

보강제로 첨가된 Si_3N_4 Whisker와 SiC Platelet가 α/β Sialon 복합체의 상변태와 기계적 물성에 미치는 영향

한병동 · 임대순 · 박동수* · 이수영* · 김해두*

고려대학교 재료공학과

*한국기계연구원 요입재료그룹

(1995년 9월 11일 접수)

Effect of Si_3N_4 Whisker and SiC Platelet Addition on Phase Transformation and Mechanical Properties of the α/β Sialon Matrix Composites

Byung-Dong Han, Dae-Soon Lim, Dong-Soo Park*, Soo-Young Lee* and Hae-Doo Kim*

Dept. of Mater. Eng., Korea Univ.

*Ceramic Mater. Group, KIMM

(Received September 11, 1995)

요 약

Si_3N_4 whisker와 SiC platelet가 첨가된 α/β sialon 복합체를 일간가압소결법에 의해 제조하였고, 상변태와 기계적 물성에 미치는 보강제의 영향을 조사하였다. Si_3N_4 whisker와 SiC platelet는 sialon의 $\alpha \rightarrow \beta$ 상변태를 촉진시켰다. TEM/EDS 분석 결과 휘스커를 포함한 입자는 고순도 Si_3N_4 의 core와 sialon의 rim으로 구성된 'core-rim' 구조를 가진다는 것을 알 수 있었다. 복합체의 꺾임강도는 보강제의 양이 증가함에 따라 감소하였고, 반면에 파괴인성은 증가하였다. 휘스커 강화 복합체의 경우, 1300°C 에서의 고온강도는 상온강도에 비해 약 130 MPa 낮았다.

ABSTRACT

α/β sialon based composites containing silicon nitride whisker and silicon carbide platelet were fabricated by hot pressing. Effect of the reinforcing agents on the α to β phase transformation of the sialon as well as on the mechanical properties was investigated. Silicon nitride whisker and silicon carbide platelet promoted the phase transformation. TEM/EDS analysis revealed that the grain containing the whisker had 'core-rim' structure; core being high purity Si_3N_4 whisker and rim being β -sialon. Flexural strength of the composite decreased with the reinforcement addition which, on the other hand, improved fracture toughness of it. High temperature strength was measured at 1300°C to be about 130 MPa lower than that measured at RT for the whisker reinforced composites.

Key words: Silicon nitride, Whisker, Platelet, Core-rim, Flexural strength, Fracture toughness

1. 서 론

고온구조용재료에 널리 이용되고 있는 질화규소세라믹스(Si_3N_4)는 강도, 내식성, 내마모성, 내열충격성 등 열적·기계적 성질이 우수하며, 특히 이런 특성들이 적절히 조화를 이루고 있어 많은 분야에 응용되고 있다. 그러나 질화규소는 고온에서 소결조제의 영향으로 고온강도가 떨어진다는 단점을 가지고 있어 이를 보완한

질화규소 고용체인 sialon에 대한 연구가 대두되었다. α/β sialon은 Y_2O_3 , AlN을 소결조제로 하여 Y- α -sialon의 전체 조성을 변화시켜 다양한 α/β 비를 갖게 한 sialon으로서, 이전의 연구에 따르면 α 상이 10%이며 화학양론적(stoichiometry) 조성일 때 1300°C 의 고온에서도 1075 MPa의 높은 강도를 유지한다는 것을 알 수 있었다¹⁾. 그러나 이러한 우수한 상온, 고온강도에도 불구하고 α/β sialon은 상대적으로 낮은 파괴인성값을 가져 재료의

수명이나 신뢰성이 떨어져 더 많은 분야로의 응용이 제한되었다. 이에 α/β sialon을 기지상(matrix)으로 하여 Si_3N_4 whisker와 SiC platelet를 첨가한 세라믹 복합체를 제조하여 고온강도를 유지하면서 파괴인성을 증진시키 고자 하였다.

세라믹 복합재료에서 인성증진을 위해 첨가된 휘스커는 alumina 기지에서의 경우에는 효과적으로 기계적 물성을 증진시켰으나, 질화규소세라믹스에 첨가된 SiC whisker나 Si_3N_4 whisker는 alumina 복합체에서 얻어진 결과에 비해서 파괴인성이 그리 크게 증가하지 않았다²⁾. 보강재 첨가로 인한 복합체의 파괴인성의 향상은 기지 상으로 쓰인 재료에 의해 크게 영향을 받는다; 낮은 장축비(aspect ratio)의 입자들로 인해 낮은 K_{IC} 값을 가지는 재료는 휘스커 첨가에 의해 인성이 크게 증진될 수 있으나, 높은 장축비의 입자를 가진 재료의 경우에는 인성의 증가폭이 크지 못하다. 질화규소에 있어서의 휘스커의 첨가가 파괴인성을 크게 향상시키지 못하는 이유 중의 하나는 기지상인 질화규소의 장축비가 높기 때문이다³⁾.

한편, Kawashima 등에 의해 질화규소가 β - Si_3N_4 주 상입자를 성장시킴으로써 파괴인성이 향상될 수 있다고 보고된 후⁴⁾, seeding technique을 포함한 조대한 입자를 가진 미세구조를 얻으려는 많은 노력이 행해졌다⁵⁾. 최근의 질화규소 세라믹스에 대한 plasma etching법에 의하면 seeding technique에 의해 만들어진 β 결정립은 'core-rim' 구조를 가진다는 것이 알려지므로써 seed를 중심으로 한 용해-재석출(solution-reprecipitation) 과정에 의해 조대한 결정립이 형성되어짐이 밝혀졌다.

본 연구에서는 Si_3N_4 whisker 또는 SiC platelet를 첨가하여 상변태에 미치는 영향과 미세구조 발달 및 복합체의 기계적 물성에 대해 조사하였으며, 특히 Si_3N_4 whisker가 seed crystal로 사용될 수 있는 가능성에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 분말은 Si_3N_4 (E10, Ube, Japan), Y_2O_3 (Fine, H.C. Stark, Germany), AlN(C, H.C. Stark, Germany)이며, Si_3N_4 whisker(SN-WB, Ube, Japan), SiC platelet(F, C-Axis, Canada) 등이 보강재로 사용되었으며, whisker는 0.61 wt%의 O와 20 ppm 이하의 Al을, platelet는 0.3 wt%의 O와 0.01 wt%의 free carbon을 함유하였다.

Table 1은 시편의 조성을 나타내는 것으로서, A시편(A

Table 1. Compositions of the Specimens (in wt%)

specimen	powder				
	Si_3N_4	Y_2O_3	AlN	$\text{Si}_3\text{N}_4)_w$	SiC) _{pl}
A ₀	93	4	3	—	—
A ₅	88	4	3	5	—
A ₁₀	83	4	3	10	—
A ₂₀	73	4	3	20	—
A ₃₀	63	4	3	30	—
B	74	3	3	—	20

열의 숫자는 첨가된 휘스커의 부피분율)은 보강재로 휘스커를 사용하였고, 4 wt%의 Y_2O_3 와 3 wt%의 AlN을 소결조제로 하여 제조하였으며, B시편은 보강재로 20 vol%의 SiC platelet를 사용하였고, 3 wt% Y_2O_3 와 3 wt% AlN를 소결조제로 하여 제조하였다.

기지상으로 쓰이는 Si_3N_4 , Y_2O_3 , AlN 분말의 적정량을 직경 5 mm의 Si_3N_4 ball(SUN11, Nikkato, Japan), 에탄올과 Acetal jar를 사용하여 72시간동안 습식볼밀링한 후, 슬러리(slurry) 물질을 얻었다. 여기에 ultrasonic horn과 질소가스유동화(nitrogen gas fluidizing)로 휘스커를 고르게 분산시킨 후, 건조하여 소결 전 최종 분말을 얻었다. 이 분말을 BN이 코팅된 흑연 몰드와 펀치를 사용하여 1820°C-30 MPa-1시간의 조건으로 열간가압소결을 하였다. 소결된 시편을 다이아몬드 휠로 자른 후, # 800까지 연삭가공하여 X선 회절분석을 행하였다. 상온, 1300°C 고온에서의 3점굽힘강도는 공기분위기에서 측정되었으며, 강도측정을 위한 span은 상온에서는 20 mm, 1300°C에서는 30 mm였다. Vickers 미세경도는 4.9N의 하중에서 15초 유지한 후 측정하였고, 98N 하중의 Vickers 압흔기를 사용하여 균열 길이를 측정한 후 Evans-Charles 식⁶⁾을 통해 파괴인성을 얻었다.

주사전자현미경(SEM)을 통한 미세구조 관찰을 위해 시편을(NaOH+KOH) 용융염에 에칭하였고, 투과전자현미경(TEM) 시편은 일반적 과정인 grinding-dimpling-ion milling을 통해 준비하였으며, Link EDS system이 장착된 JEOL 2000CX 기종의 TEM을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 보강재 함량에 따른 시편의 상대밀도를 나타낸 것이다. 30 vol% Si_3N_4 whisker가 첨가된 시편을 제외하고, 모든 시편들이 이론밀도의 99.5% 이상으로 높은 치밀화를 이루었으나, whisker 첨가량 증가에 따라 상

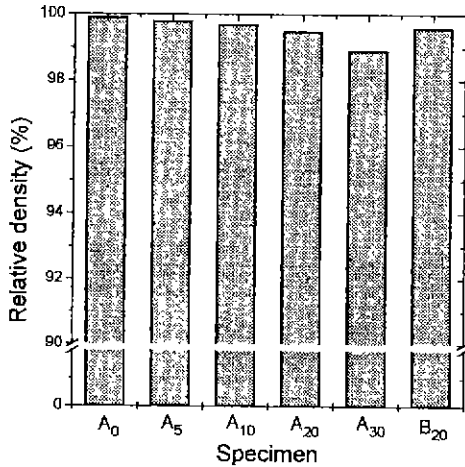


Fig. 1. Relative density of the specimens; high density above 99.5% of theoretical density except the ones containing 30 vol% Si₃N₄ whisker.

대밀도는 조금씩 감소하는 경향을 보였다. 이는 첨가된 다량의 휘스커가 소결시 입자들의 재배열과 치밀화를 방해한 이유로 생각된다⁷⁾. 그래서 휘스커 강화 복합재료는 치밀화를 위해 휘스커 함량이 증가함에 따라 소결시에 더 많은 액상이 요구된다.

Fig. 2는 X선 회절분석을 통해 시편들의 α-Si₃N₄ 상 함량을 구한 것으로서 보강제가 첨가되지 않은 A₀ 시편은 10%의 α상을 가지는 반면에, 5 vol% 휘스커가 첨가된 시편의 경우에는 α상이 검출되지 않는다. 이것으로 Si₃N₄ whisker의 첨가로 인해 상변태가 촉진되었음을 알 수 있다. 또한 시편에 첨가된 소결조제(Y₂O₃, AlN)는 시편 종류에 상관없이 고정되어 있으므로, α-Si₃N₄만 고려한다면 실제적으로는 휘스커 함량이 증가함에 따라 소결조제는 증가한 것이다. 즉 Fig. 2에서 휘스커 함량이 증가함에 따라 α상이 더 많이 검출되는 것은 Sugiyama 등의 보고에서 소결조제 첨가량에 따라 보다 많은 α상이 검출된다는 것과 잘 일치하며⁸⁾, 따라서 휘스커 강화 복합체 내의 α상은 적어도 휘스커가 첨가되지 않은 시편 내의 α상 이상 검출되어야 한다. 그러나 이런 예상은 위의 분석 결과와 일치하지 않으며, 이 이유는 휘스커가 상변태 촉진에 강한 영향을 주었기 때문으로 생각된다. 휘스커 뿐만 아니라 SiC platelet도 기지상의 상변태를 촉진시켰음을 알 수 있다. SiC whisker, particulate, Si₃N₄ whisker와 같은 보강제가 상변태에 영향을 미친은 이미 수차례 보고된 바 있다^{9,10)}. Hwang 등은 자체강화 질화규소 복합재료(self-reinforced Si₃N₄ composites)에 있어서 SiC platelet 첨가에 의해 상변태가 더 빨라진다고

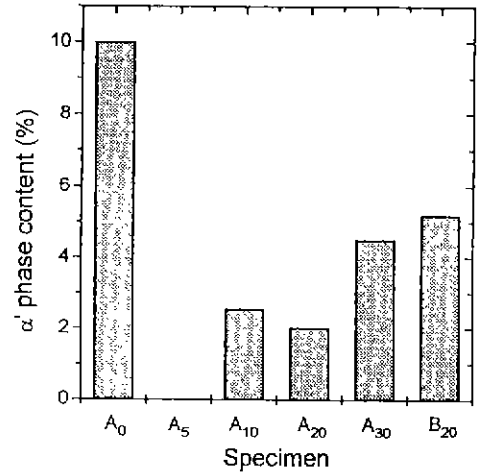


Fig. 2. α' phase content of the specimens; A₀: no reinforcement, A₅: 5 vol% Si₃N₄ whisker reinforced, A₁₀: 10 vol% Si₃N₄ whisker reinforced, A₂₀: 20 vol% Si₃N₄ whisker reinforced, A₃₀: 30 vol% Si₃N₄ whisker reinforced and B: 20 vol% SiC platelet reinforced composite.

보고했으나, SiC platelet가 어떠한 메커니즘으로 질화규소세라믹스의 상변태를 촉진시키는 지는 명확하지 않으며, SiC particulate나 whisker는 오히려 상변태를 저하시킨다고 보고한 바 있다⁹⁾.

Fig. 3은 에칭 후 SEM을 통해 관찰된 A₂₀, A₀ 시편의 미세조직을 나타내는 사진으로서 A₂₀의 휘스커 주위의 기지상과 A₀의 미세한 결정립을 비교하면 그 크기나 모양이 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이는 휘스커가 기지상의 미세조직 발달을 저해하지 않는다는 것을 보여준다. Fig. 3(a)는 기지상 주변에 존재하는 휘스커를 포함한 큰 입자가 'core-rim' 구조를 가진다는 것을 보여준다. 질화규소세라믹스의 'core-rim' 구조는 β-Si₃N₄ seed를 포함하는 계에서 많은 연구자들에 의해 보고되었다¹¹⁾. 따라서 Fig 3(a)는 휘스커가 β상의 핵으로 작용하여 상변태를 촉진시켰음을 나타낸다. Fig 4는 A₂₀ 시편에 대한 TEM 사진과 EDS 분석결과로서 'core-rim' 구조에 대한 명확한 설명을 가능하게 해준다. Fig. 4(b), (c)는 EDS 분석을 통해 core, rim 부분에 대해 성분조사를 한 것으로서 core에서는 Si가, rim 부분은 Si 뿐만 아니라 Al이 검출되었으며, 그 정량분석결과는 Table 2에 나타났다. 여기서 core 부분은 0.89 atomic%의 Al을 포함하고 있지만 이 Al의 양은 core 부분이 아닌 기지상에서 검출되는 양과 비슷한 소량이며, 또한 출발물질조성에서 검출된 3.54%의 Al/(Si+Al) 원자분율비는 기지

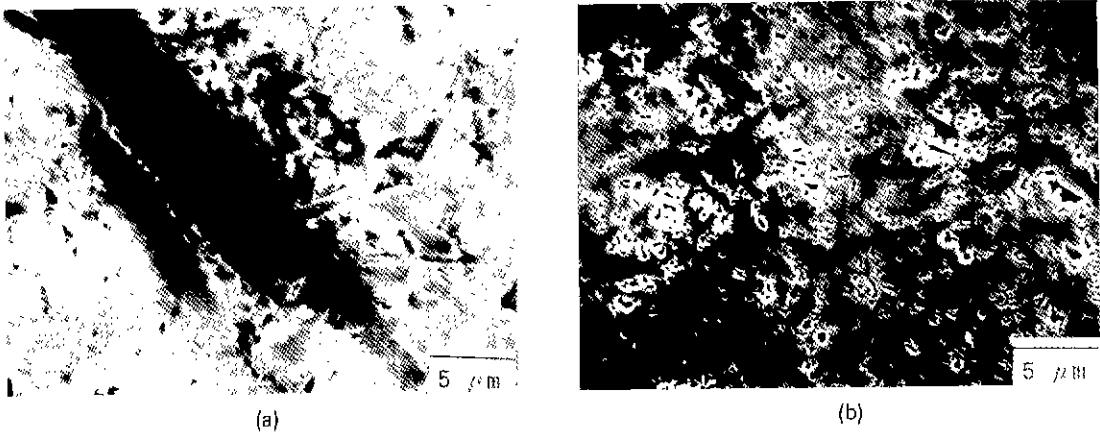
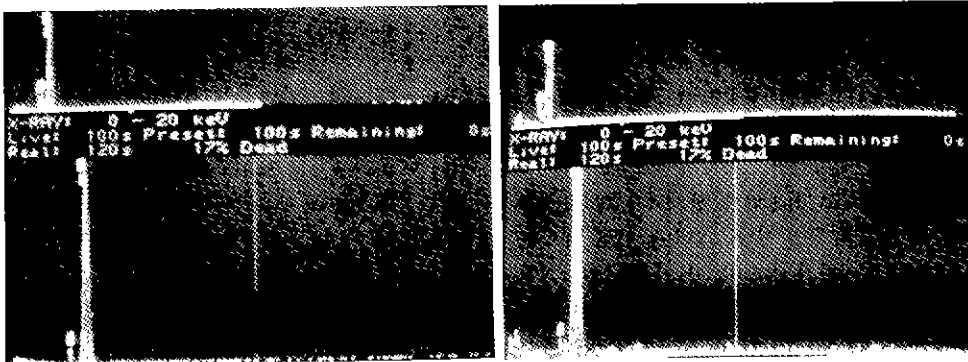


Fig. 3. SEM micrograph of the etched specimens; (a) A_{20} : with 20 vol% Si_3N_4 whisker, (b) A_0 : with no reinforcement.



(a)



(b)

(c)

Fig. 4. TEM micrograph and EDS results of specimen A_{20} ; (a) TEM micrograph showing the 'core-rim' structure and the misfit dislocations at the boundary between the core and the rim, (b) EDS result revealing that only Si was detected at the core, and (c) EDS result showing that Al as well as Si was present in the rim.

Table 2. Elemental Compositions Detected by EDS (in atomic %)

Area \ Element	Si	Al	Y
Core	99.11	0.89	—
Rim	96.99	3.01	—
Triple Point	67.58	5.45	26.97



Fig. 5. TEM micrograph of the triple point of A₂₀; EDS analysis revealed that it was composed of 54 wt% Y, 43 wt% Si and 3.3 wt% Al.

상에서 얻어진 Al 양과 유사한 것으로 볼 때, core 부분은 고순도의 β-Si₃N₄였으며, rim은 치환범위 z가 0.23인 β-sialon임을 알 수 있었다. Fig. 4(a)에서는 core와 rim의 계면을 따라 core 부분과 rim 사이의 격자상수 차이에 의해 발생한 misfit dislocation을 볼 수 있다. 이와 같이 휘스커 강화 복합재료의 'core-rim' 구조는 Si₃N₄ whisker가 seed 역할을 하여 높은 장축비를 가진 큰 주상 입자로의 성장이 이루어짐을 잘 설명해 준다.

Fig. 5는 삼중점(triple point)에서 Y, Al, Si를 함유한 입자간 유리상(intergranular glassy phase)을 보여주는 TEM 사진으로서, EDS를 통한 성분분석결과 Y는 54 wt%, Si는 43 wt%, Al은 3.3 wt% 검출되었다. 만약 이 원소들이 비교적 낮은 소결온도(1820°C)에서 산화물로 존재한다면 그 액상산화물은 41.2 wt% Y₂O₃, 55 wt% SiO₂, 3.8 wt% Al₂O₃을 함유하게 된다. 그런데 Y₂O₃-SiO₂-Al₂O₃계의 상평형도에 따르면¹²⁾ 이 조성은 약 1600°C 이상의 고온에서 녹는점을 가진다는 것을 알 수 있다. 이러한 이유로 본 실험에서 제조한 복합재료는 1300°C의 고온에서도 높은 강도를 가질 것으로 예상된다.

SiC platelet의 첨가는 복합재료 기지상의 미세구조에



Fig. 6. TEM micrograph of the composite specimen containing SiC platelet; the platelet had thin film which separated it from the matrix.

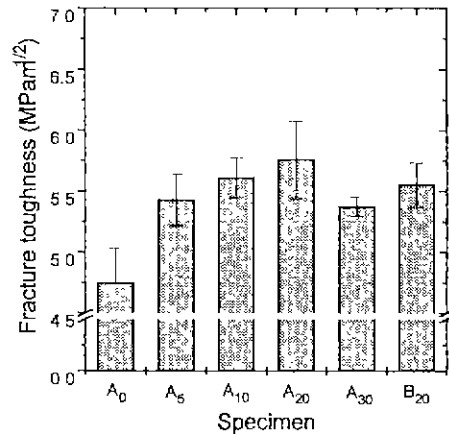


Fig. 7. K_{IC} value of the composites: K_{IC} increased with the content of the whisker up to 20 vol% and decreased due to the lower density between 20 vol% and 30 vol%.

큰 영향을 미치지 못했다. 각각의 SiC platelet는 whisker나 particulate에 비해 매우 큰 부피를 가지고 있어 일정한 부피분율에서 platelet의 수는 오히려 더 적게 된다. 따라서 기지상이 SiC platelet에 의해 방해받지 않고, 고유의 미세조직으로 발달될 수 있었다. Fig. 6의 TEM 사진은 SiC platelet 표면에 존재하는 얇은 필름을 보여 주는데, 이는 Braue에 의해 보고된 바 있는 carbon 필름인 것으로 생각된다¹³⁾.

Vickers 미세경도치는 A 시편의 경우 약 16 GPa으로 균일했으며, B 시편은 17.9 GPa이었는데 이것은 Si₃N₄에 비해 SiC가 경도가 더 높기 때문으로 생각된다. Fig. 7은

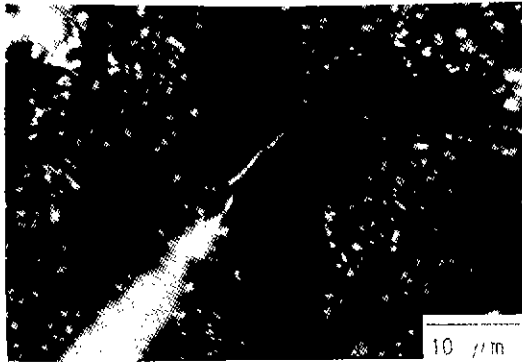


Fig. 8. SEM micrograph of the indentation crack; the crack cut through the whisker.

시편들의 파괴인성값을 나타낸 것이다. 20 wt%까지 휘스커 함량이 늘어날수록 파괴인성은 증가했고, 20 wt%에서 30 wt%까지는 오히려 감소했다. 20 wt% 휘스커를 포함한 시편의 경우에 휘스커를 첨가하지 않은 시편보다 인성이 20% 증진되었다. 이는 alumina 복합재료에서 보강재 첨가에 따라 인성이 2배로 증진되는 것과 비교할 때 인성증가폭이 작은 것이다. Ekström에 따르면, SiC whisker는 sialon 기지상과의 강한 계면결합으로 인해 균열이 입자를 통과하며(transgranular) 전파되어 파괴가 일어나고, Si₃N₄ whisker의 경우에는 균열이 입자계면을 따라(intergranular) 전파된다고 보고되었다¹⁴⁾. 그러나 본 연구의 결과에 따르면 Si₃N₄ whisker의 경우에도, Fig. 8에서와 같이 균열이 입체를 통해 전파할 뿐 아니라 whisker를 관통하여 절단하면서도 전파된다. 질화규소세라믹스의 일반적인 인성강화메커니즘에는 crack bridging, pullout 등이 있으며, 이 crack bridging 메커니즘에 따라 인성값(K_{IC})은 주상입자 지름의 제곱근에 비례한다는 것을 고려할 때^{15,16)}, 본 연구에서 첨가된 Si₃N₄ whisker는 용해와 재석출에 의한 입자성장을 통해 기지입자보다 훨씬 큰 크기를 가지게 되었고, 이러한 이유로 인해 균열이 휘스커를 절단하며 진행함에도 불구하고 파괴인성이 증진된다. 즉, Si₃N₄ whisker는 균열 진행을 정지시킬 만큼 강하지는 않으나, 절단되는데 필요한 에너지에 의해 균열의 진행을 방해하게 되고, 이로써 alumina 복합재료에 비해 큰 인성증가폭은 가지지 못하지만, 휘스커 첨가에 따라 파괴인성값이 증가한다. 또한 기지상에 5 wt% whisker를 첨가하여 14% 인성값이 증가하였으며, 5 wt% 이상으로 whisker 양이 증가함에 따라 인성증가폭이 감소하였는데, 이는 이미 길게 성장한 휘스커를 가진 미세구조는 부가적인 휘스커를 첨가하더라도 크게 변화되지 않기 때문이다. SiC platelet는 크기가 17 μm

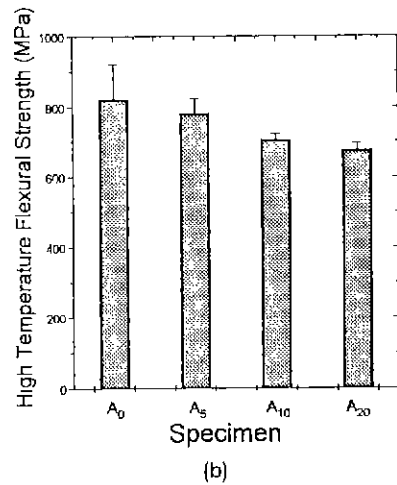
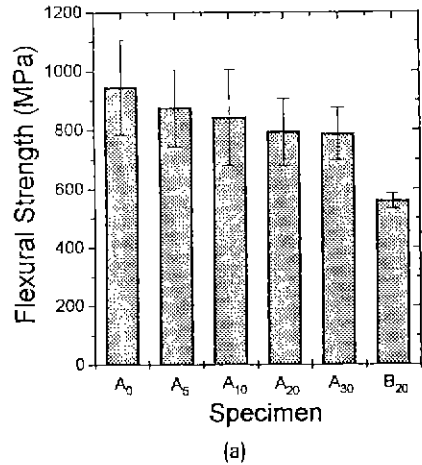


Fig. 9. Three point flexural strength of the specimens measured at (a) RT and (b) 1300°C; the difference of RT strength and high temperature strength was almost independence of the whisker content.

로서 매우 크고, Fig. 6에서 본 것 같이 기지상과 보강재 사이의 존재하는 얇은 필름으로 인해 인성증가폭이 클 것으로 생각되었지만, 휘스커에 비해 인성이 그리 크게 증가하지 않았다.

Fig. 9는 공기분위에서 측정된 상온 및 1300°C 고온 3점취임강도 결과를 나타낸 것이다. 첨가된 보강재 양이 증가할수록 강도가 감소하였고, 1300°C의 고온강도에서도 같은 경향을 보였으며, 상온과 고온에서의 강도 차이는 A₅ 시편을 제외하고 약 130 MPa이었다. Whisker는 기지상의 결정립보다 훨씬 조대하기 때문에 whisker가 첨가된 시편에서는 whisker가 파괴의 원인이 될 수 있

으며, 따라서 이들의 양이 증가함에 따라 상온강도가 떨어지게 된다¹⁰⁾. 입계상이 고온강도에 미치는 영향은 A 시편들 모두에게 유사했으며, 시편들 사이의 고온강도값의 차이는 상온에서와 같이 설명될 수 있다. 상온강도에 비해 1300°C의 고온강도저하는 130 MPa이었는데, 이는 Y₂O₃, Al₂O₃가 첨가된 Si₃N₄의 1000°C에서의 강도값이 상온에 비해 약 350 MPa 감소되는 것과 비교해 볼 때¹⁷⁾, 본 실험에서 제조한 시편의 고온강도는 우수함을 알 수 있다. 실제로 A₀~A₂₀ 시편들은 1300°C의 고온에서도 상온강도의 85% 이상을 유지하고 있음을 알 수 있는데, 이러한 우수한 고온강도는 입계유리질상의 영향이 상대적으로 적다는 것을 의미한다. B 시편의 경우에는 상온에서 559±26 MPa의 작은 강도값을 가졌다. 이것은 크기가 큰 platelet가 결합으로 작용하여 시편의 강도를 떨어뜨린 것으로 생각되는데, SiC particulate¹⁸⁾, whisker⁹⁾가 질화규소의 강도를 증가시킨다는 보고와는 달리 platelet는 재료의 강도에 바람직하지 못한 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

Si₃N₄ whisker와 SiC platelet를 첨가한 sialon 복합체가 열간가압소결법에 의해 완전히 치밀화되었으며, 첨가된 보강제가 상변태에 미치는 영향과 시편의 미세구조, 기계적 물성에 관해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Si₃N₄ whisker와 SiC platelet는 sialon 기지상의 상변태를 촉진시켰다.
2. TEM/EDS를 통해 고순도의 Si₃N₄ whisker core와 β-sialon rim을 포함하는 'core-rim' 구조를 확인할 수 있었으며, SEM을 통해 whisker 결정립의 성장을 알 수 있었으나 기지상의 미세조직은 whisker의 첨가에 의해 크게 영향받지 않았다.
3. 시편의 인성강화는 Si₃N₄ whisker가 SiC platelet에 비해 보다 효과적이었다; 20 wt% whisker가 첨가된 시편의 K_{IC}는 20% 증진되었으며, platelet 경우에는 15% 증가하였다.
4. 상온 및 고온취임강도는 보강제 첨가에 따라 감소하였으며, 상온과 고온에서의 취임강도차이는 whisker 함량에 거의 무관하였다.

REFERENCES

1. D.S. Park, S.Y. Lee, H.D. Kim, W.S. Choi, D.S. Lim and B.D. Han, "Hot Pressing of the Silicon Nitride

Based Ceramics and Their Mechanical Behavior," *The Korean Journal of Ceramics*, **1**(1), 45-54 (1995)

2. T. Ekstrom, "Research and Engineering Applications of Silicon Nitride Based Ceramics," *Mater. Forum*, **17**, 67-82 (1993)

3. K.L. Lai and T.Y. Tien, "Kinetics of β-Si₃N₄ Grain Growth in Si₃N₄ Ceramics Sintered under High-Nitrogen Pressure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(1), 91-96 (1993).

4. T. Kawashima, H. Okamoto, H. Yamamoto and A. Kitamura. "Grain size dependence of Fracture Toughness of Silicon Nitride Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(4), 320-323 (1991).

5. H. Feuer, G. Woetting and E. Guggel. "Some New Aspects of Microstructural Development during Sintering of Silicon Nitride," *Key Eng. Mater.*, **89-91**, 123-128 (1994).

6. A.G. Evans and E.A. Charles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (7-8), 371-372 (1976).

7. M. Andou and A. Sawaoka, "Sinterability and Fracture Toughness of β-Si₃N₄ Whisker Added Silicon Nitride," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**(9), 890-892 (1994).

8. N. Sugiyama, Y. Ukyo and S. Wada, "Phase Relations between α- and β-sialons in Si₃N₄(-SiO₂)-AlN-Y₂O₃ System," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**(7), 729-732 (1993).

9. C.J. Hwang, K. Yang, D. Beaman and H. Klassen, "Effect of Silicon Carbide Addition on a Self-Reinforced Silicon Nitride," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **13**(9-10), 1032-1039 (1992).

10. J. Homeny and L.J. Ncergaard, "Mechanical Properties of β-Si₃N₄ Whisker/Si₃N₄ Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(11), 3493-3496 (1990).

11. N. Hirotsaki, M. Tanimura, Y. Okamoto, Y. Akimune and M. Mitomo, "TEM Analysis of Core-Rim Structure in β-Silicon Nitride Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102** (9), 875-879 (1994).

12. Phase Diagram for Cermists, ed. M.K. Reser, 4th print, Vol. 12, P165, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, U.S.A., 1979.

13. W. Braue, "Interfacial Boundaries in Si₃N₄ Based Ceramic Composites: Constraints from Matrix Effects and Stability of Microstructure," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **10**, 175-193 (1992).

14. T. Ekström, "Sialon Composite Ceramics," *Key Eng. Mater.*, **89-91**, 327-332 (1994).

15. P.F. Becher, "Microstructural Design of Toughened Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 255-269 (1991).

16. M. Mitomo and S. Uenosono, "Microstructural Development During Gas Pressure Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 103-108 (1992).

17. D.S. Park, Unpublished work.

18. K. Niihara, "Strength and Toughness of Brittle Ceramic Materials," *Ceramics Japan*, **25**(1), 17-18 (1990).