

Nitrided Pressureless Sintering에 의해 제조된 Si_3N_4 의 산화거동

한인섭[†] · 천승호 · 정용희 · 서두원 · 이시우 · 홍기석 · 이상국

한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터
(2004년 11월 17일 접수; 2004년 12월 17일 승인)

Oxidation Behavior of Si_3N_4 by the Nitrided Pressureless Sintering

In-Sub Han,[†] Sung-Ho Cheon, Yong-Hee Jung, Doo-Won Seo,
Shiwooo Lee, Kee-Soeg Hong, and Sang-Kuk Woo

Energy Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea
(Received November 17, 2004; Accepted December 17, 2004)

초 록

질화상압동시소결(NPS) 공정에 의해 제조된 기공율이 다른 질화규소 소결체에 대해 1300°C 순산소 가스분위기에서 산화거동을 조사하였다. 질화규소 세라믹스 표면에 형성된 산화층의 두께는 산화 시간과 온도에 따라 증가되었으며, 1300°C에서 100시간 산화시킨 5A5Y5Si와 5A5Y10Si 시편의 산화층 두께는 각각 10 μm 와 20 μm 이었다. 5A5Y5Si와 5A5Y10Si 시편의 산화는 각각 215 kJ/mol과 104 kJ/mol의 활성화 에너지를 갖고 포물선적 거동을 나타내었다. 1300°C에서 500시간 산화시킨 후, 5A5Y5Si 시편에 대해 꺾임강도를 측정된 결과, 초기의 약 500 MPa 값을 유지하고 있었으며, 반면 5A5Y10Si의 경우에는 초기의 값에서 약 100 MPa의 강도저하를 나타내고 있었다.

ABSTRACT

Oxidation behavior of Si_3N_4 ceramics with the different porosity by the Nitrided Pressureless Sintering (NPS) were investigated in pure oxygen gas atmosphere at 1000 to 1300°C. The thickness of formed oxide film on the surface of silicon nitride ceramics was increased with oxidation time and temperature. The oxide film thickness of 5A5Y5Si and 5A5Y10Si specimens for 100 h at 1300°C was about 10 μm and 20 μm , respectively. The oxidation of 5A5Y5Si and 5A5Y10Si specimens follows the parabolic behavior with an apparent activation energy of 215 kJ/mol and 104 kJ/mol, respectively. The flexural strength of 5A5Y5Si specimens after oxidation test for 500 h at 1300°C were maintained as-received value of 500 MPa. On the other hand, that of 5A5Y10Si specimens were decreased about 100 MPa in as-received value.

Key words : Nitrided Pressureless Sintering (NPS), Silicon nitride, Oxidation behavior, Pure oxygen, Oxide film

1. 서 론

고온 구조재료로서 사용되는 질화규소 세라믹스는 내열성, 내마모성, 열충격 저항성, 내산화성이 우수하기 때문에 기계적 특성과 열적 특성이 요구되는 산업용 부품에 적용되고, 특히, 가스 터빈 로터, 베어링, 순산소 버너 시스템의 노즐부, 우주항공 산업에서는 반동추진 엔진용 로켓 추진체 등 고온재료에 사용되고 있다.¹⁻³⁾ 이러한 질화규소 세라믹스는 고온에서 산소분위기에 장시간 노출되어 있기 때문에 실적용을 위해서는 산화저항성이 매우 중요한 요소가 된다.

Horton⁴⁾에 의하면 질화규소 세라믹스는 완전한 산화

후, 질화규소 표면에 형성된 SiO_2 에 의해 무게가 약 28.5% 증가한다고 하였으며, 온도의 변화와 시간에 따른 산화동역학을 무게 증가에 의한 이론적인 연구로 질화규소 세라믹스의 산화거동에 대한 수치 해석을 유도하였다.

Tripp와 Graham⁵⁾은 1300~1500°C 사이에서 가압소결된 시편에 대해 O_2/N_2 , O_2/Ar , O_2 및 CO/CO_2 와 같은 여러 가스를 사용하여 압력변화에 대한 질화규소 표면에 형성된 상과 미세구조 관찰함으로써 산화거동을 조사하였다.

Weaver와 Lucek⁶⁾은 1000°C에서 1300°C 사이에서 가압소결된 질화규소의 산화거동을 조사하기 위해 300시간 이하로 공기 중에 노출시켜 단순히 시편의 무게 변화를 관찰하여 산화속도와 산화층의 두께를 조사하였다. 이 연구에서는 고온에서 장시간 사용되는 재료임에도 불구하고 짧은 시간에 일어나는 산화거동을 조사하였으며, 형성된 산화층과 질화규소 세라믹스의 모체와의 열팽창계수의 차이에 의한 균열 현상을 효과적으로 설명하지 못했다는 문

[†]Corresponding author : In-Sub Han
E-mail : ishan@kier.re.kr
Tel : +82-42-860-3147 Fax : +82-42-860-3133

제점을 가지고 있어, Oliveria와 Baxter⁷⁾는 1000°C와 1200°C에서 25시간 동안 산화시키고, 다시 상온에서 1시간 유지하여 최대 25회의 장시간 산화와 냉각을 통해 산화거동과 형성된 산화층의 열팽창거동을 조사하여 질화규소의 산화 모델링을 제시하였다. 하지만, 이 모델링 역시 이론 밀도에 근접한 가압소결 질화규소 시편에 국한되어 있기 때문에 상압이나 가스압, 혹은 다른 방법으로 제조된 시편에 대해서 적용이 가능한지 확인할 수 없었다.

대부분의 연구가 치밀질 질화규소의 산화 거동을 조사하는데 국한되어 있지만, 최근에는 Klemm⁸⁾과 Lin과 Ferber⁹⁾에 의해 산업용 가스터빈에 직접 응용시킨 후, 실 적용 분위기에서 이루어지는 산화반응 기구를 해석하려고 노력하였다.

따라서, 본 연구에서는 반응소결 및 상압소결이 연속적으로 이루어져 치밀화가 가능한 NPS (Nitrided Pressureless Sintering) 공정¹⁰⁾을 이용하여 제조된 질화규소 세라믹스 소결체에 대한 산화기구를 규명하기 위해 기공율과 기공크기 및 분포에 따른 산화속도 및 산화층의 두께 변화, 산화 시간과 온도 변화에 따른 산화거동을 조사하였고, 형성된 산화층에 대해 성분 분석과 미세구조를 관찰하였으며 또한, 산화 거동이 소결체에 미치는 기계적 특성의 변화를 살펴보기 위해 산화시험 후 소결체의 강도를 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료 및 시편제조

산화시험을 위한 소결체 제조에 있어서 Si₃N₄ 분말은 순도 95%, 평균입径 2 μm의 α-Si₃N₄ 분말(Saint-Gobain, China)을 사용하였으며, 혼합제인 Si은 순도 99.9%, 평균입径 6 μm(보람케메탈, 국내)의 분말을 사용하였다. 소결 첨가제인 Al₂O₃와 Y₂O₃ 분말은 각각 AKP-50(Sumitomo Chemical Co. Ltd., Japan)과 Fine Grade(H. C. Starck GmbH, Germany)를 사용하였다.

원료 조합은 Si₃N₄ 분말에 소결조제를 5 wt% Al₂O₃, 5 wt% Y₂O₃로 하고, Si 함량을 각각 5 wt%와 10 wt%로 첨가한 두 가지 조성(이하 5A5Y5Si, 5A5Y10Si라 명명함)으로 하여 24시간 동안 수제 용매 내에서 습식볼밀로 혼합하였다. 혼합된 슬러리는 건조기에서 건조한 후 250 μm 표준체로 체가름 하여 시료분말을 준비하였다. 각 배치 조합은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Batch Compositions of Starting Raw Materials

	Si ₃ N ₄	Si	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
	(wt%)			
5A5Y5Si	95	5	5	5
5A5Y10Si	90	10	5	5

시편 제조는 60×60 mm 크기의 사각금형을 이용하여 300 kg/cm²의 압력으로 가압하여 성형체를 제조하였다. 제조된 시편에 대해 NPS 공정으로 상온에서 질화반응 온도 영역인 1100°C에서 1400°C까지는 0.5°C/min의 속도로 승온하였으며, 질화반응 후 최종 소결 온도인 1820°C까지는 5°C/min의 속도로 승온하여 3시간 유지한 후 상온까지 로냉하였다. 소결하는 동안 사용된 질소 가스는 99.9% 가스를 사용하였으며, 로 내의 가스압은 795~820 mmHg로 유지되도록 조절하였다.

2.2. 산화 시험 및 특성 평가

산화 시험에 앞서 두 소결체에 대한 밀도는 Archimedes 법을 이용하여 상대밀도를 계산하였으며, 소결체의 기공율과 기공크기 및 분포를 측정하기 위해 Mercury Porosimeter (Poresizer 9320, Micromeritics Instrument Co., U.S.A.)를 사용하였다.

NPS 공정으로 제조된 소결체에 대한 산화 시험은 시편의 크기를 3×4×45 mm으로 준비한 후 1 atm 압력으로 1000, 1100, 1200 그리고 1300°C에서 순산소 (99.99%) 가스 분위기하에서 1.5 l/min.의 속도로 산소가스를 유입시켰으며, 산화 시간은 최대 500시간까지 반응시켰다.

그리고 산화 후 형성된 막의 두께를 측정하기 위해 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission SEM, HITACHI, S-4700, Japan)을 사용하였으며, 특성 X-ray를 이용하여 시료의 정성 및 정량분석이 가능한 EDX(ThermoNORAN, USA)를 사용하여 산화된 막의 성분을 분석하였다. 산화 시험 후 강도측정은 만능강도측정기(Hounsfields, U. K.)를 사용하여 상온에서 1 mm/min의 cross head speed의 하중속도로 4점 꺾임강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화반응 기구

질화규소의 표면 산화반응은 기공의 크기 및 분포, 닫힌 기공이나 열린 기공 등에 의한 여러 인자들에 의해 복합적으로 이루어지지만 일반적으로 기공율이 높을수록 산화 반응율은 높다고 알려져 있다.¹¹⁾ 따라서, 산화 시험을 실시하기 이전에 각 소결체의 물리적인 특성을 조사한 결과, Table 2에서 보는 바와 같이 5A5Y5Si 소결체는 상대 밀도가 이론밀도의 98% 이상이었고, 겉보기 기공율은 1%

Table 2. Relative Density and Apparent Porosity of Sintered Specimen

	Relative density (%)	Apparent porosity (%)
5A5Y5Si	98	< 1
5A5Y10Si	90	> 5

이하인 반면, 5A5Y10Si 소결체는 상대밀도가 약 90%, 겉보기 기공율이 5% 이상으로 5A5Y5Si의 경우가 더욱 치

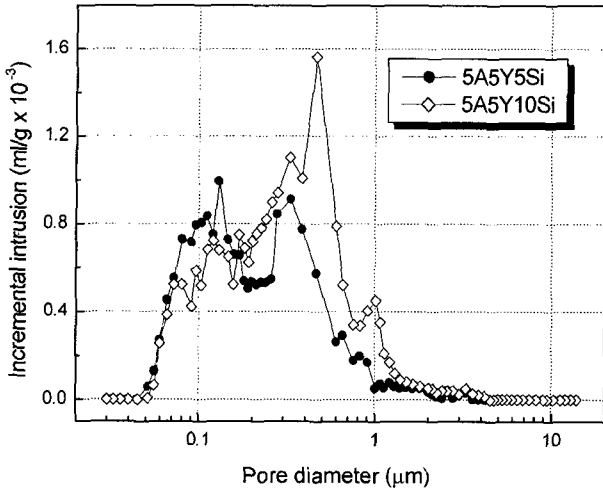


Fig. 1. Pore size and distribution of the NPS Si₃N₄ with 5A5Y5Si and 5A5Y10Si additive composition.

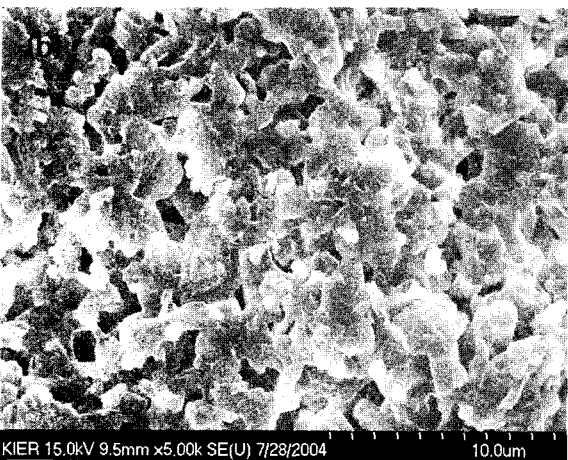
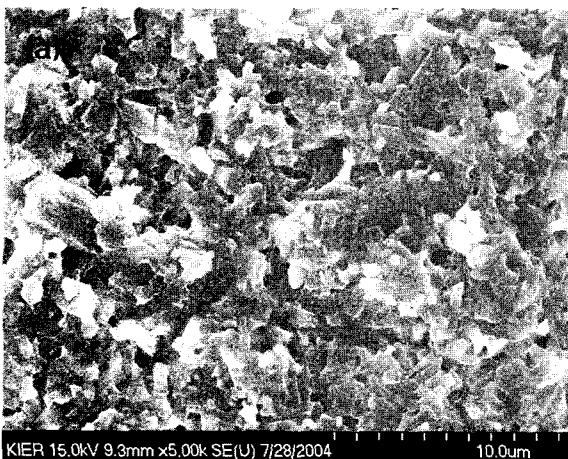
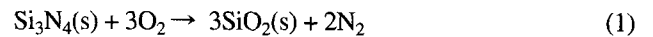


Fig. 2. SEM micrographs of the NPS Si₃N₄ with (a) 5A5Y5Si and (b) 5A5Y10Si additive composition.

밀하게 소결되었음을 알 수 있었다. 그리고, 두 소결체에 대해 기공크기 및 분포를 측정 한 결과, Fig. 1에서 나타낸 것 같이 5A5Y5Si 소결체의 평균 기공 크기는 0.3 μm로 비교적 일정한 분포를 가지고 있었으며, 5A5Y10Si 소결체의 경우는 평균 기공 크기는 약 0.6 μm이었다. 또한 Fig. 2(a)의 미세구조에서 보는 바와 같이 5A5Y5Si는 아주 치밀한 상태로 소결된 것을 관찰 할 수 있으며, 5A5Y10Si 소결체의 경우에는 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 소결체 내부에 다소 큰 기공이 부분적으로 존재하는 것을 관찰 할 수 있었다.

질화규소 세라믹스와 같은 구조재료에서 산화가 진행되는 반응기구는 매우 복잡한 과정이지만, 많은 연구자들은 수학적 모델을 제시하고 반응 기구를 해석하려고 노력하였다. Singhal²⁾에 의하면 높은 산소 포텐셜 하에서 다음 식 (1)과 같이 표면에 SiO₂ 층이 형성되고, 중간상으로 silicon oxynitride (Si₂ON₂)가 형성될 수 있다고 보고하였다.



위와 같은 반응이 진행됨에 있어서 시간의 경과에 따라 산화층인 SiO₂(s)의 형성으로 무게가 증가하여 일정한 시간이 지남에 따라 율속 단계에 이른다고 하였다. 즉, 산화 후기에 있어서 무게변화가 거의 나타나지 않은 것은 산화시간이 지날수록 이미 형성된 산화층이 두꺼워짐에 따라 산소 확산거리가 증가하고, 산소 이온이나 분자의 느린 확산으로 산화층인 실리카의 성장 속도가 느려지기 때문이라고 보고하고 있다.

Kingery¹²⁾에 의하면 일정한 압력 하에서 단위시간(t)에 생성된 층의 두께(x)와 반응속도 상수(K_p)와의 관계는 일 반적인 포물선 모양으로 나타내면 다음 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$x = (K_p t)^{1/2} \quad (2)$$

즉, 생성된 층의 두께는 물질의 확산과정으로 시간의 제곱근에 비례해서 증가한다. 이 포물선 속도식은 일반적으로 반응층을 통한 물질이동에 의해서 주로 지배되는 속도과정에서 많이 나타난다. 위와 같은 식이 적용될 수 있는 이유는 질화규소 세라믹스의 산화 거동은 표면층을 통한 산소 이온이나 분자가 질화규소와 반응하여 내부로 확산하고, 반대로 질소 이온이나 분자가 표면층으로 분리되어 나오는 상호확산반응이라는 점이다.^{13,14)}

따라서 본 연구의 두 가지 소결시편에 대해 산화층의 두께의 변화를 시간의 제곱근(t^{1/2})으로 표시하면 Fig. 3에서 보는 바와 같이 산화층의 두께는 시간의 증가에 따라 일정하게 증가함을 알 수 있었다. 이것을 다시 반응속도 상수(K_p)에 대해 온도의 역수 함수로서 나타내면 Fig. 4와 같이 Arrhenius 식으로 표현 할 수 있으며, 이 데이터의 기

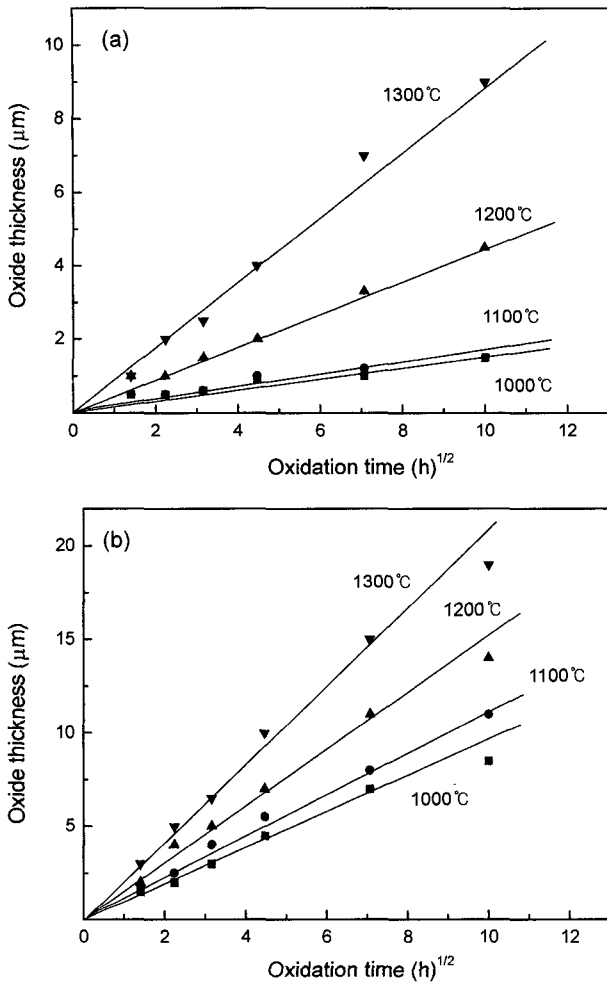


Fig. 3. Oxide thickness versus oxidation time of the NPS Si₃N₄ with (a) 5A5Y5Si and (b) 5A5Y10Si additive composition.

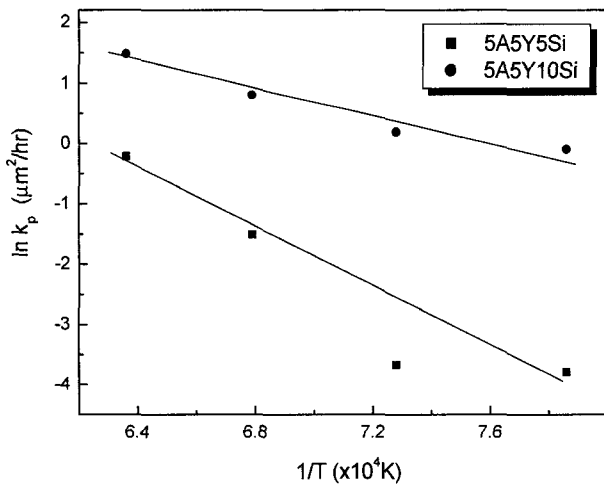


Fig. 4. Arrhenius relation between the parabolic rate constants and temperature of the NPS Si₃N₄ with 5A5Y5Si and 5A5Y10Si additive composition.

울기로부터 본 연구의 NPS 공정에 의해 제조된 소결체의 활성화 에너지를 구할 수 있다. 다음의 Arrhenius 식 (3)에 의해 5A5Y5Si과 5A5Y10Si의 소결체가 산화층을 형성하기 위해 필요한 활성화 에너지를 구한 결과, 각각 215 kJ/mol, 104 kJ/mol이었다. 이러한 결과로 온도와 기공을 및 산화 시간이 산화속도에 큰 영향을 미치는 중요한 인자임을 알 수 있었다.

$$K_p = A \exp(-\Delta H/RT) \quad (3)$$

여기서, $-\Delta H$ 는 활성화 에너지, R 은 기체 상수, 그리고 T 는 절대온도이다. 900~1300°C 범위에서 가압소결로 제조된 치밀질의 질화규소 세라믹스에 산화층을 형성하기 위한 활성화 에너지는 260 kJ/mol이라는 보고가 있다.¹⁵⁾ 가압소결로 제조된 치밀질 세라믹스와는 절대적인 비교는 어렵지만 본 연구에서 NPS 공정으로 제조된 5A5Y5Si 소결체와 비교하면 산화층을 형성하여 성장하는 활성화 에너지가 거의 비슷한 정도로 큰 차이를 보이지 않았기 때문에 치밀한 5A5Y5Si 시편의 산화저항성이 우수할 것으로 기대되어지며, 치밀화 정도가 높고 기공크기가 작은 시편일수록 산화하기 위한 활성화 에너지가 더 높음을 확인할 수 있어 소결체가 치밀할수록 산화속도가 느림을 알 수 있었다.

3.2. 미세구조, 상분석 및 산화 후 기계적 강도

1300°C에서 각각의 시간대 별로 산화된 시편에 대해 미세구조를 관찰해 본 결과, Fig. 5에서 보는 바와 같이 5A5Y5Si 소결체의 경우, 치밀한 상태에서 표면으로부터 산화가 진행되어 일정한 산화층 막을 형성하는 것을 볼 수 있으며, 형성된 산화층의 두께는 100시간 이후 거의 변화 없이 약 10 μm 크기로 일정한 상태를 유지하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 이미 형성된 산화층 막에 의해 더 이상 산화가 진전되지 못하고 있음을 의미하며, 형성된 산화층은 산소이온의 확산을 저지하여 시간이 지날수록 산화를 억제하는 역할을 하는 것으로 보인다. 반면, 상대적으로 기공율이 높은 5A5Y10Si 경우에는 표면에 열린 기공을 따라 산화층이 형성되다가 점점 시간이 지날수록 표면 전체에 산화층이 형성되어 100시간 이후 산화된 층의 두께는 치밀질 소결체에 비해 약 2배 정도로 두껍게 형성 되는 것을 관찰할 수 있었으며, Fig. 5(h)와 같이 500시간 이후 시편 표면에 형성된 산화막을 살펴보면 균열이 존재하는 것을 관찰할 수 있었다.

이러한 현상은 산화되어 형성된 막의 성분이 주로 SiO₂이기 때문에 고온에서 냉각시 β→α로 상전이하는 동안 큰 부피변화에 따른 현상이라고 보고되고 있다.⁷⁾ 하지만 Fig. 5(g)의 5A5Y5Si와 같이 치밀한 시편에서는 이와 같은 현상은 전혀 찾아 볼 수 없었다. 그래서, 산화되어 형성된 층의 성분을 EDX 분석한 결과, 산화된 막의 전체가 SiO₂로 이루어져 있지 않고 Fig. 6에서 나타낸 것처럼

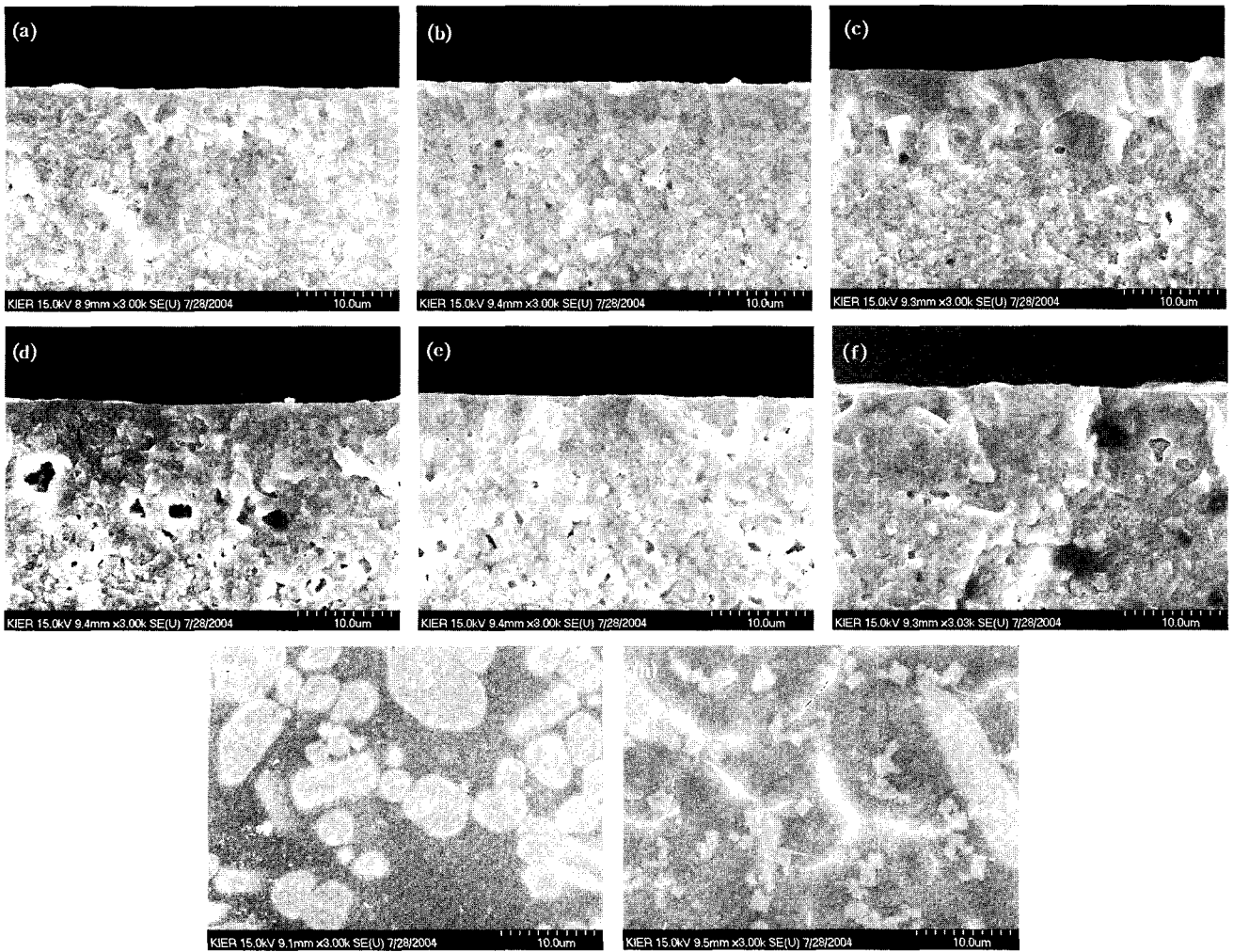


Fig. 5. SEM micrographs of the NPS Si_3N_4 as a function of oxidation time at 1300°C in pure oxygen gas atmosphere (5A5Y5Si : (a) 10H, (b) 100H, (c) 500H, 5A5Y10Si : (d) 10H, (e) 100H, (f) 500H, (g) 500H surface of 5A5Y5Si specimen, and (h) 500H surface of 5A5Y10Si specimen).

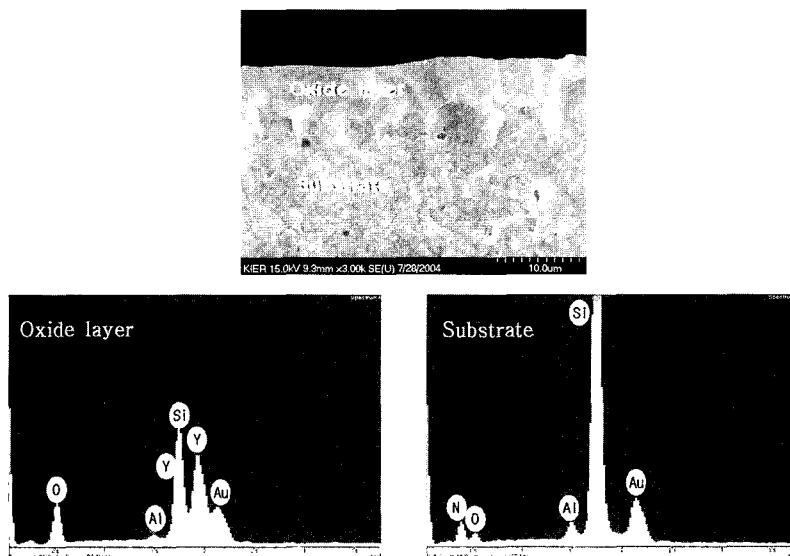


Fig. 6. EDX analysis in the oxide layer and silicon nitride substrate of the NPS Si_3N_4 after oxidation at 1300°C in pure oxygen gas atmosphere.

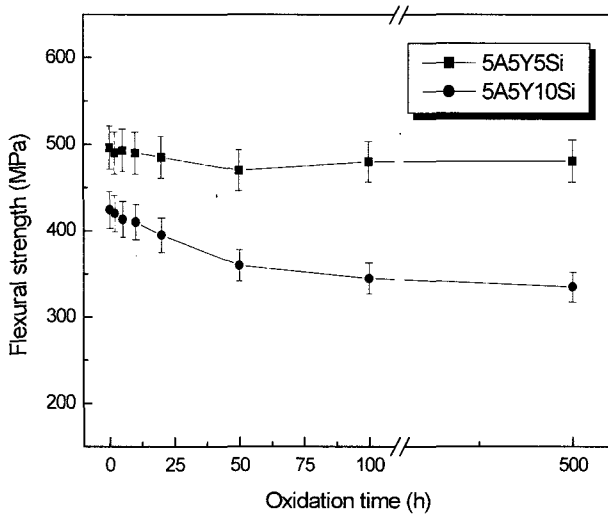


Fig. 7. Flexural strength changes as a function of oxidation time of the NPS Si₃N₄ with 5A5Y10Si and 5A5Y10Si additive composition after oxidation at 1300°C in pure oxygen gas atmosphere.

형성된 막의 성분은 Y, Al을 포함한 Si, O로 이루어진 복합 산화막인 것으로 확인되었다. 따라서 기공이 많이 존재하는 5A5Y10Si, 1300°C, 100시간 이상의 장시간 산화된 시편의 경우에는 균열을 쉽게 찾아 볼 수 있었던 것은 장시간 형성된 산화막이 전체 표면을 덮으면서 점차 막의 두께가 두꺼워져 소결체 표면에 열려 있던 원래 기공을 닫히게 되고, O₂ 이온의 내부 확산으로 질화규소가 산화되는 과정에서 소결체 내부의 N₂가 외부로 빠져나오지 못한 상태로 기공에 갇혀있게 되어 일정한 크기의 기공을 형성하고 있다가 시편이 냉각하면서 닫힌 기공이 수축하면서 균열이 유발되는 것으로 보인다. 이러한 현상을 Fig. 5(f), (h) SEM 사진에서 볼 수 있듯이 항상 기공이 존재하는 부위에서 균열이 일어나는 것으로 확인할 수 있다.

위와 같은 결과를 바탕으로 치밀질의 소결체와 다소 기공율을 가지고 있는 소결체에 대해 산화시험 후 강도에 미치는 영향을 살펴보기 위해 1300°C에서 각 산화시간대 별로 4점 꺾임강도를 측정해 본 결과, Fig. 7에서 보는 바와 같이 치밀한 소결체인 5A5Y5Si의 경우 강도 변화가 거의 없고, 50시간 이후 약간 낮은 값을 나타내었지만 이 값은 오차 범위내의 값으로 여겨지며, 반면 5A5Y10Si의 경우는 50시간 이후의 강도 값이 상대적으로 큰 차이로 저하되는 현상을 보이는데, 이러한 결과는 Fig. 5(h) 산화시험 후 표면 그림에서도 관찰할 수 있듯이 산화층에 형성된 미세한 균열의 형성에 의한 영향이라고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서 NPS 공정으로 제조된 소결체에 대해 산화

거동을 조사한 결과, 치밀한 소결체에 비해 기공율이 높고, 기공 크기가 큰 소결체가 산화속도가 더 빠르다는 것을 확인할 수 있었으며, 산화하여 형성된 막의 두께 역시 시간과 온도에 의존하여 일정한 속도로 증가하였다. 5A5Y5Si와 5A5Y10Si의 소결체가 산화층을 형성하기 위해 필요한 활성화 에너지를 구한 결과, 각각 215 kJ/mol, 104 kJ/mol이었다. 따라서 치밀화 정도가 높고 기공 크기가 작은 소결체일수록 산화하기 위한 활성화 에너지가 더 높음을 알 수 있었다.

1300°C에서 각각의 시간대 별로 산화된 시편에 대해 미세구조를 관찰해 본 결과, 5A5Y5Si의 경우, 치밀한 상태에서 표면에 산화하여 이루어진 상이 일정한 막을 형성하는 것을 볼 수 있으며, 형성된 막의 두께는 100시간 이후에는 거의 변화 없이 약 10 μm 크기로 일정한 상태를 유지하는 것을 관찰할 수 있었다. 반면, 기공율이 높은 5A5Y10Si 경우는 표면에 기공을 따라 산화막이 형성되다가 점점 시간이 지날수록 시편 표면 전체에 막이 두껍게 형성되는 것을 관찰할 수 있었으며, 500시간 이후 시편 표면에 형성된 산화막을 살펴보면 균열이 존재하는 것을 알 수 있었다. 산화시험 후 강도에 미치는 영향을 살펴보기 위해 1300°C에서 각 산화시간대 별로 꺾임강도를 측정해본 결과, 치밀한 소결체인 5A5Y5Si의 경우, 강도 변화가 거의 없었지만 5A5Y10Si의 경우는 50시간 이후의 강도 값은 약 100 MPa 정도의 다소 큰 차이로 저하하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. L. Lee, T. W. Choi, and J. W. Kim, "Oxidation Mechanism of the Si₃N₄," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **17** [4] 197-202 (1980).
2. S. C. Singhal, "Thermodynamics and Kinetics of Oxidation of Hot-Pressed Silicon Nitride," *J. Mater. Sci.*, **11** 500-09 (1976).
3. F. L. Riley, "Silicon Nitride and Related Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [2] 245-65 (2000).
4. R. M. Horton, "Oxidation Kinetics of Powdered Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** [3] 121-24 (1969).
5. W. C. Tripp and H. C. Graham, "Oxidation of Si₃N₄ in the Range 1300 to 1500°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** [9-10] 399-403 (1976).
6. G. Q. Weaver and J. W. Lucek, "Optimization of Hot-Pressed Si₃N₄-Y₂O₃ Materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57** [2] 1131-36 (1978).

7. F. A. C. Oliveria and D. J. Baxter, "The Effect of Thermal Cycling on Oxide Scale Structure and Morphology on a Hot-Pressed Silicon Nitride," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** 2747-56 (1999).
8. H. Klemm, "Corrosion of Silicon Nitride Materials in Gas Turbine Environment," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 2735-40 (2002).
9. H. T. Lin and M. K. Ferber, "Mechanical Reliability Evaluation of Silicon Nitride Ceramic Components after Exposure in Industrial Gas Turbines," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 2789-97 (2002).
10. I. W. M. Brown, R. Pompe, and R. Carlsson, "Preparation of Sialons by the Nitrided Pressureless Sintering (NPS) Technique," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **6** 191-200 (1990).
11. M. Billy, *Progress in Nitrogen Ceramics*, Martinus Nijhoff Publishers, pp. 403-19, Printed in The Netherlands (1983).
12. W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition, pp. 386-87, John Wiley & Sons (1976).
13. P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth, and I. B. Cutler, "Oxidation of Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** [12] 613-16 (1959).
14. E. W. Sufov, "Diffusion of Oxygen in Vitreous Silica," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** [1] 14-20 (1963).
15. P. Mukundhan, J. Wu, and H. H. Du, "Oxidation Behavior of NBD 200 Silicon Nitride Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [8] 2260-62 (1999).