

## 소결시의 가압방식이 열처리 후 질화규소의 미세조직과 파괴인성에 미치는 영향

이상훈 · 박희동 · 이재도

한국화학연구소 무기소재연구부

(1994년 12월 5일 접수)

### Directional Effect of Applied Pressure during the Sintering on the Microstructures and Fracture Toughness of Heat-treated Silicon Nitride Ceramics

Sang-Hoon Rhee, Hee Dong Park and Jae Do Lee

Div. of Inorg. Mater., Korea Res. Inst. of Chem. Tech.

(Received December 5, 1994)

#### 요 약

소결시의 가압 방식이 고온 열처리 후 질화규소의 미세조직과 파괴인성에 미치는 영향에 대해 알아 보았다. 실험에는  $92\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$  (in wt%) 조성의 시편을 사용하였으며, 열간 가압 소결법(HP)와 열간 정수압 소결법(HIP)을 이용하여  $1720^\circ\text{C}$ 에서 각각 소결하였다. 그 후,  $1800\sim 2000^\circ\text{C}$  구간에서 이들을 열처리하여 입성장 시킨 후 미세조직과 파괴인성의 변화를 관찰하였다. HP된 시편은 입 성장에 따라 파괴인성이 증가하였으나, HIP 처리된 시편은 입 성장에도 불구하고 파괴인성이 증가되지 않았다. 이는 HP 후 열처리된 시편은 이중 입도 분포와 큰 장단축 비를 보였는데 비해 HIP 후 열처리된 시편은 단일 입도 분포와 상대적으로 작은 장단축 비를 보였기 때문이라고 생각한다.

#### ABSTRACT

Directional effect of applied pressure during sintering on the microstructure and fracture toughness of the heat-treated silicon nitride ceramics has been investigated. The specimens with a composition of  $92\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$  (in wt%) were sintered at  $1720^\circ\text{C}$  by a hot press (HP) and a hot isostatic press (HIP) and heat-treated for grain growth at  $1800\sim 2000^\circ\text{C}$ . The fracture toughness of the HP samples increased with the grain size while the fracture toughness of the HIP treated samples remained the same even though the grain growth occurred. This discrepancy was explained by a bimodal grain size distribution and large aspect ratio of the HPed samples and a monomodal grain size distribution and small aspect ratio of the HIP treated samples.

**Key words:** Silicon nitride, Fracture toughness, Directionality, Bimodal grain size distribution, Aspect ratio

#### 1. 서 론

질화규소는 고온 강도, 열충격성, 화학적 안전성, 그리고 creep 저항성이 뛰어나며 기존의 내열 금속재료에 비해 가벼운 장점이 있으나, 파괴인성과 Weibull modulus 값이 낮아서 사용에 많은 제약을 받고 있다. 하지만 최근에 질화규소 입자중 일부를 조대하게 성장시켰을 때 파괴인성과 Weibull modulus 값이 동시에 증가된다는 보고가 있는데<sup>1-2)</sup>, 이는 육각 기둥 모양으로 성장한

조대한 입자들이 균열의 후면부에서 균열이 더 이상 전파되는 것을 방해하는 crack bridging이 일어나기 때문으로 설명되었다<sup>3,11,14,15,16)</sup>. 이러한 육각 기둥 모양의 입자들은 소결중 질화규소의 저온상인  $\alpha$ 상이 액상에 용해되고 고온상인  $\beta$ 상이 재석출하며 형성되는 것으로 알려져 있다<sup>22-26)</sup>.

이와 같은 자체강화를 통한 파괴인성 증가는 입자의 굵기<sup>1-10,13,15-17,19,20)</sup>, 장단축 비(aspect ratio)<sup>7,13,14,17,19,21)</sup>, 입도 분포<sup>10,12,13,15-17,19-21)</sup> 등에 영향을 받으며, 이들은 다시

질화규소 초기 분말중의  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상의 비율<sup>7,12,13,16,19-21</sup>, 열처리 온도와 시간<sup>12,7,13,16</sup>, 소결 조제의 종류<sup>17,27</sup> 등의 공정 변수에 따라 변화한다. 그러나 아직까지 소결시의 가압 방식이 미세조직과 파괴인성에 미치는 영향에 대해 보고된 바는 없었다. 따라서 본 실험에서는 소결시 일방향의 압력을 사용하는 열간 가압 소결법(hot press)과 등방향의 압력을 사용하는 열간 정수압 소결법(hot isostatic press)을 사용하여 질화규소를 소결한 후 고온 열처리를 통하여 입성장 시켰을 때, 소결시 가해진 압력의 방향이 열처리 후의 미세조직과 파괴인성에 미치는 영향에 대해 알아보려고 하였다.

## 2. 실험 방법

실험은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  분말(SN-E10, Ube Industries, Inc., Japan)과  $\text{Y}_2\text{O}_3$  분말(Y130101, Kojundo Laboratory Co., Ltd., Japan)을 무게비로 92 : 8이 되도록 칭량한 후, 탈염수(deionized water)를 매체로 하고 분산제, 그리고  $\text{ZrO}_2$  ball을 사용하여 polyethylene 용기 내에서 24시간 동안 습식 혼합하였다. 그 후 이를 80°C의 oven에서 12시간 동안 건조시킨 뒤, 다시 polyethylene 용기 내에서  $\text{ZrO}_2$  ball을 사용하여 6시간 동안 건식 milling하여 응집체를 분쇄하고 60번 체를 사용하여 체가름을 하였다. 그 후 원료 혼합 과정에서 유입된 유기물을 제거해 주기 위하여 알루미늄 도가니에 넣은 후, 100°C/h로 승온시켜 600°C에서 2시간 동안 열처리 하였다.

준비된 분말은 두 가지 방법으로 가압 소결하였다. 소결시 일방향 압력의 영향을 보기 위한 것은 10°C/min로 승온시켜 1720°C,  $\text{N}_2$  분위기에서 28 MPa의 압력으로 40분 동안 HP(Model 4236-60T, Vacuum Industries, Inc., U.S.A.)하였고, 그 크기는 65×15×125 mm였다. 소결시 등방향 압력의 영향을 보기 위한 것은, 분말을 직육면체 모양의 고무 몰드에 충전한 뒤 정수압 성형기(CIP; Model CL3-23-30, Nikkiso, Japan)를 사용하여 147 MPa의 압력으로 성형한 후, 유리관을 사용하여 encapsulation 하였다. 그 후 이를 10°C/min로 승온하여 1720°C에서 Ar gas를 압력 매체로 하여 150 MPa의 압력으로 40분 동안 HIP(Model QIH-3, ABB Autoclave Systems, Inc., U.S.A.) 처리하였다. 소결 후 시편의 크기는 약 15×15×50 mm였다. 그 후 이 시편들을 입성장 시키기 위하여 다시 HIP을 사용하여 1800~2000°C,  $\text{N}_2$  분위기에서 20 MPa의 압력으로 1~4시간 동안 열처리하였다. 위와 같이 제조된 시편들은 ASTM C 20으로 규정된 water immersion 방법을 사용하여 밀도를 구하고, 이를 혼합원리(rule of

mixtures)를 이용하여 계산한 소결체의 이론밀도로 나누어서 상대밀도를 구하였으며, 상대밀도가 99% 이상 되는 시편만을 실험에 사용하였다.

파괴인성의 측정은 JIS R 1601에 규정된 대로 3×4×36 mm 크기를 이용하였다. 모서리는 45°로 면취하였고 격입 강도 시험시 인장면이 되는 4×36 mm 면과 모서리는 3  $\mu\text{m}$ 의 다이아몬드 연마제를 사용하여 최종 연마하였다. 파괴인성의 측정은 압자 압입 강도법(indentation strength method)을 사용하였는데, 이는 Vicker's indenter(Tukon microhardness tester, Page-Wilson, U.S.A.)를 이용, 연마된 4×36 mm 면에 3 kg의 하중으로 압입하고 이를 universal mechanical tester(Model 1122, Instron, U.S.A.)를 이용, 사점 곡강도를 측정하여 파괴인성을 구하였다. 이때 inner span 거리는 10 mm, outer span 거리는 30 mm였고, cross head 속도는 0.5 mm/min로 하였다.

미세구조를 관찰하기 위해서는 시편을 diamond saw를 사용 절단, mounting 한 후 30  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$ , 그리고 1  $\mu\text{m}$ 의 다이아몬드 연마제를 사용하여 차례로 연마한 뒤,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Shinyo Pure Chemicals Co. Ltd., Japan)를 이용하여 기계 화학적 연마(mechano-chemical polishing)<sup>29</sup>를 하였다. 연마된 시편은 용융 NaOH 내에서 1~2분간 부식시켜 주사전자현미경(Model JSM 840A, Jeol, Japan)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 미세조직과 파괴인성과의 상관 관계를 조사하기 위하여 image analyzer(Model Q-520, Cambridge, England)를 사용하였으며, Mitomo 등<sup>19</sup>이 사용한 방법을 이용하여 입자 굵기와 장단축 비를 결정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1720°C에서 28 MPa의 압력으로 40분 동안 HP한 시편과 150 MPa의 압력으로 40분 동안 HIP 처리한 시편을 다시 HIP을 사용하여 2000°C,  $\text{N}_2$  분위기에서 20 MPa의 압력으로 2시간 동안 열처리한 후의 미세조직이다. HP 후 열처리된 a)는 가압 방향(화살표 방향)의 수평 방향에 대한 면의 미세조직으로서, 많은 작은 입자들 사이에 가압 방향의 수직인 방향으로 배향된 조대한 입자들이 관찰되었다. HIP 후 열처리된 b)의 경우는 방향성이 없는 비교적 균일한 크기의 입자들이 관찰되었다.

Fig. 2는 HP와 HIP 처리 후 고온 열처리에 따른 장단축 비와 입자 굵기의 변화를 나타낸 것이다. 입자 굵기의 범위는 Pyzik 등<sup>17</sup>의 보고와 같이 입자 굵기(d)가

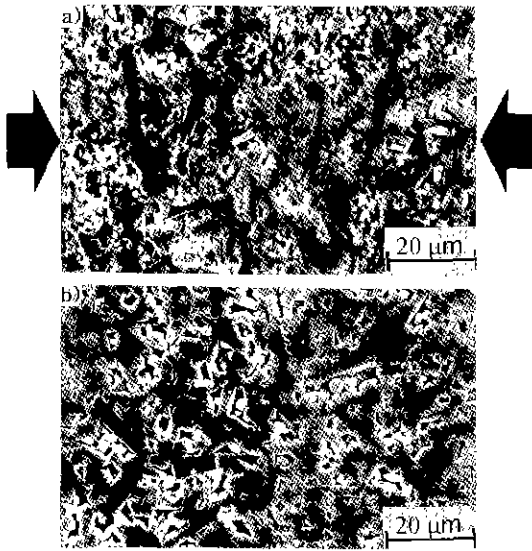


Fig. 1. Microstructures of 92Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (in wt%) specimens a) HPed under 28 MPa and b) Can/HIP treated under 150 MPa at 1720°C for 40 min and then heat treated at 2000°C under 20 MPa for 2 h in N<sub>2</sub> atmosphere.

2 μm 이상되는 큰 크기 입자들과 1 μm에서 2 μm 사이의 중간 크기 입자들, 그리고 1 μm 이하의 작은 크기 입자들의 세 가지로 나누었다. 이차원 평면상에서 측정된 장단축 비는 삼차원 공간상에서의 실제 장단축 비와 차이가 있는데, Wötting 등<sup>30)</sup>은 모든 입자들이 동일한 장단축 비를 가졌다는 가정하에 이차원 평면상에서 관찰되는 장단축 비 값들 중 상위 10%의 평균 값( $\bar{a}_{95}$ )이 삼차원 공간상에서의 실제 장단축 비 값을 제안하였다. 따라서 본 실험에서도 세 가지 굵기 범위의 입자들 각각 상위 10%의 장단축 비들의 평균 값을 각 범위를 대표하는 장단축 비로 사용하였다. 입자의 크기는 Mitomo 등<sup>13)</sup>의 보고와 같이 한 시편의 각기 다른 부분을 5회에 걸쳐 Image analyze하여 종합된 약 2000개의 입자들 중 가장 큰 10개 입자의 평균( $\bar{d}_{LG}$ )을 내어 사용하였다.

Fig. 2a)는 HP와 HIP 처리 후 고온 열처리에 따른 장단축 비의 변화를 나타낸 것이다. 소결 직후에는 두 경우 모두 입자 굵기가 2 μm 이상 되는 입자들은 관찰되지 않았고, 1~2 μm 범위와 1 μm 이하의 굵기를 가진 입자들만 관찰되었으며, 이들의 장단축 비는 HP와 HIP 처리한 것이 서로 유사하였다. 그러나 HP후 열처리한 경우는 HIP후 열처리 한 경우보다 세 가지 입자 굵기 범위 모두에서 장단축 비가 점차 커졌다. 특히 HP후

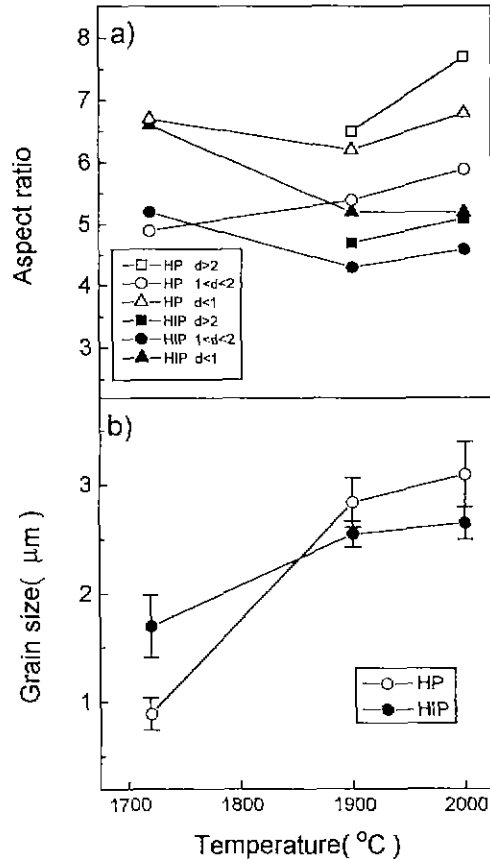


Fig. 2. Aspect ratios and grain sizes of 92Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (in wt%) specimens as a function of the temperature.

2000°C에서 열처리한 시편들 중 입자 굵기가 2 μm 이상되는 큰 입자의 경우, 장단축 비가 7.7이나 HIP후 열처리된 입자는 5.1로서 큰 차이를 보였다. 반면 HIP후 열처리한 시편의 경우는 열처리 온도가 증가할 수록 각 범위 입자들의 장단축 비가 작아지며 서로 비슷해지는 경향을 보였다. Fig. 2b)는 열처리 온도 증가에 따른 입자 굵기의 변화로서, 가압 소결 직후에는 HIP 처리된 시편의 입자가 굵었으나 열처리 온도가 증가될 수록 HP후 열처리된 입자의 굵기가 증가되었다.

Fig. 3은 이들 시편의 정규 입도 분포와 누적 분포를 비교한 것으로서, HP후 열처리된 시편은 이중 입도 분포 형태를 보였지만, HIP후 열처리된 시편은 단일 입도 분포를 보였다. 또한 HP후 열처리된 시편의 경우는 HIP후 열처리된 시편에 비해 평균 입자 굵기보다 작은 입자들의 양이 상대적으로 많을 뿐만 아니라 큰 입자들의 양도 많은 것이 관찰되었다. 따라서 이를 Fig. 2의 결과와

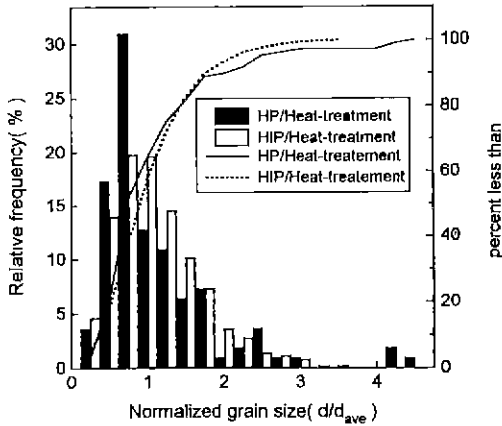


Fig. 3. Distributions of normalized grain size in the  $92\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$  (in wt%) specimens a) HPed under 28 MPa and b) Can/HIP treated under 150 MPa at  $1720^\circ\text{C}$  for 40 min and then heat treated at  $2000^\circ\text{C}$  under 20 MPa for 2 h in  $\text{N}_2$  atmosphere.

연계해서 볼 때 HP후 열처리된 시편의 경우는 평균 입자보다 작은, 많은 수의 입자들 사이에 큰 장단축 비를 가진 조대한 육각 기둥 모양의 입자들이 분포되어 있는 이종 입도 분포를 이루고 있음을 짐작할 수 있었다. 따라서 이는 균열 전파시 입자 굽기에 영향을 받는 crack bridging과 fiber pull-out, 장단축 비에 영향을 받는 crack deflection 등, 모든 인성 증가 기구면에서 HIP후 열처리된 시편에 비해 유리할 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 HP와 HIP 처리 후 고온 열처리하였을 때 입자 굽기의 증가에 따른 파괴인성 값의 변화를 나타낸 것이다. 질화규소의 주된 인성 증가 기구는 crack bridging<sup>8,11,14,15,18)</sup>이며 이는 입자 굽기의 제곱근에 비례하는 것으로 알려져 있다. HP후 열처리된 시편은 입자 굽기의 제곱근에 비례하여 파괴인성 값도 직선적으로 증가하고 있으므로 crack bridging이 주된 인성 증가 기구로 작용하고 있는 것을 알 수 있으나, HIP후 열처리된 시편은 열처리 온도의 증가에 따라 입자 굽기가 증가됨에도 불구하고 파괴인성 값의 증가가 관찰되지 않고 있다. 이는 질화규소의 자체 강화에 대한 다른 보고와 같이<sup>6,7,9,13,16,17,19)</sup> 두 시편 간의 입도 분포와 입자의 굽기, 그리고 장단축 비의 차에 의한 현상이라고 생각된다.

Fig. 5는 HP와 HIP 처리시의 미세구조 형성 과정을 도식적으로 설명한 것이다.  $\alpha$ 상의 질화규소와 소결 조제로 이루어진 a)와 같은 초기 분말을 소결을 위해 온도를 증가시키면 b)와 같이 소결 조제는 용해되어 액상을

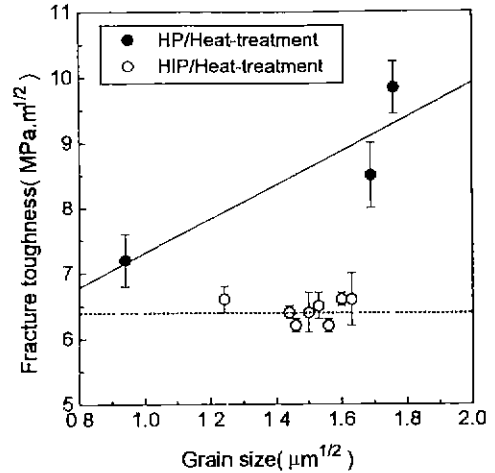


Fig. 4. Fracture toughness of  $92\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$  (in wt%) specimens as a function of the square root of grain size ( $\bar{d}_{1G}$ ).

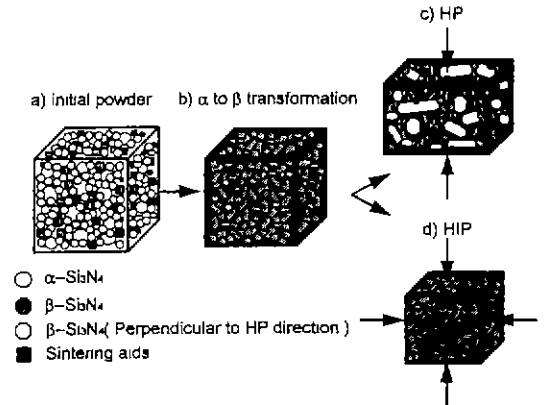


Fig. 5. Schematic diagram of microstructural evolution during pressure sintering.

형성하게 되고 저온 상인  $\alpha$ 상은 액상에 용해되었다가 고온상인  $\beta$ 상으로 재석출하게 된다. 생성된  $\beta$ 상의 핵들은 방향성을 갖지 않을 것이나, 그 후 HP 중의 입성장 단계에서는 압력 방향에 수평하게 c축 방향이 배열된 입자들은 입성장이 억제되는 반면, 수직 방향으로 배열된 입자들은 원활한 입성장으로 c)와 같이 이종 입도 분포를 띄게 된다고 생각된다. 그러나 HIP 처리시에는 모든 방향으로 고르게 입성장이 발생하므로 d)와 같이 균일한 입도 분포를 갖게 될 것으로 생각된다. 이러한 방향성은 미세조직 뿐만 아니라 기계적 물성에도 나타나는 것으로 알려져 있는데<sup>31-35)</sup>, Table 1은 HP후와 이를 다시  $1900^\circ\text{C}$ 와  $2000^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리한 시편들의 방

**Table 1.** Comparison of Fracture Toughness on Parallel and Perpendicular to HP Direction for  $92\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$  (in wt%) Specimens

| Heat-treatment temperature \ Relation to HP direction | Parallel to HP direction ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) | Perpendicular to HP direction ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) |
|---|--|---|
| 1720°C  | 6.41 ± 0.30  | 7.23 ± 0.44   |
| 1900°C  | 7.25 ± 0.30  | 8.50 ± 0.50   |
| 2000°C  | 8.00 ± 0.50  | 9.84 ± 0.40   |

향에 따른 파괴인성 값을 측정한 결과이다. 이는 HP 시 압력에 수평과 수직했던 면에 대해 각각 Vicker's indenter를 이용하여 압입한 후, 사점 곡강도 실험시 압입된 면이 각각 인장면이 되도록 하여 파괴인성을 측정한 결과로서, 두 경우 모두 압력에 수직했던 면에 대한 파괴인성 값이 높았다.

따라서 본 실험에서 HP와 HIP 처리 후 고온 열처리시 발생한 미세조직과 파괴인성 값의 차이는 소결시 압력이 가해지는 방향에 따른 현상이라고 생각된다. 즉, 일방향의 압력을 가하게 되는 HP의 경우는 압력에 수직한 방향으로만 입자들의 굵기와 장단축 비가 발달되고 수평 방향의 입자들은 입성장이 억제되므로 이중 입도 분포가 형성되는데 비해, HIP의 경우는 소결시 외부에서 가해지는 압력이 등방향이므로 입자들이 모든 방향으로 균일하게 발달하여 균일한 입도 분포를 갖게 됨을 알 수 있었다. 그러므로 소결시 등방향의 압력을 사용하게 되는 HIP보다 일방향의 압력을 사용하게 되는 HP가 이중 입도 분포와 장단축 비의 발달과 파괴인성의 증진에 유리한 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

질화규소에서 소결시 가압 방식이 열처리 후의 미세 조직과 파괴인성에 미치는 영향에 대해 알아보았다. HP 중에는 압력에 수직한 방향으로만 입자들이 발달되고 수평 방향으로는 입성장이 억제되므로 이를 고온 열처리 하였을 경우 이중 입도 분포와 큰 장단축 비를 보인 것으로 생각된다. 반면 HIP 처리시에는 입자들이 모든 방향으로 균일하게 발달하여 균일한 입도 분포와 상대적으로 작은 장단축 비를 나타내었다고 생각된다. 또한

HP후 열처리된 시편은 입성장됨에 따라 파괴인성 값이 증가되었으나 HIP후 열처리된 시편은 입성장이 발생하였음에도 불구하고 파괴인성의 증가가 관찰되지 않았는데, 이는 가압 방식의 차에 따라 발생한 입도 분포와 입자의 굵기, 그리고 장단축 비의 차에 의한 영향이라고 생각된다. 따라서 위의 실험 결과로부터 소결시 등방향의 압력을 사용하게 되는 HIP보다 일방향의 압력을 사용하게 되는 HP가 이중 입도 분포와 장단축 비의 발달과 파괴인성의 증진에 유리한 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술처의 연구비 지원을 받아 수행된 특정연구개발사업의 결과로서 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. E. Tani, S. Umabayashi, K. Kishi, K. Kobayashi and M. Nishijima, "Effect of Size of Grains with Fibre-like Structure of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  on Fracture Toughness," *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 1454-56 (1985).
2. E. Tani, S. Umabayashi, K. Kishi, K. Kobayashi and M. Nishijima, "Gas-Pressure Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with Concurrent Addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 5 wt% Rare Earth Oxide: High Fracture Toughness  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with Fiber-Like Structure," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(9), 1311-15 (1986).
3. Y. Tajima, K. Urashima, M. Watanabe and Y. Matsuo, "Fracture Toughness and Microstructure Evaluation of Silicon Nitride Ceramics," *Ceram. Trans.*, **1B**, 1034-41 (1988).
4. K. Matsuhira and T. Takahashi, "The Effect of Grain Size on the Toughness of Sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**(7-8), 807-16 (1989).
5. J.T. Beals and I. Bar-On, "Fracture Toughness and Fatigue Crack Propagation of Silicon Nitride with Two Different Microstructures," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**(7-8), 1061-71 (1990).
6. K.R. Selkregg, K.L. More, S.G. Seshadri and C.H. McMurty, "Microstructural Characterization of Silicon Nitride Ceramics Processed by Pressureless Sintering, Overpressure Sintering, and Sinter HIP," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**(7-8), 603-15 (1990).
7. M. Mitomo, M. Tsutsumi, H. Tanaka, S. Uenosono and F. Saito, "Grain Growth During Gas-Pressure Sintering of  $\beta$ -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(8), 2441-45 (1990).
8. N. Ramachandran and D.K. Shetty, "Rising Crack-Growth-Resistance (R-Curve) Behavior of Toughened

- Alumina and Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (10), 2634-41 (1991).
9. T. Kawashima, H. Okamoto, H. Yamamoto and A. Kitamura, "Grain Size Dependence of the Fracture Toughness of Silicon Nitride Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(4), 320-23 (1991).
  10. M. Mitomo and Y. Tajima, "Sintering, Properties and Applications of Silicon Nitride and Sialon Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(10), 1014-25 (1991).
  11. Y. Maniette, M. Inagaki and M. Sakai, "Fracture Toughness and Crack Bridging of a Silicon Nitride Ceramics," *J. Europ. Ceram. Soc.*, **7**, 255-63 (1991).
  12. D.E. Wittmer, D. Doshi and T.E. Paulson, "Development of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Self-Reinforced Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **13**(7-8), 907-17 (1992).
  13. M. Mitomo and S. Uenosono, "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of  $\alpha$ -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 103-08 (1992).
  14. S.R. Choi, J.A. Salem and W.A. Sanders, "Estimation of Crack Closure Stresses for In Situ Toughened Silicon Nitride with 8 wt% Scandia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(6), 1508-11 (1992).
  15. C.W. Li, D.J. Lee and S.C. Lui, "R-curve Behavior and Strength for In-Situ Reinforced Silicon Nitrides with Different Microstructures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(7), 1777-85 (1992).
  16. N. Hirotsaki, Y. Akimune and M. Mitomo, "Effect of Grain Growth of  $\beta$ -Silicon Nitride on Strength, Weibull Modulus, and Fracture Toughness," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(7), 1892-94 (1993).
  17. A.J. Pyzik and D.R. Beaman, "Microstructure and Properties of Self-Reinforced Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(11), 2737-44 (1993).
  18. S.R. Choi and J.A. Salem, "Crack-Growth Resistance of in Situ-Toughened Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 1042-46 (1994).
  19. N. Hirotsaki, Y. Akimune and M. Mitomo, "Microstructure Characterization of Gas-Pressure-Sintered  $\beta$ -Silicon Nitride Containing Large  $\beta$ -Silicon Nitride Seeds," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 1093-97 (1994).
  20. T.S. Sheu, "Microstructure and Mechanical Properties of the In Situ  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ $\alpha$ -SiAlON Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(9), 2345-53 (1994).
  21. K. Hirao, T. Nagaoka, M.E. Brito and S. Kanzaki, "Microstructure Control of Silicon Nitride by Seeding with Rodlike  $\beta$ -Silicon Nitride Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(7), 1857-62 (1994).
  22. P. Drew and M.H. Lewis, "The Microstructures of Silicon Nitride Ceramics During Hot-Pressing Transformations," *J. Mater. Sci.*, **9**, 261-69 (1974).
  23. D.R. Messier, F.L. Riley and R.J. Brook, "The  $\alpha/\beta$  Silicon Nitride Phase Transformation," *J. Mater. Sci.*, **13**, 1199-205 (1978).
  24. C. Greskovich, "Hot-Pressed  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Containing Small Amounts of Be and O in Solid Solution," *J. Mater. Sci.*, **14**, 2427-38 (1979).
  25. H. Knoch and G.E. Gazza, "On the  $\alpha$  to  $\beta$  Phase Transformation and Grain Growth During Hot-Pressing of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Containing MgO," *Ceramurgia International*, **6**(2), 51-56 (1980).
  26. C. Greskovich, "Microstructural Observations on Hot-Pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(2), C31 (1981).
  27. S. Hampshire and K.H. Jack, "The Kinetics of Densification and Phase Transformation of Nitrogen Ceramics," *Proc. Bri. Ceram. Soc.*, **31**(6), 37-49 (1981).
  28. D.D. Lee, S.J.L. Kang and D.N. Yoon, "Mechanism of Grain Growth and  $\alpha$ - $\beta$ ' Transformation During Liquid-Phase Sintering of  $\beta$ '-Sialon," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(9), 803-06 (1988).
  29. H. Vora, T.W. Orent and R.J. Stokes, "Mechanical Polishing of Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(9), C140-41 (1982).
  30. G. Wötting, B. Kanka and G. Ziegler, "Microstructural Development, Microstructural Characterization and Relation to Mechanical Properties of Dense Silicon Nitride," pp. 83-96 in *Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics*. Edited by S. Hampshire. Elsevier Applied Science, London, U.K., 1986.
  31. F.F. Lange, "Relation Between Strength, Fracture Energy, and Microstructure of Hot-Pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(10), 518-22 (1973).
  32. Y. Goto, A. Tsuge and K. Komeya, "Preferred Orientation and Strength Anisotropy of Pressureless Sintered Silicon Nitride," *J. Europ. Ceram. Soc.*, **6**, 269-72 (1990).
  33. M. Sugano, T. Satake, H. Kisuki, Y. Fujimoto, H. Sato and E. Saganuma, "A Microstructural Study of Mechanical Properties in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(6), 472-78 (1991).
  34. F. Lee and K.J. Bowman, "Texture and Anisotropy in Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(7), 1748-55 (1992).
  35. H.L. Park, O.S. Lee, H.D. Park and J.D. Lee, "Effect of Microstructures and Sintering Additives on the Mechanical Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>," *Kor. J. Mater. Res.*, **2**(5), 330-36 (1992).