

## 가압소결한 질화규소의 산화거동에 미치는 소결 첨가제의 영향

최현진 · 김영욱 · 이준근

KIST 세라믹스부

(1994년 3월 30일 접수)

### Effect of Sintering Additives on the Oxidation Behavior of Hot Pressed Silicon Nitride

Heon-Jin Choi, Young-Wook Kim and June-Gunn Lee

Division of Ceramics, KIST

(Received March 30, 1994)

#### 요 약

여러가지 첨가제를 사용하여 가압소결한 질화규소 세라믹스의 산화거동을 조사하였다. 1400°C 에서 192시간 동안 산화시켰을 때 각 시편은 0.11 mg/cm<sup>2</sup>~3.4 mg/cm<sup>2</sup>의 범위에서 무게증가를 보였으며, 11개의 조성에서 무게증가가 0.5 mg/cm<sup>2</sup> 이하인 우수한 내산화성을 나타내었다. 산화속도는 포물선 속도법(parabolic rate law)을 따랐으며, 각 시편의 산화층은  $\alpha$ -cristobalite와 M<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 또는 MSiO<sub>3</sub>(M=희토류 또는 전이금속)상으로 구성되었다. 각 시편의 산화속도는 첨가제 산화물과 SiO<sub>2</sub> 사이의 공융점과 첨가제의 양이온 반경에 각각 일정한 관계를 나타내었다. 이 결과로부터 가압소결한 질화규소의 산화특성은 입계 유리상의 고온 특성에 크게 영향을 받으며, 첨가제의 양이온 반경이 입계 유리상의 고온특성을 결정하는 중요한 영향인자라는 결론을 얻었다.

#### ABSTRACT

Oxidation behavior of hot-pressed silicon nitride ceramics with various sintering additives has been investigated. The weight gain of each specimens has shown in the range of 0.11 mg/cm<sup>2</sup>~3.4 mg/cm<sup>2</sup> at 1400°C for 192 h and eleven compositions have shown good oxidation resistance with the weight gain below 0.5 mg/cm<sup>2</sup>. The oxidation rate has been shown to obey the parabolic rate law and the oxidized surface has consisted of  $\alpha$ -cristobalite and M<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> or MSiO<sub>3</sub> (M=rare earth or transition metals) phase. The oxidation rate of each specimens has related to the eutectic temperature between additive oxide and SiO<sub>2</sub>, and ionic radius of additive oxides, respectively. From the above results, it could be concluded that the oxidation behavior of hot pressed silicon nitride is dominated by the high temperature properties of grain boundary glassy phase and the high temperature properties of grain boundary glassy phase are affected by the ionic radius of additive oxides.

#### 1. 서 론

질화규소(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)는 대표적인 내열 고강도 구조 세라믹스로서 배어링, 디젤엔진, 세라믹 터보차져, 가스 터빈 등의 부품을 제조하는데 사용되고 있는 중요한 재료이다<sup>1-3</sup>. 일반적으로 질화규소는 이론밀도에 근접하는 치밀한 소결체를 얻기 어렵기 때문에 소결과정에서 첨가제를 사용하여 액상소결을 하며, 이때 입계에 생성된 유리상이 질화규소의 특성을 나쁘게 한다. 따라서 입계 유리상의 특성을 향상시키거나, 후-열처리에 의해 유리

상을 결정화시켜 물성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>4</sup>.

Lange<sup>5,6</sup>의 연구에 의하면 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에서 형성되는 화합물 중 Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>상이 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 산화물인 SiO<sub>2</sub>와 열역학적으로 평형을 이루기 때문에 내산화성이 가장 높으며, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>계에서도 Ce<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>상의 형성에 의해 같은 경향이 나타났다. 또한 SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 유사한 상관계를 가질 것으로 기대되는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=희토류 금속)계에서 M<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>상의 형성에 의해 입계 유리상의 양이 감소하고, 첨가제에 따라 유리상 자체의

물성이 향상되어 내산화성이 좋아진다는 보고가 있다<sup>7)</sup>.

반면, 아직까지  $M_2Si_2O_7$  (M=금속) 상을 형성할 것으로 기대되는 소결 첨가제의 종류와, 이런 첨가제가 입계 유리상의 특성에 미치는 영향에 대해 충분한 연구가 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 내산화성이 높은  $M_2Si_2O_7$  상을 형성할 것으로 기대되는 희토류 금속이나 제 1천이금속 산화물을 첨가제로 이용하여 질화규소를 가압소결하고 산화거동을 조사하여, 질화규소 세라믹스의 산화거동에 미치는 첨가제의 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시편제조

시편을 제조하기 위하여 질화규소 (Type SN E-10, Ube Industries, Tokyo, Japan),  $SiO_2$  (99.9%, Type Aerosil 200, Degussa Corp., NJ, America), 첨가제 산화물 (99.9%, Johnson Matthey, Seabrook, NH, America) 을 준비하였다. 각 조성시편에 첨가하는  $SiO_2$ 와 첨가제 ( $M_xO_y$ )의 양은 몰 조성 (mole composition) 으로  $M_2Si_2O_7$  (단, MgO는  $Mg_2SiO_4$ )에 맞추었고, 질화규소를 포함한 전체량의 12 v/o가 되도록 하였다 (Table 1). 각 조성의 분말은 플라스틱 용기에서 질화규소 불을 이용해서 습식으로 혼합한 후, 건조하고 과립화시킨 후 다시 건조하였다. 건조된 각

조성의 분말은 1820°C 에서 25 MPa의 압력으로 2시간동안 가압소결 (hot pressing) 하였다. 소결된 시편은 내산화성과 고온 강도를 측정하기 위해서 각각  $18 \times 18 \times 2.5$  mm,  $3 \times 2.5 \times 20$  mm의 크기로 자른 후, 다이아몬드 분말을 이용해서 3  $\mu$ m까지 경면가공하였다.

### 2.2. 측정 및 분석

준비된 각 시편을 알루미늄 기판위에 위치한 백금선 위에 올리고, 대기 분위기에서 280°C/h의 속도로 승온, 1400°C 에서 산화시켰으며, 주기적으로 노냉하여 산화시간에 따른 무게 변화를 측정하였다. 산화반응후 각 시편의 표면을 X-ray로 분석하고, 주사전자현미경으로 관찰하였다. 고온강도는 만능 재료 시험기 (모델 4202, Instron Co.)를 사용하여 cross head 속도는 0.5 mm/min, span 거리는 15 mm의 조건에서 3점 꺾임법으로 구하였다.

소결후 경면가공된 시편을 용융 수산화나트륨을 이용하여 에칭 (etching) 하고 주사전자현미경으로 관찰하여 미세구조를 얻었고, 부피밀도 (bulk density)는 아르키메데스 (Archimedes) 원리를 이용하여 측정하였다. 각 조성시편의 이론밀도는 혼합원리 (rule of mixtures)를 이용하여 계산하였다.

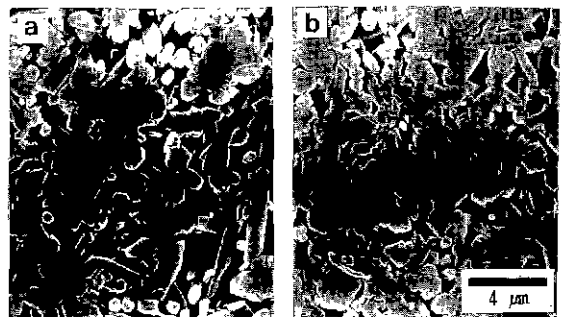
## 3. 결과 및 고찰

각 시편의 측정된 부피밀도를 계산된 이론밀도와 비교한 상대 밀도는 97.0%~100% 값을 나타내었다. 시편을 소결한 후 얻은 미세구조의 대표적인 모양을 Fig. 1에 나타내었는데, 첨가제의 종류에 따라 주목할만한 미세구조 차이는 나타나지 않았다. 1400°C 에서 192시간 동안 산화시킨 후, 각 시편은 0.11 mg/cm<sup>2</sup>~3.4 mg/cm<sup>2</sup>

**Table 1.** Characterization of  $Si_3N_4$ - $SiO_2$ - $M_xO_y$  Compositions

Additive $M_xO_y$	$Si_3N_4$ - $SiO_2$ *- $M_xO_y$ mol%
$Y_2O_3$	84.9-10.6-5.4
$Yb_2O_3$	83.3-11.2-5.5
MgO	71.5-9.42-19.1
$Ho_2O_3$	83.8-10.7-5.5
$Dy_2O_3$	83.9-10.8-5.3
$Er_2O_3$	83.7-10.8-5.5
$Sm_2O_3$	85.3-9.4-5.4
$CeO_2$	81.8-12.2-6.0
$Lu_2O_3$	83.4-11.2-5.4
$La_2O_3$	84.4-10.4-5.2
$Pr_6O_{11}$	88.2-10.0-1.8
$Gd_2O_3$	84.2-10.5-5.3
$Sc_2O_3$	83.7-11.7-4.6

\*Taking into account  $SiO_2$  on the surface of  $Si_3N_4$  particles



**Fig. 1.** Typical microstructure of hot pressed  $Si_3N_4$  with the additive of (a)  $Er_2O_3$  (b)  $Sm_2O_3$ .

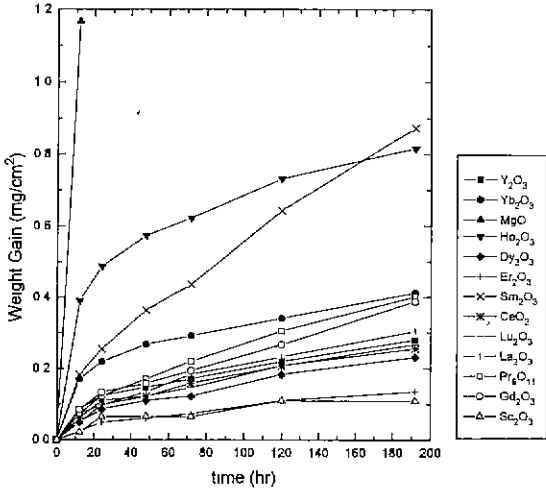


Fig. 2. Plot of specific weight gain as a function of time at 1400°C.

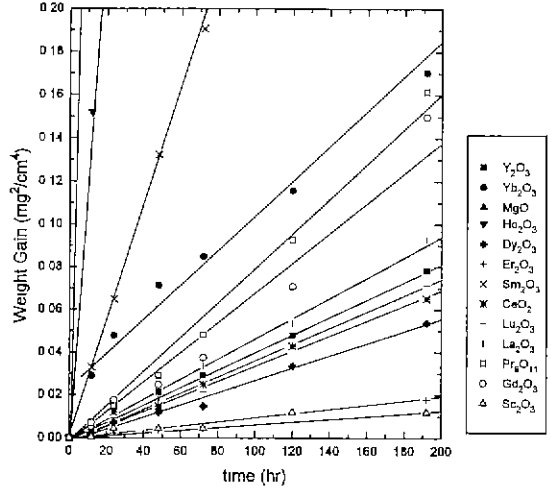


Fig. 3. Parabolic plot of specific weight gain as a function of time at 1400°C.

범위에서 무게증가를 보였으며, 11개의 조성에서 무게 증가가 0.5 mg/cm<sup>2</sup> 이하인 우수한 내산화성을 나타내었다(Fig. 2).

각 시편 산화속도는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 식 (1)로 표현되는 포물선 속도법(parabolic rate law)을 따랐다.

$$W^2 = kt \quad (1)$$

여기서 W : 단위 면적당 무게증가량

k : 상수

t : 산화시간

Singhal<sup>9)</sup>의 연구에 의하면 MgO를 첨가하여 소결한 질화규소의 산화속도가 포물선 속도법을 따르는 것은 산화기구의 율속단계(rate-limiting step)가 확산과정이기 때문이다. 즉, 질화규소의 산화과정에서 시편내의 입계에 존재하는 불순물이나 첨가제 양이온이 입계 유리상을 통해서 표면의 산화층으로 확산하는 과정이 율속단계로서 산화속도를 지배하기 때문에, 산화속도가 포물선 속도법을 따른다. 그리고 회토류 산화물을 포함한 여러가지 소결조제를 첨가하여 소결한 질화규소의 산화거동에 대한 연구들<sup>7,9-11)</sup>에서도 입계 유리상을 통한 양이온의 확산과정이 산화기구임을 보고하였다. 따라서, 본 연구에서 각 시편의 산화속도가 포물선 속도법을 따르는 것은 입계 유리상을 통한 첨가제 양이온의 확산이 산화기구의 율속단계로 작용하기 때문이라 생각된다. 그리고 각 시편에 걸쳐 나타나는 산화속도의 차이는 소결 첨가제에 따라 달라지는 입계유리상의 특성이 양이온의 확산에 영향을

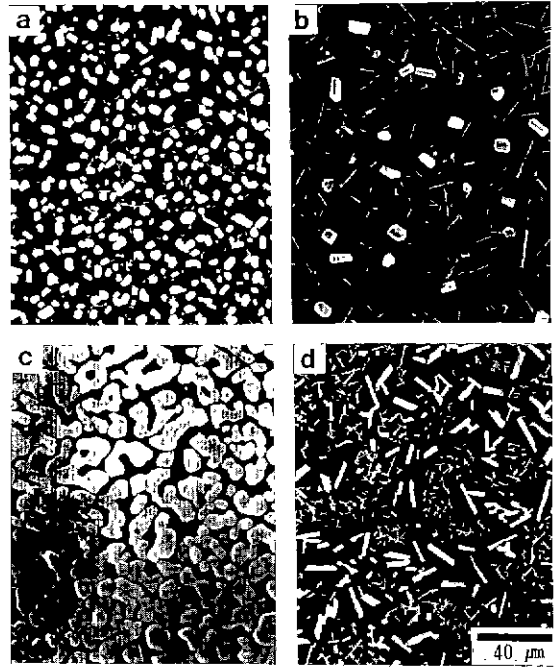


Fig. 4. Scanning electron micrographs of oxidized surfaces, showing surface topography and morphology and preference in direction of silicate growth (a) Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d) Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

주기 때문이라 판단된다.

일반적으로 첨가제를 사용하여 소결한 질화규소가 산화되면 표면에 입계 유리상으로부터 확산되어 나온 첨

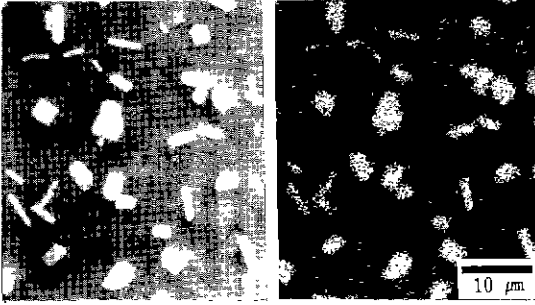


Fig. 5. Scanning electron micrograph and EDS map of Lu element showing concentration of Lu element on the oxidized surfaces of hot pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with the additive of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ .

가제 양이온과 질화규소의 산화물인  $\text{SiO}_2$ 로 구성되는 규산염(silicate)이 관찰된다<sup>7,9-11</sup> Fig. 4는 각 시편의 산화된 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로서, 모든 시편에서 Fig. 4와 같이 첨가제의 종류에 따라 크게 일축방향 성장형(elongated growth type)과 등축방향 성장형(equiaxed growth type)으로 구분할 수 있는 입자들이 관찰되었다. 산화 표면을 X-ray 회절분석한 결과 산화가 많이 된 시편에서는  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\alpha\text{-cristoballite}$ ,  $\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (단, MgO를 첨가한 경우  $\text{MgSiO}_3$ ) 규산염 피크(peak)가 나타났으며, 산화가 적게된 시편은  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 와  $\alpha\text{-cristoballite}$  피크가 나타났다. 그리고 산화가 많이된 시편의  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  피크강도는 산화가 적게된 시편에 비해 급격히 감소하였다. 따라서 각 시편의 표면 X-ray 분석에서 나타나는  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  피크는 얇은 산화물층 아래의 질화규소 시편 자체(bulk)에 의해 생긴 것으로 판단된다. Fig. 5는  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여 소결한 시편의 표면을 주사전자 현미경으로 관찰하면서 EDS로 분석한 사진이다. 이 결과에서 산화 표면에 생성된 입자의 한 구성성분으로서 Lu가 존재하고 있음을 알 수 있다. 그리고 다른 모든 조성의 시편에서도 예외없이 Fig. 5와 유사하게 첨가제 양이온 성분이 확인되었다. 따라서 산화된 각 시편의 표면에 나타나는 일축방향 성장형 또는 등축방향 성장형 입자들은 첨가제와  $\text{SiO}_2$ 로 구성된 규산염이며, 산화가 적게된 시편에서  $\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  규산염 피크가 나타나지 않는 것은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 표면에 생성된 규산염의 양이 상대적으로 적기 때문이라 판단된다.

Cinibulk 등<sup>7</sup>은 희토류 산화물을 첨가제로 넣어 소결한 질화규소의 산화거동연구에서 시편의 개기공(open porosity)과 첨가제( $\text{M}_2\text{O}_3$ ,  $\text{M}=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ )와  $\text{SiO}_2$  사이의 공융점(eutectic temperature)을 산화속도의 영

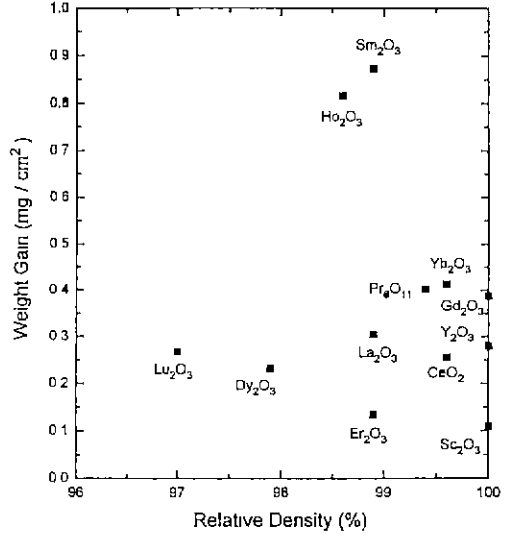


Fig. 6. Weight gain of hot pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$  after oxidation in air at  $1400^\circ\text{C}$  for 192 h as a function of relative density.

향인자로서 제시한 바 있다. 이에 따르면 상대적으로 낮은 밀도(대략 이론밀도의 98% 이하)를 갖는 시편은 표면에 존재하는 개기공때문에 실제 산화되는 면적이 증가하여 산화속도가 빠르게 나타나면서, 초기 단계에서 포물선 속도법을 따르지 않는다. 그리고 질화규소 시편이 충분히 소결되어 개기공이 산화에 영향을 미치지 못할 때, 소결 첨가제에 따라 나타나는 산화속도의 차이는 첨가제  $\text{M}_2\text{O}_3$ 와 질화규소의 산화생성물인  $\text{SiO}_2$ 와의 상관관계에서 형성되는 공융점에 의존하는 경향을 보이는데, 공융점이 높을수록 입계에 생성되는 유리상의 고온 안정성, 즉 내화도, 이 향상되기 때문에 고온에서 점도가 높고 산화시 양이온 확산속도가 감소하여 내산화성이 향상된다.

Fig. 6은 본 연구에서 산화실험후 최종적으로 얻은 각 시편의 무게 증가량을 밀도에 따라 나타낸 것으로서, 각 시편의 부피비중이 이론밀도의 97.0%~100%인 범위에서 시편의 밀도감소에 따라 내산화성이 증가하는 경향은 나타나지 않았다. 따라서, 본 연구에서 산화속도에 미치는 개기공의 영향은 무시할 수 있다고 판단된다.

Fig. 7은 본 연구에서 산화실험후 최종적으로 얻은 각 시편의 무게 증가량을 첨가제  $\text{M}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SiO}_2$ 가 만드는 공융점에 따라 나타낸 것으로서, Fig. 7에서 사용한 공융점은 Table 2에 나타낸 바와 같다. 이 결과에서  $\text{M}_3\text{O}_Y\text{-SiO}_2$  공융점의 증가에 따라 내산화성이 향상되는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서, 본 연구에서도

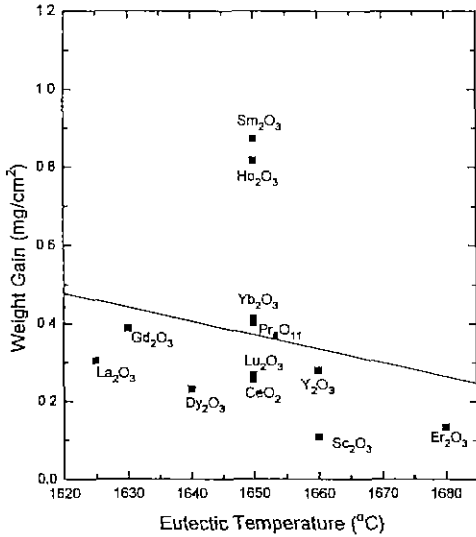


Fig. 7. Weight gain of hot pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> after oxidation in air at 1400°C for 192 h as a function of the additive M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-SiO<sub>2</sub> eutectic temperature.

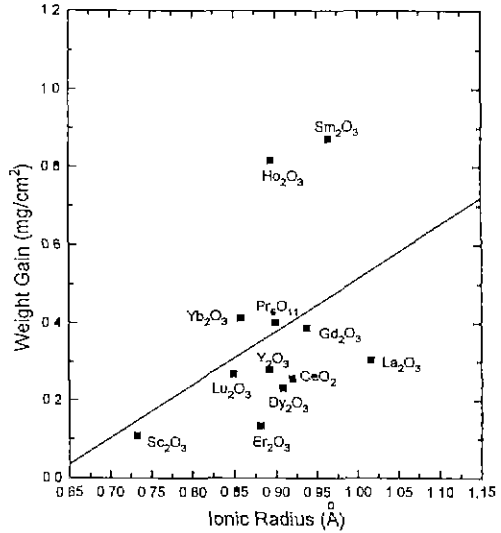


Fig. 8. Weight gain of hot pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> after oxidation in air at 1400°C for 192 h as a function of the ionic radius of the additive.

Table 2. Values of SiO<sub>2</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Binary Eutectic Temperatures<sup>12)</sup> and Ionic Radius<sup>13)</sup> used in This Study

Additive oxide	Eutectic temperature (°C)	Ionic radius (Å)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1660	0.893
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1650	0.858
MgO	1695	0.660
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1650*	0.894
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1640	0.908
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1680	0.881
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1650	0.964
CeO <sub>2</sub>	1650*	0.920
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1650*	0.850
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1625	1.016
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1650*	0.900
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1630	0.938
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1660	0.732

\*Phase relation is not well-known. Therefore, this value was estimated assuming that the binary phase relation is similar to those other SiO<sub>2</sub>-rare earth oxides.

M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-SiO<sub>2</sub> 공융점이 첨가제에 따른 질화규소 세라믹스의 내산화성 변화를 설명할 수 있는 영향인자로 간주할 수 있다고 판단된다.

한편, Watanabe 등<sup>14)</sup>은 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(M=Y, Dy, Er, Yb)를 넣어 소결한 질화규소의 내산화성 및 고온강도와 상온강도의 비가 첨가제 M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이온 반경이 감소함에 따라 증가한다고 보고한 바 있다. Fig. 8은 본 연구에서 산화실험후 최종적으로 얻은 각 시편의 무게증가량을 첨가제의 양이온 반경에 따라 나타낸 것으로서, Fig. 8에 사용한 첨가제의 양이온 반경은 Table 2에 나타낸 바와 같다. 이 결과에서 각 시편의 내산화성은 첨가제의 양이온 반경이 감소함에 따라 향상되는 경향을 나타내었다. Kleebe 등<sup>15)</sup>은 질화규소 입계상에 존재하는 유리상에 대한 모델을 제시하고 소결 첨가제가 유리상에 미치는 영향을 설명한 바 있는데, 이에 따르면 소결 첨가제 양이온은 입계 유리상의 한 구성성분으로서 작용한다. 또한, Dietzel<sup>16)</sup>의 연구에 의하면 유리상에서 유리상을 구성하는 이온들은 이온장 세기에 따라 망목 형성제, 중간제, 또는 망목 수식제 등의 역할을 하게 된다. 여기서 이온장 세기는 식 (2)와 같이 표현되는데, 두 이온의 전하(Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>)와 두 이온간의 거리(a)에 의해 결정되기 때문에, 이온의 크기가 작고 전하(즉 전자가)가 클수록 이온장 세기가 강하다. 그리고 이온장 세기가 강하고 반경이 작은 양이온은 배위수가 낮은 다면체를 형성하기 때문에 용융액내에서 안정하며, 냉각시 점접연결을 통하여 보다 쉽게 규칙성이 수립된 망목구조를 형성할 수 있다. 따라서, 반경이 작고 이온장 세기가 강한 이온은 망목 형성제로 작용하며, 중간제나 수식제로 작용하는 경우에는

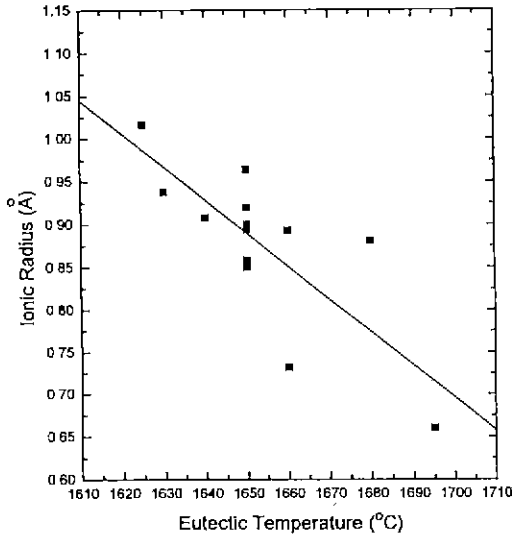


Fig. 9. Correlation between the ionic radius of the additive oxides and the  $M_xO_y$ - $SiO_2$  eutectic temperature.

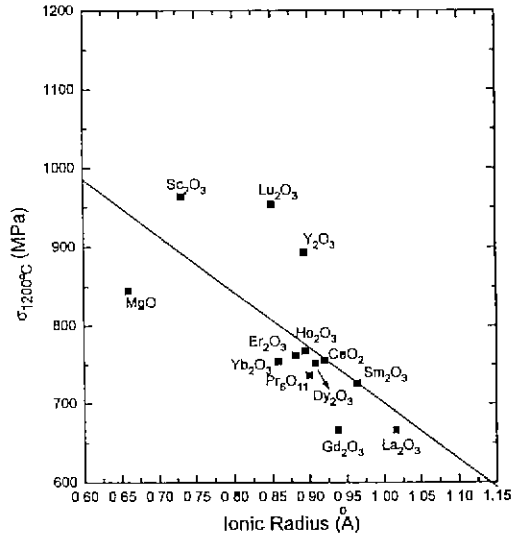


Fig. 10. The flexural strength of hot pressed  $Si_3N_4$  at  $1200^\circ C$  as a function of the ionic radius of the additives.

이온장의 세기가 약하고 반경이 큰 이온에 비해 유리상을 보다 안정하게 하여 유리상 자체의 내화도를 높인다고 생각할 수 있다.

$$F_c = \frac{Z_a \cdot Z_c \cdot e}{a^2} \quad (2)$$

여기서  $F_c$ : 두 이온사이에 작용하는 쿨롱(Coulomb) 힘,  
 즉 이온장 세기  
 $Z_a$ : 음이온의 전하  
 $Z_c$ : 양이온의 전하  
 $e$ : 단위전하  
 $a$ : 두 이온 중심간의 거리

그러므로, 본 연구에서 첨가제의 양이온 반경이 감소함에 따라 내산화성이 증가하는 이유는 첨가제 양이온의 특성에 의해 영향을 받는 질화규소의 입계 유리상이 첨가제의 양이온 반경이 감소함에 따라 보다 안정한 구조를 갖고, 산화되는 온도에서 높은 점성을 유지하기 때문이라 생각된다.

그리고 중간제나 수식제로 작용하는 양이온의 크기가 작을때, 유리가 냉각시 보다 쉽게 결정화된다는 특징으로부터 첨가제 양이온의 특성에 의해 영향을 받는 질화규소의 입계 유리상이, 첨가제의 양이온 반경 감소에 따라 소결후 냉각되는 과정이나 산화되는 온도( $1400^\circ C$ )에서 보다 쉽게 결정화되면서 입계 유리상의 양을 감

소시켜 내산화성을 향상시킬 수 있다고 유추할 수 있다.

이같은 양이온 반경에 따른 유리상의 결정화 거동 차이는 첨가제를 넣어 소결한 질화규소의 입계 유리상의 특성에  $M_xO_y$ - $SiO_2$  공융점과 첨가제의 양이온 반경이 각각 일정한 관계를 유지하고 있다는 점을 설명할 수 있도록 해준다 즉,  $M_xO_y$ - $SiO_2$  상관계에서 생성된 유리상의 결정화가 일어나는 온도는  $M_xO_y$ - $SiO_2$ 계의 상평형도에서 액상으로부터 결정화가 일어나는 온도인 공융점과 유사하다고 볼 수 있다. 따라서, 이온장의 세기가 강한 유리상이 결정화가 쉽게 일어난다는 것은, 유리상이 형성된후 온도가 낮아질 때 보다 높은 온도에서 결정화가 일어나  $M_xO_y$ - $SiO_2$ 계의 공융점이 높아진다는 것을 의미한다. 결국 첨가제의 양이온 반경이 감소함에 따라  $M_xO_y$ - $SiO_2$ 계의 공융점이 높아지는 경향을 예측할 수 있다. Fig. 9는 본 연구에서 사용한 첨가제의 양이온 반경과 첨가제  $M_xO_y$ 와  $SiO_2$ 의 공융점간의 관계를 나타낸 것이다. 여기서 첨가제의 양이온 반경이 감소함에 따라 공융점이 증가하는 경향을 볼 수 있다.

한편, 첨가제를 넣어 소결한 질화규소의 고온강도는 입계에 존재하는 유리상의 특성에 크게 의존한다<sup>17)</sup>. 따라서 첨가제의 양이온 반경에 따라 입계 유리상의 특성이 변한다면, 입계 유리상의 특성에 의존하는 고온강도값도 양이온 반경과 일정한 관계를 나타낼 것으로 기대된다. Fig. 10은 각 조성시편의 고온강도값을 첨가제의 양이온 반경에 따라 나타낸 것으로서, 첨가제의 양이온 반경이

감소함에 따라 고온강도가 증가하는 경향을 볼 수 있다. 그리고 Fig. 1에서 보는 바와 같이 첨가제의 종류에 따른 소결시편의 미세구조는 큰 변화가 없으므로, 강도에 대한 미세구조의 영향을 고려하지 않는다면, 첨가제의 양이온 반경이 감소함에 따라 입계 유리상이 안정하게 되어 고온강도값이 증가한다고 판단할 수 있다.

Fig. 7와 Fig. 9를 비교할때 입계 유리상의 특성에 의존하는 내산화성과 고온강도값 중에서 전자보다 후자가 입계 유리상의 영향인자인 양이온 반경에 대해 보다 일관성있는 관계를 나타내고 있다. 이것은 고온강도가 생성된 입계 유리상의 특성에 주로 의존하는 반면, 내산화성은 입계 유리상 자체의 특성 이외에, 산화온도(1400°C)에서 장시간 유지할 때 일어날 수 있는 입계 유리상의 결정화<sup>18)</sup>나 양이온의 확산에 따른 입계 유리상의 조성변화<sup>19)</sup> 효과에도 복합적으로 영향을 받기 때문이라 생각된다.

#### 4. 결 론

1) 여러가지 첨가제를 이용하여 고온 가압소결한 질화규소의 산화거동을 조사한 결과 11개 조성에서 1400°C, 192시간 동안 0.5 mg/cm<sup>2</sup> 이하의 무게 증가를 보이는 우수한 내산화 특성을 나타내었다.

2) 입계 유리상의 고온특성에 영향을 받는 산화속도는 첨가제 M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>와 SiO<sub>2</sub> 사이의 공용점과 첨가제의 양이온 반경에 각각 일정한 관계를 갖는 것으로 나타났다.

3) 질화규소의 고온 가압소결시 사용한 첨가제의 양이온 반경이 감소함에 따라 입계 유리상의 내화도가 향상되어, 내산화성이 증가한다고 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술처에서 지원하는 1992년도 첨단 연구(UCN967-4944-6)사업의 일부로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. H. Kawamura, "Thermos Construction Made of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the Heat Insulated Engine," Volumes 89-91 of Key Engineering Materials, pp. 713-pp. 718, Edited by M.J. Hoffman, P.F. Becher, and G. Petzow, Trans Tech Publications, Brookfield USA (1994).
2. P. Popper, "Applications of Silicon Nitride," Volumes 89-91 of Key Engineering Materials, pp. 719-723, Edited by M.J. Hoffman, P.F. Becher, and G. Petzow, Trans Tech Publications, Brookfield USA (1994).

3. 김영욱, "질화규소의 개발 및 응용," 요입재료의 과학과 기술, 8(2), 150-156 (1993).
4. D.R. Clarke, F.F. Lange, and G.D. Schmittgrund, "Strengthening of Sintered Silicon Nitride by Post-Fabrication Heat Treatment," *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(4), C-51-C-52 (1982).
5. F.F. Lange, S.C. Singhal, and R.C. Kuzniki, "Phase Relations and Stability Studies in the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pseudoternary System," *J. Am. Ceram. Soc.*, 60(5-6), 249-252 (1977).
6. F.F. Lange, "Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Materials: Phase Relations and Strength," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59(2), 239-249 (1980).
7. M.K. Cinibulk, G. Thomas, and S.M. Johnson, "Oxidation Behavior of Rare-Earth Disilicate-Silicon Nitride Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(8), 2044-2049 (1992).
8. S.C. Singhal, "Thermodynamics and Kinetics of Oxidation of Hot-Pressed Silicon Nitride," *J. Mater. Sci.*, 11, 500-509 (1976).
9. W.A. Sanders and D.M. Mieskowski, "Strength and Microstructure of Sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Rare-Earth-Oxide Additions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64(2), 304-309 (1985).
10. 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).
11. D.M. Mieskowski, and W.A. Sanders, "Oxidation of Silicon Nitride Sintered with Rare-Earth Oxide Additions," *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(7), C-160-C-163 (1985).
12. Phase Diagram for Ceramists, Edited by R.S. Roth, J.R. Dennis, and H.F. McMurdie, The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio (1989).
13. Handbook of Chemistry and Physics, Edited by R.C. Weast, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida (1979).
14. M. Watanabe, T. Shimamori, and Y. Noda, "The High Temperature Properties of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>," in Grain Boundary Controlled Properties of Fine Ceramics, pp. 199-208, Edited by K. Ishizaki, K. Niihara, M. Isotani, and R.G. Ford, Elsevier Science Publishers Ltd., Essex England (1992).
15. H.J. Kleebe, M.K. Cinibulk, I. Tanaka, J. Bruley, R.M. Cannon, D.R. Clarke, M.J. Hoffman, and M. Rühle, "High-Resolution Electron Microscopy Observations of Grain-Boundary Films in Silicon Nitride Ceramics," *Mater. Res. Symp. Proc.*, 287, 65-78 (1993).
16. A. Dietzel, *Z. Elektrochem.*, 48, 9 (1942).
17. R.L. Tsai, and R. Raj, "The Role of Grain-Boundary Sliding in Fracture of Hot-Pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at High Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, 63(9-10), 513-517 (1980).
18. M.K. Cinibulk and G. Thomas, "Strength and Creep Behavior of Rare-Earth Disilicate-Silicon Nitride Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(8), 2050-2055 (1992).