Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 33, No. 11 pp. 1187~1194, 1996.

가스압 소결한 질화규소에서 입자성장이 강도와 파괴인성에 주는 영향

최헌진 · 이준근 · 김영욱*
KIST 세라믹스부
*서울시립대학교 재료공학과
(1995년 8월 29일 접수)

Effect of Grain Growth on the Flexural Strength and Fracture Toughness of Gas Pressure Sintered Silicon Nitride

Heon-Jin Choi, June-Gunn Lee and Young-Wook Kim*
Div. of Ceramics, KIST
*Dept. of Mater. Sci. and Eng., Seoul City Univ.
(Received August 29, 1995)

요 약

소결 첨가제로 Y_2O_3 2 w/o와 Al_2O_3 1 w/o를 넣어 가스압 소결한 질화규소의 강도와 파괴인성 값에 미치는 입자성장의 영향을 조사하였다. 1800℃에서 2 MPa의 질소압력을 주면서 2시간 동안 1차 소결한 다음, 다시 1900℃에서 0~8시간 동안 8 MPa의 질소압력을 주면서 2차 소결했을 때 모든 소결조건에서 작은 기지입자들 사이에 일부 입자들이 크게 과대성장한 이중 미세구조가 나타났다. 기지입자들의 평균 직경과 장경비는 2차 소결 시간에 따라 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 과대성장 입자들의 평균직경은 소결 시간에 따라 크게 증가하였다. 반면, 평균 장경비는 소결시간에 따라 증가하다가 다시 감소하였다. 2차 소결중 과대성장한 큰 입자들은 강도와 파괴인성 값을 지배하는 것으로 나타났다. 강도 값은 파괴원인으로 작용하는 과대성장 입자들의 크기가 증가하면서 낮아졌다. 파괴인성 값은 소결시간에 따라 과대성장 입자들의 지름과 장경비가 커지면서 증가하다가, 소결시간이 4시간 이상일 때는 직경이 >~2 μm인 큰 입자들의 입내파괴 때문에 다시 낮아졌다.

ABSTRACT

Silicon nitride containing 2 w/o Y_2O_3 and 1 w/o Al_2O_3 as sintering additives was fabricated by gas pressure sintering and the effect of grain growth on the flexural strength and fracture toughness was investigated. Duplex microstructure consisting of the large grains and the matrix of small grains was obtained by the two step gas pressure sintering; 1800℃ for 2 h in a N_2 atmosphere of 2 MPa followed by 1900℃ for 0 to 8 h in a N_2 atmosphere of 8 MPa. The average diameter and aspect ratio of the matrix grains were not changed with the second step sintering time. On the other hand, the average diameter of the large grains was increased with the sintering time. However, the aspect ratio was increased, and then decreased with the sintering time. The flexural strength and fracture toughness were dominated by the large grains. The flexural strength was decreased with sintering time due to increasing the size of large grains which was acted as a fracture origin. The fracture toughness was increased with sintering time due to increasing the diameter and aspect ratio of the large grains, and then decreased when the sintering was performed more than 4 h due to the transgranular fracture of the large grains which have a diameter of >~2 μm.

***Key words*: Silicon nitride, Duplex microstructure, Grain growth, Flexural strength, Fracture toughness**

1. 서 론

질화규소(Si_3N_4)는 강도가 높고, 내열성과 내화학성같은 여러가지 좋은 특성을 골고루 갖추고 있기 때문에 구조 세라믹스로 가장 많이 쓰인다[1-3]. 그러나 아직도 실제 사용할 때 걸림돌이 되는 몇 가지 문제점이 있으며, 이들은 대부분 소결이 어렵다는 것과 취성파괴된다는 이유 때문에 생긴다. 이중 소결이 어려운 것은 공유결

합으로 이루어진 질화규소의 입계 에너지와 표면 에너지비가 커서 소결 구동력이 작고, 높은 온도에서도 물질확산이 쉽게 일어나지 않기 때문이다. 따라서 가압소결(hot pressing, HP), 열간 정수압소결(hot isoatatic pressing, HIP), 가스압 소결(gas pressure sintering, GPS) 같은 여러가지 소결법이 개발되었다. 이중 가스압 소결법을 쓰면 과대성장(discontinuous grain growth)한 큰 입자(large grain)가 작은 입자들 사이에 있는 이중 미세구조(duplex microstructure)를 얻을 수 있고, 큰 입자들은 균열이 진행될때 균열 브릿징(crack bridging)이나 균열 휘어짐(crack deflection)같은 파괴인성 증진기구를 나타내기 때문에 높은 파괴인성값을 갖는 질화규소를 얻을 수 있는 것으로 알려졌다[4,5]. 그리고 가스압 소결할 때 소결 첨가제를 적게 넣거나, 높은 온도에서 소결하면 파괴인성을 높일 수 있는 이중 미세구조를 보다 쉽게 얻을 수 있는 것으로 나타났다[4].

이번 연구에서는 가스압 소결한 질화규소의 파괴인성을 높여주는 과대성장입자를 소결시간에 따라 성장시키고, 이에 따라 나타나는 강도와 파괴인성 값을 조사하였다. 이때 과대성장 입자가 작은 입자들 사이에 있는 이중 미세구조를 쉽게 얻기 위해 첨가제를 3 w/o(2 w/o Y_2O_3와 1 w/o Al_2O_3)만 넣었으며, 입자를 성장시키기 위해 1800℃에서 1차 소결한 뒤, 다시 1900℃에서 소결시간을 달리하며 2차 소결하였다.

2. 실 험

2.1. 시편만들기

질화규소 분말(SN E-10, Ube Industries, Tokyo, Japan)을 벤젠에 넣어 슬러리를 만들고 혼합기(Homogenizer, Model PT45/80, Brinkmann Instruments Co., U.S.A.)로 강하게 교반하였다. 그리고 2 w/o Y_2O_3와 1 w/o Al_2O_3에 해당되는 양의 이트륨 알콕사이드(yttrium alkoxide, Johnson Matthey, Seabrook, NH, U.S.A.)와 알루미늄 알콕사이드(aluminium alkoxide, Johnson Matthey, Seabrook, NH, U.S.A.)를 벤젠에 녹여 교반중인 슬러리에 넣은 다음, 증류수와 알콜(isopropylalchole)을 3 : 1로 섞은 용액을 교반중인 슬러리에 한 방울씩 떨어뜨리면서 첨가제를 석출시켰다. 이때 알콕사이드가 가수분해될 때 필요한 물 양의 1.5배에 해당하는 양의 증류수가 들어가도록 용액을 넣었으며, 30분 동안 석출반응 시켰다. 석출반응이 끝난 슬러리는 마그네틱 교반기에서 계속 섞어 주면서 건조하였다. 이 분말을 건조기에서 다시 24시간 건조한 뒤, 공기중에서 600℃로 2시간 열처리 하였다. 열처리된 분말을 60 메시 체로 쳐서 과립(granular)으로 만든 뒤, 사각몰드로 모양만 갖추게 성형하고 140 MPa의 압력으로 정수압 성형(cold isostatic pressing)하였다. 성형한 시편을 BN을 바른 흑연 도가니에 넣고, 분해방지 분말(50 w/o BN과 50 w/o Si_3N_4)을 채웠다. 그리고 다음과 같은 방법으로 가스압 소결 하였다: (1) 상온, 0.1 MPa의 질소압력상태에서 1780℃까지 10℃/min의 속도로 승온, (2) 1780℃에서 1800℃까지 5℃/min의 속도로 승온하면서 압력을 주어 질소압력을 2 MPa로 고정, (3) 1800℃, 2 MPa의 질소압력상태에서 2시간동안 1차 소결, (4) 1800℃에서 1880℃까지 10℃/min의 속도로 승온, (5) 1880℃에서 1900℃까지 5℃/min의 속도로 승온하면서 압력을 주어 질소압력을 8 MPa로 고정, (6) 1900℃, 8 MPa의 질소압력상태에서 0~8시간 동안 2차 소결, (7) 냉각

2.2. 측정과 분석

아르키메데스 원리를 이용하여 밀도를 측정하였고, 혼합원리(rule of mixture)를 이용하여 상대밀도를 계산하였다. 상온강도는 시편을 다이아몬드 휠로 60번부터 800번까지 순서대로 연마하여 3점 꺽임법으로 구했다. 이때 시편크기는 ASTM C 1161 규격에 맞추어 시편크기 2×1.5×25 mm, 스팬(span)길이 20 mm가 되도록 하였으며, 4개의 시편으로부터 얻은 강도값을 평균하여 상온강도값을 계산하였다. 파괴인성은 시편을 경면 연마한 뒤 압침법[6]으로 구했으며, 이때 압침을 누르는 하중은 196 N이었다. 미세구조를 얻기 위해 시편을 경면 연마한 뒤, 350℃의 용융 수산화나트륨에서 350초 동안 에칭하였다. 시편의 미세구조와 압침법으로 파괴인성을 측정한 뒤 나타나는 균열 모양은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 이미지 분석기(Image analyser, Joyce Loeble, MAGISCAN, U.K.)를 이용하여 소결시간에 따른 미세구조 변화를 정량적으로 분석하였다. 연마-에칭한 시편으로부터 주사전자현미경으로 큰 입자가 포함되지 않고 작은 입자들만으로 구성된 기지(matrix)부분을 5,000배로 관찰하여 사진을 얻은 다음, 이 사진으로부터 각 입자들의 길이(입자의 장축), 직경(입자의 단축), 장경비(장축대 단축의 비), 입도 분포, 장경비 분포를 측정하였다. 그리고 전체 미세구조를 1,000배로 관찰하여 사진을 얻은 다음, 이 사진에서 과대성장된 입자들만 선택하여 입자의 길이, 직경, 장경비, 입도 분포, 장경비 분포를 측정하였다. 이때 기지를 이루는 작은 입자들의 평균 직경보다 약 2배 이상 큰 입자들을 과대성장 입자로 선택하였다. 또한 이 사진으로 부터 전체 미세구조에서 일정크기

이상의 과대성장된 입자들이 차지하는 부피비(과대성장 입자들이 차지하는 면적/과대성장 입자들의 수)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 1800℃에서 2시간동안 1차 소결한 뒤, 1900℃에서 2차 소결한 시간에 따라 달라지는 상대밀도를 나타내었다. 1800℃에서 소결한 다음, 1900℃에서 소결시간을 주지 않았을 때 상대밀도는 99.6%였고, 2시간 이상 소결하면 거의 이론밀도에 가깝게 소결되었다.

Fig. 1은 1900℃에서 소결한 시간에 따라 달라지는 미세구조를 보여주는 주사전자현미경 사진이다. 거의 모든 시편에서 과대성장한 길쭉하고 큰 입자가 작은 입자들 사이에 있는 이중 미세구조가 나타났으며, 오래 소결할수록 과대성장한 입자들의 크기가 커졌다.

Fig. 2는 과대성장한 입자들과 기지를 이루는 작은 입자들의 소결시간에 따른 평균 입자크기와 평균 장경비

Table 1. Densities, Flexural Strengths and Fracture Toughnesses of the Silicon Nitride

Sintering time at 1900℃ (h)	Relative density (%)	Flexural strength (MPa)	Fracture toughness (MPa·m$^{1/2}$)
0	99.6	909± 70	5.5± 0.2
2	99.9	809± 30	7.0± 0.3
4	100	702± 47	5.4± 0.4
8	100	616± 38	3.4± 0.7

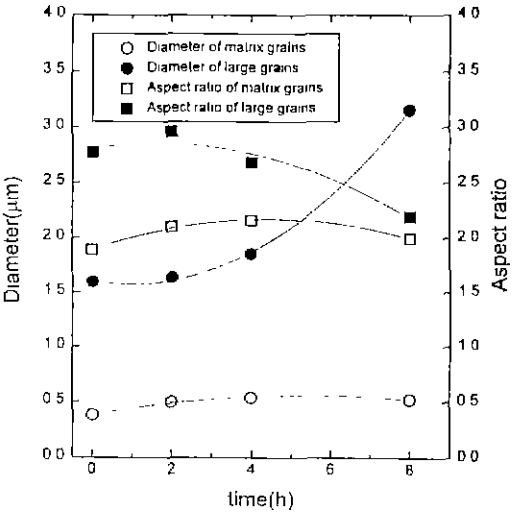

Fig. 2. Diameter and aspect ratio of the matrix and large grains of the silicon nitride as a function of the sintering time at 1900℃.

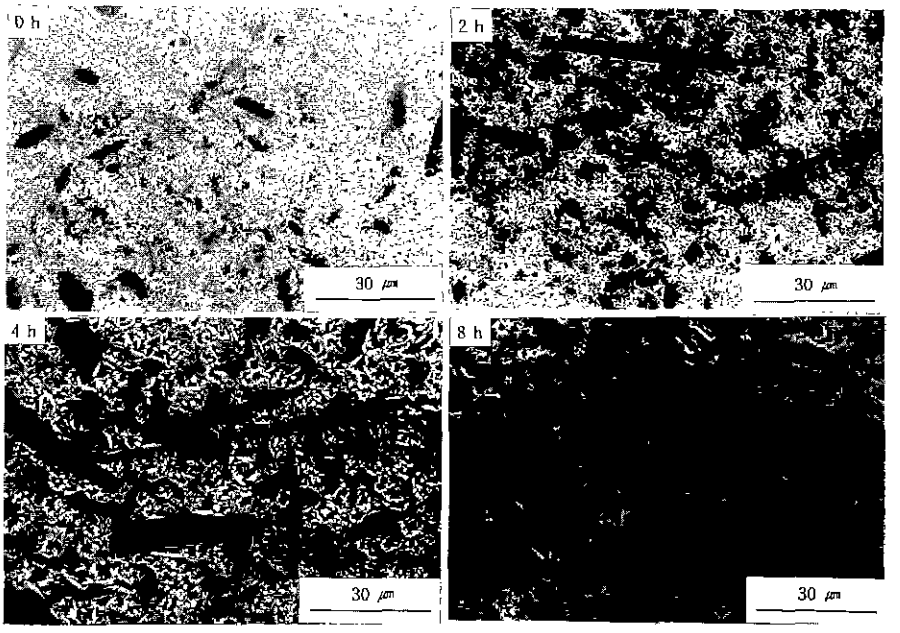

Fig. 1. Microstructures of the silicon nitride as a function of the sintering time at 1900℃.

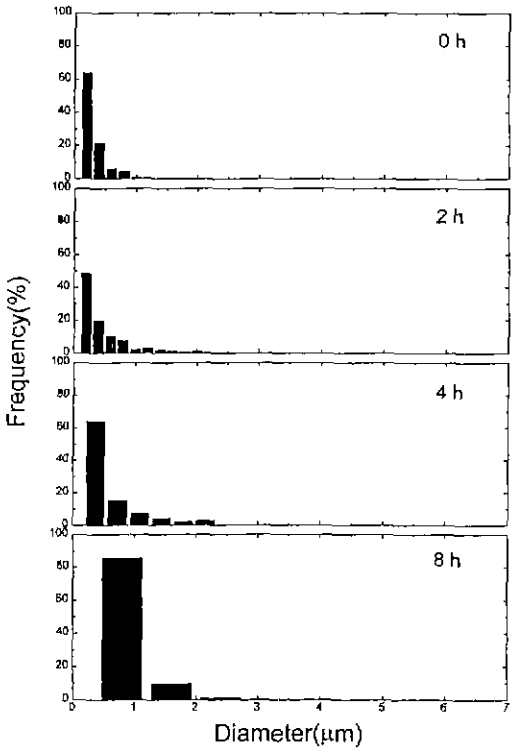

Fig. 3. Distribution of the matrix grain size as a function of the sintering time at 1900℃.

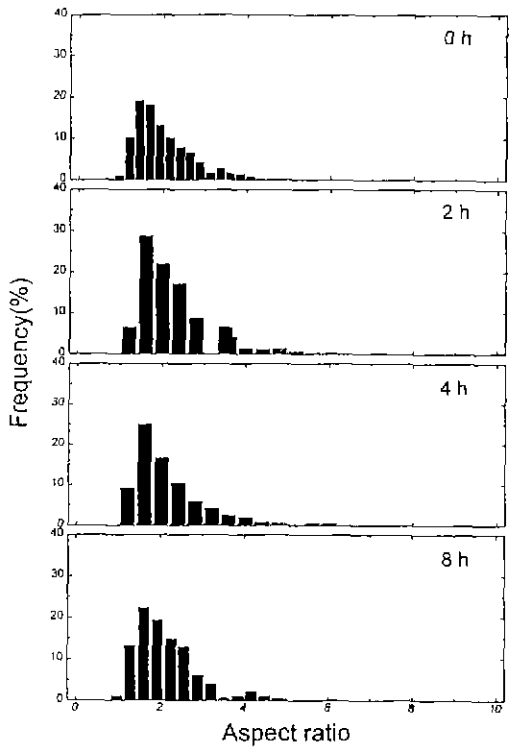

Fig. 4. Distribution of the aspect ratio of matrix grains as a function of the sintering time at 1900℃.

변화를 나타낸 것이다. 소결시간에 따라 기지입자의 평균 입자크기는 ~0.5 μm로 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 그리고 각 입자의 평균 장경비는 4시간 동안 소결할 때까지 약간 증가하다가 다시 감소하였지만, 전체적으로 ~2에서 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. 반면 과대성장한 입자들의 평균입자크기는 0~2시간 소결할 때까지 ~1.0 μm로 큰 변화가 없지만, 4시간 이상 소결할 때부터 크게 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 평균 장경비는 2시간 동안 소결할 때까지 약간 증가하다가, 4시간 이상 소결할 때부터 큰 폭으로 감소하였다.

Fig. 3은 소결시간에 따른 기지입자들의 입도분포 변화를 나타낸 것이다. 1900℃에서 0시간 소결했을 때 대부분의 입자는 <1 μm 크기를 가지며, 소결시간이 증가함에 따라 >1 μm 크기를 갖는 입자들의 수가 증가하였다. Fig. 4는 소결시간에 따른 기지입자들의 장경비 분포변화를 나타낸 것으로, 2시간 소결하면 장경비가 >4인 입자들이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 2시간 이상 소결할 때, 소결시간에 따라 장경비 분포는 크게 달라지지 않았다.

Fig. 5는 소결시간에 따른 과대성장 입자들의 입도분포 변화를 나타낸 것이다. 1900℃에서 0시간 소결했을 때 대부분의 입자는 <2 μm 크기를 가지며, 소결시간이 증가함에 따라 >2 μm 크기를 갖는 입자들의 수가 증가하였다. 특히 1900℃에서 4시간과 8시간 소결했을 때 >2 μm 크기를 갖는 큰 입자들의 수는 과대성장한 입자 전체에서 각각 13%와 34%를 차지하며 크게 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 6은 소결시간에 따른 과대성장 입자들의 장경비 분포변화를 나타낸 것으로 2시간 소결했을 때 장경비가 큰 입자들이 가장 많이 생성되며, 이보다 더 오래 소결하면 장경비가 큰 입자들의 수가 감소하는 것으로 나타났다. 예를 들어 소결시간이 0, 2, 4, 8시간일 때 장경비가 >4인 과대성장 입자들의 수는 전체 과대성장 입자수에서 각각 18, 26, 16, 11%를 차지하였다.

Table 1에 1900℃에서 소결한 시간에 따라 달라지는 상온강도 값을 나타내었는데, 1900℃에서 오래 소결할수록 강도값이 낮아졌다. 상온강도는 여러가지 원인에 따라 달라지는데, 가장 크게 영향을 주는 것은 기공과 입자크기이다[7,8]. 즉, 기공이나 큰 입자들은 대개 파괴원인

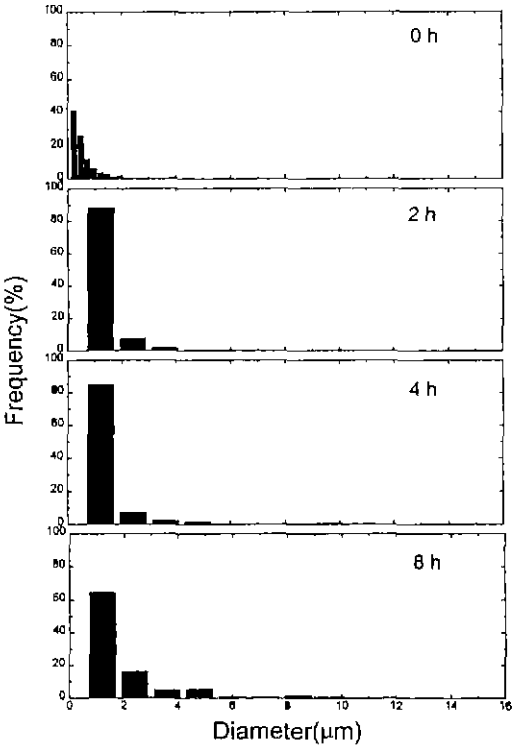

Fig. 5. Distribution of the large grain size as a function of the sintering time at 1900℃.

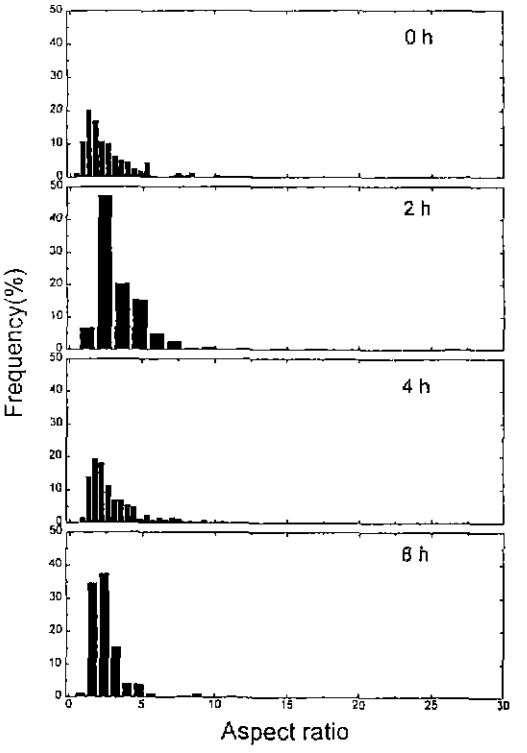

Fig. 6. Distribution of the aspect ratio of large grains as a function of the sintering time at 1900℃.

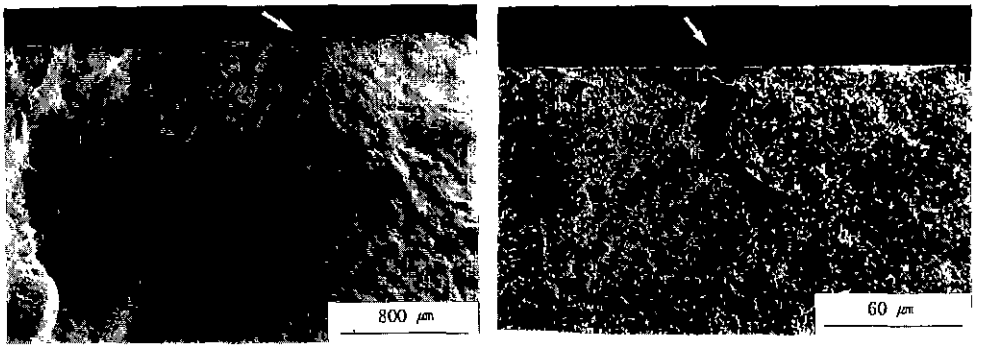

Fig. 7. Scanning electron microscopy fractrographies of the silicon nitride. Arrows indicate the fracture origin.

(*fracture origin*)이 되기 때문에, 이것들이 커지거나 많아질수록 강도 값이 떨어진다. 따라서 1900℃에서 오래 소결할수록 강도 값이 낮아지는 것은, 모든 시편이 이론밀도에 가깝게 소결되어 기공의 영향이 거의 없다고 볼 수 있기 때문에, 소결시간에 따라 파괴원인이 될 수 있는 큰 입자들의 수가 많아지고, 그 크기도 커졌기 때문이라 판단된다. 예를 들어 이번 연구에서 직경이 >8 μm인 입자들의 수는 소결시간이 0, 2, 4, 8시간일 때 전체 입자 수에서 각각 0, 0.4, 1.6, 4.0%를 차지하며 증가하였다. 더욱이 4시간 이상 소결할 때는 직경이 10~16 μm인 아주 큰 입자들이 생성되었다. 한편, 이같이 과대성장한 입자가 균열원인으로 작용하는 것은 강도값을 측정한 뒤 균열원인을 조사하면서 확인할 수 있었다 (Fig. 7).

Table 1에 1900℃에서 소결한 시간에 따라 달라지는 파괴인성 값을 나타내었다. 파괴인성 값은 2시간 소결했을 때 가장 높게 나타났으며, 이보다 더 오래 소결하면 오히려 낮아졌다. 질화규소의 파괴인성 값에 가장 큰 영향을 주는 것은 입자사이의 계면특성과 미세구조이다. 이중 계면특성은 균열이 입내파괴(transgranular fracture mode)로 진행되는지, 또는 입계파괴(intergranular fracture mode)로 진행되는지 결정하는 요인이 된다. 즉, 계면이 입자와 강하게 결합되었다면 입내파괴가 많이 일어나면서 균열 브릿징이나 균열 휘어짐 같은 파괴인성증진기구가 나타나기 어렵기 때문에 파괴인성 값이 낮아지고, 계면이 약하면 입계 파괴가 일어나면서 파괴인성값이 높아진다[9,10]. 미세구조도 파괴인성 값에 큰 영향을 주는데, 길쭉한 모양의 큰 입자가 있는 미세구조에서는 큰 입자들이 균열의 진행을 막거나 휘게 하는 역할을 하기 때문에 높은 파괴인성값이 나타난다[4,5,11]. 따라서 비교적 약한 계면과 큰 입자들이 있는 이중 미세구조를 갖는 질화규소가 높은 파괴인성 값을 나타낼 수 있다.

Fig. 8은 균열진행에 대한 큰 입자의 역할을 보기 위해 파괴인성을 측정한 다음 시편을 에칭하여 본 것이다. 여기서 어느 정도 큰 입자들은 균열이 나아갈 때 균열 브릿징이나 균열 휘어짐같은 파괴인성증진기구를 나타내지만(Fig. 8(a)), 지나치게 큰 입자는 파괴인성증진기구를 나타내지 못하면서 입내파괴된다는 것을 알 수 있다 (Fig. 8(b)).

Dressler 등[12]은 소결한 질화규소의 파괴인성 값이 장경비가 >4인 입자들의 직경이 증가함에 따라 높아진다고 보고하였으며, Matsuhiro와 Takahashi[13]는 직경이 >1 μm인 입자들이 질화규소의 파괴인성 값을 높여주는 것으로 보고하였다. 그리고 Nagaoka등[14]은 질화규소의 파괴인성 값이 특정한 그룹의 입자들(직경이 1~1.5 μm 이고, 장경비가 4~8인 입자들)의 수가 많아질 때 높아진다고 보고하였다. 반면, Sajgalik등의 연구[15]에 따르면 질화규소에서 지름이 >1 μm인 입자들은 균열 휘어짐같은 인성기구를 나타내며 파괴인성을 높이는데 기여할 수 있지만, 진행되는 균열과 입자의 C-축이 수직으로 만날 경우 쉽게 입내파괴되는 것으로 나타났다. 그리고 이같이 직경이 비교적 큰 입자들의 입내파괴는 다른 연구[16,17]에서도 관찰되었다.

이같은 보고들은 각기 다른 조건에서 소결한 질화규소로부터 얻은 결과를 바탕으로 하였기 때문에 서로 비교하여 질화규소의 미세구조와 파괴인성이 갖는 관계를 정확히 정리하기는 어렵다. 그러나 다음과 같은 사실은 요약할 수 있다: (1) 직경 <~1 μm인 입자들은 파괴인성 값을 높이는데 큰 역할을 하지 못한다. (2) 직경 >~1 μm, 장경비 >~4인 입자들이 파괴인성 값을 높여주는 주된 역할을 한다. (3) 그러나 직경 >~1 μm인 입자들은 입내파괴될 수 있으며, 직경이 커질수록 더욱 쉽게 입내파괴된다.

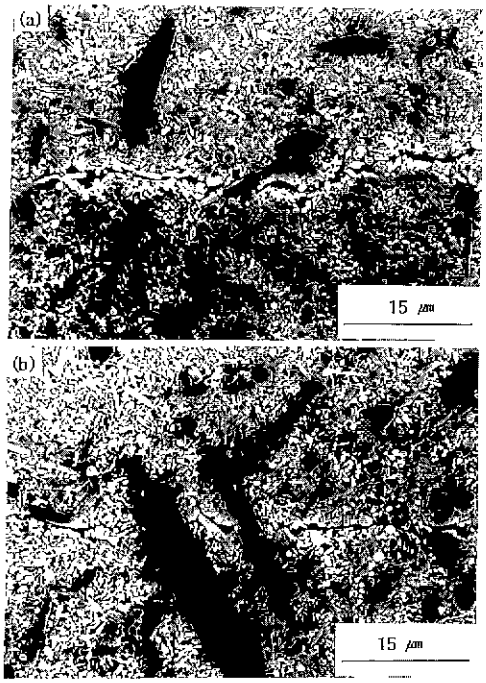

Fig. 8. Typical crack propargations in the silicon nitride showing (a) toughening effect of the grains, (b) transgranular fracture of the large grains.

이같은 사실을 바탕으로 이번 연구결과에서 나타난 질화규소의 미세구조와 파괴인성 값이 갖는 관계는 다음과 같이 설명될 수 있을 것이다. 먼저, 1900℃에서 2시간 소결했을 때 가장 높은 파괴인성 값이 나타나는 것은 Fig. 5와 Fig. 6으로 부터 파괴인성 값을 높여주는 역할을 할 수 있는 직경이 1~2 μm인 과대성장입자들의 수가 많아졌고, 장경비도 커졌기 때문이라 판단된다(기지입자들은 평균직경이 ~0.5 μm이며, Fig. 3과 Fig. 4로 부터 기지입자에서도 직경이 >1 μm이며 장경비가 >4인 입자들이 있다는 것을 알 수 있지만, 그 수가 적기 때문에 기지입자들이 파괴인성 값의 변화에 주는 영향은 무시할 수 있다고 가정할 수 있다). 그리고 1900℃에서 각각 4시간과 8시간 소결했을 때 파괴인성 값이 다시 낮아지는 것은 Fig. 8(b)에서 볼 수 있는 것과 같이 입내파괴되는 직경이 큰 입자들이 많이 생성되었기 때문인 것으로

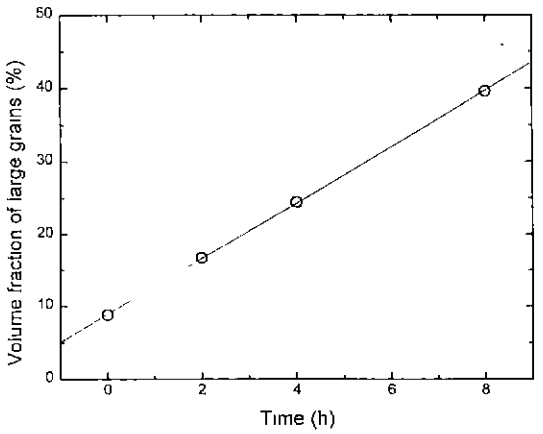

Fig. 9. Volume fraction of the large grains which have a diameter of >~2 μm in the duplex microstructure as a function of the sintering time at 1900℃.

보인다. 예를 들어 Nagaoka등[14]이나 Sajgalik등의 연구[15]를 근거로 쉽게 입내파괴될 수 있는 입자의 직경을 ~2 μm로 가정했을 때, 직경이 >~2 μm인 입자들의 수는 4시간과 8시간 소결했을 때 과대성장한 전체 입자 수에서 각각 13%와 34%를 차지하며 크게 증가하였다. 그리고 >~2 μm인 직경을 갖는 입자들이 전체 미세구조에서 차지하는 부피도 소결시간에 따라 증가하여, 4시간과 8시간 소결하였을 때 부피비는 25~40%를 차지하였다 (Fig. 9). 또 입자성장과 함께 입자들의 장경비가 감소한 것도 파괴인성 값이 낮아진 한 원인이 된 것으로 보인다 (Fig. 5).

한편, 액상소결한 질화규소의 계면은 입자사이에 항상 있는 입계 유리상이라 볼 수 있고, 입계 유리상의 특성은 첨가제 종류에 따라 달라진다[17,18]. 그런데 이번 연구에서 모든 시편은 같은 첨가제를 넣었기 때문에, 각 시편의 계면 특성에 대한 첨가제의 영향은 같다고 볼 수 있다. 그러나 >1800℃에서 질화규소를 소결할 때 Si-O-Al-Y계 입계유리상에 많은 양의 N이 용해되며[19], Si-O-Al-Y계 유리상에 N이 적게 포함될수록 유리상과 질화규소 입자가 갖는 계면 결합력이 약해지면서 입계파괴의 조건인 분리(debonding)가 잘 일어난다[20]. 따라서 이번 연구에서 1900℃에서 8 MPa의 질소압력을 주면서 오래 소결할 때 입계 유리상에 상대적으로 많은 N이 용해되어 입계유리상과 질화규소 입자사이의 계면 결합력이 강해지면서 >2 μm 크기 입자들의 입내파괴가 보다 쉽게 일어날 수 있다는 점도 미세구조 변화와 함께 4시간과 8시간 소결한 시편에서 파괴인성 값이 낮아지게 된 원인으로 작용했다고 생각된다.

이상의 결과로부터, 질화규소를 가스압 소결할 때 입자가 지나치게 커지면 강도와 파괴인성 값이 오히려 낮아지기 때문에, 높은 강도와 파괴인성 값을 얻기 위해선 입자크기가 임계크기를 넘지 않도록 조절해야 할 것으로 생각된다. 특히 강도와 파괴인성 값을 지배하는 직경이 >2 μm인 입자들의 크기와 수를 조절해야 할 것으로 판단된다. 아울러 직경이 >2 μm인 입자들이 입내파괴되는 것을 막기 위해 균열이 진행될 때 입계 유리상과 질화규소 입자가 쉽게 분리될 수 있도록 입계 유리상의 특성을 조절해야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

소결 첨가제로 Y_2O_3 2 w/o와 Al_2O_3 1 w/o를 넣어 소결시간을 달리하며 가스압 소결한 질화규소의 강도와 파괴인성 값은 과대성장입자에 의해 지배되는 것으로 나타났다. 강도값은 소결시간이 길어질수록 과대성장입자의 크기가 커지면서 파괴원인의 크기가 커지기 때문에 낮아졌다. 파괴인성 값은 소결시간에 따라 과대성장 입자들의 직경과 장경비가 커지면서 증가하다가, 입내파괴를 일으키는 >2 μm인 입자들이 많아지면서 다시 낮아졌다. 따라서 높은 강도와 파괴인성 값을 갖는 질화규소를 만들기 위해선 직경이 >2 μm인 입자들의 크기와 수를 조절해야 할 필요가 있는 것으로 판단된다. 아울러 과대성장한 입자들이 입내 파괴되는 것을 막기 위해 입계 유리상의 특성을 조절할 필요가 있는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처에서 지원하는 1995년도 특정연구사업(M-2N12590)의 일부로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. Kawamura, Key Engineering Materials, Vol. 89-91, pp. 713-718. Edited by M.J. Hoffman, P F. Becher, and G. Petzow, Trans Tech Publications, Brookfield, USA (1994).
2. R. Raj, "Fundamental Research in Structural Ceramics for Service Near 2000℃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(9), 2147-2174 (1993).
3. 김영욱, "질화규소의 개발 및 응용," 요업재료의 과학과 기술, **8**(2), 150-156 (1993).
4. N. Hirosaki, Y. Akimune, and M. Mitomo, "Microstru-

cture Design by Selective Grain Growth of β-Si_3N_4," *Mat Res. Symp. Proc*, **287**, 405-410 (1993).
5 E. Tani, S. Umebayashi, K. Kishi, and K. Kobayashi, "Gas-Pressured Sintering of Si_3N_4 with Concurrent Addition of Al_2O_3 and 5 w/o Rare Earth Oxide: High Fracture Toughness Si_3N_4 with Fiber-Like Structure," *Am. Ceram Soc. Bull.*, **65**(9), 1311-1315 (1986).
6. B.R. Lawn and E.R. Fuller, "Equlibrium Penny-Like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mater. Sci.*, **12**, 2016-2024 (1975).
7. R.W. Rice, Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 1, pp. 323-345, Edited by R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, Plenum Press, New York, 1974.
8. R.W. Davidge, Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 2, pp. 447-468, Edited by R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, Plenum Press, New York, 1974.
9. H.J. Kleebe, "SiC and Si_3N_4 Materials with Improved Fracture Resistance," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **10**, 151-159 (1992).
10. P.F. Becher, "Microstructure Design of Toughened Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 255-269 (1991).
11. M. Mitomo, N. Hirosaki and H. Hirotsuvu, "Microstructural Design and Control of Silicon Nitride Ceramics," *MRS. Bull.*, **2**, 38-41 (1995).
12. W. Dressler, M.J. Hoffman and P. Petzow, Key Engineering Materials, Vol. 89-91, pp. 165-170, Edited by M.J. Hoffman, P.F. Becher, and G. Petzow, Trans Tech Publications, Brookfield, USA (1994).
13. K. Matsuhiro and T. Takahashi, "The effecf of Grain Size on the Toughness of Sintered Si_3N_4," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**(7-8), 807-816 (1989).
14. T. Nagaoka, K. Watari, M. Yasuoka, K. Uirao and S. Kanzaki, "Interrelationship between Two and/or Three-Dimensional Grain Morphology and Fracture Toughness of Si_3N_4 Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**(10), 1256-1260 (1992).
15. P. Sajgalik, J. Dusza and M.J. Hoffman, "Relationship between Microstructure, Toughnening Mechanisms, and Fracture Toughness of Reinforced Silicon Nitride Ceramics," *J Am Ceram. Soc.*, **78**(10), 2619-2624 (1995).
16. M. Mitomo and S. Uenosono, "Microstructural Developement During Gas-Pressured Sintering of α-Silicon Nitride," *J. Am. Ceram Soc.*, **75**(1), 103-108 (1992).
17. H. Klemm and G. Pezotti. "Fracture Toughness and Time-Dependent Strength Behavior of Low-Doped Silicon Nitrides for Applications at 1400℃," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(2), 553-561 (1994).
18. A.J. Pyzik, D.F. Carroll and C.J. Hwang, "The Effect of Glass Chemistry on the Microstructure and Properties of Self Reinforced Silicon Nitride," *Mat. Res. Symp. Proc.*, **287**, 411-416 (1993).
19. M. Mitomo, N. Yang, Y. Kishi and Y. Bando, "Influence of Powder Characteristic on Gas Pressure Sintering of Si_3N_4," *J. Mater. Sci.*, **23**, 3413-3419 (1988).
20. P.F. Becher, S.L. Hwang, H.T. Lin and T.N. Tiegs, Tailoring of Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics, pp. 87-100, Edited by M.J. Hoffman and G. Petzow, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994.