

입계상 변화가 질화규소의 요업체의 파괴인성에 미치는 영향

이상훈 · 박희동 · 이재도 · 김도연*

한국화학연구소 무기소재연구부
*서울대학교 무기재료공학과

Effect of Change of Grain-Boundary Phases on the Fracture Toughness of Silicon Nitride Ceramics

Sang-Hoon Rhee, Hee Dong Park, Jae Do Lee and Doh-Yeon Kim*

Division of Inorganic Materials, Korea Research Institute of Chemical Technology

*Department of Inorganic Materials and Engineering, Seoul National University

초 록 질화규소 요업체에서 입계상의 변화가 파괴인성에 미치는 영향에 대해 살펴보았다. 실험에는 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (YS)계와 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (YA) 계를 사용하였으며, 1750°C에서 Can/HIP 처리한 후 1800~2000°C 온도 구간에서 열처리시키면서 입계상의 변화에 따른 파괴인성의 변화를 조사하였다. 열처리 온도구간에서 입계상이 비정질상만으로 존재하였던 YA계의 경우는 열처리 온도가 증가되어 입성장됨에 따라 파괴인성 값이 증가되었으나, 1900°C 이상에서 열처리될 때 입계상이 결정상에서 비정질상으로 변화하였던 YS계의 경우는 오히려 파괴인성 값이 급격히 감소되었다. YS계에서 파괴인성의 급격한 저하는 열처리 온도 증가에 따라 입계상이 결정상과 비정질상의 공존 상태에서 비정질상만의 상태로 전이하며 파괴거동에 영향을 미쳤기 때문이라고 생각된다.

Abstract Effect of the grain boundary phases in Si_3N_4 ceramics on the fracture toughness has been investigated. The $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (YS) and $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (YA) systems were Can/HIP treated at 1750°C and then heat-treated at 1800~2000°C. The fracture toughness of the YA system, the grain boundary phase was only glass phase after heat-treatment, was increased. That of the YS system, however, the grain boundary phase was changed from crystalline and glass to glass phase after the heat-treatment above 1900°C, was abruptly decreased. The reason of the sudden drop of the fracture toughness of the YS system was believed that the change of the grain boundary phases from crystalline and glass to glass phase effected on the fracture behavior.

1. 서 론

질화규소는 고온 강도, 열충격성, 화학적 안정성, 그리고 creep 저항성이 뛰어나며 기존의 내열 금속재료에 비해 가벼운 장점이 있으나, 파괴인성과 Weibull modulus 값이 낮아서 사용에 많은 제약을 받고 있다. 하지만 최근에 질화규소 입자중 일부를 조대하게 성장시켰을 때 파괴인성과 Weibull modulus 값이 동시에 증가된다는 보고가 있는데¹⁻²⁾, 이는 육각 기둥 모양으로 성장한 조대한 입자들이 균열의 후면부에서 균열이 더 이상 전파되는 것을 방해하는 crack bridging이 일어나기 때문으로 설명되었다.^{8, 11, 14, 15, 15)}

이와 같은 자체강화를 통한 파괴인성 증가

는 입자의 굵기^{1-10, 13, 15-17, 19, 20)}, 장단축 비(aspect ratio)^{7, 13, 14, 17, 19, 21)}, 입도 분포^{10, 12, 13, 15-17, 19-21)}

등에 영향을 받으며, 이들은 다시 질화규소 초기 분말중의 α 상과 β 상의 비율^{7, 12, 13, 16, 19-21)}, 열처리 온도와 시간^{1, 2, 7, 13, 16)}, 소결 조제의 종류^{17, 22)} 등의 공정 변수에 따라 변화한다. 자체 강화 방법으로 질화규소의 파괴인성을 증진시키기 위해서는 반드시 고온 열처리 과정을 거치게 되는데, 이때 첨가되는 소결 조제에 따라 입계상의 물성은 달라지게 되며 이는 질화규소 입자의 형상과 분포에 영향을 미치므로 파괴인성에도 영향을 주는 것으로 알려져 있다.^{17, 22)} 그러나 자체강화를 통한 질화규소의 파괴인성 증가 실험들 중, 고온 열처리시 입계상이 결정상과 비정질상의 공존 상태에서

비정질상만의 상태로 변할 때 이것이 파괴인성의 증감에 미치는 영향에 대해 연구된 바는 없었다. 따라서 본 실험에서는 질화규소의 파괴인성을 증가시키고자 고온 열처리시, 입계상의 변화가 파괴인성에 미치는 영향에 대해 알아보려고 하였다. 실험에는 1900°C 이상에서 열처리시 입계상이 결정상과 비정질상의 공존 상태에서 비정질상만의 상태로 변화하는 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (YS)계와 열처리 온도 구간에서 비정질상으로만 존재하는 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (YA)계를 사용하였으며, 이를 1750°C에서 Can/HIP 처리한 후 1800~2000°C 구간에서 열처리하면서 입계상의 변화가 파괴인성에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 질화규소의 분말은 Ube사의 SN-E10으로 최대 입경은 약 0.2 μm 이고, 비표면적은 11 m^2/g , 산소의 양은 약 1.5wt%, β 상의 양은 5wt% 미만이었다. 소결 조제로 사용된 Y_2O_3 는 고순도 화학사 제품, Y130101로 순도는 99.9%였으며, SiO_2 는 Hayashi Pure Chemical사의 99.9% 분말이었고, Al_2O_3 는 Sumitomo사의 AES-11C로 순도는 99.9%였다.

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (YS)계의 경우, 조성을 무게비로 95 : 4 : 1이 되도록 하였고, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (YA)계의 경우 92 : 6 : 2가 되게 칭량한 후, 이를 탈염수(deionized water)를 매체로 하고 분산제, 그리고 ZrO_2 ball을 사용하여 polyethylene 용기 내에서 24시간 동안 습식 혼합하였다. 그 후 이를 80°C의 oven에서 12시간 동안 건조시킨 뒤, 다시 polyethylene 용기 내에서 6시간 동안 건식 milling하여 응집체를 분쇄하고 60번 체를 사용하여 체가름을 하였다. 그 후 원료 혼합 과정에서 유입된 유기물을 제거해 주기 위하여 알루미늄 도가니에 넣은 후, 100°C/h로 승온시켜 600°C에서 2시간 동안 열처리하였다.

준비된 분말은 2cm \times 2cm \times 5cm되는 고무 몰드에 충전한 뒤 정수압 성형기(CIP; Model CL3-23-30, Nikkiso, Japan)를 사용하여 147MPa의 압력으로 성형한 후, 이 성형체에 BN을 도포하고 유리관을 사용하여 encapsulation하였다. 그 후 이의 치밀화를 위하여 Ar gas를 압력 매체로 하고 5°C/min로 승온하여 150MPa

의 압력으로 1750°C에서 30분 동안 HIP(Model QIH-3, ABB Autoclave Systems Inc., U.S.A.) 처리하였다. 그 후 입성장과 입계상의 변화를 위하여 다시 HIP을 사용하여 1800~2000°C, 질소 분위기에서 20MPa의 압력으로 1시간 동안 열처리하였으며, 위와 같이 제조된 시편은 XRD(Model DMAX III B, Rigaku, Japan)를 사용하여 (Cu $K\alpha$ target, 가속전압 : 35kV, 가속전류 : 15mA) 입계상을 확인하였다. 1900°C 이상에서 열처리시 입계상이 비정질상으로 존재하였던 YS계의 경우, 입계상을 재결정화시켰을 때 파괴인성 값의 변화를 보기 위하여 2000°C에서 열처리된 시편을 1600°C, N_2 분위기에서 16시간 동안 재열처리하였다.

위와 같이 제조된 시편들은 ASTM C 20으로 규정된 Archimedes 방법을 사용하여 밀도를 구하고, 이를 혼합원리(rule of mixtures)를 이용하여 계산한 소결체의 이론 밀도로 나누어서 상대 밀도를 구하였으며, 상대밀도가 99% 이상 되는 시편만을 실험에 사용하였다.

파괴인성의 측정은 JIS R 1601에 규정된 대로 3mm \times 4mm \times 36mm 크기를 이용하였다. 모서리는 45°로 면취하였고 격임강도 시험시 인장면이 되는 4mm \times 36mm면과 모서리는 3 μm 의 다이아몬드 연마제를 사용하여 최종 연마하였다. 파괴인성의 측정은 압자압입 강도법(indentation strength method)을 사용하였으며, 우선 Vicker's indenter(Tukon microhardness tester, Page-Wilson, U.S.A.)를 이용하여 3kg의 하중으로 압입하고 이를 universal mechanical tester(Model 1122, Instron, U.S.A.)를 이용, 사점 곡강도를 측정하여 파괴인성을 구하였다. 이 때 inner span거리는 10mm, outer span거리는 30mm였고, cross head 속도는 0.5 mm/min로 하였다.

미세구조를 관찰하기 위해서는 시편을 diamond saw를 사용 절단, mounting한 후 30 μm , 6 μm , 그리고 1 μm 의 다이아몬드 연마제를 사용하여 차례로 연마한 뒤, Fe_2O_3 (Shinyo Pure Chemicals Co. Ltd., Japan)를 이용하여 기계화학적 연마(mechano-chemical polishing)²³⁾를 하였다. 연마된 시편은 용융 NaOH 내에서 20~40초간 부식시켜 주사 전자 현미경(Model JSM 840A, Jeol, Japan)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 미세조직과 파괴인성 값과의

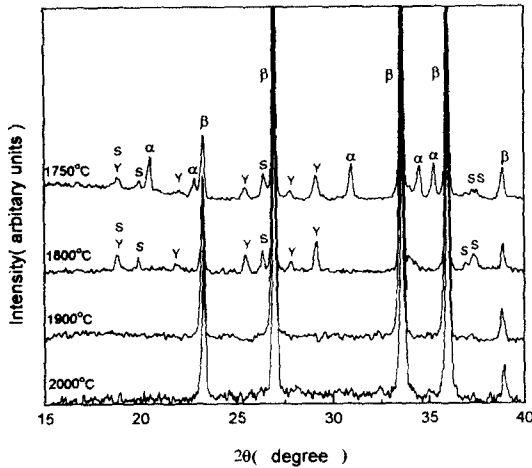


Fig. 1. XRD patterns of 95Si₃N₄-4Y₂O₃-1SiO₂ (in wt%) specimens Can/HIP treated at 1750°C under 150 MPa for 0.5h and then heat-treated at 1800~2000°C under 20 MPa for 1h in N₂ atmosphere; α: α-Si₃N₄, β: β-Si₃N₄, γ: γ-Y₂Si₂O₇, S: Si₂N₂O.

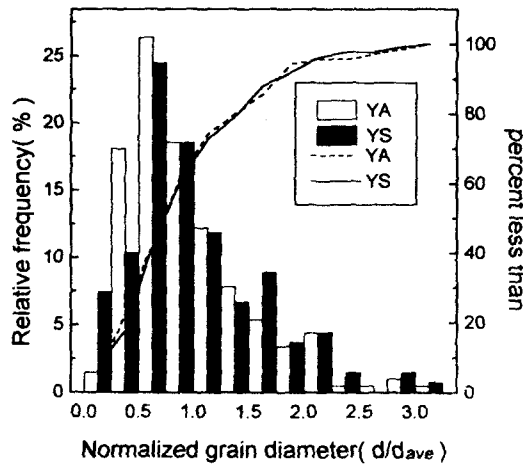


Fig. 2. Distributions of normalized grain size in the 95Si₃N₄-4Y₂O₃-1SiO₂ and 92Si₃N₄-6Y₂O₃-2Al₂O₃ (in wt%) specimens Can/HIP treated at 1750°C under 150 MPa for 0.5h and then heat-treated at 1900°C under 20 MPa for 1h in N₂ atmosphere.

상관 관계를 조사하기 위하여 image analyzer (Model Q-520, Cambridge, England)를 사용하였다. 입자 크기와 장단축 비는 한 시편의 각기 다른 부분을 5회에 걸쳐 image analyze하여 종합된 약 2000개 입자들의 평균 입자 크기(d_{ave})와 평균 장단축비(a_{ave})를 구하여 사용하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 YS 시편을 열처리 온도를 달리하였을 때 각 단계에서의 XRD 측정 결과로서, 치밀화를 위해 1750°C에서 30분 동안 HIP 처리한 시편에서는 α상에서 β상으로의 상전이가 모두 끝나지 않았었다. 또한 이와함께, 4가지 동질이상형중 1445°C 이상에서 존재하는 것으로 알려진²⁴⁾ γ-Y₂Si₂O₇ 상과 Si₂N₂O상이 공존하였으며 이를 다시 1800°C에서 열처리했을 때는 β-Si₃N₄상과 γ-Y₂Si₂O₇상 그리고 Si₂N₂O상만이 존재하였다. Y₂Si₂O₇상은 1775°C까지 고상으로 존재하고 그 이상의 온도에서는 액상이 되는데²⁵⁾, 초기 질화규소 분말 중에 산소가 약 1.5wt% 정도 존재하고 또한 ball milling과 binder burning중 질화규소 분말의 표면층에 SiO₂가 발생할 수 있으므로 입계상의 조성을 정확히 결정하기 어렵지만, 1800°C에서 열처리했을 때는 1750°C에서 소결했을 때 보다 비정질상의 양이 증가했을 것이라고 생각된다. 한편 이를 1900°C 이상에서 열처리 후에는 γ-Y₂Si₂O₇상과 Si₂N₂O상은 모두 비정질상으로 변화였고 β-Si₃N₄상만이 관찰되었다. 그러나 YA 시편의 경우는 모든 열처리 온도 구간에서 입계상이 비정질상으로만 존재하였는데, 이는 Y-Si-O-N 조성의 glass에 Al₂O₃가 첨가될 때 입계상의 결정화가 억제된다는 결과와 일치한다고 생각된다.²⁶⁾

Fig. 2는 HIP후 1900°C에서 열처리 한 YS계와 YA계 시편의 정규 입도 분포와 누적 분포 곡선을 비교한 것이다. YS계의 평균 입자 크기는 1.037μm, 평균 장단축 비는 2.05였고, YA계의 평균 입자 크기는 1.013μm, 평균 장단축 비는 2.08이었다. YA계의 경우 평균 입자 크기($d/d_{ave}=1$)보다 작은 입자($d/d_{ave}=0 \sim 0.75$)가 YS계에 비해 조금 더 발달하였으나 평균 입자 크기 점($d/d_{ave}=1$)에서 누적 분포를 비교하여 보면 서로 큰 차이가 없었다. 평균 입자 크기보다 큰 입자($d/d_{ave}>1$)들의 경우도 입도 분포와 그 상대적인 양에서 두 시편 간의 큰 차이가 없었다. 따라서 두 시편 간의 입도 분포와 평균 입자 크기 그리고 장단축 비는 서로 유사하므로 미세조직상의 큰 차이는 없었다고 생각된다.

Fig. 3은 열처리 온도에 따른 파괴인성 값의

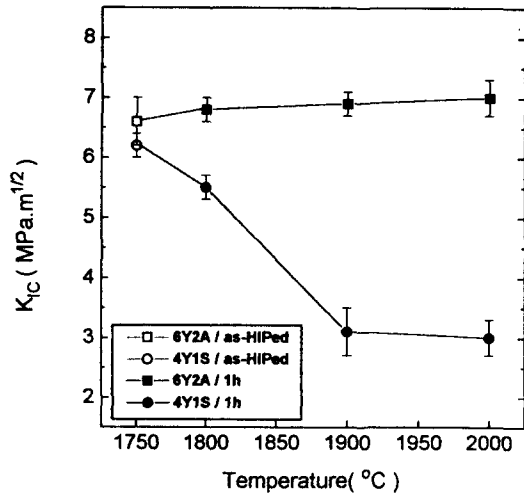


Fig. 3. Fracture toughness of $95\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}4\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}1\text{SiO}_2$ (in wt%) and $92\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}6\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3$ (in wt%) specimens as a function of heat-treatment temperature.

변화를 나타낸 것으로, YS계의 경우 1750°C에서 HIP 처리된 시편은 $6.2 \pm 0.2 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 의 파괴인성 값을 보이나, 이를 1800°C에서 열처리했을 때는 파괴인성이 $5.6 \pm 0.1 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 감소하였다. 반면 역시 1750°C에서 HIP 처리된 YA계의 파괴인성은 $6.6 \pm 0.4 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이었으나 이를 다시 1800°C에서 열처리했을 때는 $6.8 \pm 0.2 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 파괴인성이 약간 증가하였다. 질화규소계는 상전이시 서로 엇갈리어 맞물린 육각 기둥 모양의 입자들이 발달하여 파괴인성이 증가되는 것으로 알려져 있는데^{27, 28)}, 1800°C에서 열처리 후의 YS계에서 파괴인성 감소 현상은 Bonnell 등²⁹⁾의 보고와 같이 입계에 존재하는 비정질상의 증가에 의한 현상이라고 생각된다. 한편 YS계의 경우, 1900°C 이상에서 열처리하였을 때는 파괴인성이 $3.1 \pm 0.4 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 급격히 저하되었는데, 이는 Fig. 1의 XRD 측정 결과로 볼 때 입계상이 결정상과 비정질상의 공존 상태에서 비정질상만므로 변화와 연관된 현상이라고 생각된다. 반면 열처리 온도 구간에서 입계상의 변화가 없었던 YA계는 YS계와는 달리 온도가 증가함에 따라 약간의 파괴인성 증가가 관찰되었다.

Fig. 4는 1800°C와 1900°C에서 열처리된 시편의 파단면으로서 YS 시편중 1800°C에서 열처리된 a)의 경우 평균 입자 크기는 $0.423 \mu\text{m}$

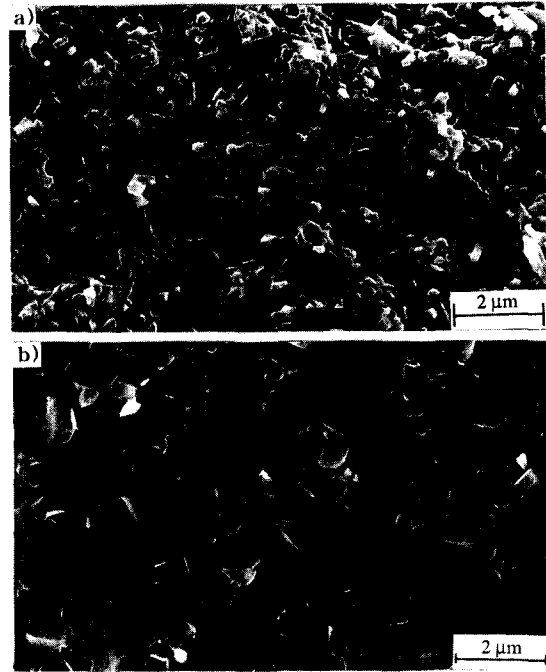


Fig. 4. Fracture surfaces of $95\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}4\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}1\text{SiO}_2$ (in wt%) specimens Can/HIP treated at 1750°C under 150 MPa for 0.5h and then heat-treated under 20 MPa for 1h in N_2 atmosphere a) at 1800°C and b) at 1900°C.

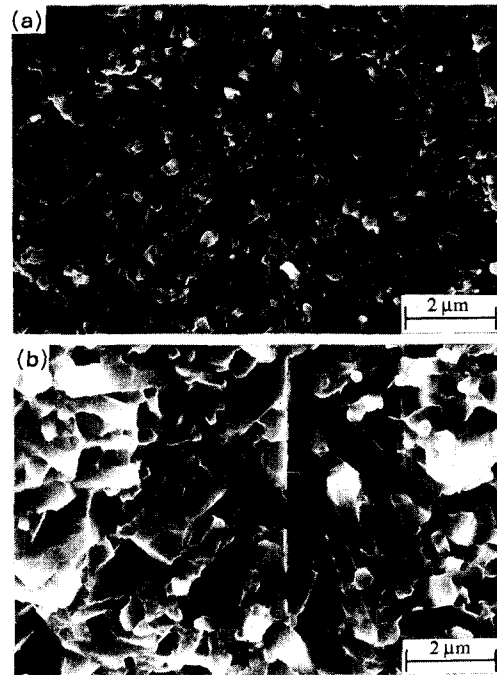


Fig. 5. Fracture surfaces of $92\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}6\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3$ (in wt%) specimens Can/HIP treated at 1750°C under 150 MPa for 0.5h and then heat-treated under 20 MPa for 1h in N_2 atmosphere a) at 1800°C and b) at 1900°C.

였고 입계 파괴가 주로 일어났으며, 1900°C에서 열처리된 b)의 경우, 평균 입자 크기는 1.038 μm 로 증가했으나 입내파괴가 발생하였다. Fig. 5는 YA 시편의 경우로서 YS계와는 달리 1800°C에서 열처리된 a)나 ($d_{ave}=0.415\mu\text{m}$) 1900°C에서 열처리된 b)의 ($d_{ave}=1.013\mu\text{m}$) 경우 모두 입계 파괴가 발생하였다. 따라서 YS계의 경우 1900°C 이상에서 열처리시의 급격한 파괴인성 저하는 파괴 기구가 입계 파괴에서 입내 파괴로 전이하였기 때문이라고 생각된다.

일반적인 복합재료의 파괴인성은 주로 crack bridging과 fiber pull-out에 의해 결정되는데, 이는 계면에서의 화학적 결합력, 잔류응력, fiber의 표면 형태 등에 의해 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다.³⁰⁾ 따라서 입계상이 결정상과 비정질상의 공존 상태에서 비정질상만의 상태로 전이될 때 입자와 입계상 간의 계면에서 화학적 결합력이 증가되거나, 입계상의 열팽창 계수가 fiber의 열팽창 계수보다 커져서 냉각중 입계상에 의해 방사상 방향으로의 강한 압축 응력(radial compressive stress)을 받게 된다면, 계면에서의 debonding이나 debond된 fiber의 pull-out이 원활히 발생되지 않으므로 입내 파괴가 발생할 수 있을 것이다.

Aveston³¹⁾은 SiC fiber-cordierite 시편에서 열팽창 계수가 SiC fiber보다 큰 μ -cordierite 입계상을 열처리하여 열팽창 계수가 낮은 high-cordierite로 변화시켰을 때 파괴 기구가 입내 파괴에서 입계 파괴로 전이하며 파괴인성이 급격히 증가되는 것을 보고한 바 있다. 이는 입계상이 μ -cordierite에서 high-cordierite로 전이되며 입계상으로부터 SiC fiber가 받고 있던 방사상 방향으로의 강한 압축 응력이 완화되었기 때문인 것으로 설명되었다. 또한 Becher 등³⁰⁾은 복합재료에 있어서 fiber와 입계상과의 계면에서 화학적 결합이 존재하지 않더라도, 단지 방사상 방향으로의 압축 응력에 의해 fiber의 pull-out이 상당히 제약을 받을 수 있다고 하였다. 그러므로 열처리 온도 구간에서 입계상이 비정질상만으로 존재하여 상대적으로 입계상의 열팽창 계수 변화 가능성이 적었던 YA계와는 달리, 1900°C 이상의 온도에서 열처리했을 때 입계상이 결정상과 비정질상의 공존 상태에서 비정질상만의 상태로 전이하였던 YS계의 경우, 질화규소와 입계상 간의 열팽창 계수 차에 의해 발생한 방

사상 방향으로의 강한 압축 응력으로 입내 파괴가 발생할 수 있었을 것이라고 생각된다.

실제로 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 의 열팽창 계수(α_{YS})를 $3.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, softening point(T_b)를 1300°C²⁶⁾, Young's modulus(E)를 305 GPa³²⁾, Si_3N_4 의 열팽창 계수(α_{SN})를 $3.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 라고 하였을 때²⁶⁾, 입계상이 결정상과 비정질상의 공존 상태였던 1800°C이하에서 열처리된 시편들 중 질화규소가 받는 방사상 방향으로의 압축 응력을, $\sigma_r = E\alpha\Delta T$ 식으로부터 구하면 약 238MPa이 된다. 입계상이 비정질상인 경우 열팽창 계수를 $7.2 \sim 8.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, softening point를 약 950°C라고 하였을 때³³⁾ 방사상 방향으로의 압축 응력은 약 1159~1536MPa이 된다. YA계의 경우, 입계상의 열팽창 계수를 $6.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, softening point를 970°C²⁶⁾, Young's modulus를 296 GPa³⁴⁾이라고 하였을 때 질화규소에 걸리는 방사상 방향으로의 압축 응력은 약 804MPa이 된다. 즉, YS계에서 열처리 온도 증가에 따른 급격한 파괴인성 값의 저하는 입계상이 결정상과 비정질상의 공존 상태에서 비정질상만의 상태로 전이하며 발생한 열팽창 계수의 급격한 증가에 따른 방사상 방향으로의 강한 압축 응력에 기인했을 가능성이 있다.

YS계의 경우, 파괴인성의 급격한 저하가 입계상의 변화에 의한 것임을 확인하기 위하여, 입계상이 비정질상인 시편을 열처리하여 결정상과 비정질상의 공존 상태로 만들었을 때의 파괴인성 변화를 알아보았다. 즉, 1900°C에서 열처리하여 입계상이 비정질상이고 파괴인성이 $2.98 \pm 0.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 인 시편을 1600°C, N_2 분위기에서 16시간 동안 재열처리하였다. 이 때 입계에 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 상은 재생성되지 않았으나 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 상이 다시 발생하였으며, 이의 파괴인성을 재측정하였을 때 $5.12 \pm 0.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 다시 증가하였다. 따라서 YS계에서 열처리 온도가 증가됨에 따라 파괴인성이 급격히 저하되는 것은, 입계상이 결정상과 비정질상의 공존 상태에서 비정질상만의 상태로 전이하며 파괴기구에 영향을 미쳤기 때문이라고 생각된다.

위의 실험 결과로부터 파괴인성의 증감은 입계상의 종류와 열처리 조건에 따라 결정될 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 자체 강화를 통하여 파괴인성을 증가시키고자 할 때는 기준에 알려진 변수들 즉, 입자의 굵기, 장단축 비, 그리고 입도 분포 이외에 적절한 입계상

의 선택과 열처리 조건도 중요한 변수임을 알 수 있었다.

4. 결 론

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계와 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계를 자체 강화 방법을 통하여 파괴인성을 증가시키고자 할 때 입계상이 파괴인성에 미칠 수 있는 영향에 대해 알아보았다. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계의 경우, 열처리 온도를 증가시켜 입자 굵기를 증가시켰을 때 파괴인성이 약간 증가되었으나, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계의 경우 1900°C 이상에서 열처리를 할 때 입성장은 발생했지만 오히려 파괴인성은 급격히 저하되었다. 이는 1900°C 이상에서 열처리할 때 입계에서 발생한 비정질상과 질화규소와의 열팽창 계수 차이에 의해 발생한 방사상 방향으로의 강한 압축 응력에 의해 계면에서의 debonding이 원활히 발생되지 않으므로 파괴기구가 입계 파괴에서 입내 파괴로 전이하며 발생한 현상으로 생각된다. 따라서 질화규소계에서 고온 열처리를 통해 파괴인성을 증가시키고자 할 때는 기존에 알려져 있는 입자의 형상이나 그 분포뿐만 아니라 적절한 입계상의 선택과 열처리 조건도 중요한 변수임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구를 과학기술처의 연구비 지원을 받아 수행될 특정연구개발사업의 결과로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. Tani, S. Umebayashi, K. Kishi, K. Kobayashi, and M. Nishijima, "Effect of Size of Grains with Fibre-like Structure of Si_3N_4 on Fracture Toughness," *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 4, 1454-56 (1985).
2. E. Tani, S. Umebayashi, K. Kishi, K. Kobayashi, and M. Nishijima, "Gas-Pressure Sintering of Si_3N_4 with Concurrent Addition of Al_2O_3 and 5wt% Rare Earth Oxide: High Fracture Toughness Si_3N_4 with Fiber-Like Structure," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65(9), 1311-15 (1986).
3. Y. Tajima, K. Urashima, M. Watanabe, and Y. Matsuo, "Fracture Toughness and Microstructure Evaluation of Silicon Nitride Ceramics," *Ceram. Trans.*, Vol. 1, Part B, 1034-41 (1988).
4. K. Matsuhiro and T. Takahashi, "The Effect of Grain Size on the Toughness of Sintered Si_3N_4 ," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 10(7-8), 807-16 (1989).
5. J.T. Beals and I. Bar-On, "Fracture Toughness and Fatigue Crack Propagation of Silicon Nitride with Two Different Microstructures," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 11(7-8), 1061-71 (1990).
6. K.R. Selkregg, K.L. More, S.G. Seshadri, and C.H. McMurty, "Microstructural Characterization of Silicon Nitride Ceramics Processed by Pressureless Sintering, Overpressure Sintering, and Sinter HIP," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 11(7-8), 603-15 (1990).
7. M. Mitomo, M. Tsutsumi, H. Tanaka, S. Uenosono, and F. Saito, "Grain Growth During Gas-Pressure Sintering of β -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(8), 2441-45 (1990).
8. N. Ramachandran and D.K. Shetty, "Rising Crack-Growth-Resistance(R-Curve) Behavior of Toughened Alumina and Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(10), 2634-41 (1991).
9. T. Kawashima, H. Okamoto, H. Yamamoto, and A. Kitamura, "Grain Size Dependence of the Fracture Toughness of Silicon Nitride Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 99(4), 320-23 (1991).
10. M. Mitomo and Y. Tajima, "Sintering, Properties and Applications of Silicon Nitride and Sialon Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 99(10), 1014-25 (1991).
11. Y. Maniette, M. Inagaki, and M. Sakai, "Fracture Toughness and Crack Bridging of a Silicon Nitride Ceramics," *J. Europ. Ceram. Soc.*, Vol. 7, 255-63 (1991).
12. D.E. Wittmer, D. Doshi, and T.E. Paulson, "Development of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ for Self-Reinforced Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 13(7-8), 907-17 (1992).
13. M. Mitomo and S. Uenosono, "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(1), 103-08 (1992).
14. S.R. Choi, J.A. Salem, and W.A. Sanders,

- "Estimation of Crack Closure Stresses for In Situ Toughened Silicon Nitride with 8wt % Scandia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(6), 1508-11 (1992).
15. C.-W. Li, D.-J. Lee, and S.-C. Lui, "R-curve Behavior and Strength for In-Situ Reinforced Silicon Nitrides with Different Microstructures," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(7), 1777-85 (1992).
 16. N. Hirosaki, Y. Akimune, and M. Mitomo, "Effect of Grain Growth of β -Silicon Nitride on Strength, Weibull Modulus, and Fracture Toughness," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(7), 1892-94 (1993).
 17. A.J. Pyzik and D.R. Beaman, "Microstructure and Properties of Self-Reinforced Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(11), 2737-44 (1993).
 18. S.R. Choi and J.A. Salem, "Crack-Growth Resistance of in Situ-Toughened Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(4), 1042-46 (1994).
 19. N. Hirosaki, Y. Akimune, and M. Mitomo, "Microstructure Characterization of Gas-Pressure-Sintered β -Silicon Nitride Containing Large β -Silicon Nitride Seeds," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(4), 1093-97 (1994).
 20. T.-S. Sheu, "Microstructure and Mechanical Properties of the In Situ β -Si₃N₄/ α -SiALON Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(9), 2345-53 (1994).
 21. K. Hirao, T. Nagaoka, M.E. Brito, and S. Kanzaki, "Microstructure Control of Silicon Nitride by Seeding with Rodlike β -Silicon Nitride Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(7), 1857-62 (1994).
 22. S. Hampshire and K.H. Jack, "The Kinetics of Densification and Phase Transformation of Nitrogen Ceramics," *Proc. Bri. Ceram. Soc.*, 31(6), 37-49 (1981).
 23. H. Vora, T.W. Orent, and R.J. Stokes, "Mechanical Polishing of Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(9), C140-41 (1982).
 24. K. Liddell and D.P. Thompson, "X-ray Diffraction Data for Yttrium Silicates," *Br. Ceram. Trans. J.*, 85, 17-22, (1986).
 25. E.M. Levin, C.R. Robbins, and H.F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists 1969 Supplement, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, OH ; Fig. 2388.
 26. J.T. Smith and C.L. Quackenbush, "Phase Effects in Si₃N₄ Containing Y₂O₃ or CeO₂ : I, Strength," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59(5), 529-37 (1980).
 27. F.F. Lange, "Relation Between Strength, Fracture Energy, and Microstructure of Hot-Pressed Si₃N₄," *J. Am. Ceram. Soc.*, 56 (10), 518-22 (1973).
 28. 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).
 29. D.A. Bonnell, T.Y. Tien, and M. Ruhle, "Controlled Crystallization of the Amorphous Phase in Silicon Nitride Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(7), 460-65 (1987).
 30. P.F. Becher, "Microstructural Design of Toughened Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(2), 255-69 (1991).
 31. J. Aveston, "Strength and Toughness in Fiber Reinforced Ceramics," *Proceedings of National Physical Laboratory Conference on the Properties of Fiber Composites*, Middlesex, England, Paper No. 5, 63-73, 1971.
 32. D.C. Larsen and J.W. Adams, Property Screening and Evaluation of Ceramic Turbine Materials, p. 31, Interim Technical Report No. 14, Contract F33615-79-C-5100, August 1983.
 33. M. Ohashi, N.K. Hirao, S. Kanzaki, and S. Hampshire, "Formation and Properties of Ln-Si-O-N Glasses (Ln=Lanthanide or Y)," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(1), 71-76 (1995).
 34. S. Kang, J.H. Selverian, H. Kim, D. O'Neil, and K. Kim, Analytical and Experimental Evaluation of Joining Silicon Nitride to Metal and Silicon Carbide to Metal for Advanced Heat Engine Applications, p. 17, Final Report-Phase I, Contract DE-AC05-84OR21400, April 1990.