

## Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN 복합재료의 제조 및 열적 특성

이오상 · 박희동 · 이재도

한국화학연구소 구조재료연구소

### Processing and Thermal Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN Composites

Oh-Sang Lee, Hee-Dong Park and Jae-Do Lee

Engineering Materials Lab. KRICT

**초 록** Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 BN의 선택적 산화반응과 질소분위기 소결에 의하여 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O로 결합된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN 복합재료를 개발하였으며, 이때 산화반응 온도와 CaO의 첨가가 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O의 생성에 미치는 영향을 고찰하였다. Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O상이 도입된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN 복합재료는 내열충격성 및 용강에 대한 내침식성이 우수하여 연속 제강생산의 부품인 break ring 등의 소재로 사용될 수 있다.

**Abstract** The silicon oxynitride bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN composite has been developed based on the selective oxidation behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> over BN. The silicon oxynitride phase converted to the reaction between Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub> formed on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder surface during oxidation treatment at the sintering temperature. The developed composite has excellent high-temperature strength, thermal shock resistance, precision machinability and corrosion resistance to the molten steel. The developed composite may therefore be used as, for example, break ring materials in continuous casting of steel.

## 1. 서 론

많은 종류의 세라믹 물질에 BN과 같이 Young's Modulus가 낮은 물질을 첨가하면 조직 내에 미세공이 발달하게 되므로 내열충격성이 향상된다<sup>1)</sup>. 이러한 복합원리를 이용한 중요한 복합재료에는 금속증착용 TiB<sub>2</sub>-BN계 복합재료와, 제강공업에서 break ring 및 refractory nozzle, tube, sliding gate 등의 재료로 사용되는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN계 복합재료<sup>2~4)</sup> 등이 있다. 그러나 BN을 첨가하여 제조되는 복합재료가 내열충격성의 향상과 함께 높은 정밀도의 가공성을 나타내기는 하지만, BN첨가량이 증가함에 따라 소결성이 저하되기 때문에 적당한 강도와 밀도를 얻기 위해서는 열간가압소결법(HP)이나 가압소결법(GPS) 등을 이용하게 되므로 생산원가가 높아지는 단점이 있다. 이와같은 문제점을 해결하기 위하여 과량의 산화물을 첨가하는 액상소결이 행하여지고 있는데 이 또한 고온물성을 저하시키는 단점이 있다. 본 연구에서는 이와같은 문제점을 해결하

기 위하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 BN의 열역학적 안정성의 차이<sup>5)</sup>를 이용하고자 하였다.

Silicon oxynitride(Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O)는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 2성분계에서 나타나는 매우 흥미있는 화합물로서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>에 비하여 내열충격성 및 내침식성, 내산화성<sup>6)</sup>이 우수하여 고온구조재료로 이용하기 위한 많은 연구가 되어왔다<sup>7~12)</sup>. 이와같은 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O에 대한 대부분의 연구는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 SiO<sub>2</sub>를 같은 mol비로 배합하여 공융온도에서 액상소결법 및 열간가압소결법, 열간정수압소결법(HIP) 등을 이용하여 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 단일상을 제조하는 것으로서, 이때 소결조제로는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO 등이 쓰이고 있다. 그러나 이 반응에서 소결조제가 첨가되지 않는 경우에는 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O가 생성되지 않는다<sup>13)</sup>.

본 연구에서는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN 복합재료를 제조함에 있어 앞에서 설명한 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O의 우수한 물성을 도입하기 위하여 Fig. 1에 나타난 모식도와 같은 제조공정을 고안하였다. 즉, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN 복합성형체를 일정온도의 산화성 분위기에서 일정시간 동안 노출시켜 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 표면만을

SiO<sub>2</sub>로 산화시킨 후, 이를 소결조제로 작용토록 하여 소결을 촉진하게 하고 질소분위에서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 반응하여 Si<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O로 변화되게 하였다. 이와같은 복합재료 제조공정에 대한 산화 반응 온도 및 소결조제가 Si<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O의 생성에 미치는 영향을 정성적으로 고찰하여 보았으며, 제조된 Si<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O 결합 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN 복합재료의 물성 중 내열충격성과 내침식성에 대하여 기존의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN계 복합재료와 비교하여 보았다.

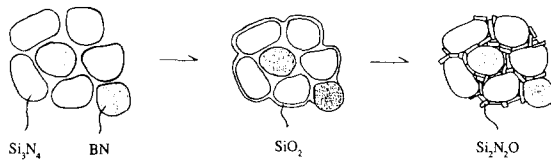


Fig. 1. Schematic illustration of silicon oxynitride bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN composite.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시편의 제조

본 연구에서는 H.C. Starck사의 LC 12N급 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 94%], ESK사의 SX급 BN[B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> max. 4%], Sumitomo사의 AFS 11-C급 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 원료로 사용하였으며, CaO의 원료로는 Duksan사의 EP급 Ca(OH)<sub>2</sub>를 사용하였다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>에 소결조제로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 10wt.% 첨가하고 여기에 BN이 각각 0, 10, 20, 30wt.% 첨가된 4가지 조성과, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>에 30wt.% BN, 10wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3wt.% CaO를 포함하는 조성에 대하여 실험하였다.

각각의 조성에 해당하는 원료에 DI water를 분산매로 하여 PVA, Darvan-C, oleic acid를 각각 0.5wt.%씩 첨가한 후 attrition mill (Union Process사, 01HD)을 사용하여 배합하였으며, 60°C oven에서 24시간 건조시킨 후 60mesh sieve를 사용하여 분급하였다. 준비된 배합분말을 고무몰드에 넣고 정수압성형기 (CIP; Nikkiso사, CL3-23-30)를 이용하여 147MPa(1.5ton/cm<sup>2</sup>)의 압력을 가하여 2×2×10cm의 시편으로 성형한 후, 전기로(CM사, 1700S-EBL)에서 600°C로 60분간 열처리하여 유기물을 제거하였다. 준비된 시편은 상압 대기 중에서 전기로를 이용하여 900-1200°C에서 산화과정을 거친 후, 흑연 발열체를 사용

하는 고온소결로 (ACE Furnace사)를 이용하여 상압의 질소분위에서 소결하였다.

ASTM C20 80a의 water immersion method에 따라 기공률 및 부피 비중을 측정하였으며, 실험 단계별로 X 선 회절 분석기(Rigaku사, DMAZ IIIB)를 이용한 상분석, 주사전자현미경(Jeol사, 840A)을 통한 미세구조 관찰, X 선 광전자분광계(XPS; X ray photoelectron spectrometer, VG scientific사, ESCALAB MK II)를 이용한 표면결합 변화 등을 조사하였다.

강도 및 내열충격성은 JIS R 1601에 따라 측정하였다. 시편은 3×4×40mm로 절단한 후 45° 각도로 모서리를 연마하여 결함을 제거하고, 각 실험온도마다 3개의 시편을 관상로(CM사, 1700S-HTF)에 넣어 열평형이 이루어지도록 15분간 유지하였다가 20°C로 유지된 수중에 급냉시킨 후 건조시키는 조작을 3회 반복한 후, Instron(Instron사, 4204; 500kg load cell, crosshead speed 0.5mm/min, span 길이 20mm)을 사용하여 파괴하중을 구한 뒤 3점 곡강도를 계산하였다.

용강에 대한 내침식성을 알아보기 위하여 조성과 제조조건을 달리한 시편들을 1650°C의 용강에 6분간 담근 후 꺼내어 침식정도를 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>에 소결조제로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 10wt.% 첨가한 조성에 대하여 BN함량을 0, 10, 20, 30wt.%로 변화시킨 시편을 만들어 소결 후의 기공률 및 부피비중을 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. BN의 함량이 증가할 수록 소결성이 떨어져 기공률이 증가하며, 30wt.% BN의 경우 약 20%의 기공률을 나타내었다. 이와같은 기공률의 증가는 필연적으로 강도의 저하를 가져오지만, 반면에 내열충격성을 향상시켜주는 효과가 있다.

Fig. 3은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>에 BN 30wt.% 및 소결조제로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10wt.%, CaO 3wt.%를 첨가한 복합성형체를 실험조건에 따라 X-선 회절분석기로 분석한 결과이다. A는 복합성형체에 대한 것으로서 원료성분들의 주 peak들이 잘 나타나 있으며, B는 A의 시편을 1100°C의 대기 중에서 60분간 열처리 한 후의 경우로써 A와

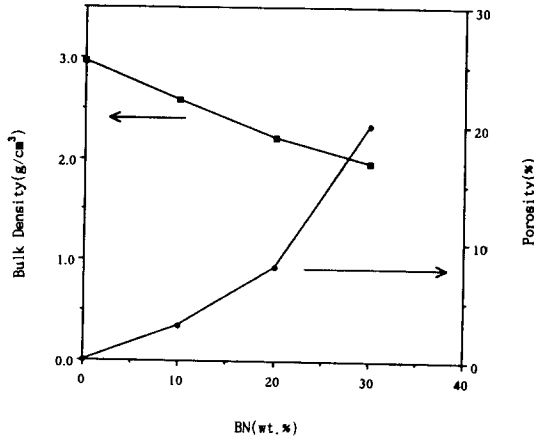


Fig. 2. Bulk density and porosity of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN specimens of sintered at 1720°C for 60min in nitrogen after heat-treated 1100°C for 60min in air.

비교하여 특별한 상변화는 관찰할 수 없었다. C와 D는 A와 B를 상압의 질소분위기에서 1720°C의 온도로 60분간 소결한 시편에 대한 분석결과로, C의 경우 원료 성분중 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 상전이한 이외에는 큰 변화가 보이지 않으나, D의 경우에는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 상전이와 함께 새로운 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O상이 생성되었음을 보여주고 있다. 이것은 1100°C의 대기 중에서 시편을 열처리함에 따라 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>표면의 일부가 SiO<sub>2</sub>

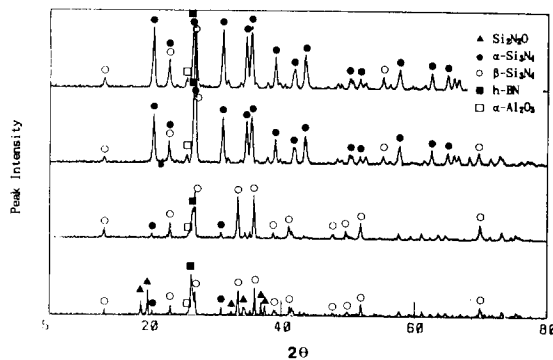


Fig. 3. XRD patterns of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-30wt.%BN specimens at various experimental steps.

- (A) Mixed powder,
- (B) Heat-treated at 1100°C for 60min in air,
- (C) Sintered at 1720°C for 60min in nitrogen,
- (D) Sintered at 1720°C for 60min in nitrogen after heat-treated at 1100°C for 60min in air.

로 산화되었다가 고온의 질소분위기에서 소결하는 과정에서 SiO<sub>2</sub>와 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 반응하여 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O를 생성한 결과이다. 다만 B에서 SiO<sub>2</sub>상이 나타나지 않은 것은 생성된 SiO<sub>2</sub>상이 비정질이었기 때문으로 추측된다.

산화처리 과정에서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 BN의 열역학적 안정성의 차이에 따라 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 선택적 산화가 일어나는 것을 고찰하기 위하여 X-선 광전자 분광계를 이용하였다. X-선 광전자 분광계를 이용하면 원자 간의 결합에너지를 측정할 수 있으므로 화합물의 현재 결합상태를 알 수 있다. 즉, Si 2p<sub>3/2</sub> peak는 99.8eV의 Si-N결합과 102.7eV의 Si-O결합으로 나눌 수 있으며, B 1s peak는 190.7eV의 B-N결합과 188.8eV의 B-O결합으로 나눌 수 있다. 앞에서 준비한 A, B 및 D시편에 대하여 이를 이용하여 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 즉, 원료 성분인 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 경우 Si-O결합에 대한 면적분율은 단지 1%에 지나지 않으며, BN의 경우 출발원료의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량이 높았기 때문에 B-O결합에 대한 면적분율이 8%로 나타났다. 그러나 이를 산화처리한 경우에는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>표면의 Si-N결합은 대부분 Si-O결합으로 변화되었지만 B-N결합은 일부만 B-O결합으로 변화하였음을 알 수 있다. 이 시편을 소결한 후의 결과는 Si-O결합에 대한 면적분율은 거의 변하지 않았으나, B-O의 결합은 상당량 감소하였다. 이것은 소결과정에서 SiO<sub>2</sub>는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 반응하여 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O로 변하기 때문에 결합분율을 유지할 수 있으나, 상대적으로 용점이 낮은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 고온에서 승화되어 감소하였을 것으로 추측된다.

Table 1. Results of XPS analysis.

Sample Name	Si 2p <sub>3/2</sub>		B 1s	
	Si-N	Si-O	B-N	B-O
Mixed Specimen	99	1	92	8
Oxidized Specimen	7	93	86	14
Sintered Specimen	6	94	96	4

Fig. 4는 CaO를 포함하는 조성의 성형체에 대하여 산화처리 온도를 각각 900, 1000, 1100°C로 하여 60분간 열처리한 후, 1720°C에서 60분간 소결한 시편에 대한 X-선 회절 분석 결과이다. 산화처리 온도가 증가함에 따

라  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 산화되는 양도 증가하게 되므로 소결체에서  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 상의 생성량도 증가하고 상대적으로  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 상이 감소하게 된다. 비록  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 의 생성량 및  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 감소에 대한 정량적인 자료를 제시할 수는 없으나 이와같은 산화처리 과정의 온도 및 시간의 조절을 통하여 복합성형체의 조성을 조절할 수 있다. 또한 첨가되는 소결조제의 mol비를 phase diagram<sup>14)</sup>에 따라 조절하므로써 소결조제의 과다첨가로 인한 고온물성 저하를 방지할 수 있다.

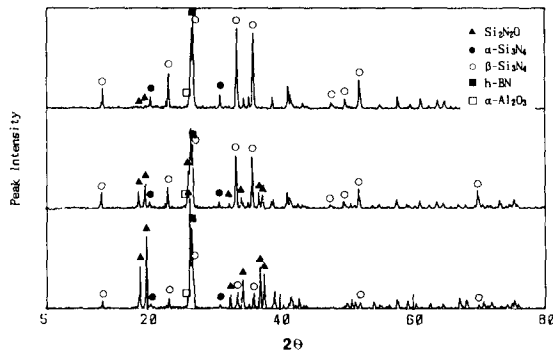


Fig. 4. XRD patterns of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -30wt.%BN specimens at  $1720^\circ\text{C}$  for 60min in nitrogen after various heat-treated temperatures at  $900^\circ\text{C}$  (A),  $1000^\circ\text{C}$  (B) and  $1100^\circ\text{C}$  (C) for 60min in air.

Fig. 5는 CaO의 촉매효과를 나타내는 X-선 회절분석 결과이다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에 30wt.% BN을 포함하는 조성에서 A는 소결조제로 10wt.%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 만 첨가한 경우이고, B는 3wt.%의 CaO를 추가로 첨가한 경우이다. 각각을  $1100^\circ\text{C}$ 에서 60분간 산화처리한 후,  $1720^\circ\text{C}$ 에서 소결한 결과, A의 경우  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 의 생성량이 그리 많지 않았으나, B의 경우  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 의 생성이 대단히 촉진되었음을 알 수 있다. 일반적으로  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와  $\text{SiO}_2$ 를 배합하여  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 를 합성하는 경우 소결조제로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하는 경우가 많았으나, 본 실험결과에 따르면  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 만 사용한 A의 경우 보다 CaO를 추가로 첨가한 경우에  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 의 생성이 촉진되었음을 알 수 있으며, 이는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와  $\text{SiO}_2$ 를 이용하여  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 를 합성하는 공정에서 CaO가 유용한 촉매임을 나타낸다고 하겠다.

Fig. 6은 실험 단계별로 찍은 시편 표면의

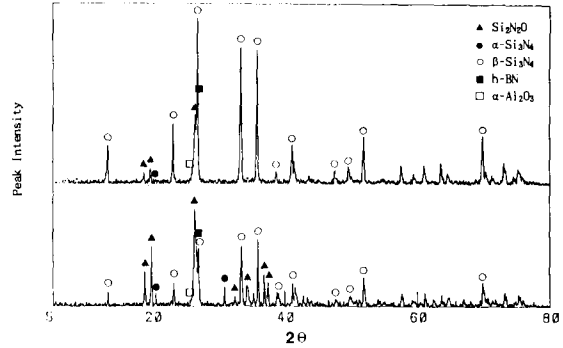


Fig. 5. XRD patterns of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -30wt.%BN specimens at  $1720^\circ\text{C}$  for 60min in nitrogen after heat-treated at  $1100^\circ\text{C}$  for 60min in air without (A) and with (B) CaO.

주사전자현미경 사진이다. A와 B는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에 30wt.% BN, 10wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및 3wt.% CaO를 포함하는 조성의 복합성형체를 각각  $1100^\circ\text{C}$ 로 60분,  $1200^\circ\text{C}$ 로 30분간 산화처리한 시편으로서 처리온도가 높은 B의 경우 산화처리 시간이 A의 경우보다 짧았음에도 불구하고 산화가 과도하게 진행되어 유리상이 생성되었음을 보여주고 있다. C는 산화처리 과정없이 직접 소결한 시편으로 X-선 회절분석에서 확인한  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 BN 만이 분산되어 있는데 반하여,  $1100^\circ\text{C}$ 에서 60분간 산화처리 후에  $1720^\circ\text{C}$ 에서 60분간 소결한 D의 경우에는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 BN 이외에 새로이 생성된 침상의  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 를 볼 수 있다.

본 연구는 기존에 사용되고 있는 break ring소재를 개량하고자 하는 목적하에서 출발 하였으며, 이에 Fig. 7에 본 연구에서 제조한 30wt.% BN, 10wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및 3wt.% CaO를 포함하는 소재와 기존에 사용되고 있는 일본 Kawasaki사의 SNB 30 및 Shinagawa사의 소재에 대하여 3점 곡강도 및 내열충격성을 비교하여 보았다. 본 연구에서 제조된 시편의 경우 상온강도가 약간 떨어지기는 하나  $900^\circ\text{C}$ 까지 강도열화가 나타나지 않는 매우 좋은 결과를 보여주는 반면에, 기존제품인 Shinagawa 제품은  $600^\circ\text{C}$ 에서, Kawasaki 제품은  $900^\circ\text{C}$ 에서 급격한 강도열화를 나타내었다.

소재의 용강에 대한 내침식성을 알아보기 위하여 Table 2와 같이 조성 및 제조조건이

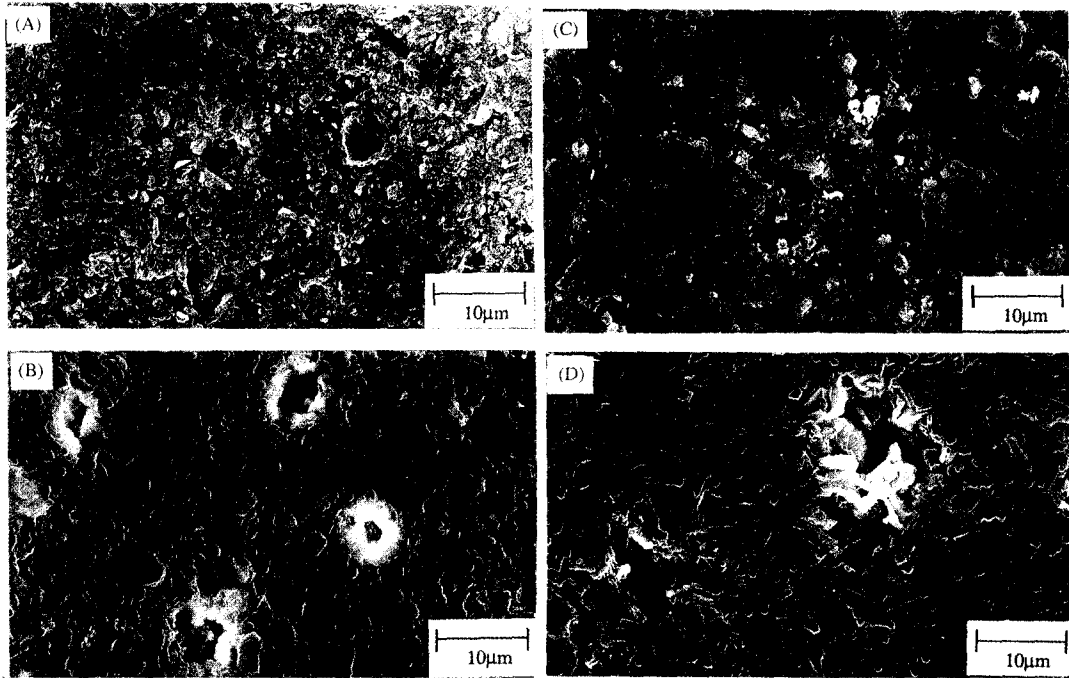


Fig. 6. Microstructure of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -30wt.%BN specimens at various experimental steps.

- (A) Heat-treated at 1100°C for 60min in air,
- (B) Heat-treated at 1200°C for 30min in air,
- (C) Sintered at 1720°C for 60min in nitrogen,
- (D) Sintered at 1720°C for 60min in nitrogen after heat-treated at 1100°C for 60min in air.

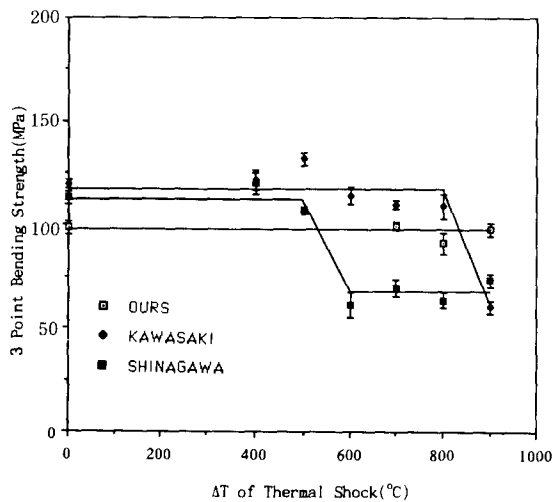


Fig. 7. Thermal shock resistance of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN specimens.

다른 시편을 제조하여 1650°C의 용강에 6분

간 담근 뒤에 그 침식 정도를 관찰하였으며, 그 결과는 Fig. 8의 사진과 같다. 각각의 시편들의 침식상태를 보면 1, 2번 시편의 경우 가장 많이 침식되었을 뿐만 아니라, 표면에 유리상이 녹아 생기는 형태의 수포막이 형성되었다. 또한 3, 4번의 경우에도 수포막이 형성되지 않았을 뿐 침식은 상당히 진행하였음을 알 수 있다. 산화처리 과정을 거친 5, 6번의 경우는 침식이 거의 일어나지 않았다. 다만 5번의 경우 비록 침식은 되지 않았으나 소결과정을 거치지 않아 강도가 작고 내열충격성이 작기 때문에 용강에 넣을 때 시편이 터지는 현상이 나타나는 등 내열충격용재로 사용하기에는 적당치 못하였다. 7, 8번은 기존제품인 Kawasaki와 Shinagawa사의 것으로 같은 조건에서 본 연구에서 제조된 시편보다 더 많이 침식되었다.

이와같은 실험결과를 고려할 때 본 연구에서 제조한  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN 복합소결체는

Table 2. Processing conditions of corrosion test samples.

Sample No.	Composition(wt. %)				Temperature(°C)	
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	BN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Oxidation	Sintering
1	87	0	10	3	—	1720
2	77	10	10	3	—	1720
3	67	20	10	3	—	1720
4	57	30	10	3	—	1720
5	57	30	10	3	1100	—
6	57	30	10	3	1100	1720
7	Kawasaki					
8	Shinagawa					

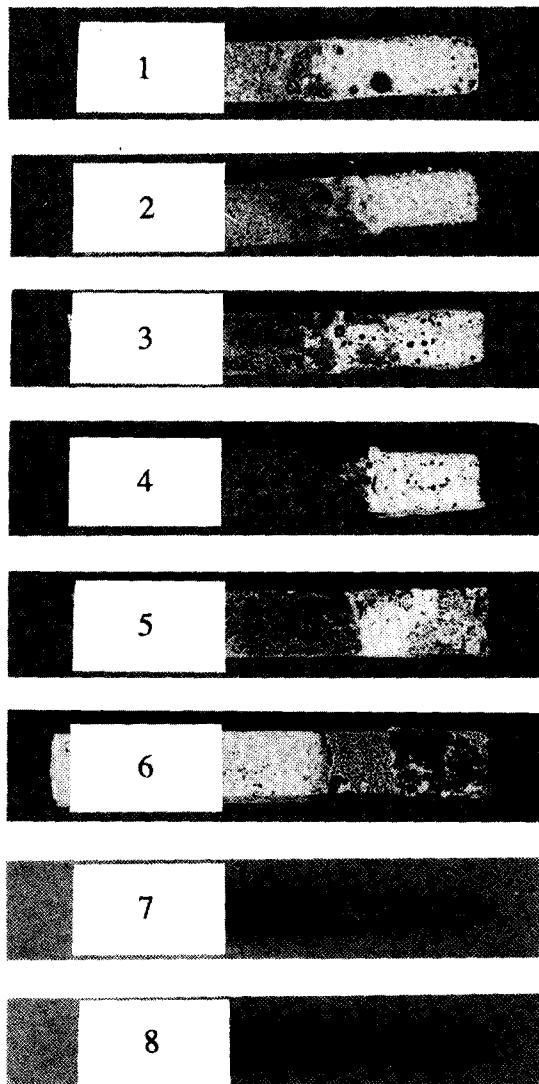


Fig. 8. Results of corrosion test at molten steel of 1650°C.

내열충격성 및 내침식성이 기존의 소재보다 우수하여 제강생산용의 break ring 및 기타 고급 내화재로 사용될 전망이 높다.

#### 4. 결 론

위의 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 BN의 열역학적 안정성의 차이에 착안하여 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 결합 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN 복합재료 제조공정을 개발하였다.

2) 상기 공정으로 제조된 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O결합 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN계 복합재료는 기존 재료보다 내열충격성 및 내침식성이 크게 향상되었다.

3) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 SiO<sub>2</sub>를 반응시켜 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O를 만들고자 할 때 CaO가 반응을 촉진하는 효과가 있음을 알았다.

#### 참 고 문 헌

1. D.P.H. Hasselman and P.T.B. Shaffer, "Factors Affecting Thermal Shock Resistance of Polyphase Ceramics", Tech. Report, WADD-TR-60-749, Part II, Wright-Patterson AFB, Ohio, 1962.
2. A. Miyamoto, M. Ishikawa, M. Nishi, K. Ishizawa and A. Shiranita, "Composite Sinter of Silicon Nitride/Boron Nitride and Method for Manufacturing Thereof", U.S. Patent, 4, 412, 008, 1983.
3. K. Isomura, T. Fukuda, K. Ogasahara, T. Funahashi and R. Uchimura, "Microstructure and Mechanical Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN Composite Ceramics Produced by Slipcasting Method", Steel and Copper, 75

- [11] 1612-1619, 1989.
4. K. Ishizawa, A. Shiranita and T. Ishihara, "Break Ring for Horizontal Continuous Casting", Shinagawa Refractories Co., Report No. 24, 1980.
  5. JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed., Edited by D.R. Stull and H. Prophet, by the Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand, 1971.
  6. Linus U.J.T. Ogbuji, "Role of Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O in the Passive Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>", J. Am. Ceram. Soc., **75** [11] 2995-3000, 1992.
  7. Z.K. Huang, P. Greil and G. Petzow, "Formation of Silicon Oxynitride from Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub> in the Presence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Ceram. Int., **10**[1] 14-17, 1984.
  8. R. Larker, "Reaction Sintering and Properties of Silicon Oxynitride Densified by Hot Isostatic Pressing", J. Am. Ceram. Soc., **75**[1] 62-66, 1992.
  9. M. Ohashi, S. Kanzaki and H. Tabata, "Reaction Sintering Process and Mechanical Properties of Silicon Oxynitride", Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, **96**[11] 1073-80, 1988.
  10. M. Ohashi, S. Kanzaki and H. Tabata, "Processing, Mechanical Properties, and Behavior of Silicon Oxynitride Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., **74**[1] 109-114, 1991.
  11. M. Billy, P. Boch, C. Dumazeau. J.C. Glandus and P. Goursat, "Preparation and Properties of New Silicon Oxynitride Based Ceramics", Ceram. Int, **7**[1] 13-18, 1981.
  12. S.A. Siddiqi and A. Hendry, "The Microstructure of Dense, Low-cost Silicon Oxynitride", Br. Ceram. Soc. Proc., **37**, 1-13, 1986.
  13. J. Zeng, O. Yamada, I. Tanaka and Y. Miyamoto, "Hot Isostatic Pressing and High-Temperature Strength of Silicon Nitride-Silica Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., **73**[4] 1095-97, 1990.
  14. Phase Diagrams for Ceramists, Edited by R.S. Roth, J.R. Dennis and H.F. McMurdie, by the Am. Ceram. Soc., vol. **1**, p.219, 1964.