Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 30, No. 11, PP. 941~948, 1993.

α-Sialon 세라믹스의 역학적 성질과 산화거동에 미치는 Y_2O_3 및 CeO_2의 첨가영향

이은복 · 이홍림 · 조덕호* · 박원철**
연세대학교 세라믹공학과
*요업기술원
**한국유리공업 주식회사
(1993년 8월 4일 접수)

Effect of Yttria and Ceria on Mechanical Properties and Oxidation Behaviors of α-Sialon Ceramics

Eun-Bok Lee, Hong-Lim Lee, Duk-Ho Cho* and Won-Chul Park**
Dept.of Ceramic Eng., Yonsei University
*Institute of Ceramic Techenology, NITI
**Hankuk Glass Industries Inc.
(Received August 4, 1993)

요 약

α-Sialon의 금속고용량이 0.15가 되도록 Si_3N_4-AlN-Y_2O_3계, Si_3N_4-AlN-CeO_2계, Si_3N_4-AlN-Y_2O_3-CeO_2계의 분말을 혼합하여 1750℃에서 2시간 동안, 질소 분위기에서 열간가압소결하여 부분안정화 영역의 α-Sialon 세라믹스를 제조한 후, 산화거동과 기계적 물성을 조사하였다. 산화 저항성은 Y_2O_3만을 소결조제로 사용한 경우에 가장 우수하였고, CeO_2가 첨가될수록 금속 양이온의 확산속도가 증가하여 산화속도가 증가하였다. 파괴인성은 Y_2O_3와 CeO_2의 혼합조제를 사용한 경우에 가장 우수하였다. 또한, Y_2O_3와 CeO_2의 혼합조제를 사용함으로써 Y_2O_3만을 첨가한 경우보다 산화저항성은 크게 감소하지 않고 인성이 우수한 α-Sialon 소결체를 제조할 수 있었다.

ABSTRACT

The powder mixture of Si_3N_4-AlN-Y_2O_3, Si_3N_4-AlN-CeO_2 and Si_3N_4-AlN-Y_2O_3-CeO_2 system was hot-pressed at 1750℃ for 2 h in N_2 to prepare α-Sialon ceramics. The mechanical property and oxidation behaviour of the prepared α-Sialon ceramics was investigated. At 1200℃, oxidation resistance was best for the Y_2O_3 added α-Sialon ceramics and oxidation rate increased when the amount of CeO_2 increased. But when the mixture of Y_2O3 and CeO_2 added α-Sialon ceramics showed a good oxidation resistance. Fracture toughness of (Y_2O_3 + CeO_2) added α-Sialon ceramics was higher than Y_2O_3 added α-Sialon ceramics.

1. 서 론

대표적인 엔지니어링 세라믹스중의 하나인 질화규소계 세라믹스는 강한 공유 결합성 물질로서 α상 및 β상 내에서 질소의 자기 확산계수가 $1.2\times10^{12}\exp(-55700/RT)cm^2/s$, $5.8\times10^{-6}\exp(-185700/RT)cm^2/s$로 매우 작기 때문에 소결하기가 어렵다. 따라서 치밀한 소결체를 제조하기 위해서는 산화물 소결조제를 사용해야만 한다. 그러나 이러한 소결조제는 소결후에 소결체의 입계에 유리상으로 존재하여 소결체의 고온강도, 크리이프저항성, 내산화성 등의 고온 물성을 저하시키는 역할을 한다[1,2].

질화규소계 세라믹스는 엔지니어링 세라믹스 중에서도 1000℃ 이상의 고온에서 가스터빈, 엔진용 부품, 철가공 가열로의 부재 등의 폭넓은 분야에서 실용화가 진행되고 있다. 이와 같이, 실제로 Si_3N_4 및 SiC와 같은 비산화물계

Table 1. Starting Materials Used in This Study

Materials	Purity	Specific Surface	Mean Particle Size	Company
Si_3N_4	Ube E-10	11.2	0.5	Ube Inderstries Ltd
AlN	Grade A	–	4.0	Hermann C. Stark
Y_2O_3	99.999%	–	–	Aldrich Chemical Co.
CeO_2	99.999%	–	–	Aldrich Chemical Co.

Table 2. The Composition of Starting Materials

Composition	Si_3N_4	AlN	Y_2O_3	CeO_2
1	92.23	4.82	2.95	–
2	91.01	4.75	–	4.23
3	91.62	4.79	1.47	2.22

Unit: wt%

세라믹스를 1000℃ 이상의 고온에서 사용하는 경우에는 고온강도, 열충격 저항성, 크리이프 저항성 뿐만 아니라 세라믹스 소결체의 수명에 큰 영향을 주는 내산화성도 극복해야 할 중요한 성질중의 하나로 인식되어지고 있다[3,4]. 산화는 기지(matrix)의 종류, 소결조제의 종류와 양, 소결체의 미세구조, 표면상태, 산화층의 물리적, 화학적 성질 등의 다양한 요인에 의해서 지배를 받는다. 최근에는 Si_3N_4의 소결에 있어서, 고온에서 쉽게 액상을 생성시켜 치밀한 소결체를 얻기는 쉽지만 고온 특성을 열화시키는 MgO나 Al_2O_3 대신에 고온 특성을 고려하여 고온 특성이 우수한 Y_2O_3나 희토류 산화물(CeO_2, La_2O_3)을 많이 사용함으로써 세라믹스의 고온 특성을 향상시키려는 연구가 많이 시도되어 왔다[5,6]. 특히, Si_3N_4에 CeO_2를 첨가하여 소결한 경우, Y_2O_3를 소결하였을 때에 비해 치밀화에 필요한 소성온도가 50℃ 정도 낮아지고, 내산화성도 비교적 우수한 것으로 보고되고 있다[7].

본 연구에서는 세라믹스에서 가장 중요한 물성 중의 하나인 인성이 Sialon의 경우 Y_2O_3와 CeO_2를 각각 소결조제로 첨가한 경우보다 Y_2O_3와 CeO_2를 혼합하여 사용할 경우에 인성이 증가한다는 점과[8] Sialon을 실용화할 경우에 Y_2O_3보다 값이 싼 CeO_2의 사용가능성을 고려하여 Si_3N_4-AlN-Y_2O_3, Si_3N_4-AlN-CeO_2, Si_3N_4-AlN-Y_2O_3-CeO_2계의 세가지 조성의 분말을 α-Sialon의 금속 고용량(X)이 0.15가 되게 하여 혼합한 후 1750℃에서 2시간 동안 열간가압소결하여 α-Sialon 소결체를 제조하고, 기계적 특성과 산화 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 소결체의 제조

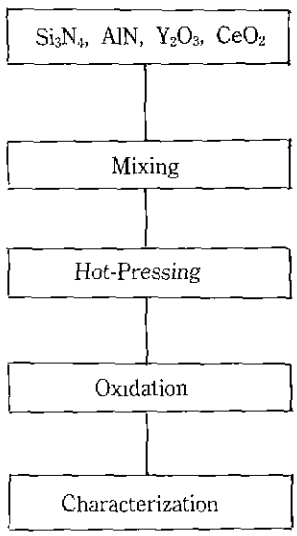

Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

Table 1과 Table 2에 본 연구에서 사용한 출발물질과 조성을 나타내었다. $MX(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$(M=Li, Mg, Ca, Y 등)로 표시되는 α-Sialon의 일반식[9,10]에서 금속 고용량을 나타내는 X값이 0.15가 되도록 Si_3N_4-AlN-Y_2O_3, Si_3N_4-AlN-CeO_2, Si_3N_4-AlN-Y_2O_3-CeO_2계의 분말을 혼합한후 , 1750℃, 질소 분위기에서 30 MPa의 압력으로 2시간 동안 열간가압소결하여 α-Sialon 소결체를 제조하였다. 전체적인 실험공정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 산화 전후의 상분석

산화전의 소결체 및 산화후의 생성상을 관찰하기 위하여 산화 전의 소결체 및 산화후 산화층의 상 분석을 X-선 회절 분석기(D-Max.3, Rigagu)를 사용하여 회절각(2θ) 10°~80° 범위에서 행하였고, α-Sialon과 β-Si_3N_4의 상대적인 양을 구하기 위하여 Gazzara와 Messier에 의해서 제시된 방법[11]을 사용하여 α/(α+β)율을 계산하였다.

2.3. 미세구조 분석

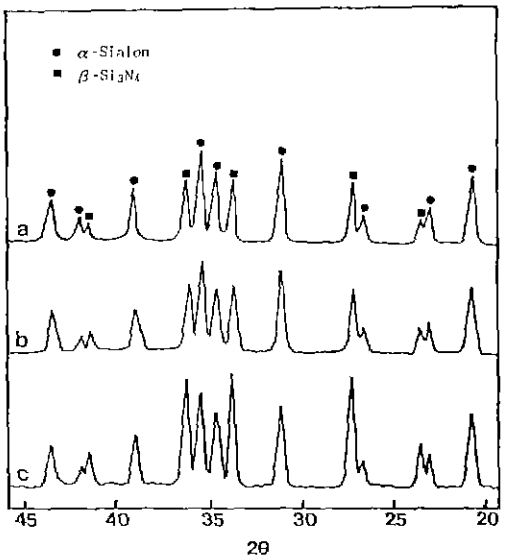

Fig. 2. X-Ray patterns of the specimens sintered at 1750℃ for 2 h in N_2.
(a) composition 1 (b) composition 2 (c) composition 3

소결체의 미세구조와 산화시간에 따른 각각의 표면과 파단면의 미세구조는 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다.

2.4. 밀도측정

소결체의 밀도는 진비중 측정기(True Denser, Seshin Co., 일본)를 사용하여 측정하였으며, 상대밀도는 겉보기 밀도와 이론밀도와의 백분율로 하였다.

2.5. 경도 및 인성 측정

소결 시편을 SiC 연마지 #800, #1000, #1200으로 연마한 후, 입자크기가 1 μm인 diamond paste로 최종 연마하여 경면을 만든 후, Vickers 미소경도시험기를 이용하여 압자압입법(Indentation Method)으로 경도 및 파괴인성을 측정하였다. 경도 측정의 경우 압입하중은 1 kg, 압입시간은 10초로 하였으며, 파괴인성 측정의 경우 압입하중은 10 kg, 압입시간은 10초로 하여 균열의 길이를 측정한 다음, Charles와 Evans에 의해서 제안된 식[12]으로부터 파괴인성을 구하였다.

2.6. 산화 시편의 제조

소결시편을 정밀연삭기를 사용하여 diamond grit #140, #400, #600의 순서로 연마하고, 시편의 크기가 3 mm×4 mm×10 mm가 되도록 일방향으로 절단하여 산화 시편을 제조하였다.

Table 3. The Solubility (X) and α/(α+β) Ratio of Sintered Bodies

Composition	1	2	3
Solubility (X)	0.21	0.22	0.18
α/(α+β) Ratio	0.64	0.65	0.52

2.7 산화 실험

2.6절에서 제조한 시편을 사용하여 산화 실험전에 표면적과 무게를 측정한 후 공기중에서 온도는 1200℃로 하여 1시간, 3시간, 7시간, 15시간, 24시간, 48시간, 72시간 동안 산화시킨 후의 무게를 측정하여 단위 면적당 무게증량(weight gain/m^2)을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소결체 특성

Si_3N_4-AlN-Y_2O_3, Si_3N_4-AlN-CeO_2, Si_3N_4-AlN-Y_2O_3-CeO_2계의 혼합분말을 열간가압소결하여 각 조성 모두에서 98% 이상의 치밀한 α-Sialon 소결체를 얻었다. Fig. 2에 각 조성의 소결체의 X-ray 회절분석 결과를 나타내었다. 상 분석 결과, 모든 조성의 시편이 α-Sialon과 β-Si_3N_4로 이루어져 있었다. Table 3에 각 조성의 소결체에서의 α/(α+β)비와 금속 양이온의 고용도(X)를 나타내었다. β-Si_3N_4는 조성 3에서 가장 많이 생성되었으며, 조성 1과 2에서는 비슷한 점도를 나타내었다. 이 결과들은 α-Sialon의 금속고용량(X)이 0.3~0.33 이하에서는 α-Sialon과 β-Si_3N_4가 공존한다는 Mitomo[12] 등의 보고와 일치하고 있다. Fig. 3에 경도 및 인성 측정결과를 나타내었다. 소결조제로서 Y_2O_3와 CeO_2를 혼합하여 사용한 조성 3이 가장 높은 경도와 인성을 나타내었다. 조성 3에서의 인성이 조성 1, 2에 비하여 높게 나타난 것은 β-Si_3N_4의 함량과 관계있는 것으로 생각된다. 즉, 균열이 전파될 경우에 결정립의 형태가 구형인 α-Sialon 비해서 결정립의 형태가 육각주상인 β-Si_3N_4가 균열 전파 행로를 편향[14]시킴으로써 β-Si_3N_4의 함량이 높은 조성 3이 조성 1, 2에 비하여 더 높은 파괴인성값을 나타낸 것으로 생각된다. Fig. 4에 1750℃에서 2시간 동안 열간 가압 소결하여 얻은 소결체의 표면을 용융 NaOH에서 30초간 etching하여 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 나타내었다. Table 3과 비교하여 볼 때 금속고용량(X)이 작은

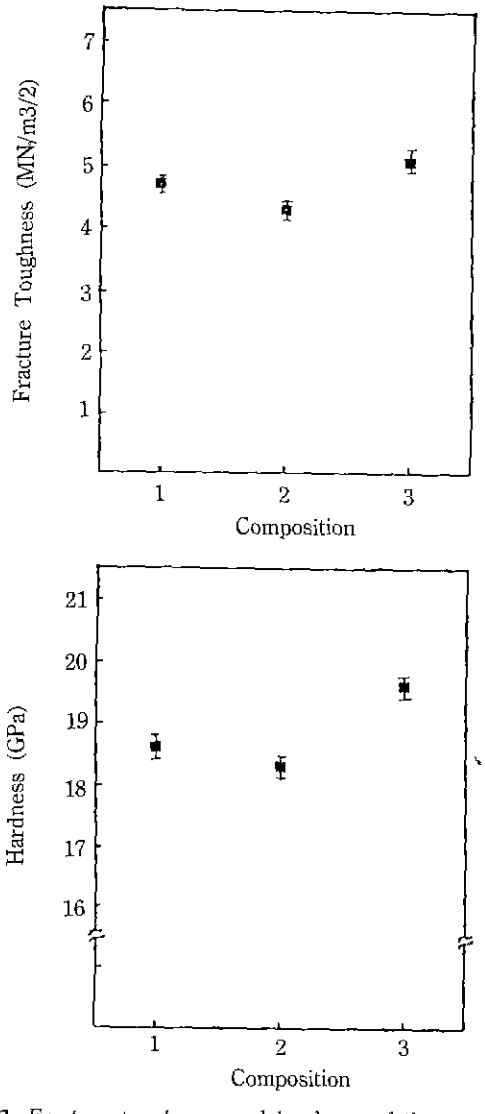

Fig. 3. Fracture toughness and hardness of the specimens sintered at 1750℃ for 2 hr in N_2.

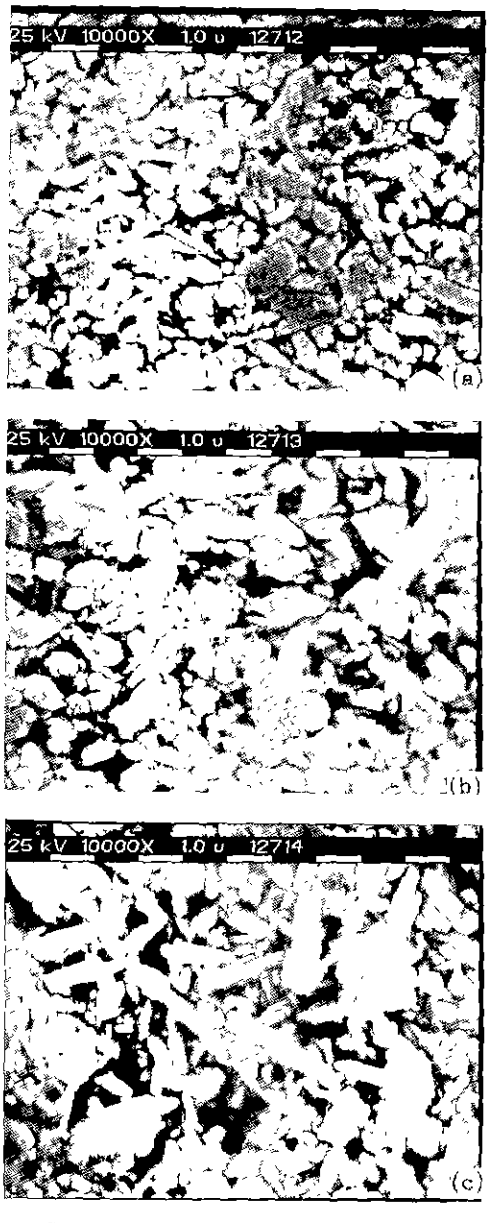

Fig. 4. Scanning electron micrograps of the surface of the composition 1, 2, and 3 hot-pressed at 1750 ℃ for 2 h in N_2.

즉, β-Si_3N_4의 함량이 많은 조성 3에서 조성 1 ,2에 비해서 길쭉립의 형태가 주상인 β-Si_3N_4가 많이 관찰되었다. Fig. 3에 나타낸 경도 및 파괴인성값이 조성 3에서 크게 나타난 것도 이러한 미세구조의 영향이라고 생각된다.

3.2 산화 정량 분석

Fig. 5에 조성 1, 2, 3의 시편을 1200℃에서 1시간에서 72시간까지 산화시간을 변화시켜 가면서 공가중에서 산화시켰을 때의 단위 면적당 무게증량을 나타내었다. 모든 조성의 시편에서 무게증가(weight gain)/시간 곡선이 W^2 =kt(W=weight gain, k=parabolic rate constant, t=time)로 표시되는 parabolic 거동을 나타내었으며, 무게증량의 결과로 판단할 때, 조성 1, 3, 2의 순서로 산화저항성이 우수한 것으로 나타났다. 열간 가압 소결한 질화규소계 세라믹스의 산화에서 산화층을 통한 산소의 확산이 parabolic passive oxidation 범위에서 rate-limi-

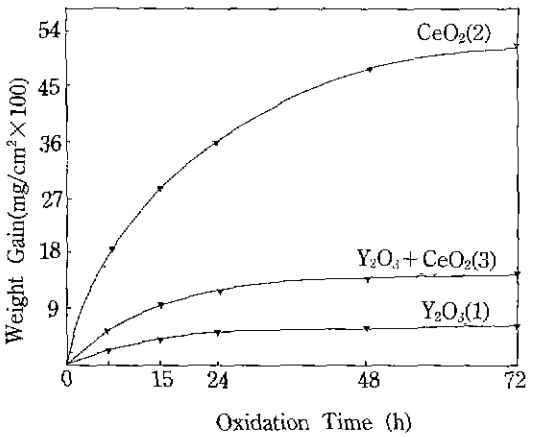

Fig. 5. Weight gain data of the specimens heated at 1200℃ in air for the compositions 1, 2 and 3.

ting step으로 보고된 경우도 있지만, 최근의 연구에 의하면 소결조제를 첨가하여 소결한 질화규소계 세라믹스의 산화에 있어서 rate-controlling mechanism은 소결조제로 사용한 산화물의 금속 양이온이 소결체 내부로부터 산화층으로의 입계를 통한 확산과정으로 보고되고 있다[7,16-18]. MgO를 소결조제로 사용하여 소결한 경우보다 CeO_2를 사용하여 소결한 경우에 산화 저항성이 2배 정도 크게 나타나는데, 이것은 MgO를 첨가한 경우보다 CeO_2를 첨가한 경우에 소결조제와 불순물 양이온의 확산통로가 되는 입계상의 점도가 증가 때문이다[7]. Fig. 5에서 CeO_2를 첨가한 경우보다 Y_2O_3를 첨가한 경우에 산화에 의한 무게증량이 적게 나타나는 이유도 Y_2O_3를 첨가한 경우의 입계상의 점도가 CeO_2를 첨가한 경우보다 크기 때문이라고 생각된다. 즉, Y_2O_3를 첨가한 경우보다 CeO_2를 첨가한 경우에 액상이 생성되는 온도가 50℃ 정도 낮아지기 때문에 입계상의 점도가 낮고, 따라서 입계를 통한 Ce 양이온의 확산이 용이하여 Y_2O_3를 소결조제로 사용한 경우보다 산화속도가 큰것으로 생각된다. Fig 5에 나타난 산화에 의한 무게증량 결과로 볼 때, CeO_2만을 단독으로 사용한 경우보다 Y_2O_3와 CeO_2를 혼합하여 사용한 경우에 산화 저항성이 훨씬 우수하며, Y_2O_3만을 첨가했을 때와 비슷한 무게증량을 나타내었다. 따라서 Y_2O_3만을 소결조제로 사용했을 때보다 Y_2O_3와 CeO_2를 혼합하여 사용함으로서 인성을 증진시키면서 산화저항성을 크게 떨어뜨리지 않는 α-Sialon 소결체의 제조가 가능하다는 것을 알 수 있다.

3.3. 상분석

Fig. 6, 7, 8에 산화후 표면의 X-ray 회절분석에 의한

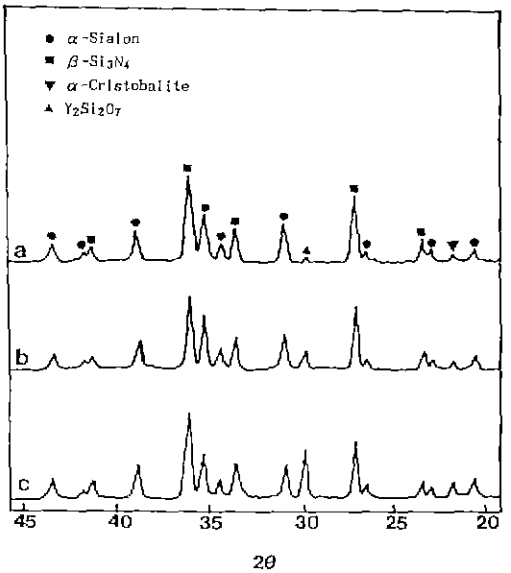

Fig. 6. X-ray patterns of the composition 1, oxidized at 1200℃ in air.
(a) 7 h (b) 24 h (c) 72 h

상분석 결과를 나타내었다. 산화후의 산화표면의 X-ray 분석 결과를 보면 조성 1, 2, 3 모두에서 Si_3N_4의 산화로 생긴 SiO_2와 소결조제로 첨가한 Y_2O_3 및 CeO_2가 반응하여 생긴 $Y_2Si_2O_7$, $Ce_2Si_2O_7$ 및 α-Cristobalite로 이루어져있으며, 그리고 비정질 SiO_2나 소결조제로 첨가한 산화물의 양이온을 포함한 유리상이 존재할 것으로 생각된다. 조성 1과 3에서는 $M_2Si_2O_7$(M=Y, Ce)/α-Cristobalite비가 산화시간에 따라서 증가하였고, 조성 2에서는 $Ce_2Si_2O_7$의 양에 비하여 α-Cristobalite와 CeO_2의 양이 상대적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 G.N. Babini 등의 보고[7]와 같이 $Ce_2Si_2O_7+1/2O_2 \rightarrow 2CeO_2+2SiO_2$ 반응에 의한 것으로 생각된다.

3.4. 미세구조 분석

Fig. 9, 10, 11에는 1200℃, 공기중에서 7시간, 24시간, 72시간 동안 산화시킨 시편의 산화표면의 SEM 사진을 나타내었다. 조성 1, 2, 3의 산화표면의 미세구조를 나타낸 Fig. 9, 10, 11에서 보면 표면에 수많은 pit와 더불어 spalling 현상이 관찰되는데 이것은 $Si_3N_4+3O_2 \rightarrow 2SiO_2+2N_2$ 반응에 의해서 생긴 N_2 gas가 주로 Cristobalite와 Silicate glass로 이루어진 산화층 내부에서 기포로 되어 산화층의 표면으로 방출되면서 생기는 것으로[7] 생각된다. 이러한 것은 산화층의 단면의 미세구조를 나타낸 Fig. 12에서 trap되어 있는 N_2 bubble에서 잘 나타나고 있다.

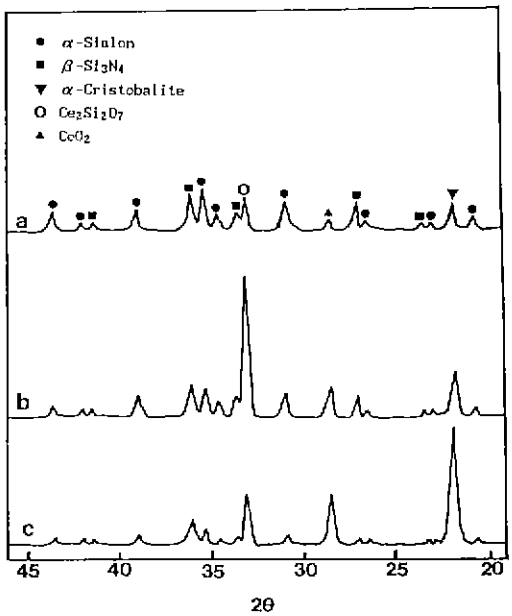

Fig. 7. X-ray patterns of the composition 2, oxidized at 1200℃ in air.
(a) 7 h (b) 24 h (c) 72 h

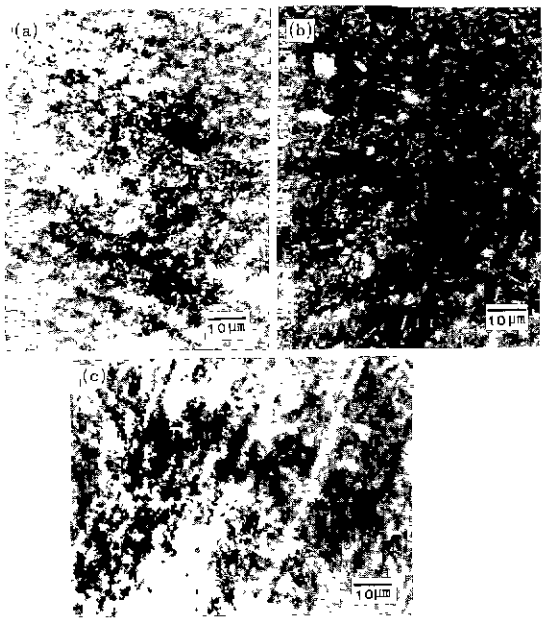

Fig. 9. Scanning electron micrographs of the surfaces of the composition 1, oxidized at 1200℃ in air.
(a) 7 h (b) 24 h (c) 72 h

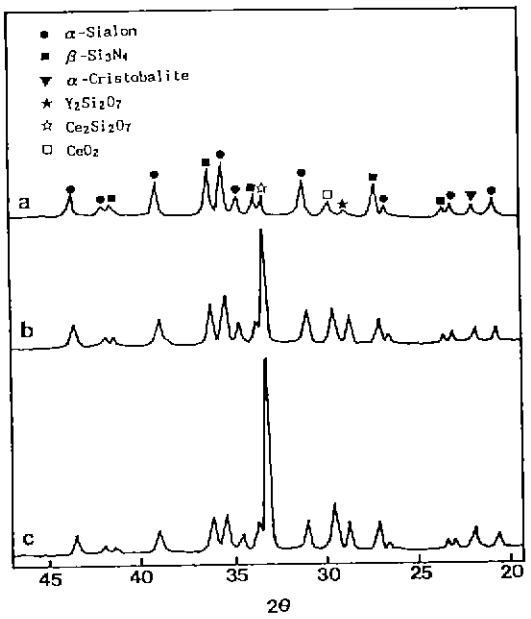

Fig. 8. X-ray patterns of the composition 3, oxidized at 1200℃ in air.
(a) 7 h (b) 24 h (c) 72 h

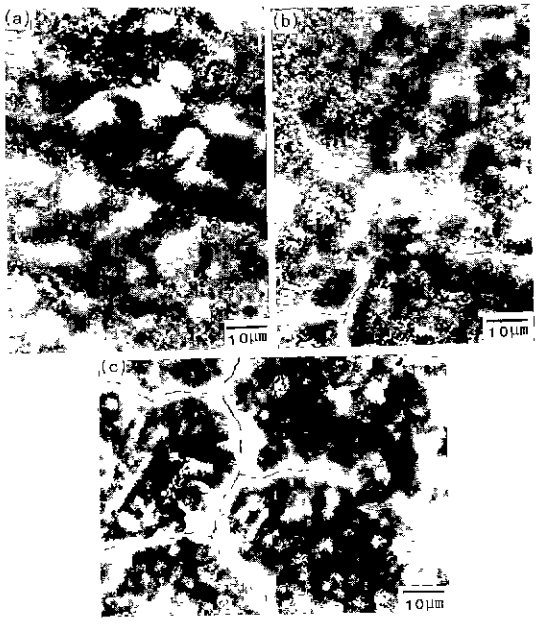

Fig. 10. Scanning electron micrographs of the surfaces of the composition 2, oxidized at 1200℃ in air.
(a) 7 h (b) 24 h (c) 72 h

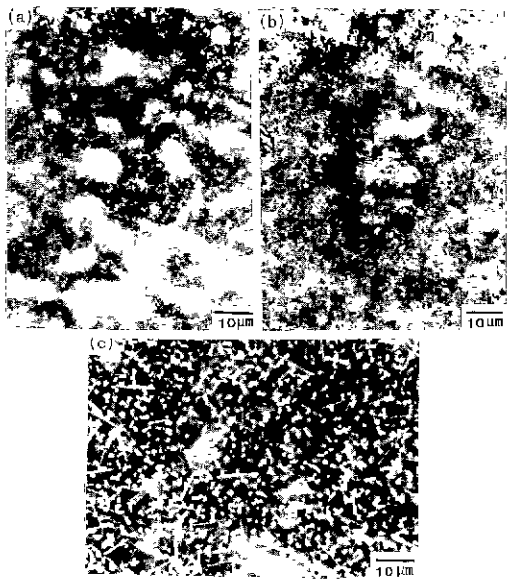

Fig. 11. Scanning electron micrographs of the surfaces of the composition 3, oxidized at 1200℃ in air.
(a) 7 h (b) 24 h (c) 72 h

또한, 판상의 결정상들이 관찰되는데, 침상의 결정상은 소결조제로 첨가한 산화물과 silicate상의 화합물인 $M_2Si_2O_7$(M=Y, Ce)상이며, 판상의 결정은 CeO_2 및 α-cristobalite이다. 이러한 미세구조에 대한 결과는 Diane M. Mieskowski[5]와 G.N. Babini[7] 등의 산화 실험 결과에 잘 나타나 있다. 그러나, 조성 2의 미세구조를 나타낸 Fig. 10에서는 spalling 현상과 더불어 조성 1과 3에서는 관찰되지 않는 심한 균열이 관찰되었다. 이러한 균열의 원인은 Diane. M. Mieskowski 등이 보고한 것과 같이[5] cyclic oxidation 과정에서 cristobalite의 β→α 전이로 인한 3%(β=2.32 g/cm³, α=2.27 g/cm³) 이상의 체적 변화에 의한 것으로 볼 수 있다. 즉, 조성 1과 3에서는 $Y_2Si_2O_7$의 생성으로 SiO_2의 전이에 의하여 생기는 응력을 완화하는 반면, 조성 2에서는 $Ce_2Si_2O_7$의 분해로 인하여 표면에 더 많은 SiO_2가 생성되어 큰 응력이 생김으로써 심한 균열이 일어나는 것으로 생각된다. Fig. 5의 조성 2에서의 산화에 의한 무게 증량이 크게 나타난 것도 점도가 작은 입계를 통한 금속 양이온의 용이한 확산과 더불어 이러한 표면 균열에 의해서 새로운 산화층이 드러남으로써 산소가 쉽게 산화층 내부로 침투할 수 있기

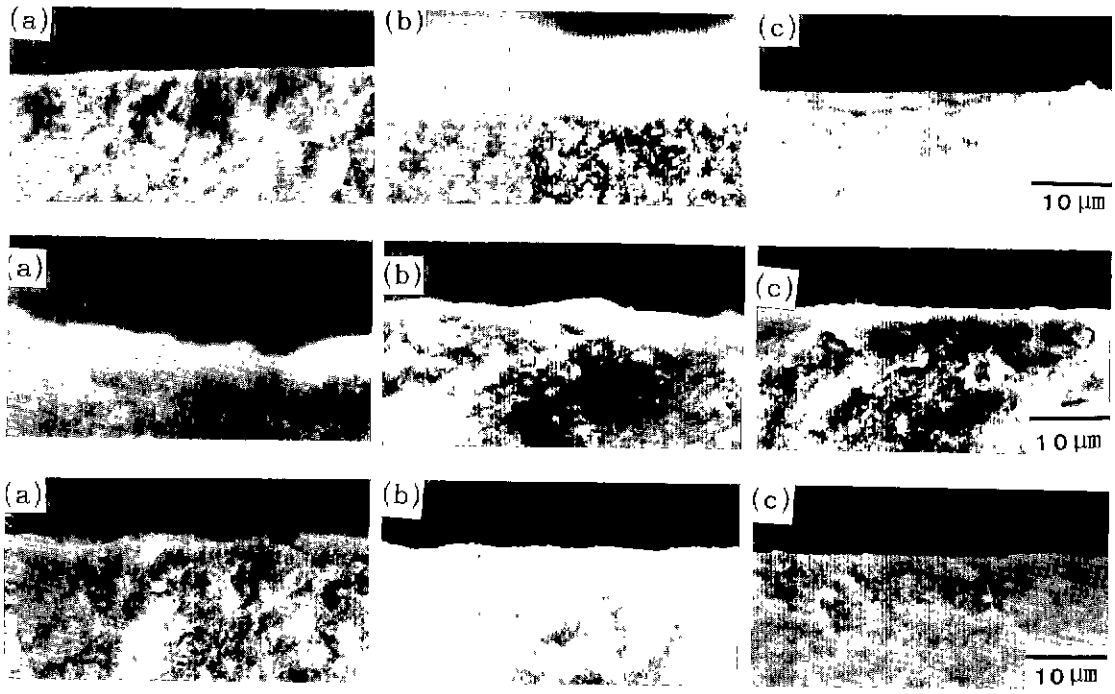

Fig. 12. Scanning electron micrographs of the fracture surfaces of the composition 1, 2, and 3 oxidized at 1200℃ in air
(a) 7 h (b) 24 h (c) 72 h

때문이라고 생각된다. 한편, 공기중에서 7시간, 24시간, 72시간 동안 1200℃에서 산화시킨 시편의 파단면의 SEM 사진을 나타낸 Fig. 12를 보면 Y_2O_3를 소결조제로 사용한 경우보다 CeO_2를 소결조제로 사용한 경우의 산화층의 두께가 증가하였으며, 산화층도 약화되어 있는 것을 알 수 있다. 조성 2에서의 산화층이 조성 1, 3에 비하여 약화된 이유도 $Ce_2Si_2O_7$상의 분해로 더 많은 SiO_2가 생김으로서 발생되는 응력에 의한 것으로 생각된다.

4. 결 론

α-Sialon의 X값이 0.15가 되도록 Si_3N_4-AlN-Y_2O_3, Si_3N_4-AlN-CeO_2, Si_3N_4-AlN-Y_2O_3-CeO_2계의 분말을 혼합하여 1750℃에서 2시간 동안, 질소 분위기에서 열간가압소결하여 부분안정화 영역의 α-Sialon 세라믹스를 제조한 후, 산화거동과 역학적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Y_2O_3만을 소결조제로 사용한 경우에 산화저항성은 가장 우수하였고, CeO_2의 양이 증가할수록 입계상의 점도가 낮아져 산화속도가 증가하였다. 특히 CeO_2만을 소결조제로 사용한 경우에는 산화표면에 심한 균열이 발생하여 산화속도가 증가하였다. 한편, Y_2O_3와 CeO_2를 함께 혼합하여 소결조제로 사용한 경우에는 결정립의 형태가 주상인 β-Si_3N_4가 많이 생성되어 α-Sialon과 교착조직을 이루어 파괴인성이 증가하였으며, 산화저항성도 우수하였다.

REFERENCES

1. 이홍림 역, 엔지니어링 세라믹스, 반도출판사, pp. 3 (1986).
2. R.N. Katz, Nitrogen Ceramics, Progress in Nitrogen Ceramics, ed. by F.L. Riley, Nartinus Nijhoff Pub., 3 (1983).
3. 이홍림 역, 고온 재료의 과학과 응용, 반도출판사, pp. 127 (1991).
4. K. Jakus, J.E. Ritter, JR., and W.P. Rogers, "Strength of Hot-pressed Silicon Nitride After High Temperture Exposure." *J. Am. Ceram. Soc*, **67**(7), 471-475 (1984).
5. Diane, M. Mieskowski and William A. Sanders, "Oxidation of Silicon Nitride Sintered with Rare-Earth Oxide Addition," *J. Am Ceram Soc.*, **68**(7), C-160-C-163 (1985).
6. Carr Lane Quackenbush and J. Thomas Smith, "Phase Effect in Si_3N_4 Containing Y_2O_3 or CeO_2: II, Oxidation." *Ceramic Bulletin*, **59**(5), 533-537 (1980).
7. G.N. Babini, A. Bellosi and P. Vincenzini, "Oxidation of Silicon Nitride Hot-Pressed with Ceria," *J Am. Ceram. Soc*, **64**(10), 578-584 (1981).
8. H. Suzuki and H. Satto, "Pressureless Sintering of Si_3N_4 with Y_2O_3, CeO_2 and Al_2O_3," *Yogyo-Kyokai-Shi.*, **94**(1), 81-89 (1986).
9. Z.K. Huang et al., "Formation of α-Siallon Solid Solution in the System Si_3N_4-AlN-Y_2O_3," *J. Am Ceram Soc*, **66**, 474 (1983).
10. Z.K. Huang et al., "Subsolid Phase Relationship in Si_3N_4-AlN-Rare Earth Oxide System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(10), C-241-C-242 (1986).
11. C. Gazzara and Messier, "Determination of Phase Content of Si_3N_4 by X-ray Diffraction Analysis," *Am Ceram Soc. Bull.*, **56**(9), 777 (1977).
12. M. Mitomo, H Tanaka and K. Muramatsu, "The Strength of α-Sialon Ceramics," *Yogyo-Kyokai-Shi.*, **15**, 2661 (1980).
13. F.F. Lange, "Fabrication and Properties of Dense Polyphase silicon Nitride," *Am. Ceram. Soc Bull.*, **62**(12), 1369 (1983).
14. K.H. Jack, Progress in Nitrogen Ceramics, ed by F.L. Riley, Martinus Nijhoff Pub., pp. 87 (1983).
15. A.G. Evans and E.A. Chals, "Fracture Toughness Determination by Indentation," *J. Am Ceram Soc.*, **59**, 371-372 (1976).
16. A.J. Kiehle, L.K. Heung, P.J. Gielsse and T.J. Rockett, "Oxidation Behavior of Hot-Pressed Si_3N_4," *J. Am Ceram Soc.*, **58**(1-2), 11-20 (1975).
17. S.C. Singhal, "Thermodynamics and Kinetics of Oxidation of Hot-Pressed Si_3N_4," *J. Mater. Sci*, **11**(3), 500-509 (1976).
18. D Cubicciotti and K.H. Lau, "Kinetics of Oxidation of Hot-Pressed Silicon Nitride Containing Magnesia," *J Am. Ceram. Soc.*, **61**(11-12), 512-517 (1978).