

## Na-Ca-Si-O-N계 Oxynitride Glass의 제조 및 특성

이종호 · 이용근 · 최세영

연세대학교 세라믹공학과

(1992년 9월 2일 접수)

### Preparation and Properties of Na-Ca-Si-O-N System Oxynitride Glasses

Jong-Ho Lee, Yong-Keun Lee and Se-Young Choi

Dept. of Ceramic Eng. Yonsei Univ.

(Received September 2, 1992)

#### 요 약

Si/Na 몰비를 변화시키고  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 각각 0, 3, 6, 9 wt.%씩 첨가한 Na-Ca-Si-O-N계 oxynitride glass를 질소가스 분위기하에서  $1350^\circ\text{C}$ , 2시간 용융하여 제조하였다. Si/Na 몰비가 1.12인 경우, 9 wt.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 첨가하였을 때  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  결정이 석출되었으나, Si/Na 몰비가 2.12, 1.62일 때에는 안정한 유리를 제조할 수 있었다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  첨가량이 증가함에 따라 oxynitride glass의 밀도( $\rho$ ), 내화학성, 경도( $H_v$ ) 및 파괴인성( $K_{IC}$ )은 증가하였다. Si/Na 몰비가 1.12일 때, 물성의 향상이 현저하였으나,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 9 wt.% 첨가하였을 때 석출된  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  결정으로 인하여 경도( $H_v$ ) 및 파괴인성( $K_{IC}$ )이 더 이상 증가하지 않았다.

#### ABSTRACT

Oxynitride glasses in Na-Ca-Si-O-N system were prepared by melting at  $1350^\circ\text{C}$  for 2 hours in  $\text{N}_2$  gas. The effects of Si/Na mole ratio and the various  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contents were investigated. Stable oxynitride glasses can be obtained up to 9 wt.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  content in case the Si/Na mole ratio was 2.12 and 1.62, but  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  was precipitated at 9 wt.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  content in case the Si/Na mole ratio was 1.12. Density ( $\rho$ ), chemical durability, hardness ( $H_v$ ), and fracture toughness ( $K_{IC}$ ) increased with increasing  $\text{Si}_3\text{N}_4$  content. In case the Si/Na mole ratio was 1.12, the increment of properties was remarkable but hardness and fracture toughness did not increase no longer owing to precipitation of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

#### 1. 서 론

Oxynitride glass는 유리원료 중에 질소공급원을 첨가하여 제조하는 것으로서 1970년대 중반 Jack<sup>1)</sup>에 의해 유리의 망목형성산화물 중의 산소가 질소로 치환될 수 있다는 이론이 나오고, 70년대말 Lochman<sup>3,10)</sup>이 최초로 질화에 의해 유리의 기계적 성질<sup>3-6)</sup> 뿐 아니라 내화학적 성질<sup>7-10)</sup>을 개선시킬 수 있다는 것이 연구 발표된 후, 새로운 재료로서 각광받게 되었다. 1980년대 초에는 Frischat<sup>6,7)</sup>를 중심으로 연구가 활발히 진행되었고, 80년대 중반 이후 oxynitride glass fiber의 제조개발<sup>12)</sup>에 역점을 두는 등, 주로 국외에서 활발한 연구가

진행되고 있다.

그러나, Oxynitride glass는 제조시 낮은 산소분압이 요구되고, 용융온도가 높으며, 질소공급원의 종류와 환원분위기하에서 사용될 수 있는 도가니의 종류가 제한적이라는 어려움이 있다.

이러한 제조상의 어려움과 연구개발의 필요성에 대한 인식부족으로 국내에서는 유리 원료 중에 직접 질소공급원을 첨가하여, 용융법에 의해 oxynitride glass를 제조한 연구는 거의 없는 상태이다.

Oxynitride glass는 산화물 유리에 비하여 높은 기계적 강도<sup>3-6)</sup>와 우수한 내화학성<sup>7-10)</sup>을 나타낸다. 즉 질소공급원을 첨가함에 따라 탄성계수, 미세경도, 파괴인성 등

이 증가하며, 특히 열기성 환경하에서의 안정성이 향상 되어<sup>10)</sup> 유리망목구조가 해체되면서 나타나는 급격한 취성파괴를 감소시킬 수 있어 alkali resistant glass로서 용용이 기대되고 있다.

본 연구에서는 Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>계 모유리에 적정량의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 질소공급원으로 첨가한 후, 질소분위기하에서 용용하여 oxynitride glass를 제조하였으며, 모유리의 Si/Na 몰비를 변화시켜 조성변화가 oxynitride glass의 물성에 미치는 영향과 질소함유량 증가에 따른 유리의 물성변화를 비교, 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

본 실험에서는 출발물질로서 시약급 SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 사용하였으며 질소공급원으로는 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말(Al-drich Chemical Co., U.S.A.)을 사용하였다.

2.2. 제조공정

본 실험에 대한 전체적인 실험공정도는 Fig. 1과 같다.

2.2.1. 모유리 제조

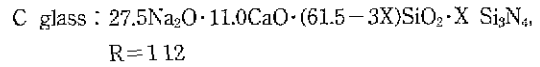
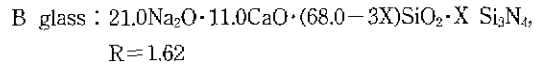
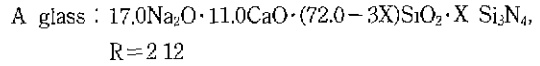
Table 1에 나타낸 모유리의 조성비가 되도록 원료를 칭량한 후, 배치를 백금도기나에 넣고, Siliconit 전기로를

이용하여 A glass는 1250°C, B glass는 1200°C, C glass는 1150°C 에서 각각 2시간 동안 용용하였다.

용융물을 상온의 구리판 위에 부어 급냉시킨 후, 분쇄하고 체가름하여 45~75 μm의 입도를 갖는 모유리 분말을 제조하였다.

2.2.2. Oxynitride glass의 조성

실험에 사용된 oxynitride glass의 조성식은 다음과 같다.



A, B, C glass 모두 Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 3성분계 모유리에 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 X mol%만큼 첨가하여 제조하였다. 여기서 R은 Si/Na 몰비이다 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 첨가에 관계없이 양이온들의 몰비를 일정하게 하기 위하여, X mol%의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 첨가되는 oxynitride glass는 3X mol%만큼의 SiO<sub>2</sub>를 적게 취하여 모유리를 제조하였다.

2.2.3. Oxynitride glass의 제조

Table 1에 나타낸 각각의 조성비에 맞추어 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말을 칭량한 후, ethyl alcohol을 용매로 하여 2.2.2에서 제조한 모유리 분말과 습식 혼합하였다. 건조한 분말을 흑연도기나에 넣은 후, 1350°C 에서 2시간 동안 질소가스(순도: 99.999%) 분위기하에서 용용하였다. 유리 용용시

Table 1. Compositions of Oxynitride Glasses

(unit: wt.%)

Component Sample	Parent Glass			Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	
A0	17.6	10.2	72.2	0
A3	17.6	10.2	69.2	3
A6	17.6	10.2	66.2	6
A9	17.6	10.2	63.2	9
B0	22.2	10.2	67.6	0
B3	22.2	10.2	64.6	3
B6	22.2	10.2	61.6	6
B9	22.2	10.2	58.6	9
C0	28.9	10.2	60.9	0
C3	28.9	10.2	57.9	3
C6	28.9	10.2	54.9	6
C9	28.9	10.2	51.9	9

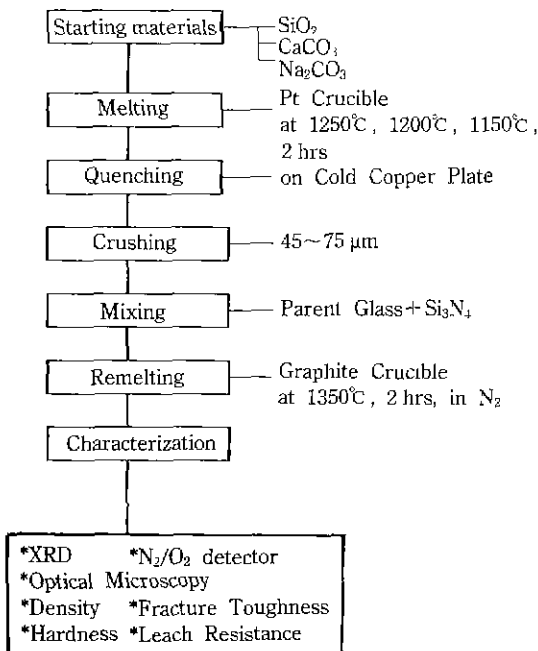


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

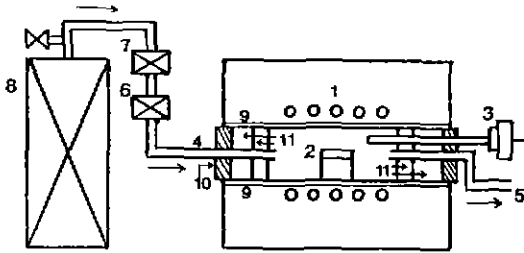


Fig. 2. Schematic view of mullite tube furnace and N<sub>2</sub> gas supply apparatus.

- |                      |                        |
|----------------------|------------------------|
| 1. Heating element   | 7. O <sub>2</sub> trap |
| 2. Graphite crucible | 8. N <sub>2</sub> tank |
| 3. Thermocouple      | 9. Mullite tube        |
| 4. Gas inlet         | 10. Silicon            |
| 5. Gas outlet        | 11. Shielder           |
| 6. Manometer         |                        |

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 산화를 억제시키고, 공급되는 질소가스의 유속에 따른 유리의 최적 제조조건을 구하기 위하여 질소가스의 유속을 1, 5, 10 cc/sec로 변화시켰다. 또한, 용융시 알칼리 휘발에 의한 유리의 조성 변화를 방지하기 위하여 흑연도가니에 뚜껑을 닫고 용융한 후, 20~25 K/min의 냉각속도로 로딩하였다.

Fig. 2에 oxynitride glass 제조에 사용된 tube로의 모식도를 나타내었다.

### 2.3. 분석 및 측정

#### 2.3.1. XRD 분석

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 첨가량의 변화에 따라 안정한 유리가 제조되었는가를 알아보기 위하여 시편을 44 μm 이하로 분쇄하여 X선 회절분석(Rigaku, D-Max III X-ray Diffractometer, Japan)을 행하였다.

#### 2.3.2. 광학현미경 분석

질소가스 유속의 변화에 따라 유리표면에 발생된 기포 및 X선 회절분석 결과 결정이 석출된 것으로 생각되는 시편을 광학현미경(Nikon, Optiphot, Japan)을 이용하여 파단면을 관찰하였다.

#### 2.3.3. 유리 중의 질소함량 분석

유리 망목구조 중의 산소를 치환한 질소의 양을 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> detector(Leco. Co., Model No. PC436, U.S.A)를 이용하여 정량분석하였다.

#### 2.3.4. 밀도

모유리 및 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 첨가량에 따른 유리의 밀도를 측정하기 위하여 pycnometer를 이용하였다. 유리 분말을 44~75 μm의 입도를 갖도록 분쇄하고 체기름하여 99.9%

Methyl Alcohol(Carlo Erba, Switzerland)에 침적시킨 후, 3회 반복 측정하여 평균값을 취하였다.

#### 2.3.5. 경도 및 파괴인성

경도(H<sub>v</sub>) 측정을 위해 시편을 3×3×2 mm<sup>3</sup> 크기로 절단하고 mounting하여 SiC 연마지(# 800, # 1000, # 1200), 알루미늄 분말로 연마한 후 diamond paste(1 μm)를 사용하여 미세 연마하였다. Vickers hardness Tester(Model No. 1900~2000, Buehler Co., U.S.A)를 이용하여 압자 하중 1 kg·f로 5회 반복 측정하여 평균값을 취하였다.

#### 2.3.6. 내알칼리성 및 내수성

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 첨가량의 변화에 따른 내알칼리성을 측정하기 위하여 0.1 N NaOH 용액에서 용출 실험<sup>10)</sup>을 행하였다. 유리 분말을 평균 250~420 μm의 입도를 갖도록 체가름하여 40℃로 유지된 항온조에서 2일간 유지한 후, Atomic Absorption Spectrophotometer(Varian, Model No. 1475, U.S.A)를 이용하여 용출액의 Si<sup>4+</sup> 농도를 정량 분석하였다.

또한, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 첨가량의 변화에 따른 내수성을 측정하기 위하여, 냉각기가 부착된 플라스크에 시료를 넣고 끓는 물에서 60분간 가열한 후, 용출액에 메틸레드 지시약 3 방울을 가하고 0.01 N 황산으로 적정하여 Na<sub>2</sub>O 용출량을 정량하였다<sup>13)</sup>.

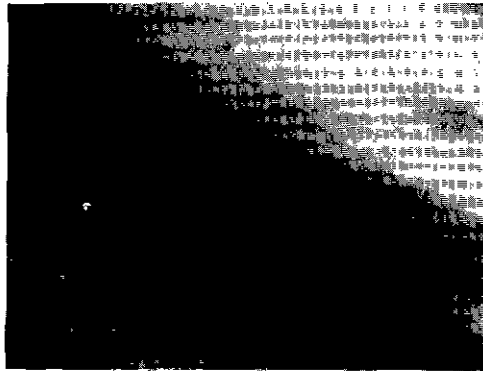
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 질소 유속

Oxynitride glass 제조에 미치는 질소가스 유속의 영향을 관찰하기 위해 유속을 1, 5, 10 cc/sec로 변화시킨 결과, 질소가스 유속이 1 cc/sec이었을 때, 유리내 기포의 발생량을 현저히 줄일 수 있었다. 질소가스를 5, 10 cc/sec로 흘려주었을 경우, 기포 발생이 증가한 이유는 질소가스가 유리에서 발생하는 Na<sub>3</sub>N, SiO 가스 등의 운반 가스로 작용하여 계속적인 유리의 증발을 가속시키기 때문이라고 생각된다. 따라서 질소가스를 1 cc/sec로 흘려주며 용융한 oxynitride glass에 대하여 모든 분석과 측정을 행하였다. 질소가스 유속에 따른 유리의 기포 발생정도를 Fig. 3에 나타내었다.

### 3.2. X선 회절분석

Fig. 4는 모유리에 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 9 wt.% 첨가한 A9, B9, C9 시편의 X선 회절분석 결과이다. A9와 B9는 결정화가 일어나지 않았으나, C9에서는 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결정이 석출되었다. 이것은 C9가 모유리의 SiO<sub>2</sub>양이 51.9 wt.%로 A9와



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Optical micrographs of the fracture surface of samples prepared with various N<sub>2</sub> flow rates (×75).

(a) 1 cc/sec (b) 5 cc/sec (c) 10 cc/sec

B9의 72.2, 67.1 wt.%에 비하여 가장 적어서, 그 결과 유리 중에 첨가된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 양이 질소에 의한 산소 치환 한계에 먼저 도달했기 때문이라고 생각된다. 그리고 첨가한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 α상임에 비하여 석출된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 β상으로서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 유리 용융시에 α→β 전이를 일으킨 것을 알 수

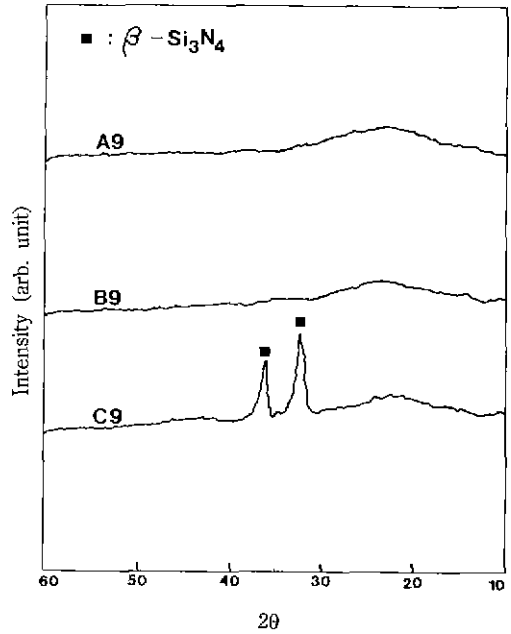


Fig. 4. XRD patterns of oxynitride glasses. specimen: A9, B9, C9

있었다. A6, B6, C6은 결정이 석출되지 않았다.

### 3.3. 광학현미경 관찰

유리가 냉각 중에 결정이 석출되면 결정 주위에 미소응력이 발생한다. 이러한 미소응력은 응력집중을 일으켜 강도 저하의 원인이 된다. X선 회절분석 결과, 결정이 석출되지 않은 시편과 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결정이 석출된 시편에 대한 파단면의 광학현미경 사진을 각각 Fig. 5의 (a), (b)에 나타냈다.

### 3.4. 질소 함량 분석

Fig. 6은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 첨가에 따른 치환 질소량을 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 분석기로 정량 분석한 결과이다. A, B, C glass 모두 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 첨가량이 증가함에 따라 치환 질소량이 증가하였다. 그리고 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 첨가량에 따른 질소의 함유량은 C, B, A 순으로 높게 나타났다.

Mulfinger<sup>11-16)</sup>는 Fig. 7과 같이 질소이온은 유리 중의 가교산소를 치환할 수도 있고, 망목수식 산화물의 존재로 인하여 생기는 비가교 산소를 치환할 수도 있다는 치환 모델을 제시하였다.

이 모델을 바탕으로 각각의 조성에 대한 질소 함량 측정 결과를 다음과 같이 분석할 수 있다.

질소이온 2개가 가교산소를 치환하는 경우, 2개의 질

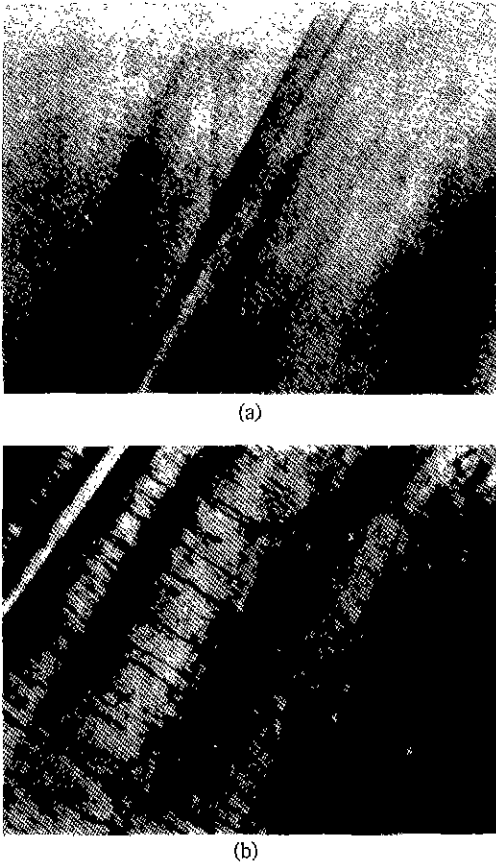


Fig. 5. Optical micrographs of the fracture surface of samples ( $\times 300$ ).  
(a) B9 (b) C9

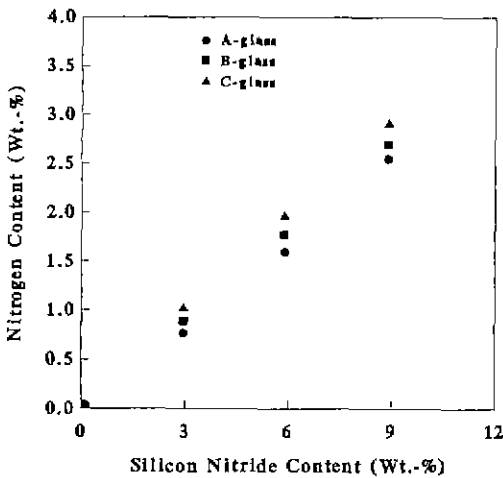


Fig. 6. Nitrogen content of oxynitride glasses as a function of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  content.

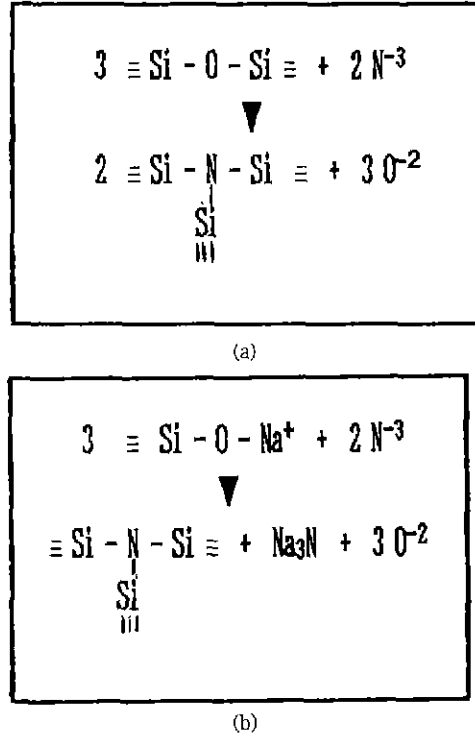


Fig. 7. Substitution mechanisms of nitrogen for oxygen.  
(a) substitution for bridging oxygen.  
(b) substitution for non-bridging oxygen.

소가 망목구조 중으로 산소를 치환하여 들어갈 수 있다. 그러나 질소이온 2개가 비가교 산소를 치환하는 경우, 2개의 질소 중 하나는 산소를 치환하고, 다른 하나는  $\text{Na}^+$  이온과 결합하여  $\text{Na}_3\text{N}$  형태로 증발한다. 즉, 질소에 의한 비가교산소의 치환은 가교산소를 치환하는 경우에 비하여 질소의 손실이 생기는 반면,  $\text{Na-O}$ 의 결합에너지(61.2 kcal/mol)가  $\text{Si-O}$ 의 결합에너지(191.1 kcal/mol)보다 훨씬 작아서<sup>17)</sup> 치환이 용이하다. 그리고, 질소에 의한 가교산소의 치환은 비가교산소 치환에 비하여 큰 에너지가 요구되는 반면, 치환시 질소의 손실을 동반하지 않는다는 특징이 있다.

그리고 Mulfinger<sup>16)</sup>는  $\text{Na}_2\text{O}$ 양이 많을수록  $\text{Na}_3\text{N}$  형태의 알칼리 휘발이 증가함을, Coon<sup>18)</sup>은 silicon oxynitride glass에 있어서 알칼리 휘발에 의해 유리 중의  $\text{SiO}_2$  양이 상대적으로 증가함을 보고하였다.

C glass는  $\text{Na}_2\text{O}$ 가 가장 많아 비가교 산소 치환의 기여도가 A, B, C glass 중에서 제일 높다. 그러므로 C glass가  $\text{Na}_3\text{N}$  형태의 알칼리 휘발로 인하여 상대적인

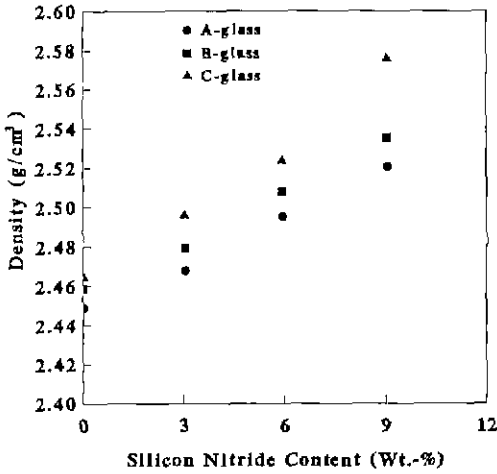


Fig. 8. Density of oxynitride glasses as a function of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  content.

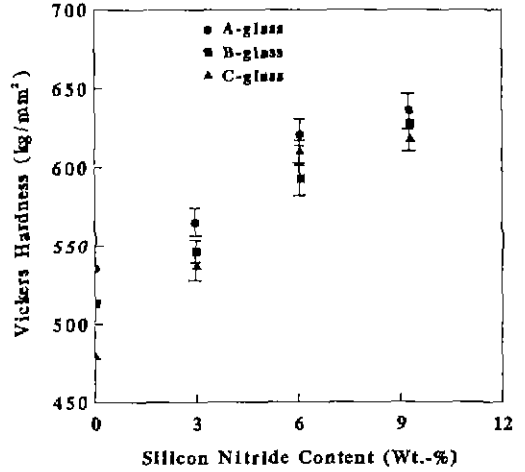


Fig. 9. Vickers hardness of oxynitride glasses as a function of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  content.

질소함량이 가장 높게 나타났고, 알칼리 휘발에 따른 상대적인  $\text{SiO}_2$  증가까지 고려하면 C glass가  $\text{Si}_3\text{N}_4$  첨가에 따른 물성개선효과가 가장 클 것이라고 예상할 수 있었다.

### 3.5. 밀도

Fig. 8은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  첨가량 변화에 따른 밀도 측정 결과이다. A, B, C glass 모두  $\text{Si}_3\text{N}_4$  첨가량이 증가함에 따라 밀도가 증가하였다. 그리고 Si/Na 비가 가장 작은 C glass의 밀도 증가율이 가장 커서 질소 함량 분석 결과와 일치하였다. C9는 다른 조성에 비하여 상대적으로 높은 밀도를 나타내었는데, 이것은 이 조성에서  $3.4 \text{ g/cm}^3$ 의 밀도를 갖는  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  결정이 석출되었기 때문이라 생각된다.

질소 공급원으로 첨가되는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 유리 중의  $\text{SiO}_2$ 는 구조적으로 같은  $[\text{SiX}_4]$  사면체를 이루고 있고, Si-N의 결합길이(0.174 nm)와 Si-O의 결합길이(0.170 nm)가 비슷하여<sup>19)</sup> 산소가 질소로 치환될 수 있는 유리한 조건을 갖추고 있다.

이와같은 조건하에서 치환이 되면, 유리 중의 산소이온은 -2가로 2개의 Si에 연결되어 있지만, 질소이온은 -3가로서 3개의 Si에 연결되어 anion subnetwork에서 cross-linking 구조를 이루게 되어 유리구성 원자들의 충진도가 높아져 밀도가 증가하게 된다.

### 3.6. 미세경도 및 파괴인성

Fig. 9는 미세경도, Fig. 10은 파괴인성의 측정 결과이다. 미세경도와 파괴인성 모두  $\text{Si}_3\text{N}_4$  첨가량이 증가함에

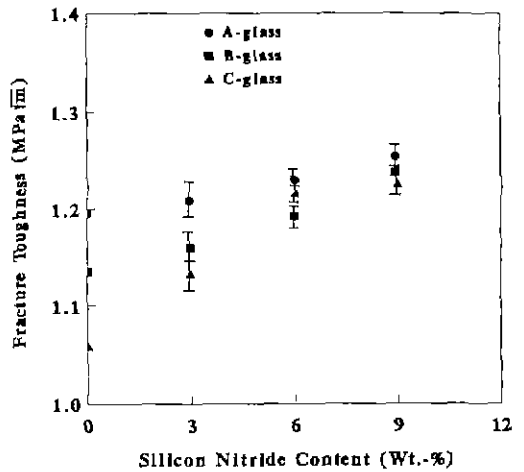


Fig. 10. Fracture toughness of oxynitride glasses as a function of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  content.

따라 A, B, C 모두 증가하였고, 질화 및 알칼리 휘발에 의한  $\text{SiO}_2$  증가가 가장 큰 C glass의 증가율이 가장 현저하게 나타났다. C glass의 경우 9 wt.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 첨가한 조성에서, 미세경도와 파괴인성의 증가가 둔화된 것은 이 조성에서  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  결정이 석출되어, 유리내에 불균일한 응력분포가 발생됨으로써 질소 치환에 따른 경도 및 파괴인성 증가 효과가 상쇄되었기 때문이다.

### 3.7. 내알칼리, 내수성

알칼리 용액 중에서 유리의 침식은 주로  $\text{OH}^-$  이온의

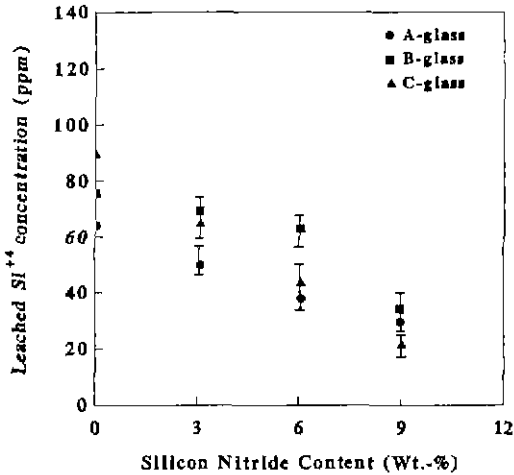


Fig. 11. Leached Si<sup>4+</sup> concentration of oxynitride glasses as a function of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> content in 0.1N NaOH solution at 40°C for 2 days.

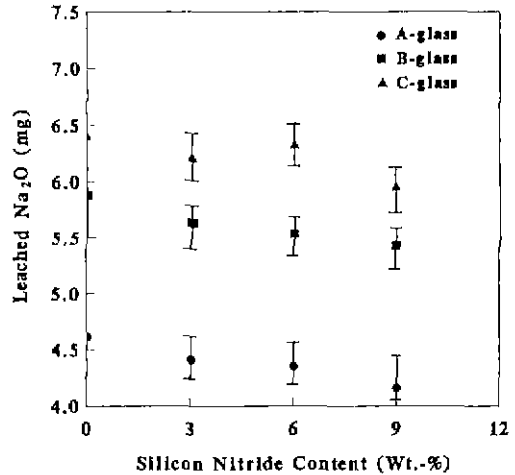
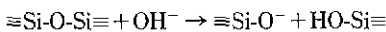


Fig. 12. Leached Na<sub>2</sub>O of oxynitride glasses as a function of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> content.

attack에 의해 이루어지고 반응식<sup>10)</sup>은 다음과 같다.



용출된 Si<sup>4+</sup> 이온의 농도를 분석하여 내알칼리성을 측정하였는데, 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다.

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 9 wt.% 첨가하였을 때, A와 B glass는 Si<sup>4+</sup> 이온의 용출량이 각각 40%, 50% 줄었는데 비하여 C glass는 75% 감소하여 내알칼리성이 급격히 증가하였음을 알 수 있었다.

질소는 전기음성도가 3.0으로 산소의 3.5에 비해 낮고 이로 인해 질소가 망목구조 중의 산소를 치환하여 들어갈 경우, 질소의 최외각 전자들의 orbital이 규소를 향하여 이동(deformation)하여, 결과적으로 규소 이온의 양전하를 감소시켜 OH<sup>-</sup> 이온의 attack에 대한 활성화에너지를 높임으로써 Si-O-Si 망목구조의 해체 가능성이 감소한다<sup>10)</sup>. 즉 내알칼리성의 향상은 유리구조에 있어서 공유성 Si-N 결합의 형성이 직접적인 원인이라고 볼 수 있다.

한편, 물에 의한 유리의 침식은 초기에 Na<sup>+</sup>와 H<sup>+</sup> 이온간의 이온교환반응에 의해서 이루어진다. 용출액의 Na<sub>2</sub>O 정량 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 각각의 조성에서, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 첨가량이 증가함에 따라 Na<sub>2</sub>O의 용출량이 감소하였다. 그러나 내알칼리성의 향상 정도와 비교하면, 내용출성이 미약하게 증가하였는데, 이것으로부터 질화에 따른 유리의 화학적 안정성은 물보다는 염기성 환경하에서 더 크다는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>계 유리의 Si/Na 몰비를 변화시키고, 질소 공급원으로 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 각각 0, 3, 6, 9 wt.% 첨가하여 제조한 oxynitride glass의 물성에 관하여 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 질소 유속을 1 cc/sec로 하였을 때, 유리표면의 기포 발생을 최소화할 수 있었다.
- 2) Si/Na 몰비가 1.12인 경우, 9 wt.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 첨가했을 때는 결정이 석출되었으나, Si/Na 몰비가 2.12, 1.62인 경우, 안정한 유리상을 제조할 수 있었다.
- 3) Si/Na 몰비가 1.12일 때, Vickers 미세경도 및 파괴인성은 가장 큰 증가율을 나타내었으나 결정이 석출된 9 wt.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 첨가 조성에서 경도와 파괴인성의 증가가 둔화되었고, NaOH 용액 중에서 Si<sup>4+</sup> 용출량이 75%까지 감소하여 내알칼리성의 증가비율이 가장 높았다.
- 4) Si/Na 몰비가 감소할수록, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 첨가량이 증가할수록 질화물과 SiO<sub>2</sub>양의 상대적 증가로 인해 물성개선 효과가 크게 나타났다.

#### REFERENCES

1. K.H. Jack, "Review: Sialons and Related Nitrogen Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135-1158 (1976).
2. K.H. Jack, R.A.L. Drew and S. Hampshire, "The Preparation and Properties of Oxynitride Glasses" in *Progress in Nitrogen Ceramics*, Vol. 5, pp. 323-330, Martinus Nijhoff Publishers, Boston, Ed. by F.L. Riley, 1973.
3. R.E. Loehman, "Preparation and Properties of Ytt-

- rium-Silicon-Aluminium Oxynitride Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 491-494 (1979).
4. K.R. Shillito, R.R. Wills and R.B. Bennett, "Silicon Metal Oxynitride Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 537 (1978).
  5. C.J. Brinker, "Microhardness and Elastic Moduli of Si-Y-Al-O-N Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C4-C5 (1982).
  6. C.J. Schrimpf, G.H. Frischat, "Some Properties of Nitrogen Containing  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  Glasses," *J. Non-Cryst. Sol.*, **52**, 479-484 (1982).
  7. G.H. Frischat, C.J. Schrimpf, "Preparation of Nitrogen Containing  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 714-715 (1980).
  8. R.A. Drew, S. Hampshire and K.H. Jack, "Chemical Durability in Alkali Silicate Oxynitride Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **31**, 119-132 (1981).
  9. P.E. Jankowski, S.H. Risbud, "Comparative Experimental Measurements of Viscosity-Temperature Relations of an Oxide and Slightly Nitrated Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C29-C30 (1982).
  10. H. Inuma, K. Komori and S. Sakka, "Electrical Conductivity and Chemical Durability in Alkali-Silicate Oxynitride Glasses," *J. Non-Cryst. Sol.*, **95**, 913-920 (1987).
  11. R.E. Loehman, "Oxynitride Glasses," *Ceram. Bull.*, **57**, 346 (1978).
  12. M. Sato, Y. Hasegawa and K. Okamura, "Preparation of Silicon Oxynitride Fiber and Its Mechanical Properties," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 118-123 (1987).
  13. KS L 2301.
  14. H.O. Mulfinger, A. Dietzel and J.M. Navarro, "Physical Solubility of Helium, Neon and Nitrogen in Glass Melts," *Glastech. Ber.*, **45**, 389-396 (1972).
  15. H.O. Mulfinger, H. Otto, "Physical and Chemical Solubility of Nitrogen in Glass Melts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 481-483 (1963).
  16. T. Kelen, H.O. Mulfinger. "Mechanism of Chemical Solution of Nitrogen in Glass Melts," *Glastech. Ber.*, **41**, 236-242 (1968).
  17. D.R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," 71st Ed. 9-86, (1990).
  18. D.N. Coon, J.C. Rapp, R.C. Bradt and C.G. Pantano, "Mechanical Properties of Silicon-Oxynitride Glasses," *J. Non-Cryst. Sol.*, **56**, 161-166 (1983).
  19. R.E. Loehman, "Oxynitride Glasses," *J. Non-Cryst. Sol.*, **42**, 433-446 (1980).