

알콕사이드로 부터 α -Sialon 세라믹스의 제조 및 기계적 성질(II)

이홍림·윤창현

연세대학교 공과대학 요업공학과

(1990년 11월 1일 접수)

Synthesis of α -Sialon Ceramics from an Alkoxide and Their Mechanical Properties(II)

Hong-Lim Lee and Chang-Hyun Yoon

Dept. of Ceramic Eng. Yonsei Univ.

(Received November 1, 1990)

요 약

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 와 Carbon black 을 premixing 한 후 가수분해시켜 얻어진 혼합물을 1350°C , 질소분위기 하에서 13시간 탄화환원 질화반응시켜 Si_3N_4 분말을 합성한 후, 상업용 AlN , Y_2O_3 분말을 금속고용량이 0.2가 되도록 첨가하여, 1780°C 에서 30MPa의 압력으로 1시간 동안 열간가압소결한 후, 소결체의 기계적성질을 고찰하였다. 또한 소결체의 신축성을 평가하기 위해서 와이블 계수를 측정하였다.

TEOS와 carbon black 을 동시에 혼합하여 가수분해 반응시켰을 경우, carbon black 은 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 생성에 영향을 미치지 않았으며, 질화반응 후에는, α - Si_3N_4 단일상만이 존재하는 분말을 합성할 수 있었다. 소결체의 꺾임강도, 파괴인성, 경도 및 열충격저항 온도는 각각 750MPa, $3.71\text{MN}/\text{m}^{3/2}$, 17.4GPa, 600°C 이었다. 꺾임강도의 값은 750 MPa로서 1100°C 까지 유지되었고, 와이블계수는 10.7이었다.

ABSTRACT

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, commercial AlN and Y_2O_3 powder were used as the precursor of Si_3N_4 , AlN , Y_2O_3 , respectively. After Si_3N_4 powder was synthesized by carbothermal reduction and nitridation at 1350°C for 13h in N_2 atmosphere, characteristics of synthesized powder and the ceramics sintered at 1780°C for 1h under 30MPa were investigated. In order to evaluate the reliability of sintered body, Weibull modulus was investigated.

Premixing of carbon black as a reduction agent had no effect on $\text{Si}(\text{OH})_4$ formation, and Si_3N_4 powder synthesized from $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ was α - Si_3N_4 single phase. Mechanical properties of sintered body were measured as follows: flexural strength; 750MPa, fracture toughness; $3.71\text{MN}/\text{m}^{3/2}$, hardness; 17.4GPa, thermal shock resistance temperature; 600°C . Flexural strength at room temperature was 750MPa and was retained up to 1100°C . The Weibull modulus of sintered body was 10.7.

1. 서 론

Sialon은 Si_3N_4 와 Si_2N_2O 중의 Si와 N 자리에 Al과 O가 동시 치환되어 얻어지는 화합물¹⁾로서 질화규소보다 소결성, 화학적 안정성 및 산화 저항성 등이 양호한 재료로 알려져 있으며^{2,3)}, 이중 $\alpha-Si_3N_4$ 의 고용체인 α -Sialon은 소결제로 첨가하는 금속성분을 Si_3N_4 단위격자 내에 고용시키며 내열충격저항성, 고온강도 및 경도 등의 제반 기계적 물성이 우수하여 고온 구조재료로서 활용이 기대되는 재료이다.⁴⁻⁶⁾

Sialon을 합성하기 위하여, 국내에서도 하동카울린⁷⁾, 완도남석⁸⁾, 김천규석⁹⁾ 등의 천연원료 및 고순도의 알루미나이드¹⁰⁾를 이용하여 α 및 β -Sialon 분말의 합성 및 소결에 관한 연구가 진행되어왔다. 그러나, 이렇게 제조한 Sialon 세라믹스를 엔지니어링 세라믹스로 사용하기 위해서는 높은 신뢰성을 필요로 한다.

본 연구에서는 기계구조용 재료에 적합한 Si_3N_4 계 세라믹스의 열적, 기계적 특성 및 신뢰성을 향상시키기 위하여 졸겔법의 일종인 알루미나이드 가수분해법을 사용하였으며, 출발물질로 $Si(OC_2H_5)_4$ 를 사용하여 가수분해반응

을 통해 금속산화물을 생성시킨 후, 1350°C에서 탄소환원질화법으로 13시간동안 질화반응시켜 Si_3N_4 분말을 합성하였으며, 합성분말에 AlN 및 Y_2O_3 를 첨가한 혼합물을 1780°C에서 30MPa의 압력으로 1시간 동안 질소분위기 중에서 열간가압소결법으로 소결하여 제조된 소결체의 특성을 고찰하였다. 소결체의 특성연구에서는 상대밀도, 굽임강도, 경도, 파괴인성, 열충격저항성, 고온강도 등을 중심으로 연구하였으며, 소결체의 신뢰성을 평가하기 위하여 와이블통계처리법을 이용하여 와이블계수를 구한 후 신뢰성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

본 연구에서 사용한 출발물질로는 Si_3N_4 공급원으로 tetraethyl orthosilicate [$Si(OC_2H_5)_4$, TEOS, 이하 TEOS로 나타냄], Y_2O_3 공급원으로 상업용 Y_2O_3 분말, AlN 공급원으로 상업용 AlN 분말을 사용하였다. 환원제로는 carbon black을 사용하였으며 용매로는 에틸알콜, 침전제로는 암모니아수를 사용하였다. 본 연구에서 사용

Table 1. Starting Materials Used in This Study.

Reagent	Specific Surface Area (m ² /g)	Particle Size Range (μm)	Purity	Company
TEOS	-	-	> 98%	Fluka Chemical Co., Ltd., Switzerland
Y ₂ O ₃	-	-	99.9%	Sigma Chemical Co., Ltd., U.S.A.
NH ₄ OH	-	-	Extra Pure NH ₃ 25-28wt%	Duksan Pharmaceutical Co., Ltd., Korea
C ₂ H ₅ OH	-	-	99.5%	Duksan Pharmaceutical Co., Ltd., Korea
AlN	3-6	1.3-2.0	> 98%	Hermann C. Stark Co., W. Germany
Carbon Black	1329 6	-	> 99%	Wako Pure Chemical Ind., Ltd., Japan

Table 2. Compositions of Specimens.

Metal Solubility (X Value)	General Formula			Composition (mol %) Y _x (Si _{12-4.5x} Al _{1.5x})(O _{1.5x} N _{16-1.5x})
	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	AlN	
0.2	78.7	2.1	19.2	Y _{0.2} (Si _{11.1} Al _{0.9})(O _{0.3} N _{15.7})

한 출발물질들 Table 1에 나타내었다. α -Sialon 을 형성하기 위하여 Si_3N_4 와 $9\text{AlN} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 를 연결한 tie line 위의 조성, 즉 고용량(X 값)이 0.2인 조성을 선택하였다. Table 2에 본 연구에서 선택한 조성을 나타내었다.

2.2. Si_3N_4 합성 및 α -Sialon 소결체의 제조

가수분해를 균일하게 하기위해서 TEOS 를 부피비로 1:1로 되는 에틸알콜에 혼합한 후 자력교반기를 이용하여 30분간 교반한 다음, 생성되는 SiO_2 1mol에 대하여 10mol 배가 되도록 carbon black 을 첨가하였으며, 환류장치를 이용하여 반응온도를 80°C 로 유지하면서 4시간 동안 격렬히 교반하여 precomplexing 하였다. 그리고 TEOS 1mol에 대해 30mol 배에 해당하는 증류수를 암모니아수를 사용하여 pH 11로 보정한 후 분당 10ml의 적하속도로 첨가하여 충분히 가수분해되도록 하였으며, 반응물은 4시간 동안 계속 교반한 후 상온에서 24시간 유지시켜 TEOS 의 미반응물이 완전히 가수분해되도록 하였다. 제조된 Si-OH-C 계 수산화물을 110°C 에서 건조시켜 증류수와 알콜을 제거하였다. 이러한 방법으로 제조된 분말을 1350°C , 질소분위기 하에서 13시간 동안 질화반응 시켜 Si_3N_4 분말을 합성하였으며, 이때 질소유속은 0.6cc/sec로 하였다. 합성분말에 존재하는 잔류탄소를 제거하기 위하여 700°C 에서 5시간 동안 공기중에서 하소하였다. 이러한 방법으로 제조된 Si_3N_4 분말에 소결제로서 상업용의 AlN 분말 및 Y_2O_3 분말을 금속고용량의 조성이 0.2가 되도록 첨가한 후, 고순도의 Si_3N_4 볼과 분산매로서 에틸알콜을 사용하여 폴리에틸렌 용기내에서 24시간 슬식 혼합하였다. 혼합 후에 존재하는 에틸알콜을 제거하기 위하여 직외선 램프를 사용하여 건조시켰으며, 건조후 분말의 소결은 열간가압소결용 로(hot-pressing furnace system, Astro Co., 미국)를 사용하여 행하였는데, 소결용 분말을 BN 을 내장한 흑연용기(34mm×34mm×60mm)에 넣은 후 1780°C , 질소 분위기 하에서 30MPa의 압력으로 1시간 동안 행하였다. 이에 대한 전체적인 실험공정을 Fig.1에 나타내었다.

2.3. 분석 및 측정방법

X 선회절분석기(D-Max.3, Rigaku, 일본)를 사용하여 질화반응 및 소결 후의 생성상, α 울 등의 확인 및 분석을 하였다(처리조건: Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation, 30kV-10mA). α -울의 계산은 Gazzara 와 Messier 의 방법¹¹⁾을 사용하여 구하였다. 합성한 금속수산화물 및 Si_3N_4 분말의 입도를 측정하기 위하여 laser 입도분석기

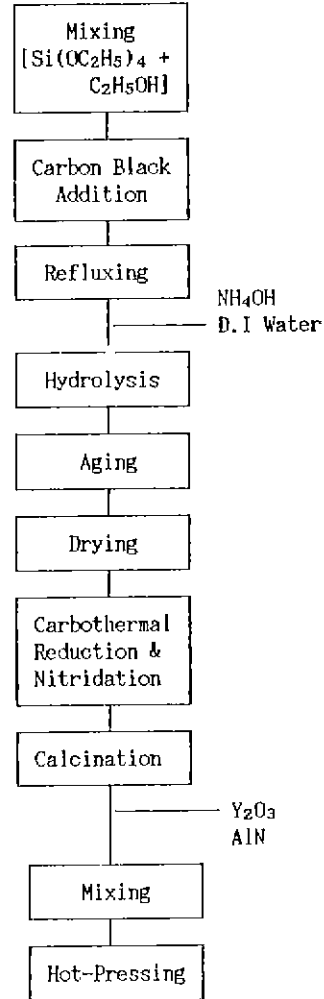


Fig.1 Schematic diagram of experimental procedure.

(Autosizer II c, Malvern Co., 영국)를 사용하였으며, 합성한 Si_3N_4 분말의 결합형태를 관찰하기 위하여 FTIR-spectroscopy (Mattson Instrument Co., 미국)를 사용하여 KBr 법으로 적외선 분광분석을 하였다. 합성한 분말의 크기 및 형태를 관찰하기 위하여 분산매로서 에틸알콜을 사용하여 초음파 세척기로 분산시킨 후, 투과전자현미경(Hitachi H-600, 일본)으로 관찰하였다. 소결체의 밀도는 진비중 측정기(true densimeter, Seshin Co., 일본)를 사용하여 측정하였으며, 조성당 5회 측정하였다. 상대밀도는 겉보기 밀도와 이론밀도와의 백분율로 하였다. 소결 시편을 정밀 절단연삭기(MX-833, Maruto

Inc., 일본)를 사용하여 diamond grit #140, #600의 순서로 연마한 후 시편의 크기가 3mm×3mm×34mm가 되도록 연마방향으로 절단하였으며, 모서리에 존재하는 흠을 제거하기 위해 각 모서리를 45°로 가공한 후 꺾임강도용 시편을 제작하였다. 제작된 시편을 만능 재료시험기(Model 4204, Instron Co., 일본)를 사용하여 각 조성당 5회 반복 실험하였으며, cross head speed 0.5mm/min, span 거리 30mm의 조건으로 상온 및 고온에서 파괴하중을 구한 후 3점 꺾임강도¹²⁾를 계산하였다. 고온강도를 측정할 때에는 승온속도를 100°C/min의 일정한 속도로 승온하였으며, 각 측정온도에서 15분간 유지한 후 고온 꺾임강도를 측정하였다. 소결 시편을 SiC 연마지 #800, #1000, #1200의 순서로 연마하고 입자크기가 1μm인 diamond paste로 최종연마하여 경면을 만든 후, Vickers 미소경도 시험기를 이용하여 압자압입법(Indentation Method)으로 경도 및 파괴인성을 측정하였다. 경도 측정의 경우 압입 하중은 1kg, 압입 유지시간은 10초로 하였으며, 파괴인성 측정의 경우 압입하중은 10kg, 압입 유지시간은 10초로 하여 균열의 길이를 측정한 다음, Charles와 Evans¹³⁾에 의하여 제안된 식으로부터 파괴인성을 구하였다. 열충격 시험용 시편은 꺾임강도 측정때와 동일한 방법으로 제작하였으며, 공기중의 소정온도에서 15분간 유지한 후 15°C로 온도를 일정하게 유지한 수중으로 투하하여 급냉시켰다. 급냉된 시편을 완전히 건조한 후, 꺾임강도 측정시와 동일한 방법으로 시험을 행하였다. 소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 꺾임강도 측정 후 얻어진 파단면을 용융 NaOH에서 30초간 etching한 후 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 소결체의 신뢰성을 평가하기 위해서 꺾임강도 측정시와 동일한 방법으로 시험시편을 제조한 후, 시험시편 28개에 대한 각각의 상온 꺾임강도를 측정하고 식 (1)¹⁴⁾를 이용하여 와이블계수(m)를 구하였다.

$$\ln \ln(1/1-P) = m \ln(\sigma - \sigma_0) + \ln(KV/\sigma_0^m) \dots\dots\dots (1)$$

여기서, P : 파괴확률

σ : 파괴시의 응력

σ_0 : 파괴가 일어나지 않는 응력의 하한값
(즉, 재료의 최저강도), 일반적으로 세라믹스에서는 0이다.

σ_0 : 결합이 없을때의 파괴응력 즉, 이론강도

K : 하중의 형성에 의한 계수

V : 인장응력이 걸린 재료의 부피

m : 와이블계수

또한, 재료의 유효체적에 대한 강도변화를 추정하기 위하여 본 연구에서 구한 와이블계수를 식 (2)¹⁵⁾에 대입하여 유효체적에 따른 강도값을 구하였다.

$$\mu_2/\mu_1 = (V_{E1}/V_{E2})^{1/m} \dots\dots\dots (2)$$

여기서, V_{E1} , V_{E2} : 유효체적

μ_1 , μ_2 : 유효체적이 각각 V_{E1} , V_{E2} 인 시험시편의 평균강도

3. 결과 및 고찰

Fig.2에 제조한 가수분해생성물을 1350°C에서 환원 질화 반응 시켜 생성되는 반응물의 반응시간에 따른 변화를 나

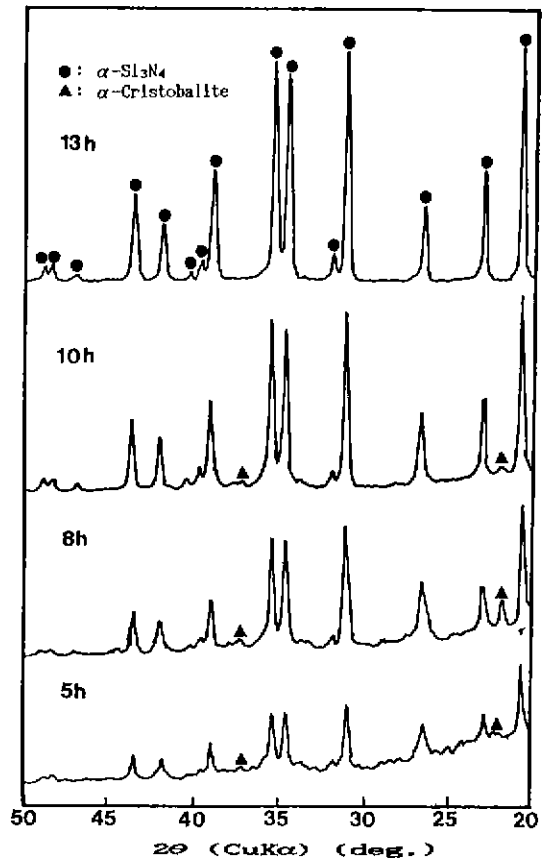


Fig.2 X-ray diffraction patterns of α -Si₃N₄ powder synthesized at 1350°C as a function of time.

타내었다. 반응시간이 길어질수록 α - Si_3N_4 의 생성량은 증가하였으며, 미반응 SiO_2 의 경우는 반응시간이 5시간일 경우 비정질의 형태와 결정질 형태의 α -cristobalite가 공존하였으며 8시간 반응시켰을 때 결정질의 α -cristobalite만이 미반응물로 존재하였다. 미반응 α -cristobalite 상은 10시간을 경과하면서 거의 소멸하였으며 13시간 반응시켰을 경우는 완전히 소멸되어 α - Si_3N_4 로 전이하였다. 13시간 반응시켰을 경우는 α - Si_3N_4 단일상만이 존재하였다.

Fig.3에 가수분해 생성물 및 합성한 Si_3N_4 분말의 FTIR 분광분석 결과를 나타내었다. Fig.3(a)에 나타낸 바와 같이 TEOS 만을 가수분해하였을 경우 460, 800, 1080 cm^{-1} 의 흡수대에서 Si-O-Si 결합, 960 cm^{-1} 에서 Si-OH 결합, 1640 cm^{-1} 에서 H-O-H 결합, 3000-

3800 cm^{-1} 에서 OH group의 형태를 나타내었다. Fig.3(b)는 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 와 carbon black이 혼합되어 있는 경우로서 Fig.3(a)와 유사한 경향을 나타내었으며, OH 결합이 나타나는 흡수대에서 carbon black의 영향으로 생각되는 진동이 관찰되었다. 이러한 (a)와 (b)의 결과로부터, Si와 C의 화합물은 존재하지 않으므로 TEOS와 carbon black을 동시에 혼합하여 반응시켜도 carbon black은 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 생성에 영향을 미치지 않는다는 사실을 알 수 있다. Fig.3(c)는 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 형태의 수산화물을 1350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 13시간 질화반응시켜 생성된 Si_3N_4 분말을 나타낸 것으로서 (a)와 (b)에서 관찰된 460, 800, 1080 cm^{-1} 의 흡수대는 소멸하고 495 cm^{-1} 와 1038 cm^{-1} 사이에서 Si-N 결합이 나타났으며, 960, 1640, 3000-3800 cm^{-1} 에서의 OH 형태의 결합은 1350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 질화반응함에 따라 소멸하였다. 위의 결과로부터 α - Si_3N_4 가 합성되었음을 알 수 있다.

Table 3에 가수분해 생성물과 1350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 13시간 동안 질화반응시켜 생성된 Si_3N_4 분말의 입도분포 변화를 나타내었으며, 가수분해 생성물 및 합성한 Si_3N_4 분말의 투과전자현미경 사진을 Fig.4에 나타내었다. 가수분해생성물의 경우는 평균입자 크기가 0.4 μm 인 균일하고 미세한 구형의 입자가 생성되었으며, 가수분해생성물을 1350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 13시간 동안 질화 반응시킨 경우는 평균입자 크기가 0.8 μm 인 구형의 α - Si_3N_4 가 합성되었다.

제조된 금속고용량이 0.2인 소결체의 상대밀도 및 기계적 물성값을 Table 4에 나타내었으며, Fig.5에 소결체의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 소결체의 α 율은 47%로 나타났으며, 상대밀도값은 이론밀도의 95%이었다. 그리고, 쥐임강도값은 750MPa, 경도는 17.4 GPa, 파괴인성은 3.71MN/m^{3/2}, 열충격저항온도는 600 $^{\circ}\text{C}$ 로서, 본 연구에 앞서 보고된¹⁶⁾ 제조한 소결체보다 쥐임강도, 파괴인성, 경도 등 제반물성이 증진되었으며, 이러한 이유는 출발분말의 형태, 성상 및 소결체의 미세구조의 차이로 생각된다. 즉, 앞서 제조한¹⁶⁾ 분말의 경우 입자의 응집

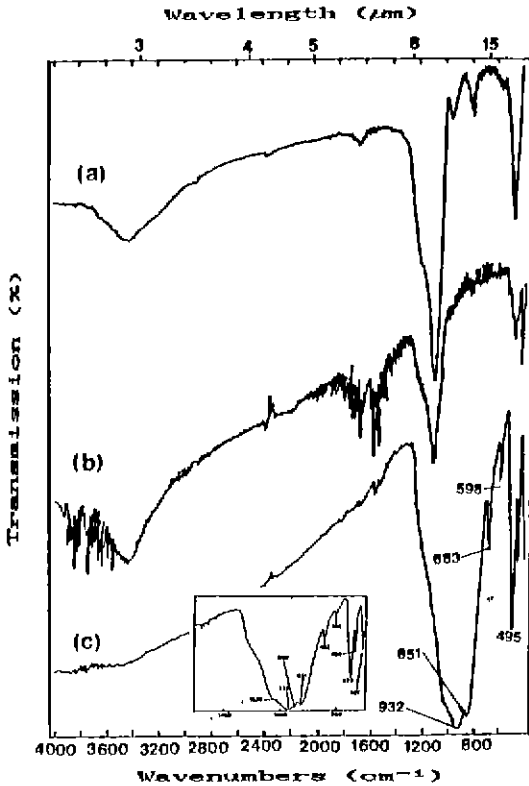


Fig.3 FTIR spectra of silicon hydroxide and synthesized powders from silicon hydroxide via nitriding at 1350 $^{\circ}\text{C}$ for 13h in N_2 atmosphere. (a) silicon hydroxide, (b) carbon black + silicon hydroxide, (c) synthesized powder.

Table 3. Particle Size Distributions of $\text{Si}(\text{OH})_4$ Powder and Si_3N_4 Powder Synthesized at 1350 $^{\circ}\text{C}$ for 13h in N_2 Atmosphere.

	Mean Particle Size (μm)	Particle Size Range (μm)
$\text{Si}(\text{OH})_4$	0.40	0.17-0.94
Si_3N_4	0.79	0.23-1.87

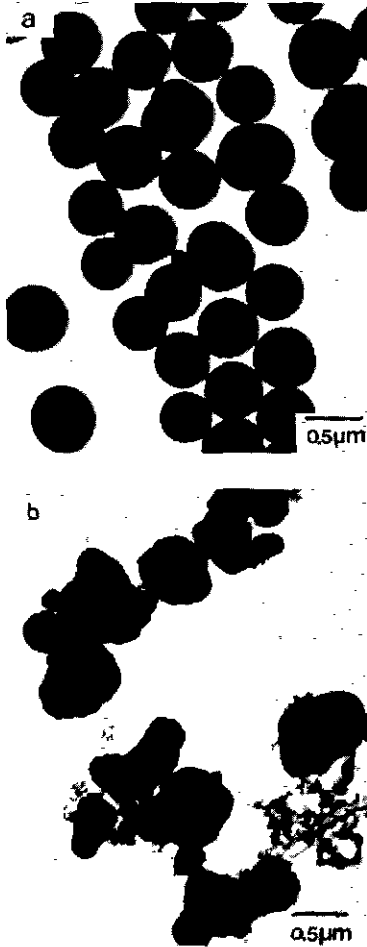


Fig. 4 TEM photographs of Si(OH)_4 powder and Si_3N_4 powder synthesized at 1350°C for 13h in N_2 atmosphere. (a) Si(OH)_4 , (b) Si_3N_4 .

현상이 관찰되는 반면에, 본 연구의 경우는 응집현상이 비교적 적고 균일한 입자의 형상을 나타내고 있다. 결과적으로 이러한 출발입자의 차이로 인하여 전자현미경사진에서 보여지듯이 앞서 제조한¹⁵⁾ 소결체보다 본 연구에서 제조한 소결체의 미세구조가 결정립이 더 작고 균일함을 알



Fig. 5 SEM photographs of fractured surfaces of Y-Si-Al-O-N ceramics ($X=0.2$) hot-pressed at 1780°C for 1h.

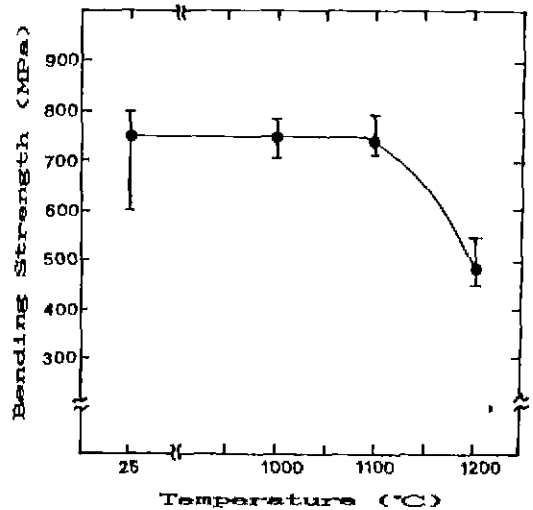


Fig. 6 Bending strength of Y-Si-Al-O-N ceramics ($X=0.2$) as a function of temperature.

수 있다. Fig. 6에 소결체의 온도변화에 따른 고온강도의 변화를 나타내었다. 쥐임강도의 값은 750MPa로서 1100°C까지 유지되었고 1100°C 이상의 온도에서 강도열화 현상을 나타내었으며 1200°C에서는 481MPa의 강도값을

Table 4. Properties of the System Y-Si-Al-O-N Ceramics (Metal Solubility : 0.2).

α -Sialon (%)	Relative Density (%)	M.O.R (MPa)	Hardness (GPa)	K_{IC} ($\text{MN}/\text{m}^{3/2}$)	Thermal Shock Resistance Temp. ($^\circ\text{C}$)
47	> 95%	750	17.4	3.71	600

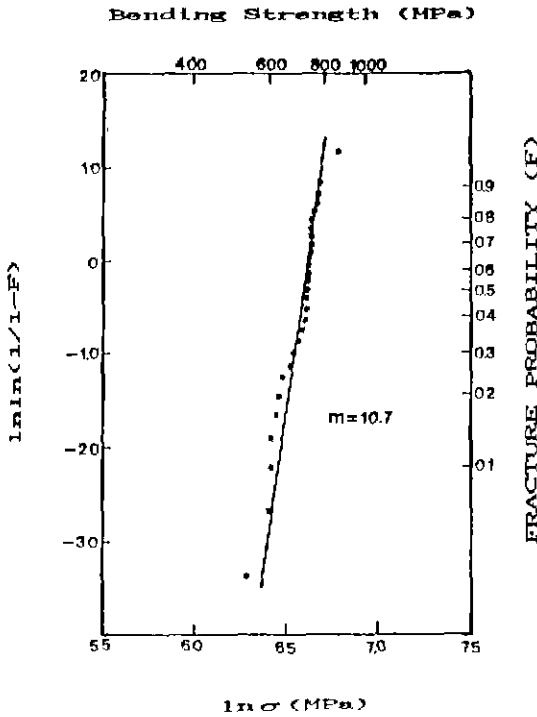


Fig.7 Strength distribution and fracture probability of Y-Si-Al-O-N ceramic(X=0.2).

나타내었다 이러한 이유는 1100°C 이상의 고온에서의 입체성 연화에 따른 이유라 생각된다.

세라믹스와 같은 취성재료의 파괴는 재료 중에 존재하는 흠과 결함에서 시작되는 것이 일반적이어서 파괴강도가 통계적인 성질을 가지며 특정응력이 가해진 부분에서의 파괴는 가능한 흠의 존재확률에 좌우된다. 취성재료 중에 존재하는 흠과 결함에는 어느 정도의 규칙적인 분포가 있으며 따라서 강도분포를 정확하게 처리할 수 있으면 취성재료의 개발과 응용을 함에 있어서 신뢰성이 높은 설계를 행할 수 있다. 이와 같은 파괴특성을 처리하기 위하여 현재 가장 널리 이용되고 있는 것이 와이블통계처리법이다.

본 연구에서는 시험시편을 28개 사용하였으며, 그 결과를 Fig.7에 나타내었다. 파괴확률이 0.5 이상일 때는 700 MPa 이상의 값을 나타내었으며, 신뢰도를 나타내는 지수인 와이블계수(m)는 10.7의 값을 얻었다 일반적으로 Si_3N_4 세라믹스를 동적구조재료에 응용하기 위해서는 신뢰성의 지수인 와이블계수가 20 이상이 되어야 하고¹⁷⁾, 지금

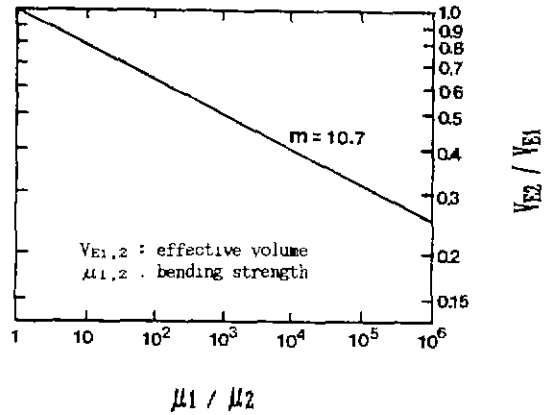


Fig.8 Variation of bending strength as a function of effective volume.

까지의 연구에서는 5-8.5 정도의 와이블계수값이 보고되었으¹⁸⁾, 최근에 접어들면서 가스압소결법에 의해서 제조된 와이블 계수가 16인 Si_3N_4 계 세라믹스가 보고된 바 있다¹⁹⁾.

Fig.8에 본 연구에서 구한 와이블계수를 이용하여, 재료의 유효체적에 따른 강도변화의 정도를 계산한 후 그 결과를 나타내었다. 일반적으로, 시험시편의 체적이 클수록 결함과 흠을 포함할 확률이 증가하여 강도가 감소한다. 따라서 Fig.8의 결과로부터 체적이 큰 재료를 제조하였을 때의 파괴강도를 추정할 수 있다.

4. 결 론

$Si(OC_2H_5)_4$ 와 carbon black 을 출발물질로 사용하여 제조된 생성물을 1350°C, 절소분위기 하에서 13시간 탄화 환원 질화반응시켜 Si_3N_4 분말을 합성한 후, 상업용 AlN, Y_2O_3 분말을 금속고용량이 0.2가 되도록 첨가하여, 1780°C에서 30MPa의 압력으로 1시간 동안 열간가압소결하여 얻어진 결과는 다음과 같다.

1) TEOS와 carbon black 을 동시에 혼합하여 가수분해 반응시켰을 경우, carbon black 은 $Si(OH)_4$ 생성에 영향을 미치지 않았다.

2) 질화반응 후에는, $\alpha-Si_3N_4$ 단일상만이 존재하는 분말을 합성할 수 있었다.

3) 본 연구에서 제조한 금속고용량이 0.2인 소결체에서 쥘임강도, 파괴인성 및 경도값은 각각 750MPa, 3.71

MN/m^{3/2}, 17.4GPa 이었다.

4) 꺾임강도의 값은 750MPa 로서 1100°C 까지 유지되었고, 1100°C 이상의 온도에서 강도열화현상을 나타내어 1200°C에서는 481MPa의 강도값을 나타내었다.

5) 와이블계수는 10.7이었고 파괴확률이 0.5 이상일때 700MPa 이상이 꺾임강도값을 나타내었다.

REFERENCES

1. K. H. Jack, "The Crystal Chemistry of the Sialon and Related Nitrogen Ceramics," Nitrogen Ceramics Edited by F.L. Riley, pp.109-226 (1976).
2. Sunil Dutta, "Fabrication, Microstructure and Strength of Sintered β -Si₃N₄ Solid Solution," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59** (6) 623-625, 634 (1980).
3. M. Mittimo, N. Kuramoto and Y. Inomata, "Fabrication of High Strength β -Sialon by Reaction Sintering," *J. Mat. Sci.*, **14**, 2309-2316 (1979).
4. P.A. Walls and D.P. Thompson, "Reaction Mechanism in the Formation of Calcium and Yttria α - β Sialon Composites," in Special Ceramics of British Ceramic Proceedings No.37, 35 (1986).
5. K. Ishizawa et al., "Some Properties of α -Sialon Ceramics," in Ceramic Materials and Components for Engines, ed. by W. Bunk and H. Haysner, pp.511 (1986).
6. M. Mitomo, H. Tanaka and K. Muramatsu, "The Strength of α -Sialon Ceramics," *ibid.*, **15**, 2661 (1980).
7. 이홍림, 임현진, 김신, 이형복, "카올린으로부터 합성

- 한 β -Sialon 의 열적 기계적 성질," *요업학회지*, **24** (4) 349-356 (1987).
8. 이홍림, 장병국, "완도납석으로부터 제조된 β -Sialon 의 기계적 성질," *요업학회지*, **23**(4) 17-22 (1986).
9. 이홍림, 서원선, 조덕호, 이경원, "김천규석으로부터 α -Sialon 의 합성," *요업학회지*, **25** (5) 491-499 (1987).
10. 이홍림, 유영창, "알루미늄사이드로부터 Si-Al-O-N 계 분말합성," *요업학회지*, **24** (1) 23-32 (1987).
11. C.Gazzara and Messier, "Determination of Phase Content of Si₃N₄ by X-ray Diffraction Analysis," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** (9) 777 (1977).
12. K.H. Jack, *Progress in Nitrogen Ceramics*, ed by F.L. Riley, Martinus Nijhoff Pub., pp.87 (1983).
13. A.G. Evans and E.A. Chales, "Fracture Toughness Determination by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371-372 (1976).
14. W. Weibull, *J. Appl. Mech*, **18**, 293 (1951).
15. 阿部弘, 川合實: セラミックス, **17** (6) 44-49 (1982).
16. 이홍림, 윤창현, 조덕호, "알루미늄사이드로부터 α -Sialon 세라믹스의 제조 기계적 성질(I), *요업학회지* (투고중).
17. 한국요업학회, 高度技術 세라믹스, 반도출판사, pp. 178 (1986).
18. 이홍림 역, 엔지니어링 세라믹스, 반도출판사, pp.117 (1986).
19. Y. Hattori et al., "Gas Pressure Sintered Silicon Nitride Ceramics for Turbocharger Application," *Proc 2nd Sym. Ceramic Materials and Component for Engine*; ed. by W. Bunk and H. Hausner, Travemuende/FRG, pp.165-172 (1986).