

2단계 가스압 소결에 의한 질화규소의 치밀화

이 상 호

쌍용중앙연구소 신소재 연구실
(1997년 12월 26일 접수)

Densification of Si_3N_4 Ceramics by Two Step Gas Pressure Sintering

Sang Ho Lee

New Ceramics Research Team, SsangYong Research Center
(Received December 26, 1997)

요 약

구조재료용 요업체로 널리 쓰이는 질화규소 요업체를 2단계 가스압 소결 방식에 의해 치밀화시켰을 때의 효과를 상압소결, 단순 가스압소결 또는 HIP 처리시와 비교하였다. 상압소결시에는 1800°C 이상에서 분해가 일어나지만 질소 가스에 의한 가스압 소결시에는 소결 온도를 더 높일 수 있어서 β - Si_3N_4 침상 조직의 발달을 이룰 수 있었다. 질소 가스압이 2 MPa 정도이면 1890°C까지도 상압소결시에 비해 분해가 현저히 억제될 수 있어서, 폐기공이 형성될 수 있는 단계까지는 분해만 억제시킬 수 있는 정도의 비교적 낮은 압력으로 치밀화시키고, 이어서 10 MPa의 높은 압력을 가하는 소위 2단계 가스압 소결시 경도와 인성이 증진되는 것을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

Densification behavior of Si_3N_4 ceramics by two step gas pressure sintering was compared with pressureless sintering, one step gas pressure sintering or hot isostatic pressing. While it was difficult to get the highly interlocked β - Si_3N_4 microstructure during the pressureless sintering due to the decomposition above 1800°C, gas pressure sintering could solve this problem by increasing the densification temperature. 2 MPa of nitrogen pressure was enough to inhibit the decomposition up to 1890°C, and especially two step gas pressure sintering, applying comparatively low pressure (2 MPa) until the closed pore stage and then high pressure (10 MPa) after pore closure could increase the hardness and the toughness.

Key words : Si_3N_4 , Gas pressure sintering, Hardness, Toughness

1. 서 론

질화규소 요업체는 고온강도, 인성, 그리고 쥐임강도 등이 우수하여 내마모 재료, 질삭공구, 베어링, 또는 샌드 블라스트 노즐 등에 사용되며 세라믹 엔진의 터보차저 로타 등과 같은 부품에도 장착되고 있다. 이러한 질화규소를 소결하는 방법으로는 Si를 직접 질소와 반응시켜서 제조하는 반응소결법(reaction bonded silicon nitride), 상압소결하여 치밀화시키는 상압소결법, 열간 가스압소결하여 치밀화시키는 핫 프레스싱 방법,¹⁾ 고압의 가스압력을 사용하는 열간 정수압 소결(Hot Isostatic Pressing) 방법^{2,3)} 등이 널리 알려져 있다.

그러나 반응소결법 방식은 공정 중에서 시편의 수축

이 일어나지 않는다는 장점이 있지만 높은 소결밀도가 얻어지지 않아 기공이 존재할 뿐만 아니라 미반응 Si가 소결체 내에 잔류하는 등의 단점이 있어 가혹한 조건에서 사용하는 구조재료용 요업체로는 적용이 불가능하다. 상압 소결방식은 질화규소의 표면에 존재하는 SiO_2 산화물 층과 Al_2O_3 , Y_2O_3 등의 소결조제가 액상을 형성하면서 소결성을 증진시키지만, 이러한 액상은 고온 강도를 저하시키는 원인이 되므로 이를 막기 위해 액상의 함량을 적게 하고 대신 압력을 가하여 치밀화시킬 필요가 요구되고 있다.

핫프레스싱이나 열간 정수압 소결 방식 등은 압력을 가하여서 치밀화를 증진시킬 수 있는 방법이나 핫프레스싱 방법으로는 복잡한 형상의 제조가 불가능하며, 열간 정

수압 소결 방식은 시편의 표면에 가스가 침투할 수 없는 캡슐 층을 형성시켜야 하는 작업이 공정상 번거로우며, 캡슐을 사용하지 않는 경우에는 1차 소결에 의해 폐기공 단계까지 도달시킨 시편을 다시 열간 정수압 처리하여 치밀화시키는 소위 sinter plus HIP 처리 방법이 가능하나 2회에 걸쳐서 소결을 실시하여야 하는 외에도 고압의 가스가 사용되므로 장비가 비싸고, 운전비가 고가인 등의 경제적인 제약이 뒤따르게 된다.

질화규소는 출발물질인 α - Si_3N_4 가 소결시 β - Si_3N_4 로 변환되는데, 침상조직인 β - Si_3N_4 입자간의 얽힘 조직이 발달될수록 인성 및 강도 증진효과가 일어날 수 있다. 그런데 이 β - Si_3N_4 의 침상조직은 소결온도가 높아질수록 잘 일어나므로,⁴⁾ 일반 요철체의 경우 입자성장울 억제하기 위해서 소결온도를 저하시키는 경우와는 달리 오히려 소결온도를 높여 주하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 그렇지만 질화규소는 1800°C 이상에서는 분해되기 때문에⁵⁾ 상압소결로는 고온에서의 소결이 불가능하며, 질소가스 압력을 높여 줌으로써 질화규소의 분해를 억제하는 가스압 소결방식이 제안되었다.⁶⁻⁸⁾

일반적인 가스압 소결방식은 질화규소를 1700°C 이상에서 1~2 MPa의 질소 가스압을 가해 줌으로써 분해 반응을 억제하여 보다 치밀한 소결체를 얻는 방식이지만, Greskovich⁹⁾는 질화규소의 분해 반응을 억제할 정도만의 가스 압력으로 폐기공 단계까지 소결한 다음, 다시 질소 가스 압력을 증가시켜서 치밀화를 증진시키는 소위 2단계 가스압 소결 방법을 보고하였다.

본 연구에서는 상압소결로 폐기공 단계까지 치밀화될 수 있는 Si_3N_4 - Al_2O_3 - Y_2O_3 계를 선택하여 2단계 가스압 소결하면서 치밀화되는 거동을 관찰하였다. 특히 승온, 승압 스케줄에 따른 치밀화 거동에 역점을 두면서 공정 조건의 변화에 의한 소결밀도, 경도, 인성 등을 측정하였으며, 시편의 파단면의 미세구조로부터 가스압 소결의 효과를 상압소결 또는 열간 정수압 소결과 비교 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 분말은 Si_3N_4 (Ube SN E-10, 평균입경 0.3 μm), Al_2O_3 (Sumitomo AES 11C 평균입경 0.4 μm), 그리고 Y_2O_3 (Hermann C. Starck Berlin, 평균입경 0.4 μm)이었다. 시편의 조성은 무게 비로 Si_3N_4 91%, Al_2O_3 3%, Y_2O_3 6%이었으며, 알루미늄나 2L jar 에서 알루미늄나 불을 써서 메탄올을 용매로 24시간 습식 혼합하였다. 이 때 밀링 도중 알루미늄나 볼로부터 마모되어 들어가는 알루미늄나 함량은 불의 무게 감소치를 측정하여 미리 원료의 평량시 감하여 주었다.

요약학회지

Table 1. Gas Pressure Sintering Schedule

No.	Atmosphere	Temp.	Sintering schedule	Remark
1	N_2	1730°C	0.1 MPa, 1h	Pressureless
2	N_2	1730°C	2 MPa, 1h	Gas pressure
3	N_2	1730°C	2 MPa, 2h	Gas pressure
4	N_2	1800°C	10 MPa, 1h	Gas pressure
5	N_2	1800°C	10 MPa, 2h	Gas pressure
6	N_2	1730°C	2 MPa, 1h → 10 MPa, 1h	Two step
7	N_2	1800°C	2 MPa, 1h → 10 MPa, 1h	Two step
8	N_2	1890°C	2 MPa, 1h → 10 MPa, 1h	Two step
9	N_2	1800°C	0.1 MPa, 1h → 100 MPa, 1h	HIP
10	Ar	1800°C	1h 2 MPa, 1h	Two step, Ar

혼합된 원료는 대기 중에서 건조된 후 마노 유발에서 다시 분쇄하고 체거름을 통하여 40 mesh와 100 mesh 사이의 입도를 가진 분말만을 취하여 성형하였다. 35 MPa의 압력으로 16.8×16.8 mm의 몰드에서 두께 6 mm로 성형한 뒤, 다시 CIP에서 200 MPa의 압력으로 2차 가압 성형하여 성형체를 제조하였다. 소결은 흑연 발열체를 사용하는 열간 정수압 소결 장치(ASEA QIH 9) 내에서 수행하였다. 흑연 도가니에 BN을 도포한 뒤 10개씩의 성형체를 장입하였는데 이 때 1개의 도가니에는 질화규소 분말을 충전하였으며 다른 1개의 도가니에는 시편을 바로 적재하였다. 소결온도는 1730~1890°C 이고 압력은 0.1 MPa에서 100 MPa의 범위이었는데 이때의 구체적인 실험 조건은 Table 1과 같다. No. 1은 일반적인 질화규소의 상압소결 조건이며, No. 2~5는 질화규소의 분해를 억제하기 위해서 질소 가스압을 가해준 상태에서 소결한 것이며, No. 6~10은 1차적으로 저압에서 폐기공 단계까지 소결시킨 후, 고압의 가스를 가하여서 소결한 소위 2단계 가스압 소결 방식이다. 이 때 No. 10은 가스 종류의 효과를 비교하기 위해서 Ar 가스를 사용하였다.

소결 후에는 시편의 밀도, 무게감량을 측정하였고, 일부 시편은 다이아몬드 지립으로 연마한 뒤 Vicker's 경도계로 시편의 경도, 그리고 indentation 방법에 의해 시편의 인성¹⁰⁾을 다음과 같은 식에 의해 측정하였다.

$$H_v = 0.1854 \frac{P}{d^2}$$

$$K_{1c} = 0.073 \frac{P}{c^{1.5}}$$

여기에서 P는 시편에 가한 하중, d는 다이아몬드 압착 자국의 대각선 길이, c는 균열의 길이이며, 경도 및 인성 측정에 사용된 하중은 각각 5N 및 100N 이었다. 또한 미세구조는 소결 시편의 파단면을 SEM을 써서 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 질화규소의 분해반응

Fig. 1은 1730~1890°C의 온도에서 질소가스의 압력 변화에 따른 시편의 무게감량을 표시한 것이다. 질화규소 분말로 충전하지 않고 1730°C 질소 분위기에서 상압 소결한 No. 1 시편에서는 9.6%의 무게 감소를 나타낼 정도로 분해 반응이 심각하지만 이와 같은 무게 감소는 질화규소 분말 중에 충전된 경우 1.9% 까지 저하될 수 있었다. 그러나 No. 2 처럼 질소가스의 압력을 2 MPa로 증가시켜 주면 질화규소 분말 충전 여부에 관계없이 무게감소가 1% 이하로 되었다. 한편 소정의 온도에서 2 MPa로 1시간 유지시킨 뒤, 다시 압력을 10 MPa로 증가시켜서 1시간 더 소결시킨 No. 6, 7, 8에서는 그 소결온도가 1730°C 및 1800°C일 때 질화규소 분말 충전 여부에 관계없이 대체로 1.0% 이하의 무게감량을 유지할 수 있었으나 1890°C에서는 질화규소 분말을 충전하지 않은 경우에는 2.7%의 무게감량이 일어난 것을 보면 이 온도에서 2 MPa의 질소압력은 분해 반응을 억제하기에 다소 낮은 것으로 생각된다. 실제로 질화규소는 약 1870°C에서 $Si_3N_4(S) \rightarrow Si(L) + 2N_2$ 의 분해 반응이 일어나며 실제로 분해가 억제될 수 있는 안정된 압력은 최소한 평형압력의 10배 정도는 되어야 하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾

질화규소를 2단계 가스압소결 방식에 의해 소결시킬 때 질화규소 분말중에 충전시켜서 소결하더라도 대기압에서는 2.0% 이상의 무게감량이 일어날 수 있으므로 이러한 분해반응을 억제하기 위해서는 2 MPa 정도의 질

소가스 압력을 사용하는 것이 바람직하며, 소결온도가 높아질수록 분해반응을 억제하기 위한 질소가스의 압력도 높아져야 하는 것을 확인할 수 있었다. 그런데 질소가스 대신 Ar 가스를 사용한 No. 10의 경우에는 질화규소 분말을 충전하지 않은 경우 5.7%의 무게감소가 발생하였지만, 질화규소 분말로 충전하면 1% 이하의 무게감량이 일어나서 일단 Ar 가스의 사용 가능성도 있는 것으로 생각된다.

3.2. 가스압 소결

Fig. 2는 Table 1의 No. 1~5 시편의 소결밀도를 표시하고 있다. 이 때의 밀도는 모두 질화규소 분말 중에 충전하여 소결한 시편의 소결 밀도이다. 1730°C에서 0.1 MPa의 압력, 즉 상압소결한 No. 1 시편은 분해가 일어나서 무게감량이 1.9%에 달했던 것으로 시편의 상대밀도는 97.1%에 불과하였다. 이 때의 미세 구조는 Fig. 3(A)와 같은데 작은 입자 크기의 $\beta-Si_3N_4$ 의 침상구조가 비교적 잘 발달되어 있음을 볼 수 있다. 그러나 1730°C에서 2 MPa의 압력으로 1시간과 2시간 동안 소결한 No. 2, 3 시편의 상대밀도는 각각 98.7, 98.8%로 상압소결 때보다 높은 밀도가 얻어졌다. 그런데 이보다 더 온도와 압력을 증가시켜 1800°C에서 10 MPa의 압력으로 1시간과 2시간 소결한 No. 4, 5 시편의 상대밀도는 각각 98.0%와 98.5%로 1730°C 일 때 보다 오히려 더 낮게 나타났다.

Budworth¹¹⁾는 입자 형상이 구형이고 입자의 크기가 같다고 가정할 때 폐기공 단체는 상대밀도 91.6% 수준에서 도달한다고 하였으나, 실제로 요업체의 소결시 일반적으로 93~96%의 상대밀도에 도달되어야 기공이 폐기공화되는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 따라서 상대밀도가 97% 이상인 본 실험의 시편들은 모두 다 폐기공화되어 있는 상태이다. 그런데 성형체가 폐기공화될 경우 1800°C에서 소결한 시편은 기공내에 10 MPa의 고압의 질소가스가 갇히게 되므로 이 기공 내에 포획된 질소가스가

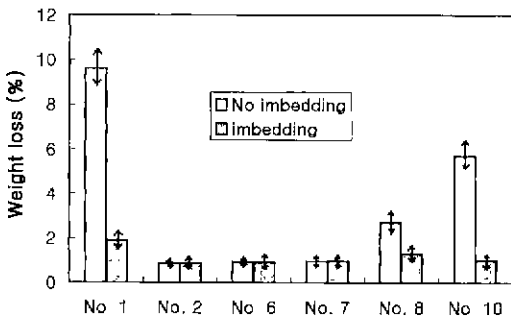


Fig. 1. Effect of the temperature and pressure on the weight loss of Si_3N_4 ceramics.

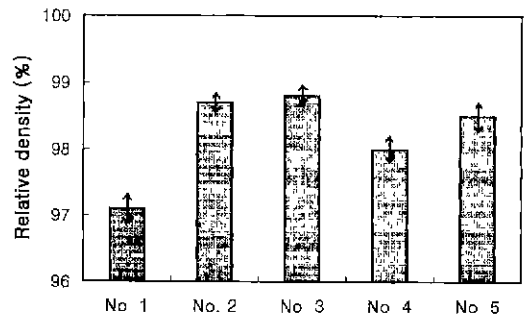


Fig. 2. Effect of the gas pressure sintering schedule on the density of Si_3N_4 ceramics.

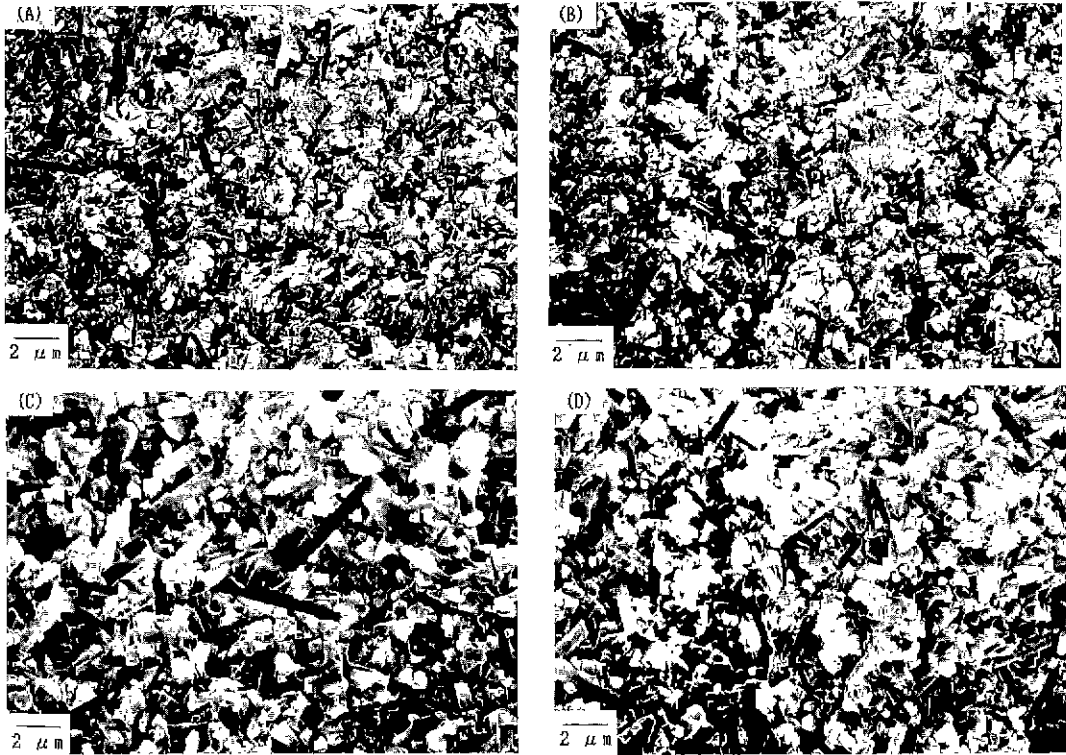


Fig. 3. Fracture surfaces of Si_3N_4 sintered using the sintering schedules shown at Table 1. (A) No. 1 (B) No. 7 (C) No. 8 and (D) No. 9

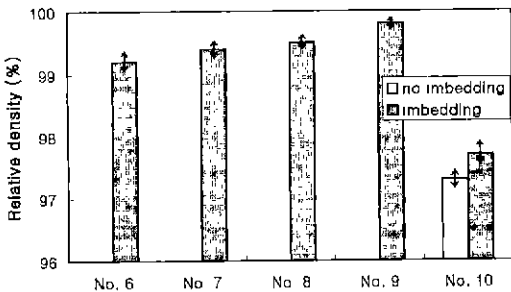


Fig. 4. Densities of Si_3N_4 ceramics sintered by two step gas pressure sintering or hot isostatic pressing.

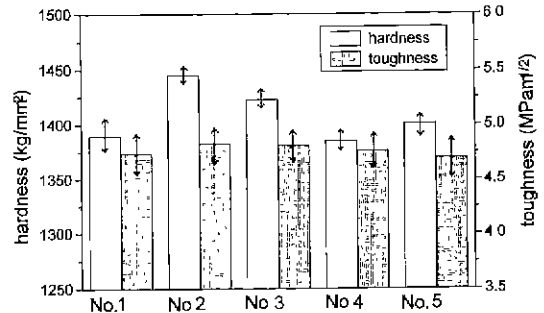


Fig. 5. Hardness and toughness of Si_3N_4 ceramics sintered by pressureless sintering or by gas pressure sintering.

시편 밖으로 용해 확산되어 나가지 않는 한 기공의 소멸은 어려워질 것이므로, 비록 소결온도가 높더라도 내부의 포획된 가스 때문에 오히려 상대밀도가 1730°C에서 2 MPa의 압력으로 소결한 경우보다 낮은 것으로 믿어진다.

Fig. 5는 No. 1~5 시편을 Si_3N_4 분말을 충전하여 소결한 시편의 경도 및 인성 측정치이다. No. 1은 1730°C에서 상압소결한 경우의 물성치인 것을 비교해볼 때 No. 2, 3는 2 MPa의 압력으로 가스압 소결했을 때 경도가

증가되는 사실을 확인할 수 있었으나 No. 4, 5 시편들처럼 10 MPa의 압력으로 소결할 때에는 오히려 경도의 증진 효과가 나타나지 않고 있음을 볼 수 있다. 이것은 앞에서 언급된 것처럼 시편이 폐기공 상태에 도달되기 이전에 교압의 가스가 시편에도 침투되어, 소결 후에도 기공 내에 가스가 잔류하여 소결 밀도가 증진되지 못한 데 기인한 것으로 생각된다. 한편 인성은 5개 시편 모두가 별로 큰 차이를 보이지 않았는데, 그 이유는 1800°C 이

하의 소결 온도에서는 β - Si_3N_4 의 입자 성장이 일어나지 못해 침상 조직이 충분히 발달하지 못한 데 기인한 것으로 믿어진다.

높은 압력으로 시편을 치밀화 소결시키는 HIP처리와 같은 경우에도 이와 마찬가지로 기공 내부에는 되도록 낮은 압력의 기체가 포획되는 것이 바람직하며 포획된 기체가 확산반응이 용이하게 일어날 수 있는 종류이어야 치밀화가 쉽게 진행될 수 있는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 질화규소의 소결시에도 역시 기공이 폐기공화될 때에는 비교적 낮은 압력으로 소결하는 것이 바람직하므로 질화규소의 분해반응을 억제할 수 있는 정도만의 낮은 압력을 가해주어 폐기공화 시킨 다음 다시 압력을 가하는 2단계 가스압 소결 방식을 사용한다면 더 높은 소결밀도가 얻어질 수 있으며 β - Si_3N_4 의 침상 조직 발달을 기대할 수 있을 것으로 믿어진다.

3.3. 2단계 가스압 소결

Fig. 4는 Table 1의 No. 6~10 시편을 2단계 가스압 소결하였을 때의 상대밀도를 수록하고 있다. 여기에서는 Fig. 2에서 나타난 가스압 소결의 경우보다 현저한 밀도의 증가가 있었다. 특히 1800°C에서 바로 10 MPa의 압력으로 2시간 소결한 No. 5 시편의 상대밀도는 98.5%인데 반해서 No. 7, 8 시편처럼 2 MPa의 낮은 압력으로 1시간 동안 소결하고 이어서 10 MPa로 압력을 증가시킨 경우에는 각각 99.4, 99.5%의 높은 소결밀도가 얻어질 수 있었는데 그 이유는 폐기공 속에 포획되어 있는 질소 가스의 압력이 낮았기 때문이다.

이 때 No. 7 시편의 미세조직은 Fig. 3(B)와 같은데 β - Si_3N_4 의 침상 조직이 상압소결한 (A) 시편과 유사하지만 가스 압력 때문에 소결밀도는 증진되었다. 또한 No. 8 시편의 미세조직은 Fig. 3(C)와 같은데 소결온도가 1890°C로 높았기 때문에 입자성장이 현저하게 일어났으며 역시 침상 조직이 잘 발달되어 있었는데 이는 출발 물질인 α - Si_3N_4 가 고온에서 침상형인 β - Si_3N_4 로 변환되는데 이 때 침상조직의 발달은 온도가 높을수록 잘 일어나는 것으로 알려져 있는 사실과 잘 일치된다.⁵⁾ 또한 Ar 가스 분위기에서 분말을 물지 않고 같은 압력 스케줄로 소결한 No. 10 시편은 그 소결밀도가 97.3%에 불과하였으며, 질화규소 분말을 충전하여 소결한 경우 중량감소는 Fig. 1에 나타난 것처럼 1.0%로 낮더라도 소결밀도는 97.7%에 머물렀다. 이는 질화규소의 기공 내에 포획된 가스가 질소일 때는 비교적 용해도가 높아 확산반응에 의해 고립기공이 어느 정도 소멸될 수 있지만 Ar 가스일 때는 용해도가 매우 낮아 기공내의 가스가 전혀 빠져나가지 못했기 때문인 것으로 사료된다.

한편 No. 9 시편은 1800°C에서 2 MPa로 1시간 동안

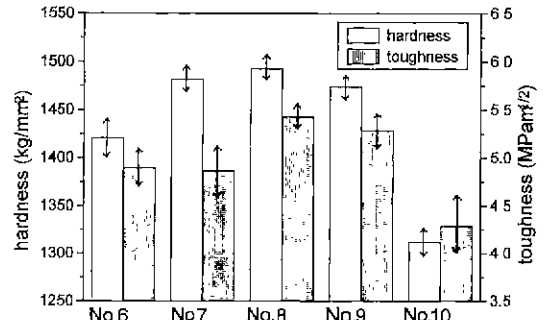


Fig. 6. Hardness and toughness of Si_3N_4 ceramics sintered by two step gas pressure sintering or by hot isostatic pressing.

소결한 다음 압력의 효과를 관찰하기 위해서 100 MPa까지의 압력을 증가시켜서 다시 1시간 동안 소결한 것인데 이 때에는 그 소결밀도가 99.8%까지 증가될 수 있어서 압력증가가 밀도증진에 기여하고 있음을 알 수 있었으며 이 때의 미세조직은 Fig. 3(D)와 같은데, 같은 온도에서 10MPa의 압력으로 소결한 Fig. 3(C)와 큰 차이가 없는 것을 볼 수 있어서 입자 성장은 압력에는 큰 차이가 없는 반면 온도에 크게 좌우되는 사실이 확인되었다.

Kessel¹⁴⁾은 질화규소를 2단계 가스압소결 할 때 95% 이하의 상대밀도가 얻어진 상태에서 다시 가압시킨 경우에는 치밀화가 일어나지 않는다는 사실을 확인함으로써 2단계 가스압소결에서는 반드시 시편이 폐기공 상태에 도달한 이후에 압력을 가하는 것이 필수적이라고 주장하였다.

Fig. 6은 No. 6~10의 시편을 질화규소 분말 중에 충전한 상태에서 2단계 가스압 소결 또는 HIP 처리 방법에 의해 소결된 시편의 경도 및 인성 측정치이다. No. 6, 7, 8, 시편은 1730°C, 1800°C, 1890°C에서 각각 2 MPa로 1시간 소결한 뒤 10 MPa로 증가시켜 다시 1시간 소결한 시편인데 경도는 2단계 가스압 소결의 영향으로 No. 1~5 보다 소결 밀도가 상승되었기 때문에 전체적으로 증가되었다. 그러나 인성은 β - Si_3N_4 의 침상조직에 의한 입자 성장에 크게 영향을 받으므로, No. 6, No. 7처럼 1800°C이하에서 소결한 경우는 침상 조직의 발달이 비교적 미약하여 인성 증진이 나타나지 않는 반면, 1890°C에서 소결한 No. 8에서는 높은 인성이 얻어졌다.

한편 No. 9는 0.1 MPa의 압력으로 상압소결한 뒤 100 MPa의 압력으로 상승시켜 HIP 처리한 것으로, 물성은 10 MPa의 압력으로 2단계 가스압소결 한 No. 8과 별로 차이가 없는 것을 볼 수 있었다. 인성은 β - Si_3N_4 의 침상조직의 발달 여부에 의해서 좌우되며, 이 침상조직의 발달은 소결압력보다는 소결온도에 민감하므로 고압

으로 HIP 처리하더라도 인성은 2단계 가스압 소결과 큰 차이가 없었던 것으로 사료된다. 그런데 No. 10의 Ar 분위기에서 소결한 시편은 물성이 현저히 저하되는 것을 볼 수 있었는데, 그 이유는 기공중에 포획된 Ar 가스가 확산이 매우 늦어 기공이 소멸되지 못해 소결밀도가 낮았기 때문에 질화규소의 소결시에는 질소 분위기가 필수적인 것이 확인되었다.

Fig. 6의 No. 6-8의 2단계 가스압소결 한 시편들의 물성은 Fig. 5의 가스압 소결보다 전반적으로 우수하게 나타났으므로 2단계 가스압소결이 질화규소의 물성 증진에 큰 효과가 있는 것을 알 수 있었으며, 1890°C에서 10 MPa의 압력으로 2단계 가스압 소결한 경우의 경도와 인성은 100 MPa의 압력으로 HIP처리한 경우의 그것과 크게 차이가 없는 것을 확인할 수 있었다.

본 실험에서의 질화규소의 치밀화는 Sinter plus HIP 공정과 치밀화를 위해서 압력을 가해준다는 면에서는 근본적으로 같은 개념이지만, HIP 처리시에 비해 소결 압력이 낮은 대신 폐기공 단계까지의 과정에서 분해를 억제하기 위해 질소압력을 가해 줌으로써 소결 온도를 충분히 높일 수 있어, 소결밀도가 증진되어 경도가 향상될 뿐만 아니라 β - Si_3N_4 의 침상조직을 발달시켜서 인성의 증진을 기대할 수 있기 때문에, 1회 소결공정만으로도 HIP처리시의 물성 이상의 소결체가 얻어질 수 있다는 점에서 그 의미가 있다고 할 수 있다.

4. 결 론

Si_3N_4 는 소결시 시편의 분해반응이 일어나므로 질소 분위기에서 가압 소결하여야 분해를 억제할 수 있다. 그러나 보다 우수한 소결특성 및 물리적 성능을 얻기 위해서는 1차적으로 분해반응이 억제될 수 있는 정도만의 압력으로 소결하여 시편이 폐기공화 된 이후에 다시 고압으로 소결하는 2단계 가스압 소결 방법이 이상적이다.

이러한 2단계 가스압 소결 방식에 의해 고온에서 소결할 경우, 비교적 낮은 10 MPa의 압력만 가하여 주어도 상압소결시에 비해 향상된 경도와 인성이 얻어지며, 100 MPa의 압력으로 HIP처리한 시편과도 큰 차이가 없는 것이 확인되었다.

REFERENCES

1. P. Popper, "Sintering of Silicon Nitride, A Review," pp. 187-210 in *Progress in Nitrogen Ceramics*, edited by F. L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, Hague, 1983.
2. G. Ziegler and G. Wotting, "Post Treatment of Pre-sintered Silicon Nitride by Hot Isostatic Pressing," *Int. J. High Technology Ceramics*, **1**, 31-58 (1985).
3. H.T. Larker, "Hot Isostatic Pressing of Ceramics," pp. 717-24 in *Progress in Nitrogen Ceramics*, edited by F. L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, Hague, 1983.
4. H. Knoch, K.A. Schwetz and A. Lipp, "Microstructure Development in Silicon Nitride," 381-92 in *Progress in Nitrogen Ceramics*, edited by F. L. Riley, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
5. C. Greskovich, "A. Gas Pressure Sintering Process for Producing Dense Si_3N_4 ," pp.283-92 in *Progress in Nitrogen Ceramics*, edited by F.L. Riley, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
6. M. Mitomo, M. Tsutsumi, E. Bannai and T. Tanaka, "Sintering of Si_3N_4 ," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **55**(3), 313 (1976).
7. M. Mitomo. "Pressure Sintering of Si_3N_4 ," *J. Mater. Sci.*, **11**(6), 1103-07 (1976).
8. F. Galasso, and R. Veltri, "Sintering of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ Using Nitrogen Pressure," *Powder Metallurgy International*, **14**(4), 217-20 (1982).
9. C.Greskovich, "Preparation of High-Density Si_3N_4 by a Gas Pressure Sintering Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(12), 725-30 (1981).
10. B.R. Lawn and ER. Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Sharp Contact Cracking," *J. Mater. Sci.*, **10**(12), 2016 (1975).
11. D.W. Budworth, "Theory of Pore Closure During Sintering," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **69**(1) 29-30 (1970).
12. K. Homma and T. Kanda, "Recent Trends of HIP Equipment and its Application to Ceramics," *Ceramics Japan*, **19**(12), 940-47 (1984).
13. U.C. Oh, Y.S. Chung, D.Y. Kim and D.N. Yoon, "Effect of Grain Growth of Pore Coalescence During the Liquid Phase Sintering of MgO-CaMgSiO₄ Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 854-57 (1988).
14. H.U. Kessel, "Gas Pressure Sintering with Controlled Densification," *Ceramic Forum International*, **66**(5/6), 227-34 (1989).