가장 높게 나타났으며, 3wt% 첨가한 시편의 경우 $504 \pm 40 \text{MPa}$ 로 측정되었고, 5wt% 첨가한 시편의 경우 $620 \pm 72 \text{MPa}$ 로 측정되었다.. 휘스커 seed를 첨가한 시편의 경우는 상온강도값에 비해 고온에서의 강도값의 저하가 그렇게 크기 않음을 볼 수 있다. 이것은 앞에서 언급한 것과 같이 고온에서 입계에 존재하는 비정질상의 영향이라고 추측되어지고 휘스커 seed를 첨가한 시편의 경우에는 배향된 휘스커 seed가 서로 결합하여 아주 강한 결합을 형성하여 보강제 역할을 했기 때문에 강도가 크게 저하되지 않았다고 생각되어진다.

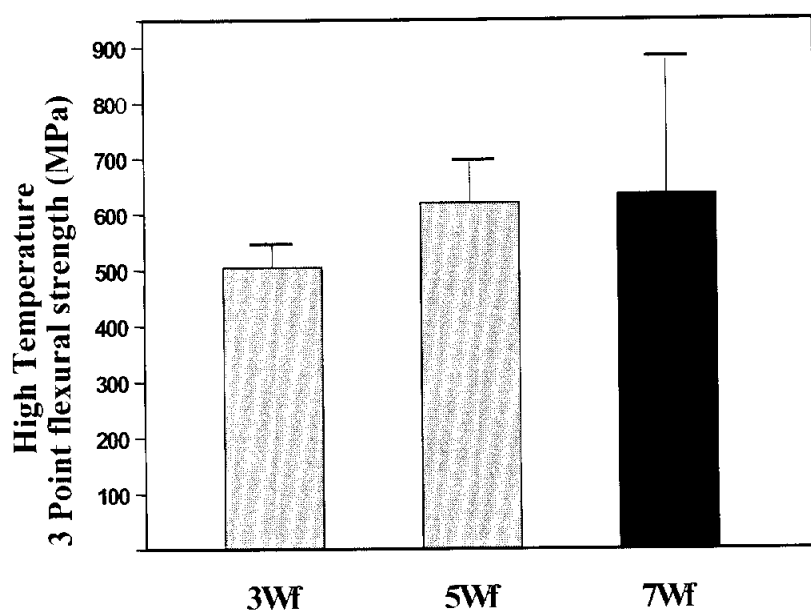


Fig.23.High Temperature (1400°C) flexural strength of samples containing ,3wt%,5wt%,7wt% β - Si₃N₄ whiskers.

4.2. Er_2O_3 - AlN 첨가한 시편의 미세구조와 기계적 특성

4.2.1. β - Si_3N_4 whisker 첨가량 따른 수축률

소결조제로 8.2wt%의 Er_2O_3 와 2wt%의 AlN 을 1875°C에서 300psi의 압력으로 4시간동안 유지한 시편을 가지고 기계적 특성을 측정하여 나타낸 것이다. 상대밀도는 약 99%이상으로 모두 비교적 높은 밀도를 나타내었다. Fig. 24는 휘스커 seed의 함유량 따른 수축율을 나타낸 것이다. 앞서 소결조제로 6wt%의 Y_2O_3 와 2wt%의 Al_2O_3 첨가하였을때와 마찬가지로 소결이 진행되면서 동시에 결정이 기공을 채워가면서 치밀화가 진행되었다.

4.2.2. β - Si_3N_4 whisker 첨가량 따른 파괴인성

Fig. 25. 휘스커 첨가량에 따른 시편의 파괴인성 측정결과이다. 휘스커 seed의 배열방향에 수직한 방향으로 휘스커를 5wt% 첨가한 시편의 경우 약 $8.87 \pm 0.15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 가장 높게 나타났고, 0wt%첨가한 시편의 경우 $6.4 \pm 1.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 의 값이 측정되었고, 3wt%첨가한 시편의 경우 $7.96 \pm 0.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 각각 측정되었다. 휘스커 첨가량이 증가할수록 수직 방향의 파괴인성이 증가함과 동시에 휘스커의 배열이 더욱 효과적으로 이루어짐을 알 수 있었다. 휘스커 seed의 배열방향에 평행한 방향으로 휘스커를 5wt% 첨가한 시편의 경우 약 $4.58 \pm 0.12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 가장 낮게 나타났고, 0wt%첨가한 시편의 경우 $6.3 \pm 0.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 의 값이 측정되었고, 3wt%첨가한 시편의 경우 $4.8 \pm 0.15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 각각 측정되었다.

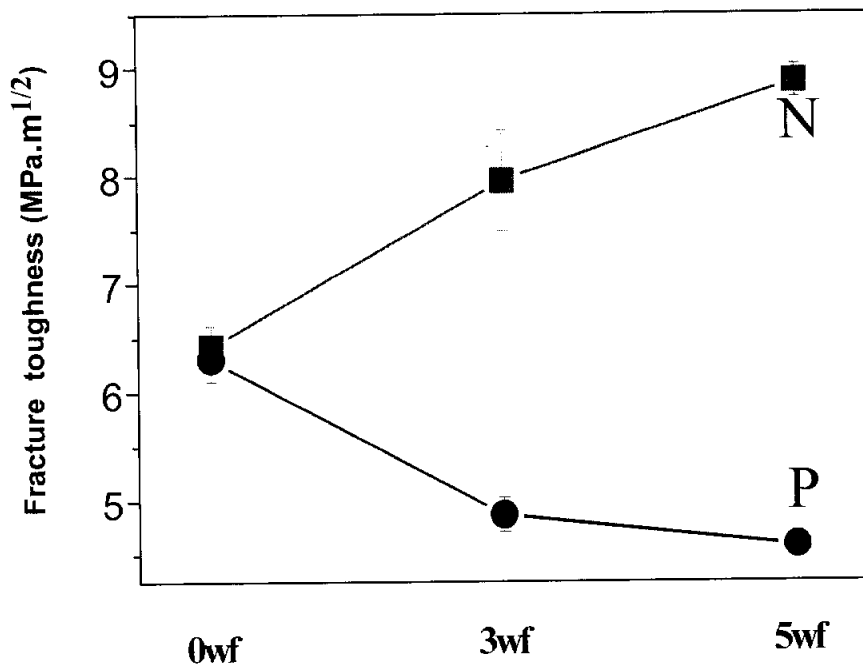
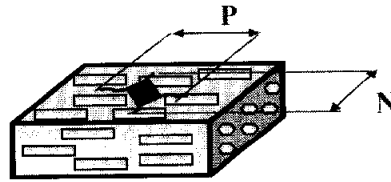


Fig. 25. The fracture toughness of the samples in the directions perpendicular and parallel to the alignment on the plane

4.2.3 β - Si_3N_4 whisker 첨가량 따른 상온, 고온 강도 측정

Fig. 26은 상온과 고온에서의 적층방향에 따른 3점굽힘강도를 나타낸 것이다. 3점굽힘강도는 상온에서 휘스커 seed의 배열방향에 수직인 방향으로의 하중을 가했을때 휘스커를 5wt% 첨가한 시편의 경우 약 $954 \pm 16 \text{MPa}$ 로 가장 높게 나타났고, 0wt%첨가한 시편의 경우 $887 \pm 28 \text{MPa}$ 의 값이 측정되었고, 3wt%첨가한 시편의 경우 $912 \pm 16 \text{MPa}$ 로 각 각 측정되었다.. Fig. 27은 휘스커 첨가량에 따른 1400°C 에서의 고온강도를 측정한 것이다. 5wt% 첨가한 시편의 경우 약 $602 \pm 91 \text{MPa}$ 로 가장 높게 나타났으며, 0wt% 첨가한 시편의 경우 $251 \pm 26 \text{MPa}$ 로 측정되었고, 3wt% 첨가한 시편의 경우 $544 \pm 46 \text{MPa}$ 로 측정되었다..고온강도에서 소결조제로 6wt%의 Y_2O_3 와 2wt%의 Al_2O_3 를 첨가하였을때보다 8.2wt%의 Er_2O_3 와 2wt%의 AlN 가하였을때에 고온강도값이 더 높게 나타나는 것을 볼 수있다.

4.2.4. β - Si_3N_4 whisker 첨가량 따른 온도별 미세조직 관찰

Fig. 28.는 8.2wt%의 Er_2O_3 와 2wt%의 AlN 을 첨가한 시편의 온도별 미세조직을 나타낸 것이다. 휘스커 배열 방향에 평행한 면을 SEM으로 관찰한 것이다. 출발원료에 β 상을 많이 첨가할수록 α 상이 용해되어 성장시켜야 하는 β 상결정립들의 수가 많으므로 β 상 결정립의 성장속도가 늦어지고 이에 따라 결정립의 크기가 감소였다. 휘스커 seed를 중심으로 조대하게 성장한 결정들의 배향 정도를 알아보기 위하여 휘스커 배열 방향의 단면에 대해 XRD를 분석하였다. Fig. 29는 휘스커 배열 방향의 단면을 온도에 따른 XRD pattern

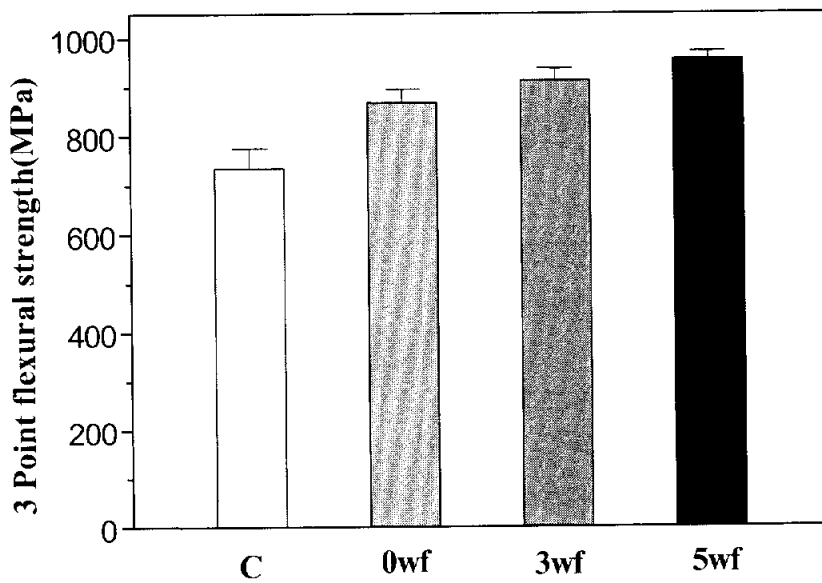
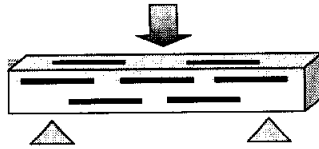


Fig. 26. Room temperature flexural strength of samples containing 0wt%, 3wt%, 5wt% of β Si_3N_4 whiskers ; C: comparison sample (4.8% Y_2O_3 - 2.2% Al_2O_3 sintered at 2000 $^\circ\text{C}$ for 4h)

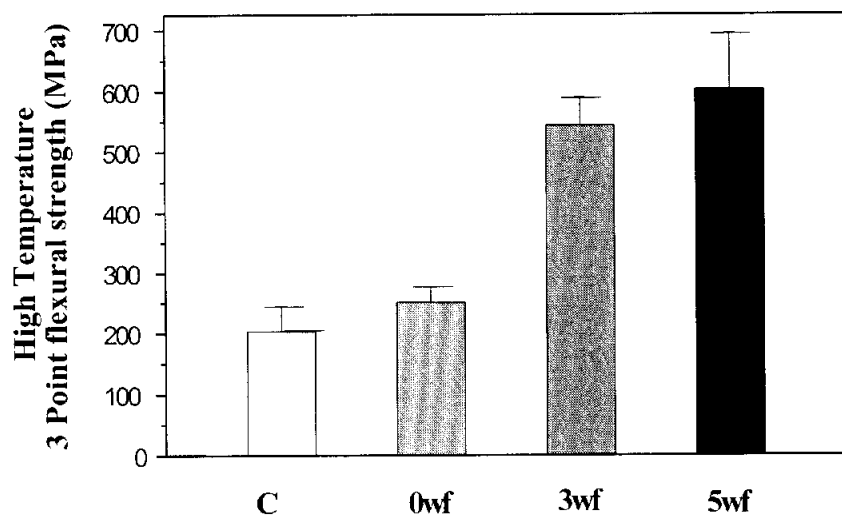


Fig .27. High Temperature (1400 °C) flexural strength of samples containing 0wt%, 3wt%, 5wt% β - Si_3N_4 whiskers. C : comparison sample (4.8% Y_2O_3 - 2.2% Al_2O_3 sintered at 2000 °C for 4h)

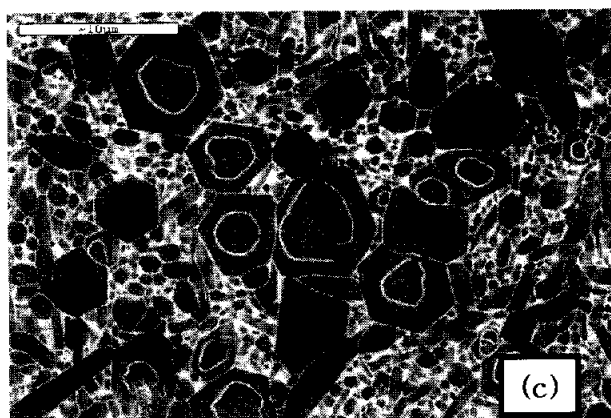
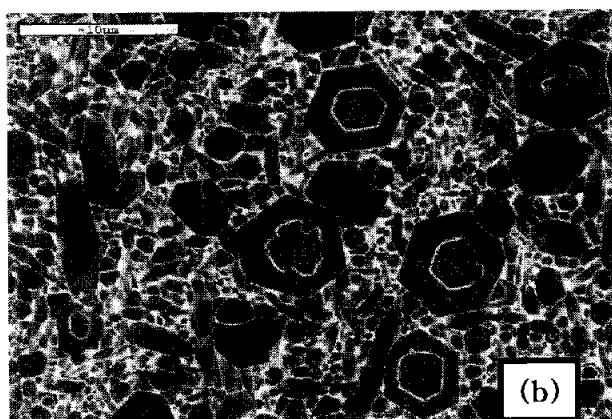
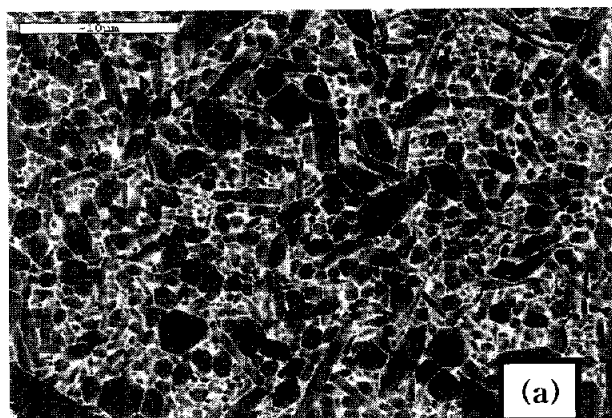


Fig. 28. SEM micrographs of P surface of the sample ;
(a) 0wf, (b) 3wf, (c) 5wf

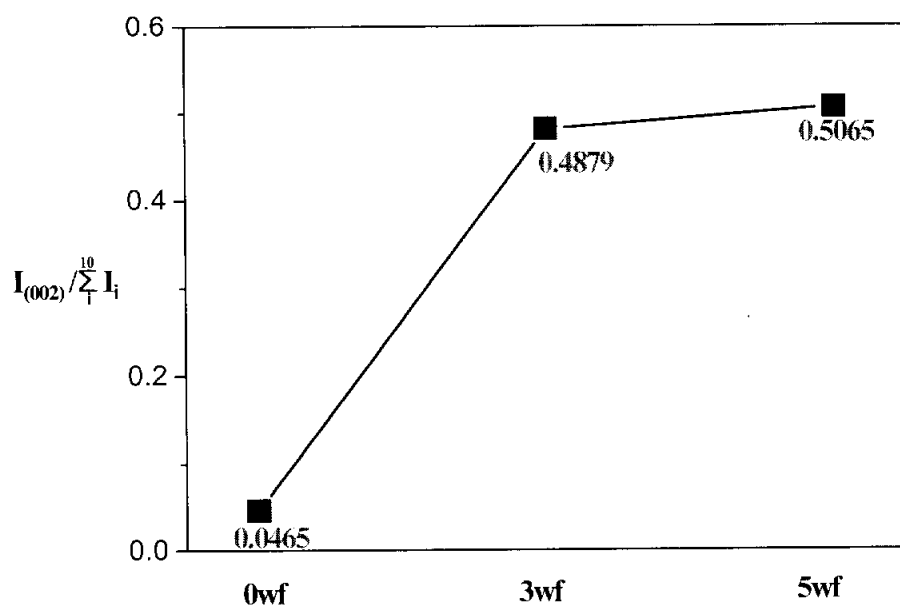


Fig. 29. XRD patterns from P surfaces of the samples.

을 나타낸것이다.

Fig. 30는 상온강도를 한 질화규소의 파단면을 SEM으로 촬영한 것입니다..휘스커를 0wt%첨가하였을때는 grain full out이 드물게 나타나는 것을 볼 수 있었다. 그리고 휘스커를 각각 3wt%와 5wt%첨가하였을때에는 휘스커 결정립들이 brittle fracture 가 일어나 grain full out이 잘 일어나지 않음을 볼 수 있었다.

Fig. 31 는 1400도씨에서 고온강도를 한 질화규소의 파단면이다 . 휘스커를 0wt%첨가하였때의 파단면에서는 상온보다 grain full out 이 더 심한것을 볼 수 있었다. 그리고 휘스커를 각각 3wt%와 5wt% 첨가하였을때에는 상온강도와 비슷하게 배열된 휘스커가 brittle fracture 에 의해서 파괴된 것을 볼 수 있었다.

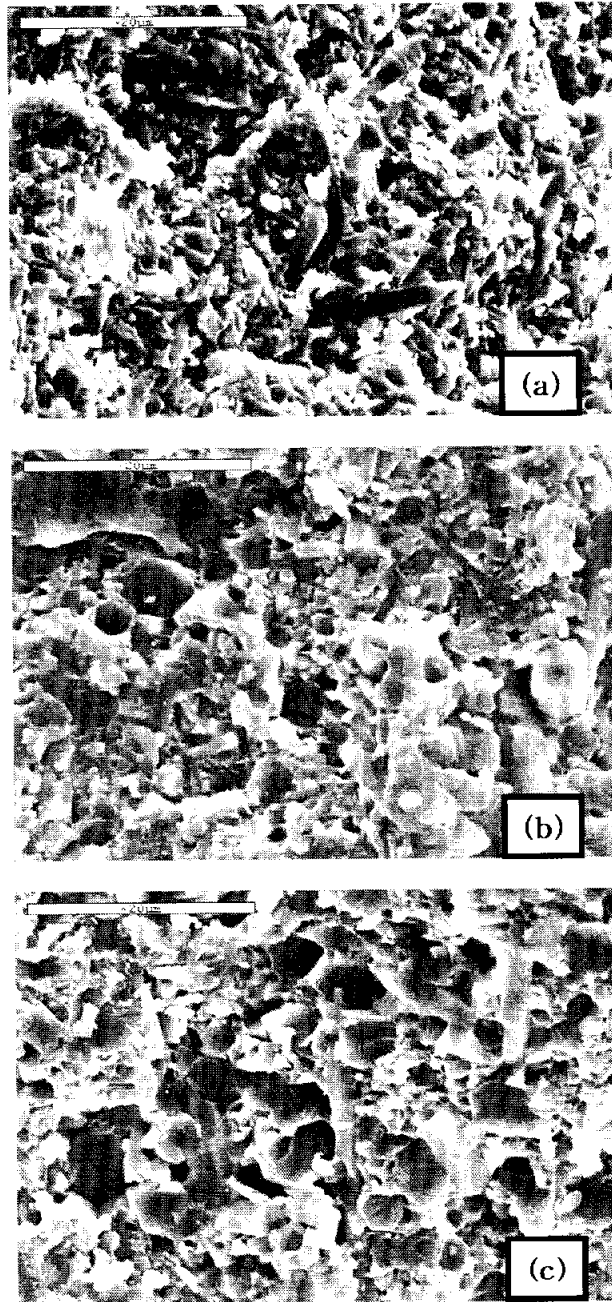


Fig.30 SEM micrographs of the fracture surface after room temperature flexural strengths

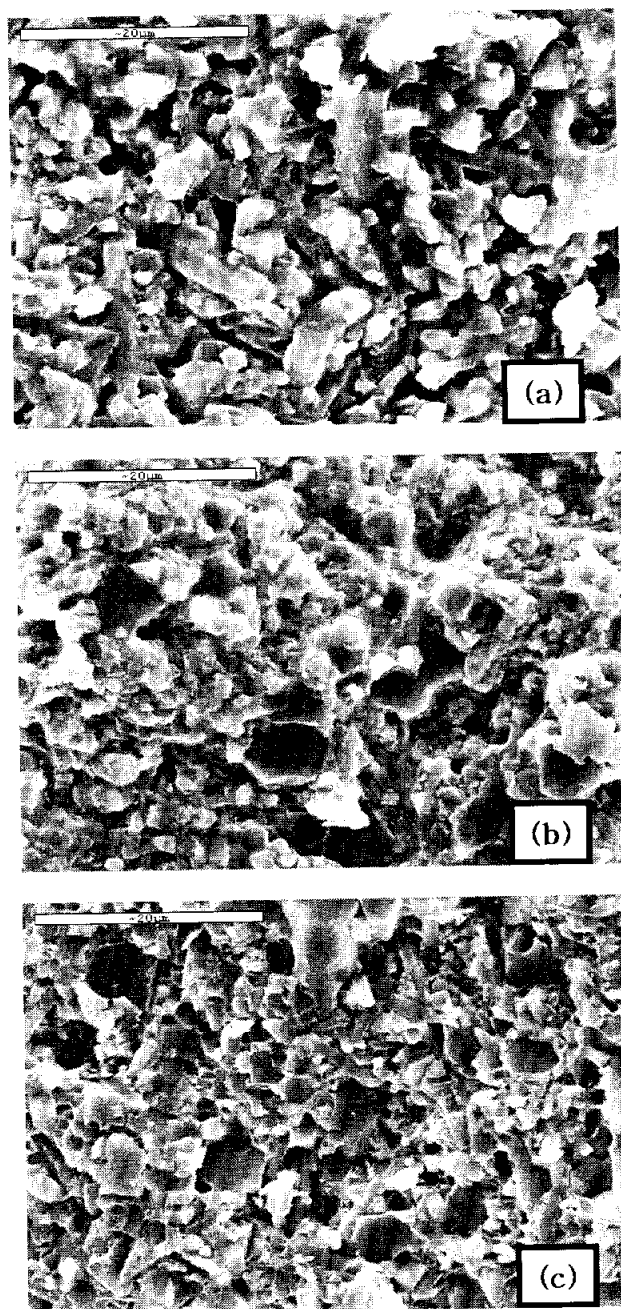


Fig.30 SEM micrographs of the fracture surface after high temperature flexural strengths

제 5 장 결 론

Modified tape casting을 통해 효과적으로 β - Si_3N_4 whisker를 일 방향 배향하였고, 이들 whisker를 seed로 한 과대 성장 결정립으로 보강된 치밀한 질화규소 복합 소결체를 제작하여 소결조제와 whisker seed의 첨가량에 따른 특성의 변화를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결조제로 6wt%의 Y_2O_3 와 2wt%의 Al_2O_3 첨가한 소결체의 whisker seed의 첨가량에 따른 기계적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Whisker seed의 첨가량이 증가 할수록 미세구조상의 결정립의 배향이 더욱 향상되었으며, 평균 grain width도 7wf에서 $0.83\mu\text{m}$ 로 가장 크게 나타났다.

2) Whisker seed의 첨가량이 증가 할수록 large elongated grains는 더욱 성장하여 whisker seed의 수직방향 파괴인성은 증가하는 것을 볼수 있다. 7wf일 경우 $8.65\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 으로 가장 높았다.

3) 3점 굽힘강도와 1400°C 고온강도가 whisker seed의 첨가량이 증가 할수록 증가하였으며, 입계에 형성된 유리질의 영향으로 whisker seed를 첨가하지 않았을때 보다는 강도값의 저하되는 비율이 적었다.

2. 소결조제로 8.2wt%의 Er_2O_3 와 2wt%의 AlN 를 첨가한 whisker seed의 첨가량에 따른 기계적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Whisker seed의 첨가량이 증가 할수록 large elongated grains는 더욱 성장하였고, whisker 배향에 따른 이방성 또한 증가하였다. whisker seed를 5wt% 첨가하였을 때, 수직방향의 파괴인성은 $8.87\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 상온강도는 953MPa, 1400℃ 고온에서 603MPa로 가장 높게 나타났다. 고온에서는 whisker를 첨가하지 않은 질화규소보다 약 3배정도 우수하였다.

2) 파단면의 미세구조 관찰결과 Whisker가 첨가하지 않은 시편은 입계파괴와 grain pull out이 많이 발생하였으며, whisker 첨가 시편은 상온과 고온에서의 파단면 모두 조대한 whisker 결정립의 brittle fracture가 일어났음을 알 수 있었다.

제 6 장 참고문헌

1. F. F. Lange, "Volatilization Associated with the Sintering of Polyphase Si_3N_4 Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [8] C-120-C-121 (1982)
2. H. F. Priest, G. L. Priest, and G. E. Gazza, "Sintering of Si_3N_4 under high Nitrogen Pressure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** [1-2] C-81 (1977)
3. K. Kijima and S. I. Shirasaki, "Nitrogen Self Diffusion," *J. Chem. Phys.*, **65**, 2668-71 (1976)
4. S. T. Buljan, A. E. Pasto, and H. J. Kim, "Ceramic Whisker- and Particulate-Composites: Properties, Reliability, and Applications," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(2), 387-394 (1989)
5. M. A. Einarsrud and M. Mitomo, "Mechanism of Grain Growth of β -SiAlON," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(6), 1624-26 (1993)
6. D. D. Lee, S. J. Kang, and D. N. Yoon, "Mechanism of Grain Growth and α - β' Transformation during Liquid-Phase Sintering of β -SiAlON," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 803-806 (1998)
7. K. Matsuihiro and T. Takahashi, "The Effect of Grain Size on the Toughness of Sintered Si_3N_4 ," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**(7-8), 807-816 (1989)
8. T. Kawashima, H. Okamoto, Yamamoto and A. Kitamura, "Grain Size Dependence of the Fracture Toughness of Silicon Nitride Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(4), 320-323 (1991)
9. D. S. Park, S. Y. Lee, H. D. Kim, B. J. Yoo, and B. A. Kim, "Extra-Large Grains in the Silicon Nitride Ceramics Doped with Yttria and Hafnia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(7), 1876-1880 (1998)

10. M. Andou and A. Sawaoka, "Sinterability and Fracture Toughness of β Si_3N_4 Whisker-Added Silicon Nitride," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**(9), 890-892(1994)
11. M. Wu and G. L. Messing, "Fabrication of Oriented SiC Whisker-Reinforced Mullite Matrix Composites by Tape Casting," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10), 2586-2592(1994)
12. K. Hirao, M. Ohashi, m. E. Brito, and S. Kanzaki, "Processing Strategy for Producing Highly Anisotropic Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(6), 1687-1690(1995)
13. S. Hampshire, H. K. Park, D. P. Thompson, and K. H. Jack, " α' -SiAlON Ceramics," *Nature* 274 [31 Aug.] 880-2(1987).
14. K. H. Jack, " The Characterization of α' -salons and α - β Relationships in SiAlON and Silicon nitride "; pp.45-60 in *Progress in Nitrogen Ceramics*. Ed. by F. L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, Netherlands, (1983).
15. F. F. Lange, " Silicon Nitride Polyphase Systems: fabrication, Microstructure, and Properties, " *International Metals Review*, No. 1, 1-20 (1980).
16. D. P. Thompson and O. L. Pratt, " the Structure of Silicon Nitride"; pp.33-51 in *Science of Ceramics Vol. 3*, Ed. by G. H. Stewart. Academic Press, N.Y., (1967).
17. I. Tanaka, " Subcritical Crack Growth Resistance in Silicon Nitride Ceramics "; pp.389-400 in *Tailoring of Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics*, Ed. by M.J. Hoffmann and G. Petzow, NATO ASI Series E: Applied Sciences Vol. 276, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1994).
18. K. H. Jack, " Sialons and Related Nitrogen Ceramics, " *J. Mater. Sci.*, Vol. 11, 1135-58 (1976).

19. C. Greskovich, " Sintering of Covalent Solids, " J. Am. Ceram. Soc., 59[7-8] 336-43 (1976).
20. K. Kijima and S. L. Shirasaki, " Nitrogen Self-Diffusion in Silicon Nitride, " J. Chem. Phys., Vol. 65, 2668-71 (1976).
21. L. J. Bowen, R. J. Weston, T. G. Carruthers, and R. J. Brook, " Hot-Pressing and the α - β Phase Transformation in Silicon Nitride, " J. Mater. Sci., Vol. 13, 341-50 (1978).
22. C. J. Hwang and T. Y. Tien, " Microstructural Development in Silicon Nitride Ceramics, " Materials Science Forum, Vol. 47, 84-109 (1989).
23. M. Kramer, D. Wittmuss, H. Koppers, M. J. Hoffmann, and G. Petzow, " Relations between Crystal Structure and Growth Morphology of β -Si₃N₄, " J. Cryst. Growth, Vol. 140, 157-66 (1994).
24. R. Viswanathan and C. L. Bauer, " Kinetics of Grain Boundary in Copper Bicrystals with [001] Rotation Axes, " Acta Metall., 21[8] 1099-109 (1973).
25. D. A. Porter and K. E. Eastering, Phase Transformations in Metals and Alloys, p.198, Van Nostrand Reinhold Co., (1981).
26. G. Petzow and M. J. Hoffmann, " Grain Growth Studies of Silicon Nitride Dispersed in an Oxynitride Glass, " J. Am. Ceram. Soc., 76[11] 2778-84 (1993).
27. K. A. Jackson, " Mechanism of Growth "; pp.174-86 in Liquid Metals and Solidification. Ed. by ASM, Cleveland, (1958),
28. I. Gutzow, " The Mechanism of Crystal Growth in Glass Forming Systems, " J. Cryst. Growth, 42[1] 15-23 (1977).
29. P. Drew and M. H. Lewis, " the Microstructures of Silicon Nitride/Alumina Ceramics, " J. Mater. Sci., 9[11] 1833-38 (1974).

30. D. R. Clarke and G. Thomas, " Microstructure of Y_2O_3 Fluxed Hot-Pressed Si_3N_4 , " J. Am. Ceram. Soc., 61[3-4] 114-18 (1978).
31. H. Hohnke, L. F. Allard, M. E. Mochel and T. Y. Tien, " AEM Quantification of Phase Compositions in SiALON-YAG Ceramics "; pp.289-92 in Electron Microscopy and Analysis. Ed. by G.J. Tatok. Adam Hilger, Englad, (1986).
32. M. J. Hoffmann, " High Temperature Properties of Yb-Containing Si_3N_4 "; pp.233-243 in Tailoring of Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics, Ed. by M. J. Hoffmann and G. Petzow, NATO ASI Series E: Applied Sciences Vol. 276, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1994).
33. D. R. Clarke, " the Microstructure of Nitrogen Ceramics "; pp.341-58 in Progress in Nitrogen Ceramics. Ed. by F. L Riley. Noordhoff, Leyden, (1983).
34. H. D. Batha and E. D. Whitney, " Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of Si_3N_4 , " J. Am. Ceram. Soc., 56[7] 365-9 (1973)
35. P. Popper, " Problems in Sintering Silicon Nitride "; pp.19-27 in Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics. Ed. by S. Somiya and S. Saito, Gakujutsu Bunken Fukyu-kai, Tokyo, japan, (1979).
36. 이상훈외, 열기관용 세라믹 소재 및 부품 개발 (세라믹 valve용 소재 및 제조 기술 개발), P.41, 선도기술개발사업 제 1단계 3차년도 보고서, 한국화학연구소, (1995).
37. M. H. Lewis; p.159 in Silicon Nitride Ceramics: Scientific and Technological Advances, Ed. by I. -W. Chen, P. F. Becher, M., G. Petxow, and T. -S Yen, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 287, Pittsburgh, PA, (1993).
38. M. J. Hoffmann, " High-Temperature Properties of Si_3N_4 Ceramics, " MRS Bulletin, 20[2] 28 32 (1995).

39. H. J. Kleebe, M. J. Hoffmann, and M. Ruhle, *Z. Metallkunde* 83[8] 610 (1992).
40. D. R. Clarke, " Equilibrium Thickness of Intergranular Glass Phases in Ceramic Materials, " *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[1] 15-22 (1987).
41. H. J. Kleebe, M. K. Cinibulk, I. Tanaka, J. Bruley, J. S. Vetrano, and M. Ruhle, p.259 in *Tailoring of Mechanical Properties of Si₃N₄ Ceramics*, Ed. by M. J. Hoffmann and G. Petzow, NATO ASI Series e: Applied Sciences Vol 276, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1994).
42. W. Pompe and H. Kessler, *ibid.*, p.353.
43. D. J. Kim, P. Greil, and G. Petzow, " Formation and Characteristics of Silicon nitride-Lithium Aluminum Silicate Ceramics, " *Adv. Ceram. Mater.*, 2[4], 817-21 (1987).
44. L. J. Gauckler, H. L. Lukas, and G. Petzow, " Contribution to the Phase Diagram Si₃N₄-AlN-Al₂O₃-SiO₂, " *J. Am. Ceram. Soc.*, 58.[7-8] 346-7 (1975).
45. G. Petzow, L. J. Gauckler, T. Y. Tien, and S. Boskovic, " β -Si₃N₄ Solid Solution Formation by Reaction Sintering in the System Si, Al/N, O "; pp. 28-39 in *Proc. of International Symposium of Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics*. Japan, (1978).
46. M. Mitomo, N. Kuramoto, Y. Inomata and M. Tsusumi, " The Strength of Reaction Sintered β -SiAlON, " *Yogyo-Kyokai-Shi*, 88[8] 489-96 (1980).
47. M. Mitomo, N. Kuramoto, Y. Inomata and H. Suzuki, " The Formation of Single Phase Si-Al O-N Ceramics, " *Yogyo-Kyokai-Shi*, 86[11] 526-31 (1978).

48. A. Arias, " Pressureless Sintered SiALON with Low Amounts of Sintering Aid, " J. Mater. Sci., Vol. 14, 1353-60 (1979).
49. G. E. Gazza, " Hot-pressed Si₃N₄, " J. Am. Ceram. Soc., 56[12] 662 (1973).
50. K. Ueno and Y. Toibana, " Hot-Pressed Silicon Nitride with various Lanthanide Oxides as Sintering Additives, " Yogyo-Koukai Shi, 91[9] 409-14 (1983).
51. N. Hirosaki, A. Okada, and K. Matoba, " Sintering of Si₃N₄ with the Addition of Rare-earth Oxides, " J. Am. Ceram. Soc., 71[3] C144-47 (1988).
52. D. D. Lee, S. -J. L. Kang, and D. N. Yoon, " Mechanism of Grain Growth and α - β' Transformation During Liquid-Phase Sintering of β' -Sialon, " J. Am. Ceram. Soc., 71[9] 803-06 (1988).
53. P. e. D. Morgan, " The α - β -Si₃N₄ Question, " J. Mater. Sci., Vol. 15, 791-3 (1981).
54. P. Sajgalik and D. Galust, " α/β Phase Transformation of Silicon Nitride: Homogeneous and Heterogeneous Nucleation, " J. Mater. Sci. Lett., Vol. 12, 1937-39 (1993).
55. M. Kramer, " Topotactically Oriented α -Si₃N₄ Cores in Sintered β Si₃N₄, " J. Am. Ceram. Soc., 76[6] 1627-29 (1993).
56. S. -L. Hwang and I. -W. Chen, " Nucleation and Growth of α' -SiALON on α -Si₃N₄, " J. Am. Ceram. Soc., 77[7] 1711-18 (1994).
57. F. F. Lange, " Fracture Toughness of Si₃N₄ as a Function of the Initial α -Phase Content, " J. Am. Ceram. Soc., 62[7-8] 428-30 (1979).
58. " High-Toughness Silicon Nitride Ceramic Developed, " NKK NEWS, 30[2] (1990).
59. Y. Tajima and K. Urashima, " Improvement of Strength and

Toughness of Silicon Nitride Ceramics "; pp.101-109 in Tailoring of Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics, Ed. by M. J. Hoffmann and G. Petzow, NATO ASI Series E: Applied Sciences Vol. 276, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1994).

60. K. Y. Eun, " The Abnormal Grain Growth and the Effects of Ni Substitution on Mechanical Properties in Sintered WC-Co Alloys, " Ph. D. Thesis, KAIST, (1983).

61. D. Kolar, " Discontinuous Grain Growth in Multiphase Ceramics "; pp.529-545 in Ceramic Transactions, Vol. 7, Sintering of Advanced Ceramics. Ed. by C. A. Handwerker, J. E. Blendll and W. A. Kaysser. American Ceramic Society, Westerville, OH, (1990).

62. G. R. Choi, " Influence of Milled Powder Particle Size Distribution on the Microstructure and Electrical Properties of Sintered Mn-Zn Ferrites, " J. Am. Ceram. Soc., 54[1] 34-39 (1971).

63. U. Seeker and H. E. Exner, " Exaggerated Grain Growth in Cemented Carbides due to Inhomogeneous Milling, " J. Am. Ceram. Soc., 7-[2] C31-C32 (1987).

64. D. F. K. Hennings, R. Janssen, and P. J. L. Reynen, " Control of Liquid-Phase-Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate, " J. Am. Ceram. Soc., 70[1] 23-27 (1987).

65. T.A. Ring, Fundamentals of Ceramic Powder Processing.

66. J.S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," pp. 121-182, 395-399, *John Wiley & Sons, Inc.*, Canada, 1988.