

Si₃N₄ 가스압 소결체의 미세조직과 기계적 성질에 미치는 공정변수의 영향

박동수 · 김해두 · 정중희*

한국기계연구원 요업재료실

*주식회사 신서

(1993년 9월 15일 접수)

Effect of Sintering Variables on the Microstructure and Mechanical Properties of the Gas Pressure Sintered Si₃N₄

Dong-Soo Park, Hai-Doo Kim and Jung-Hee Chung*

Ceramic Materials Lab., KIMM

*Shinseo Coporation

(Received September 15, 1993)

요 약

Si₃N₄에 6w/o Y₂O₃와 1.5w/o Al₂O₃를 첨가하여 가스압 소결하고, 온도에 따른 치밀화 거동과 충분히 치밀화된 소결체의 미세구조 및 기계적 성질에 미치는 공정변수의 영향을 조사하였다. 1775°C 이하의 온도와 1870°C ~ 1950°C 온도 범위에서의 치밀화 속도는 1775°C ~ 1870°C 온도범위에서보다 높았는데, 고온에서의 치밀화 속도가 증가하는 것은 액상량의 증가 때문으로 생각된다. XRD 분석결과, 1775°C 이하의 온도에서는 β-Si₃N₄와 Y-disilicate가, 1870°C 이상의 온도에서는 β-Si₃N₄만이 검출되었다. 이론밀도의 99% 이상인 치밀한 소결체에 대하여 밀도 및 미세조직과 기계적 성질에 미치는 공정변수의 영향을 3개의 공정을 통하여 조사하였다. 1900°C 이상의 온도에서, 밀도는 승온속도에 따라 변하지 않았으며, 미세조직은 소결온도의 증가에 따라 조대화하였다. β-Si₃N₄ 결정립의 두께와 기계적 특성간의 관계를 조사한 결과, 강도는 결정립 두께의 증가에 따라 감소하며, 파괴인성은 결정립 두께의 제곱근에 비례하여 증가하였다. 얻어진 소결체로 절삭공구를 제작하여 시험한 결과, 균일한 Flank 마모가 발생하였다.

ABSTRACT

Si₃N₄ with 6w/o Y₂O₃ and 1.5w/o Al₂O₃ has been gas pressure sintered and its densification behavior and the effect of the sintering variables on the microstructure and mechanical properties were investigated. Densification rate was higher at temperature below 1775°C and between 1870°C and 1950°C than between 1775°C and 1870°C. The faster densification at temperature between 1870°C and 1950°C was thought to be due to the increased amount of liquid phase resulting from the increased amount of Si₃N₄ dissolving in the liquid. β-Si₃N₄ and Y-disilicate at temperatures below 1775°C, and only β-Si₃N₄ at 1870°C and above were detected by XRD analysis. Three different two-step schedules were employed to obtain sintered body with above 99% theoretical density and to investigate the effect of the sintering variables on the density, the microstructure and the mechanical properties of the sintered body. The sintered density did not change with the heating rate, and the microstructure became coarser as the temperature increased. The strength decreased with the width of β-Si₃N₄ grain, while the fracture toughness increased with the square root of it. A ceramic cutting tool made of the sintered body showed an uniform flank wear after the cutting test.

1. 서 론

Silicon Nitride Ceramics는 고강도, 고인성 및 우수한 고온특성 등의 균형된 기계적 성질 때문에 구조재료로써 주목되고 있다. 그러나 강한 공유결합 특성에 따른 낮은 자기확산계수, 그리고 고온에서의 Silicon Nitride의 열분해 때문에 가압소결공정에 의해 소결되어 왔다. 그러나 Hot Press는 간단한 형상의 소결체에만 적용되고 Hot Isostatic Press는 glass encapsulation 등의 복잡한 과정을 거쳐야 하는 문제점을 가지고 있다. 한편, 상압소결을 이용하고자 할 때에는 열분해의 온도에 도달하기 전에 충분한 치밀화가 일어날 수 있도록 다량의 소결조제를 첨가하게 되는데, 첨가된 소결조제는 소결체의 고온특성을 악화시키게 된다. 가스압소결법은 분위기 질소의 압력을 높힘으로써 Silicon Nitride의 열분해를 억제하여 소량의 소결조제를 함유하는 조성이라도 보다 고온에서 소결하여 충분히 치밀화시킴으로써 우수한 기계적 성질을 부여할 수 있다. 그리고 Hot press에서와 같은 형상의 제한이나 HIP에서의 소결전 처리과정이 필요치 않으므로, 기계요소부품 등의 제품을 생산하는데 있어서 경제성이 우수한 공정으로 최근 크게 주목되고 있다¹⁻⁵⁾.

Si₃N₄의 치밀화 거동은 Mitomo 등에 의해 보고된 바 있는데, 그들은 상압소결의 경우 충분한 양의 소결조제를 첨가하지 않으면, 1800°C 이상의 온도에서 Si₃N₄가 열분해하여 치밀한 소결체를 얻을 수 없으며, 분위기 가스압을 10기압까지 증가시키면, 1950°C 까지 열분해가 억제되어 99% TD 이상의 치밀한 소결체를 얻을 수 있다고 하였다¹⁾. Greskovich는 Si₃N₄를 소결함에 있어서, 폐기공 상태까지 낮은 질소압에서 소결하고, 그 후에 가스압을 7 MPa 이상으로 증가시키는 2단계 소결법을 통하여 99% TD 이상의 밀도를 갖는 매우 치밀한 소결체를 얻을 수 있음을 보고하였다²⁾. Tani 등은 Greskovich와는 다른 2단계 소결법에 의하여 매우 치밀하고 기계적 성질도 우수한 소결체를 얻었는데³⁾, 그들은 압력의 변화 대신 승온 Schedule상의 변화를 이용하였다. 이상의 연구자들이 비록 서로 다른 방법으로 치밀화를

이루었지만, 모두 높은 질소압을 이용하여 열분해를 억제시킴으로써, 상압소결이나 가압소결에서보다 높은 온도에서 Si₃N₄를 소결하였다는 공통점을 갖는다고 할 수 있으며, 이와같은 고온에서의 소결로 인하여 가스압 소결체는 특유의 상변태 거동 및 물성을 나타낸다고 보고되고 있다³⁻⁵⁾.

본 연구에서는 Si₃N₄-6w/o Y₂O₃-1.5w/o Al₂O₃ 조성의 시료를 가스압 소결할 때의 소결거동을 조사하고, 미세구조의 변화와 기계적 성질에 미치는 공정변수의 영향에 관하여 조사하였다.

2. 실험방법

92.5 g의 Si₃N₄ 분말과 6 g의 Y₂O₃, 1.5 g의 Al₂O₃ 분말을 정량한 후, Polyethylene 병에 넣고, Ethanol과 Si₃N₄ ball을 이용하여 72시간 동안 ball milling하였다. 여기서 사용된 분말들은 Table 1에 나타내었다. Ball milling이 완료된 슬러리는, hot plate와 magnetic stirrer를 이용하여 Ethanol을 증발시킨 후, drying oven에서 건조시켰다. 건조된 cake은 Agate mortar와 pestle을 이용하여 분쇄 및 혼합하였으며, 60 mesh체로 조제한 응집체를 제거하였다. 성형체는 혼합분말 8 g을 Lever Press를 이용하여 1 MPa의 압력으로 직경 36 mm, 두께 9 mm의 원판형으로 성형한 후, 다시 150 MPa의 압력으로 CIP하여 제조하였다. CIP 후의 성형체의 밀도는 이론밀도의 55% 정도였다. CIP된 성형체는 직경, 두께와 무게를 측정할 후, BN 도가니와 packing powder(Si₃N₄-6w/o Y₂O₃-2w/o Al₂O₃+BN)를 이용하여 가스압 소결을 행하였다. 이때의 온도는 1680°C ~ 1950°C의 범위였으며, 각 운동에서 1시간 유지한 후 로냉하였다. 또, 2단소결공정에 의한 소결도 수행하였는데, Fig. 1에 사용된 소결과정을 나타내었다. 소결 후의 시편은 무게 및 밀도, 치수를 측정하고, 연삭 및 연마 가공하였는데, 최종연마는 2 μm diamond powder로 하였다. Vickers 경도는 4.9 N의 하중을 15초간 가한 후 측정하였고, 파괴인성은 98 N의 하중을 15초 동안 가한 후에 압흔의 크기와 형성된 균열의 크기를 측정하여 Evans와 Charles의 식에 따라

Table 1. Starting Powders Used for This Study

Powder	Manufacturer	Grade	Avg. Particle Size (μm)	Others
Si ₃ N ₄	H.C. Stark, Germany	LC12SX	0.43	O: 2.08w/o
Y ₂ O ₃	H.C. Stark, Germany	Fine	0.35	
Al ₂ O ₃	Sumtomo, Japan	AKP-30	0.37	

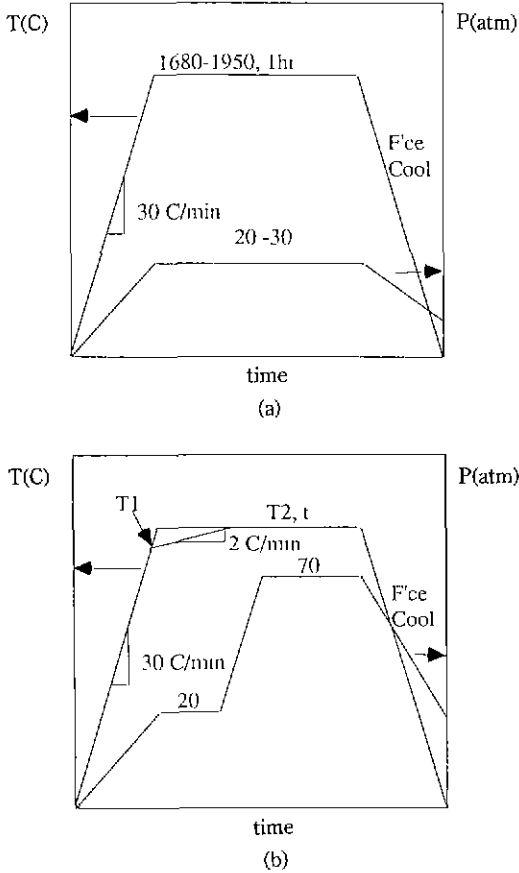


Fig. 1. Schematic diagram of heating schedule; (a) single step (Temperatures T1, T2 and holding time t will be specified in Table 2).

구하였다⁷⁾. 3점 곡강도의 측정을 위하여는 상하면이 2 μm diamond powder로 최종연마된 원판형의 시편을 Multi Cutter를 이용하여 3 mm×4 mm의 단면을 갖도록 절단하였다. 절단면 면은 70 μm, 30 μm, 15 μm diamond impregnated polishing disc를 이용하여 손으로 가공한 후, 3 μm Diamond Paste로 최종 연마하여, 1200번 emery paper로 모따기를 하였다. 3점 곡강도 측정시, Span은 20 mm, Cross Head Speed는 0.5 mm/min으로 하였으며, 6개 또는 9개의 값을 평균하여 곡강도값을 구하였다. 소결체의 미세구조는 용융 NaOH내에서 2~3 분 동안 Etching한 후, SEM으로 관찰하였다. β-Si₃N₄ 입자두께는 Etching된 각 시편의 서로 다른 세부분을 2000배로 촬영하여, 각 사진에서 가장 두꺼운 입자 10 개를 선택하여 그들의 두께를 측정하고, 이렇게 얻어진 시편당 30개의 값을 평균하여 구하였다. 각 시편의

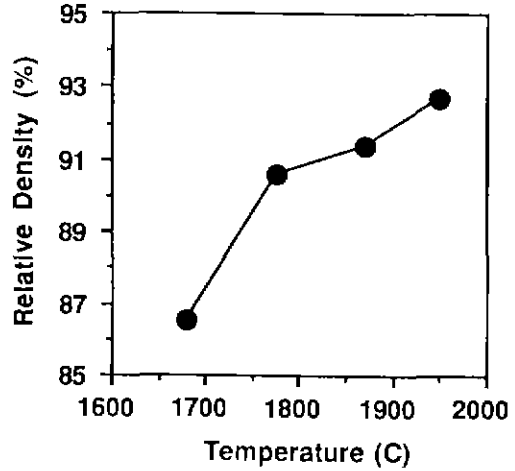


Fig. 2. Variation of sintered densities as a function of the sintering temperature (holding time: 1 hr).

XRD를 통한 상분석도 아울러 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결과정

Fig. 2는 1680°C, 1775°C, 1870°C, 1950°C에서 1시간 동안 유지하여 얻어진 소결체의 밀도를 온도의 함수로 나타낸 것이다. 밀도는 1680°C에서 1시간 유지한 후, 이미 이론밀도의 55%에서 85%로 급속히 증가하였으며, 1775°C~1870°C의 온도에서는 치밀화 속도가 감소하였다가, 1870°C 이상의 온도에서는 치밀화 속도가 다시 증가하여, 1950°C에서 1시간 유지한 후에는 이론밀도의 93%가 되었다. 이러한 거동은 Mitomo 등이 얻었던 결과와 일치하는데, 우선 1775°C 이하의 온도에서는 첨가된 Y₂O₃와 Al₂O₃가 Si₃N₄ 표면의 SiO₂와 반응하여 형성되는 액상에 의해 소결이 촉진되고, 1870°C와 1950°C 사이에서의 치밀화속도의 증가는, 온도의 증가에 따라 Si₃N₄ 입자가 기존 액상에 용해되는 양이 증가하여 액상량이 증가하며¹⁾, 증가된 액상이 기공을 채움⁸⁾으로써 치밀화가 가속되었다고 생각된다. 실제로 Cheong과 Sanders는 Sc₂O₃를 첨가한 가스압 소결체를 제조하여 분석한 결과, 입계의 제 2상에서 질소가 검출됨을 보고하였다²⁾. 또 상압 소결의 경우, 1800°C 이상의 온도에서 이와 비슷한 조성의 소결조제를 갖는 질화규소는 열분해 때문에 더 이상의 치밀화를 이룰 수 없다고 보고된 바 있다¹⁾. 본 연구에서는 분위기 질소압을 온도에 따라 30기압까지 증가시키므로써 Si₃N₄의 열분해를 억제시켰으나, 1950°C에

Table 2. Sintering Conditions of the 2-step Process, Resulting Density Weight Loss and Width of β - Si_3N_4 Grain

Process	T1**	T2**	t(hr)	ρ (%)	Δw (%)	Grain Size* (μm)
A	1920	1920	2.5	99.4	-1.1	3.03
B	1900	2000	2	99.3	-1.6	3.22
C	2030	2030	4	99.5	-2.3	4.24

*Grain Size: Average of 30 largest width of β - Si_3N_4 grains.

**T1, T2 and t were indicated in Fig. 1.

Table 3. XRD Results of the Specimen Sintered at Temperatures Between 1680°C and 1950°C for 1 hr Except β - Si_3N_4

Temperature(°C)	Phases
1680	$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
1775	$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
1870	—
1950	—

서 30기압의 질소압은 다소 높았던 것을 생각된다. 즉, 30기압보다 다소 낮은 질소압을 사용하더라도 열분해는 충분히 억제될 수 있으며, 분위기 가스가 소결체내에 포획되어 형성되는 기공의 발생 위험을 줄일 수 있으므로 소결체의 밀도가 증가할 수 있을 것으로 생각된다. 이상의 결과를 기초로 하여 보다 충분한 치밀화를 위한 2단 소결공정을 설계하였다. 2단 소결공정을 채용한 결과, Table 2에 나타난 바와 같이, 소결체의 밀도는 모두 이론밀도의 99% 이상으로 치밀화되었다. 또 이때의 무게감량은 모두 3% 미만이었으며, 고온에서의 유지시간이 길수록 증가하였다. Tani 등은 소결시의 승온속도의 조정을 통한 2단 소결법을 소개하고, 고온에서의(>1800°C) 승온속도를 2°C/min 정도로 낮춤으로써 승온속도를 낮추지 않은 경우에 비하여 높은 밀도를 얻었다고 보고하였다. 본 연구에서 사용된 공정들을 살펴보면, 공정 A에서는 1920°C 까지 분당 30°C의 속도로 승온하고 1920°C에서 2.5시간 유지하였으며, 공정 B에서는 1900°C까지 분당 30°C의 속도로 승온하고 1900°C~2000°C에서는 분당 2°C로 승온속도를 낮춘 후, 2000°C에서 2시간 유지하였다. 한편, 공정 C에서는 2030°C까지 분당 30°C의 속도로 승온하여 2030°C에서 4시간 동안 유지한 것이다. 분위기 가스압의 변화는, 공정 A와 공정 C에서는 유지온도(1920°C 또는 2030°C)에 도달할 때 2 MPa가 되도록 하고, 유지온도에서 1시간 동안 2 MPa의 압력을 유지한 후, 분당 1기압의 속도로 압력을 증가시켜 7 MPa에 도

달한 후, 유지하였다. 공정 B의 경우에는, 1900°C까지 2 MPa가 되도록 하고, 1900°C~2000°C에서 2 MPa를 유지하며 2000°C 도달 직후부터 분당 1기압의 속도로 압력을 증가시켜 7 MPa가 되도록 하고 그 압력을 유지하였다. 공정 A의 빠른 승온속도와 보다 낮은 유지온도에도 불구하고, 공정 A에서 얻어진 밀도가 공정 B에서 얻어진 밀도보다 높은 값을 나타내어, 밀도에 대한 승온속도의 영향은 나타나지 않았으며, 본 연구와 Tani 등의 연구결과에 차이가 나는 것은 사용된 Si_3N_4 분말이 서로 다르고 분위기 가스압이 다르기 때문으로 생각된다⁹⁾. Table 3은 소결된 시편에 대한 XRD 결과이다. 1680°C에서 이미 α - Si_3N_4 가 모두 β - Si_3N_4 로 상변태되었음을 알 수 있는데, 이것은 비슷한 조성의 가압소결체의 치밀화 및 상변태 저동과는 다른 양상으로서¹⁰⁾, 가스압 소결에 있어서의 이러한 특이한 상변태저동은 Mitomo에 의해서도 보고된 바 있다¹¹⁾. 1680°C와 1775°C에서는 β - Si_3N_4 외에 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 이 검출되었으며, 1870°C와 1950°C에서는 β - Si_3N_4 만이 검출되었다. Si_3N_4 의 표면에 존재하는 SiO_2 의 양을 제조회사의 분석(산소함량: 2.08w/o)을 근거로 계산하면 3.6w/o가 되며, 이를 Y_2O_3 - SiO_2 의 상태를 적용하면, 1775°C 이상의 온도에서는 액상만이 존재하고 그 이하의 온도에서는 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 과 액상이 공존함을 알 수 있다. 1870°C 이상의 온도에서는 액상내의 질소함량이 증가하고, Oxynitride 유리상의 질소함유량일 증가하면 silicate나 oxide의 결정화에 유리한 것으로 보고된 바 있으나¹²⁾, 본 연구에서는 그러한 결정화 효과가 나타나지 않았는데, 이는 냉각속도가 빨랐기 때문으로 생각된다.

Fig. 3은 Fig. 2에서 설명한 소결체를 Etching한 후 관찰한 미세조직들이다. 1680°C에서는 아직 두께가 1 μm 이하인 미세한 짐상의 β - Si_3N_4 입자들이 서로 엮여 있음을 보여주고 있다. 이들은 온도의 증가에 따라 치밀화와 동시에 성장하고 있음을 알 수 있는데, 결정립의 성장은 그 크기의 차이에서 비롯되는 주위 액상으로의

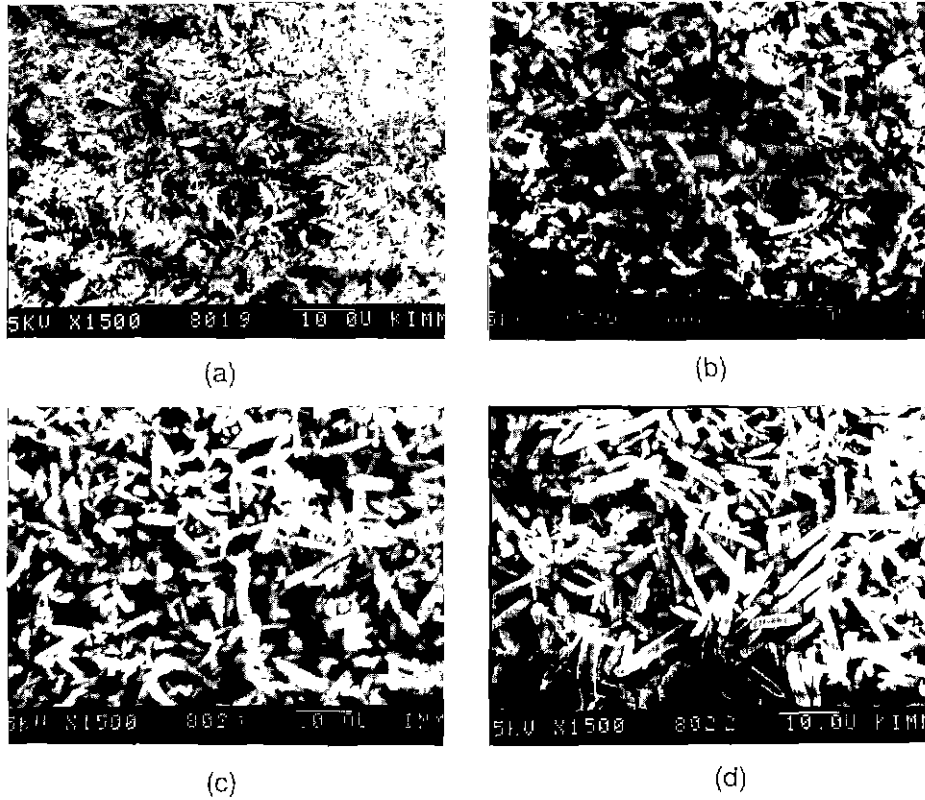


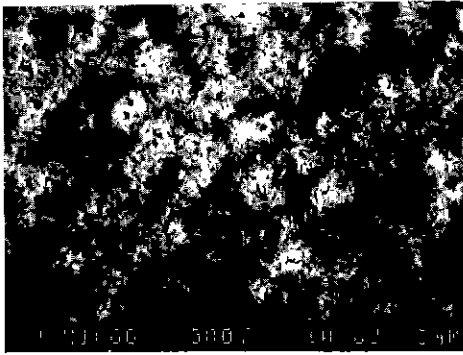
Fig. 3. SEM micrograph of the etched specimen obtained after sintering for 1 hour at (a) 1680°C, (b) 1775°C, (c) 1870°C, (d) 1950°C.

용해도의 차이에 의한 Ostwald Ripening에 의해 설명된다³⁾. 1950°C의 미세조직은 이미 두께 3~4 μm, 길이 20~30 μm의 조대한 입자들이 존재함을 보여준다. Fig. 4는 2단 소결공정에 의해 99% TD 이상으로 치밀화된 시편의 조직사진으로써, 소수의 조대한 주상정들이 미세한 침상의 입자들 사이에 분포하는 Si₃N₄ 특유의 미세구조를 나타내며, 결정립들이 서로 얽혀 있음을 보여준다. Abe는 Y₂O₃ 첨가 Si₃N₄의 소결에 있어서 1900°C까지의 승온속도의 영향을 조사한 결과, 승온속도가 낮을수록 조대한 주상정이 발달하고 이들이 서로 얽힘으로써 수축이 멈추게 된다고 보고하였다¹²⁾. 본 연구에서는 1900°C ~ 2030°C에서의 승온속도를 변화하여 보았으나(2°C/min과 30°C/min), 그러한 승온속도의 영향은 나타나지 않았다. 이는 1900°C 이하의 온도에서 이미 시편의 상변태가 완료되었고, 치밀화된 소결체에서의 β-Si₃N₄ 결정립 크기의 분포는 α-Si₃N₄로부터 β-Si₃N₄로의 상변태가 완료된 직후의 분포를 계속 유지하기 때문으로 생각되며⁶⁾, 소결체의 조직제어를 위하여는 상변태 완료

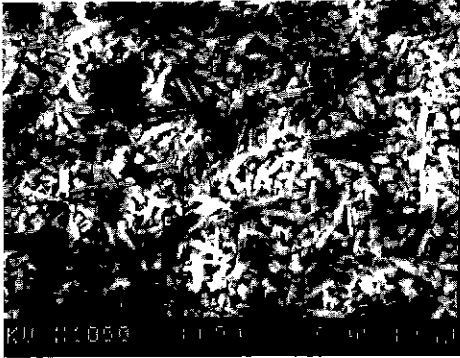
시의 결정립 크기의 제어가 중요하다고 생각된다.

3.2. 기계적 특성

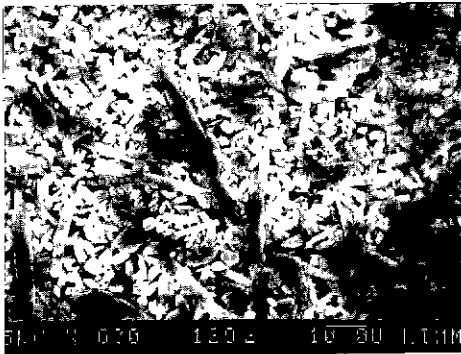
Fig. 5는 2단 소결 공정에 의해 치밀화된 소결체의 미소경도를 나타낸다. 미소경도는 공정이나 미세구조의 변화에 따른 일관된 결과를 나타내지 않으며, 공정 B가 가장 높은 값인 14.74±0.47 GPa을, 공정 C가 가장 낮은 13.84±0.50 GPa을 보이고 있다. Fig. 6은 치밀화된 소결체의 파괴인성치를 나타낸 것으로, 파괴인성치는 공정 A가 6.5±0.42 MPa·m로 가장 낮고 공정 B와 공정 C는 6.58±0.51 MPa·m와 6.91±0.51 MPa·m였다. Fig. 7은 3점 곡강도를 나타내고 있으며, 공정 A에서 905.3±66.3 MPa로 가장 높은 값을, 공정 B와 공정 C가 각각 874±61 MPa과 840.9±39.1 MPa를 나타내어, 800~950 MPa의 강도값을 보임으로써 기존 가압소결법에 의해 제작된 것에 상당하는 높은 값을 보이고 있다¹²⁾. Ziegler 등은 Si₃N₄ 소결체의 상온강도는 결정립의 Aspect 비가 클수록, 결정립이 작을수록 높다고 하였으며, 소결온도의 증



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. SEM micrographs of etched specimens sintered by 2 step process; (a) A, (b) B and (c) C process.

가에 따라 결정립의 Aspect 비는 감소하고 입자는 조대해져서 강도가 저하한다고 하였다⁶⁾. 실제로 소결온도에 따른 Aspect 비의 감소는 Mitomo 등에 의해서도 관찰되었으며, 이때 소결체의 파괴인성치는 결정립의 두께의 제곱근에 비례한다고 보고되었다^{6,15)}. 즉, 곡강도는 결정

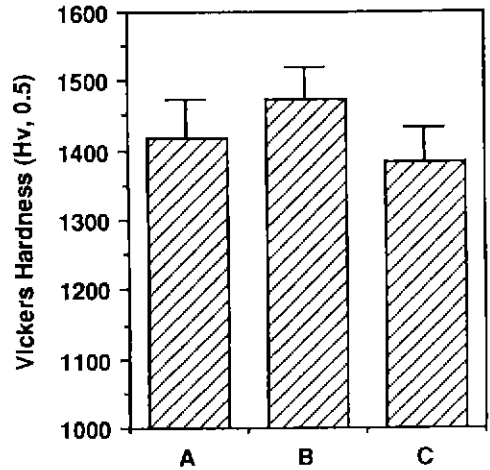


Fig. 5. Vickers hardness of fully densified obtained by process, A, B and C.

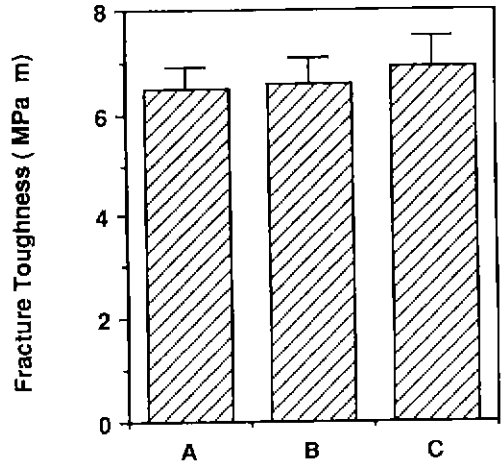


Fig. 6. Fracture toughness of fully densified specimen obtained by process A, B and C; K_{IC} values measured and calculated by indentation-crack-length technique and Evans and Charles' equation.

립의 크기가 증가함에 따라 감소하며, 파괴인성은 β - Si_3N_4 입자의 성장에 따라 증가한다는 것인데, 이는 본 연구의 결과와 일관된 것이다(Table 2와 Fig. 6 및 Fig. 7). Fig. 8은 공정에 따른 β - Si_3N_4 주상정의 두께와 파괴인성간의 관계를 나타내고 있다. 파괴인성과 입자크기의 제곱근 사이에 직선적 비례관계가 있음을 보여주는데, 이것은 질화규소의 높은 파괴인성이 crack bridging 기구 등에 의해 설명될 수 있다는 Becher의 주장¹⁷⁾과 일관된 것

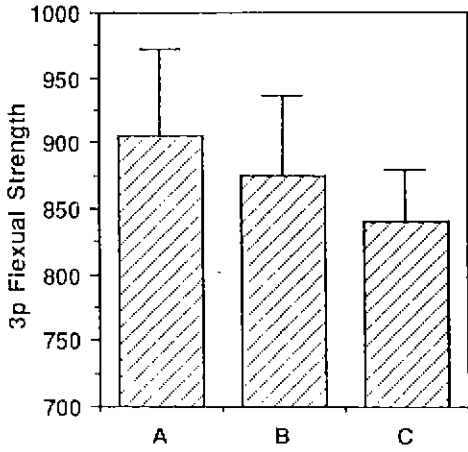


Fig. 7. 3 point flexural strength of fully densified specimen obtained by process A, B and C; span 20 mm, cross head speed 0.5 mm/min.

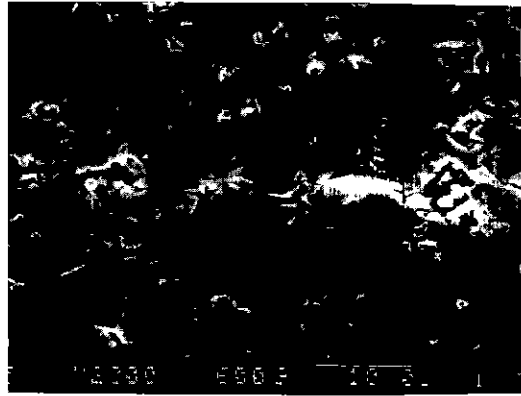


Fig. 9. SEM micrograph showing indentation crack path; the specimen etched with molten KOH and NaOH for 30 sec's after indentation under 10 kg load, B and L representing crack bridging and branching.

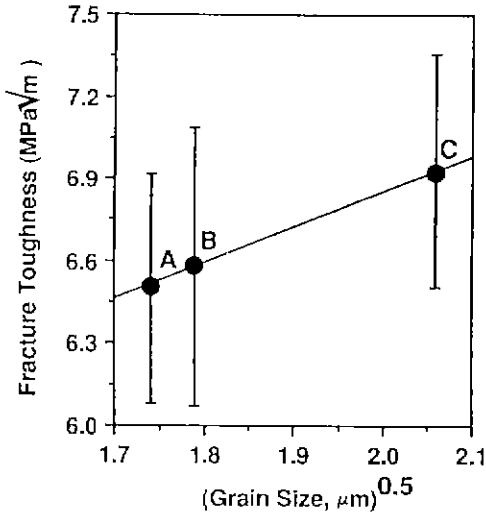


Fig. 8. Grain size dependence of fracture toughness; A, B and C representing the process used for obtaining the specimen.

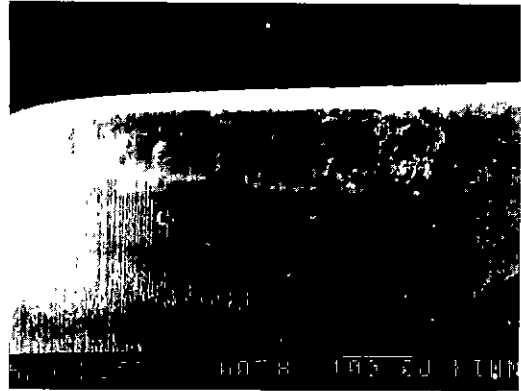


Fig. 10. SEM micrograph of the cutting tool sintered by process B showing uniform flank wear; work piece FC45, feed 0.7 mm/rev, DOC 1.5 mm. speed 7.29 m/s.

이다. Fig. 9는 Indentation crack의 전파를 보여주는 SEM 관찰 결과로써, B로 표시된 화살표는 crack bridging이 발생한 지점을 나타낸다.

Fig. 10은 공정 B에 의한 소결체를 이용하여 절삭시험한 결과 얻어진 공구의 Flank 마모면을 보여준다. 이때의 시험조건은 공구형상 SNGN 432, 피삭재 회주철(FC45), 선속도 7.29 m/s, 절삭깊이 1.5 mm, 절입량 0.7 mm/rev.이었으며, 11분 19초 동안 절삭한 결과, chipping 등의 결손없이 flank 면의 마모가 균일하게 발생

하였으며, 최대 바모폭은 0.3 mm($V_{B,max}$)였다. 공구의 마모는 절삭조건(피삭재, 온도, 속도, 분위기 등)에 따라서 기계적, 물리적, 화학적 성분의 기여도가 달라지게 되는데, 본 실험에서 사용된 피삭재인 회주철의 경우는 주로 기계적인 성분에 의해 공구의 마모가 발생하며, 이러한 연삭마모는 공구재의 경도 및 인성에 역비례한다고 보고된 바 있다¹⁸⁾. 즉, ceramic의 연삭마모율은 $(H^{1/2}K_{IC}^{3/4})^{-1}$ 에 비례한다는 것이다. 여기서 보면, 공구재의 경도 뿐만 아니라 파괴인성도 공구의 수명에 큰 영향을 줄 수 있으며, 이것은 Si₃N₄ 공구재와 같은 경우, 결정립을 조대화시킴으로써 공구의 수명을 향상시킬 수 있음을 시사

하는데 이에 대해서는 좀더 연구되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

가스압 소결법에 의해 Si_3N_4 -6w/o Y_2O_3 -1.5w/o Al_2O_3 조성을 갖는 질화규소를 제작하였다. 소결중의 치밀화 속도는 1775°C 미만의 온도에서와 $1870^\circ\text{C} \sim 1950^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서, $1775^\circ\text{C} \sim 1870^\circ\text{C}$ 의 범위에서보다 빠르게 일어났다. 고온에서의 치밀화 속도의 증가는, 기존의 액상으로 용해되는 Si_3N_4 의 양이 증가함에 따른 액상량의 증가로 설명될 수 있다. XRD 분석 결과, 1775°C 이하의 온도에는 결정상의 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 이 검출되었는데, 1870°C 이상의 온도에서는 β - Si_3N_4 만이 검출되었는데, 이것은 Y_2O_3 - SiO_2 의 평형상태도와 일치된다. 소결온도가 증가함에 따라 결정립이 조대화하고 이에 따라 강도는 저하되며 파괴인성은 증가하였다. 얻어진 소결체로 절삭공구를 제작 시험한 결과, 균일한 flank 마모가 발생하였다.

REFERENCES

1. M. Mitomo and K. Mizuno, "Sintering Behavior of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 Addition," *Yogyo-Kokai-Shi*, **94**, 106-111 (1986).
2. D.-S. Cheong and W.A. Sanders, "High Temperature Deformation and Microstructural Analysis for Silicon Nitride-Scandium (III) Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3331-3336 (1992).
3. C. Greskovich, "Preparation of High-Density Si_3N_4 by Gas-Pressure Sintering Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 725-730 (1981).
4. E. Tani, S. Umbebayashi, K. Kishi and M. Nishijima, "Gas Pressure Sintering of Si_3N_4 with Concurrent Addition of Al_2O_3 and 5 wt% Rare Earth Oxide: High Fracture Toughness Si_3N_4 with Fiber-like Structure," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1311-1315 (1986).
5. M. Mitomo, "窒化珪素の液相焼結における微構造發現過程," *窒化珪素セラミクス* **2**, 93-108 (1992).
6. M. Mitomo and S. Uenosono, "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 103-108 (1992).
7. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371-372 (1976).
8. S.-J. Kang, P. Greil, M. Mitomo and J.-H. Moon, "Elimination of Large Pores During Gas-Pressure Sintering of β' -Sialon," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1166-1169 (1989).
9. M. Mitomo, N. Yang, Y. Kishi and Y. Bando, "Influence of Powder Characteristics on Gas Pressure Sintering of Si_3N_4 ," *J. Mater. Sci.*, **23**, 3413-3419 (1988).
10. D. Sordelet, "Densification and Microstructural Development of Two Si_3N_4 Alloys During Hot Isostatic Pressing," *J. Euro. Ceram. Soc.* **10**, 283-289 (1992).
11. T. Ekstrom and M. Nygren, "SIALON Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 259-276 (1992).
12. O. Abe, "Sintering Process of Y_2O_3 -added Si_3N_4 ," *J. Mater. Sci.*, **25**, 3641-3648 (1990).
13. The American Ceramic Society, "Ceramics Source '90," pp. 360, American Ceramic Society, 1990.
14. G. Ziegler, J. Heinrich and G. Wotting, "Review-Relationships Between Processing, Microstructure and Properties of Dense and Reaction-bonded Silicon Nitride," *J. Mater. Sci.*, **22**, 3041-1086 (1987).
15. T. Kawashima, H. Okamoto, H. Yamamoto and A. Kitamura, "Grain Size Dependence of the Fracture Toughness of Silicon Nitride Ceramics," *J. Jpn Ceram Soc.*, **99**, 320-323 (1990).
16. R.W. Rice, "Micromechanics of Microstructural Aspects of Ceramic Wear," Proc 9th Annual Conf. on Composites and Advanced Ceramic Materials, ed. F.D. Gac, The American Ceramic Society, 941-958 (1985).
17. P.F. Becher, "Microstructural Design of Toughened Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** 255-269 (1991).
18. S.T. Buljan and S.F. Wayne, "Wear And Design of Ceramic Cutting Tool Materials," *Wear*, **133**, 309-321 (1989).