

반응소결에 의해 제조된 Si_3N_4 -TiN 복합세라믹스의 미세조직과 파괴특성

이병택 · 김해두

한국기계연구원 재료기술연구부 요업재료그룹
(1996년 3월 6일 접수)

Microstructure and Fracture Characteristic of Reaction-Sintered Si_3N_4 -TiN Composite

Byong-Taek Lee and Hai-Doo Kim

Ceramic Mater. Group, Korea Institute of Machinery and Mater.
(Received March 6, 1996)

요 약

반응소결에 의해 제조한 Si_3N_4 -TiN 복합재료의 미세조직과 파괴특성간의 관계를 OM, XRD, SEM, TEM을 이용하여 연구하였다. 많은 잔류기공을 포함하고 있는 반응소결한 Si_3N_4 -TiN 복합재료는 상당량의 잔류 Si 뿐만 아니라 α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 및 TiN 결정체들로 구성되어 있다. 후처리소결에 의해 이 복합체는 rod-like 형태의 Si_3N_4 기지로 변화하였으며 β - Si_3N_4 와 TiN상들을 포함하는 치밀한 소결체로 되었다. 또한 Si_3N_4 와 TiN 입자들 사이의 계면에서 반응상은 형성되지 않았다. 주요 파괴양식은 입계파괴이며 crack deflection, crack bridging 및 microcracking 기구에 의해 평균 파괴인성치는 $10.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 로 높은 값을 보였다.

ABSTRACT

Relationship between microstructure and fracture characteristic of reaction-sintered Si_3N_4 -TiN composite has been studied by optical microscope, X-ray diffractometer, scanning electron microscope and transmission electron microscope. Reaction-bonded Si_3N_4 -TiN composite containing many residual pores was constructed with α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 and TiN crystallines as well as some amounts of residual Si. By the post-sintering, the composite was changed to rod-like Si_3N_4 grains and dense body contained β - Si_3N_4 and TiN phases. No reaction compounds were formed at the interfaces between Si_3N_4 and TiN grains. The main fracture mode was intergranular type, and the fracture toughness was found to be $10.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ due to the crack deflection, crack bridging and microcracking mechanisms.

Key words: Ceramic composite, Reaction-sintering, Si_3N_4 -TiN

1. 서 론

최근 Si_3N_4 세라믹스의 제조단가를 낮추기 위해 경제성에서 유리한 반응소결공정에 관한 연구가 재조명되고 있다^{1,2}. 특히 이 공정은 원료로 금속 Si 분말을 사용하기 때문에 경제적인 측면에서 큰 장점이 있을 뿐만 아니라 종래의 Si_3N_4 원료분말을 사용한 가압에 의한 액상소결법보다 치수제어가 용이하여 가공비의 절감에서도 유리하다.

한편 Si_3N_4 세라믹스의 기계적 특성을 향상시키기 위해 기지의 입형을 제어하거나 제2상의 복합화 연구가 활발히 진행되어 왔다. 전자의 경우 1800°C 이상의 고온에서

장시간 열처리에 의해 rod-like형의 β - Si_3N_4 를 형성시킬 수 있으며³ K_{IC} 는 이때 형성된 β - Si_3N_4 의 aspect ratio 및 diameter에 크게 의존한다. Mitomo와 Tajima는 K_{IC} 에 미치는 β - Si_3N_4 입자의 평균직경의 영향에 대해 연구했으며⁴ 직경에 비례하여 증가함을 보여주어 조직제어를 위한 열처리공정에 있어서, 유지시간 및 온도 영향의 중요성을 암시해 주었다. 한편 후자의 경우 다양한 형태의 SiC(whisker, platelet)^{5,6} 및 self-reinforcement를 위한 Si_3N_4 whisker 분산⁷, 또는 부분안정화 ZrO_2 에 의한 기계적 특성 개선에 관한 수많은 연구가 진행되어 왔다⁷. 이 중 SiC whisker 및 platelet는 강화제의 pull-out에 의한 crack bridging 및 crack deflection 효과에

의해 Si_3N_4 의 파괴인성에 현저한 효과를 주지만 공정상 이들 강화제를 Si_3N_4 기지에 균일하게 분산시키기가 어렵고 aspect ratio가 다르기 때문에 재료의 기계적 특성에 이방성을 주며 가공도 용이하지 않다.

또한 부분안정화 ZrO_2 입자를 Si_3N_4 matrix에 분산시킬 경우 상변태 인성강화와 matrix의 조직제어에 의해 crack bridging 및 crack deflection 기구에 의해 파괴인성을 현저히 향상시킬 수 있지만 다량의 ZrO_2 입자를 분산시킬 경우 경도값의 현저한 감소로 마모 및 고경도를 요하는 소재에는 한계가 있다⁷⁾.

한편 Si_3N_4 에 TiN 입자를 분산시킬 경우 두상간의 열팽창계수 및 격자상수차에 따라 현저한 microcracking 기구를 유도할 수 있다⁸⁾. 최근 저자들의 연구결과로 in-situ 반응소결법에 의해 광범위 TiN 조성을 갖는 치밀한 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 복합세라믹스의 합성에 성공하였으며, 파괴인성의 현저한 증가를 보고하였다⁹⁾. 특히 TiN 입자를 분산시킬 경우 균일하게 분산시킬 수 있을 뿐만 아니라 TiN의 형태도 bimodal structure로 된 조직을 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 in-situ 반응소결법에 의해 제조된 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 복합재료의 미세조직과 파괴특성을 단상의 Si_3N_4 의 소재와 비교하여 관찰한 결과에 대해 보고한다.

2. 실험방법

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 복합세라믹스를 제조하기 위해, Si 및 20 wt.% 스폰지 Ti와 소결조제로 Y_2O_3 와 Al_2O_3 를 각각 5와 2 wt.% 조성으로 planetary ball mill를 이용하여 에탄올 용액에서 4시간 혼합하여 hot plate 위에서 stirring 건조하여 성형체 제조용의 분말을 제조하였다.

이 분말을 이용하여 lever press 및 CIP에 의해 2500 kg/cm^2 의 압력에서 성형하여 1350°C 에서 20시간, $\text{N}_2\text{-10\%H}_2$ 혼합 gas를 이용하여 반응소결을 행하였다. 이들 반응소결체의 질화율과 밀도를 측정 비교하였고 미세조직 및 상변화를 OM, XRD, SEM 및 TEM을 이용하여 평가 하였다. 또한 치밀한 조직과 기지의 입자모양을 제어하기 위해 후처리공정인 가스압소결법을 이용하여 2000°C 에서 1050 psi의 압력으로 소결을 행하였으며 이들 재료의 물성을 단상의 Si_3N_4 와 비교하여 평가하였다.

경도 측정은 vickers 경도계를 이용하여 10 Kgf의 하중으로 20회씩 측정하여 평균값으로 하였다. 상온 bending test는 Instron을 이용하여 측정하였으며 각 조성당 6개의 시료를 span 거리 25 mm, cross head speed 0.5 mm/min의 조건에서 3점 꺾임강도를 구하였다. 또한 파괴인성은 Indentation법을 이용하여 각 시료당 10회씩 측정하여 평균값으로 하였으며 30 Kgf의 하중, 유지시간 15초의 조건에서 행하였다. 본 연구에서 제시한 평균경도, 곡강도 및 파괴인성값의 소수점 이하 숫자는 모두 반올림 한 값들이며 파괴인성치의 오차범위는 ± 0.5 미만이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 Si(a) 및 Ti(b) 원료분말의 형태를 보여주는 SEM 사진이다.

본 연구에 사용된 Si은 독일의 Hermann. C. Starck사의 평균입도 $10 \mu\text{m}$ 정도의 것을 사용하였으며 입자 형태는 불규칙형태의 것으로 순도는 99.8%이다. 한편 Ti 분말은 Micron사의 sponge 형태의 분말로 Fig. 1(b)에서

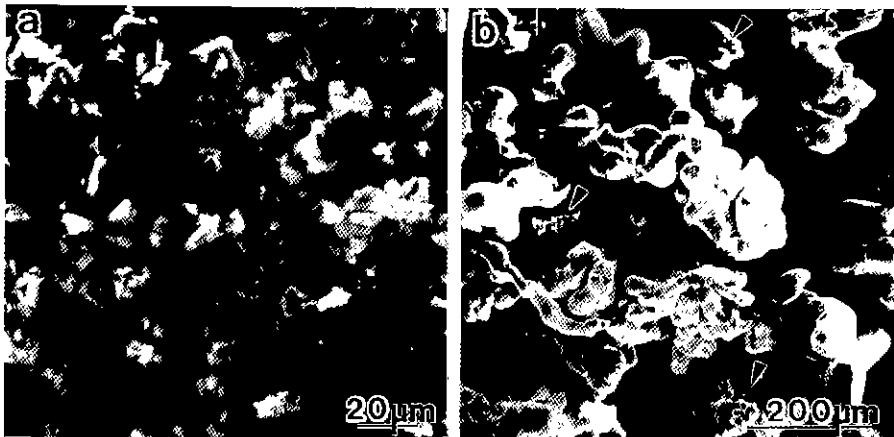


Fig. 1. SEM micrographs of (a) Si and sponge (b) Ti.

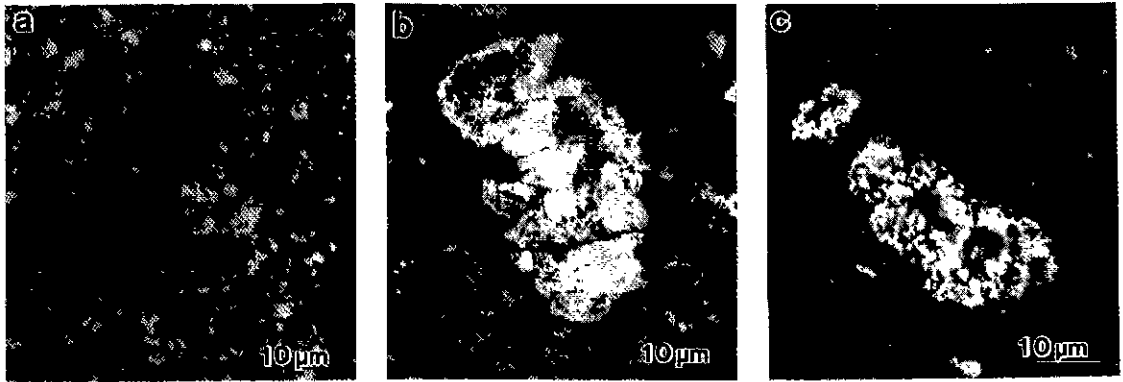


Fig. 2. Optical micrographs of reaction-sintered bodies.

a) reaction-bonded monolithic Si_3N_4 , b) reaction-bonded $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, c) post-sintered $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$

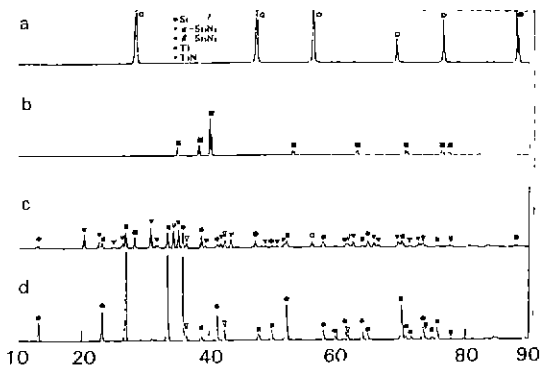


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of reaction-sintered $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ composites.

- (a) raw Si powder
- (b) raw Si powder
- (c) reaction-bonded $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$
- (d) post-sintered $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$
- Si, ▼ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, ● $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, ■ Ti, ▽ TiN

보는 바와 같이 매우 조대한 입자들로 응집된 형태이지만 확실포로 나타낸 바와 같이 미세한 분말이 응집된 전형적인 sponge type의 분말이 혼재된 형태의 분말을 사용하였다.

Fig. 2는 1350°C에서 20시간 반응소결한 단상 및 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 복합체의 광학현미경 조직사진이다. 이들 사진에서 검은 부분은 잔류기공을 나타내는데 전형적인 다공질체임을 알 수 있다. 또한 흰색의 입자들은 미반응의 잔류 Si 입자들이다. 이들 잔류 Si의 양은 TiN 복합소결체에서도 관찰되지만 단상의 반응소결체에서 보다는 적게 관찰되었다. 한편 Fig. 2(b)의 중앙에 있는 조대입자는 Ti의 질화반응에 의해 얻어진 TiN으로, 이들은 광학현

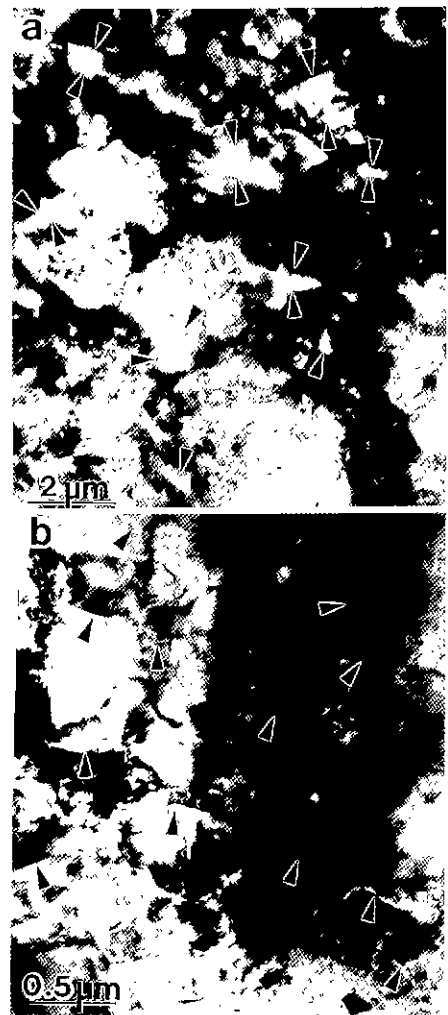


Fig. 4. (a) TEM image of reaction-bonded monolithic Si_3N_4 body
(b) Enlarged TEM image

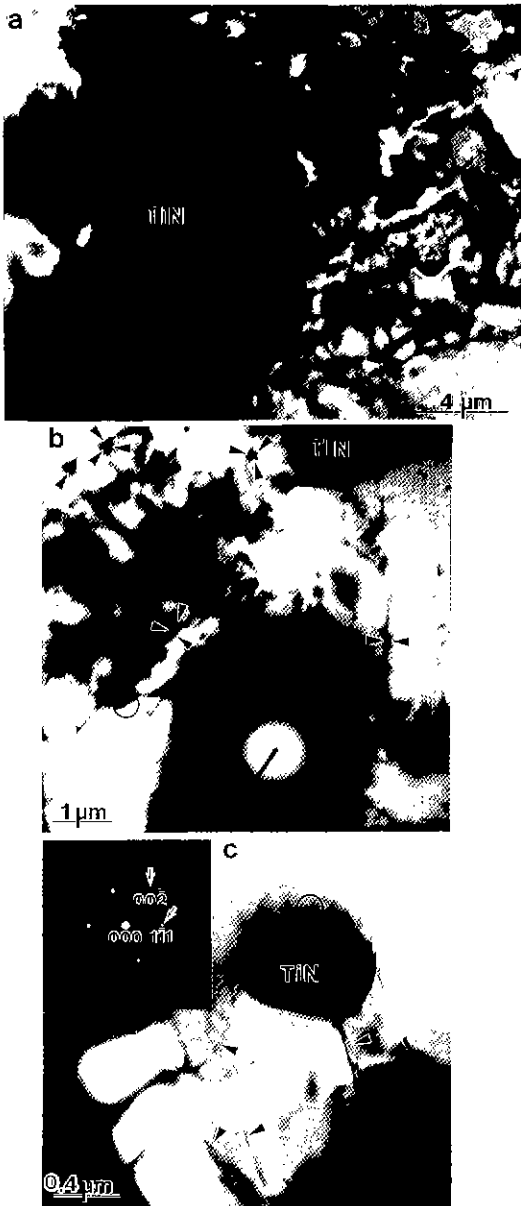


Fig. 5. (a) TEM image of reaction-bonded Si_3N_4 -TiN composite
 (b) TEM image of post-sintered Si_3N_4 -TiN composite
 (c) Enlarged TEM image

미경에서 금색으로 관찰되기 때문에 쉽게 구분할 수 있다. 특이한 점은 TiN 입내에서 Si_3N_4 도 관찰되는데 이는 원래의 Ti 분말이 sponge type이기 때문에 ball milling시 Si이 혼입되며 질화반응시 형성된 Si_3N_4 이다. Fig. 2(c)는 후처리공정을 이용하여 치밀화시킨 소결체의 광

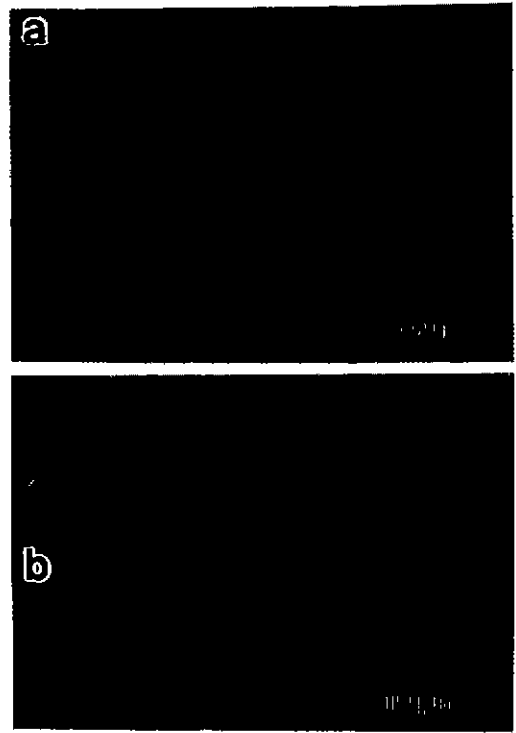


Fig. 6. Optical Micrographs showing the crack propagation of post-sintered monolithic Si_3N_4 (a) and Si_3N_4 -TiN composite (b).

학현미경 조직이다. 후처리공정에 의해 치밀한 조직을 얻을 수 있었으며 반응소결공정의 시료에서 잔류 Si은 후처리 공정시 거의 질화되지만 극부적으로 소량 관찰되었다. 한편 TiN 분산입자들의 형상은 다공질의 반응소결체에서는 명확히 관찰되지 않았지만 치밀한 소결체에서는 명확히 관찰되었다. 즉 TiN 입자는 조대입자내에 Si_3N_4 가 혼입된 복합형태의 입자와 이들 주위에 미세한 형태의 TiN 입자들이 분산된 hybrid 형태의 TiN으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

질화반응 및 후처리공정에서 얻어진 Si_3N_4 -TiN 복합체내의 전체적인 결정상을 확인하기 위해 X-ray 회절시험을 행하였다. 비교를 위해 원료인 Si 및 Ti 분말의 data도 삽입하였다(Fig. 3(a and b)). Fig. 3(c)에서 보는 바와같이 20시간 반응소결한 소결체의 경우, 모상인 Si_3N_4 는 α 상과 β 상이 공존하는 형태이고 약간의 잔류 Si이 존재함을 알 수 있다. 또한 Ti 질화에 의한 TiN의 peak가 관찰되며, Ti peak 위치에서 peak가 검출되지 않는 것으로 보아 Ti는 완전 TiN으로 질화되었음을 알 수 있다. 그러나 이외의 다른 반응상들은 관찰되지 않았다.

Table 1. Material Properties of Reaction-sintered Monolithic Si_3N_4 and Si_3N_4 -TiN Composites

		Relative density (%)	Hardness (Hv)	Bending strength (MPa)	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})
Reaction bonding	0% Ti	63.2	470	22	—
	20% Ti	68.4	521	19	—
Post sintering	0% Ti	98.5	1486	495	8
	20% Ti	94.8	1463	538	10

이들 소결체의 미세조직을 TEM으로 관찰하였다. Fig. 4(a)와 (b)는 각각 단상 반응소결체의 지배적 미세조직과 잔류 Si부의 확대조직을 보여주는 사진이다. Fig. 4(a)의 TEM 사진에서 화살표머리로 표시한 바와같이 잔류기공이 많이 관찰되는 망상의 다공질조직이지만 이들 소결체를 이루고 있는 검은 색의 골격은 비교적 치밀한 조직을 보여주었다. 잔류 Si 입자 내부에는 심한 변형 contrast 및 전위들이 관찰되며 이들 입자내에는 미세한 검은 부분의 입자와 화살표머리로 표시한 바와같이 그들 주위에 많은 microcracks이 관찰된다(Fig. 4(b)). 이 사진에서 관찰되는 검은 부분의 입자들은 전자선회절도형으로부터 α type의 Si_3N_4 결정임을 알 수 있었다. 이 사진에서 형성된 microcracks과 변형 contrast는 질화시 형성된 Si_3N_4 결정입자와 잔류Si의 격자상수 또는 열팽창계수의 차에 기인한 것으로 사료된다.

한편 Fig. 5(a)는 Si_3N_4 -TiN 반응소결체에서의 TiN 입자주위의 전형적인 미세조직을 보여주는 TEM 사진이다. 검은 부분의 조대입자가 TiN에 대응하며 이 TiN 입자

한편 후처리한 소결체의 경우, 기지의 Si_3N_4 는 고온에서 α - β 상변태에 의해 완전 β 형의 결정구조를 갖게 되며 TiN의 peak만 검출되는 것으로 보아 2000°C의 고온에서도 Si_3N_4 /TiN의 계면반응상은 형성되지 않음을 알 수 있다.

주변에 대표적인 다공질 Si_3N_4 소결체가 관찰된다. TEM 관찰에서도 단상의 소결체보다 TiN이 포함된 복합체의 경우가 잔류 Si 양은 적게 관찰되었다.

한편 X-ray 회절시험결과로부터 반응소결체는 α 와 β 상이 혼재되어 있다는 정보를 얻을 수 있었지만 이들 α 및 β 상의 분포 및 형태에 관한 연구는 금후 TEM에 의해 보다 자세하게 접근해야 할 것으로 생각된다.

Fig. 5(b), (c)는 후처리한 Si_3N_4 -TiN 복합체의 TEM 미세조직과 dark circle 영역에서 관찰한 전자선회절도

형을 보여준다. 이 사진에서 알 수 있는 바와같이 일반적인 Si_3N_4 액상소결체에서 흔히 관찰되는 amorphous 상이 삼중점 및 입계에 존재하는 것을 알 수 있으며(화살표머리로 표시), 특이한 관찰은 TiN 입자 주위에 존재하는 Si_3N_4 기지에 많은 전위들이 관찰된다는 사실이다. 이것은 합금설계에 있어서 기대되었던 결과로써, Si_3N_4 와 TiN 입자간의 상호 물성차에 의해 발생된 내부결함으로 crack 전파시 crack tip 및 process zone에서 microcracking을 유도할 것으로 기대된다.

Table 1은 Si_3N_4 단상 및 Si_3N_4 -TiN 복합체의 반응소결 및 후처리 소결공정에 의해 얻어진 소재의 재료특성을 나타내는 표이다. 우선 반응소결한 소재 자체만을 비교하면 Ti의 첨가에 의해 상대밀도가 향상되었음을 알 수 있는데 이는 Ti의 질화반응시 급격한 발열량의 증가로 생성체의 기지 온도를 높여주었기 때문으로 사료된다. 곡강도는 종래에 보고되고 있는 Si_3N_4 소결체에 비해 아주 낮은 값을 보여준다. 한편 후처리공정에 의해 상대밀도가 높은 소재를 얻을 수 있었지만 단상의 Si_3N_4 반응소결체에 비해 Ti이 첨가된 Si_3N_4 -TiN 반응소결체의 경우가 약간 낮은 밀도를 보였다. 그러나 파괴인성은 종래의 Si_3N_4 계 세라믹스의 통상적인 파괴인성치 6~7 MPa·m^{1/2}보다 높은 값으로 10.4 MPa·m^{1/2}을 보였다.

TiN 첨가에 따른 이들 후처리 반응소결체의 파괴특성 및 파괴인성을 조직학적인 측면에서 고찰해 보기 위해 경면으로 연마한 시료표면에 30 kgf의 하중에서 Vicker Hardness tester를 이용해 crack의 전파거동을 관찰하였다. Fig. 6에서 볼 수 있는 바와같이 단상의 Si_3N_4 인 경우 화살표머리로 표시한 바와같이 crack은 diamond cone의 코너부로부터 전파되고 있는 것을 볼 수 있으며 전파양상은 Al_2O_3 - ZrO_2 계 세라믹스에 비해 보다 deflect되면서 전파하고 있음을 알 수 있다¹⁰⁾. 한편 Fig. 6(b)는 TiN이 분산된 경우로 화살표머리로 표시한 바와같이 TiN 근처의 crack은 잘 관찰되지 않고 Fig. 6(a)에서 관찰되는 cracks의 전파양상과는 현저한 차이를 보여준다. 즉 Fig. 2(c)에서 보여주었던 특이한 조직에 의해 crack이 조대한 TiN 주변을 전파할 때 우선적으로 조대한 TiN 입자로 전파하게 되며 일단 이 TiN 입자내로 crack이 들어가면 TiN상과 잔류하는 Si_3N_4 상의 상호작용에 의하여 microcracks을 유도하며 결국 crack의 전파에너지를 분산시키는 것으로 생각된다. 또한 파단면에서도 두 소결체 사이에는 꽤 큰 차이를 보여준다. Fig. 7은 단상(a) 및 TiN(b) 복합소결체의 3-point bending test 후에 관찰한 SEM 조직이다. 두 조성 모두에서 파괴표면은

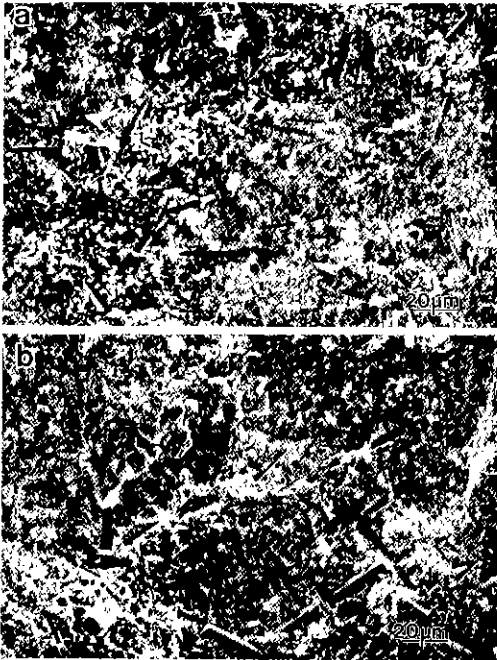


Fig. 7. SEM fracture surfaces of monolithic (a) Si_3N_4 and (b) Si_3N_4 -TiN composite

rough 한 파단을 보여주어 전형적인 입계파괴가 일어났음을 알 수 있다. 또한 파면전체에서 비교적 균일하게 rod-like형의 Si_3N_4 grain들이 관찰되며 파괴시 pull-out에 의해 생긴 자국들도 명확히 관찰된다. 그러나 rod-like형의 Si_3N_4 grain 직경은 Si_3N_4 단상의 소결체에 비해 TiN이 분산된 복합체에서 보다 잘 발달된 형태를 보인다. 즉 Fig. 7(b)의 사진에서 조대한 직경으로 된 rod-like형의 Si_3N_4 입자와 이들 사이에서 미세한 침상의 Si_3N_4 입자들이 파면에 pull-out 되어 나타나는 것으로 보아 crack bridging 기구가 작용하고 있음을 의미한다. 또한 조대한 TiN 입자는 파괴시 TiN 입자내로 파괴가 일어난다. 이 TiN 입자는 단상이 아니라 약 $20\ \mu\text{m}$ 크기의 등축정 결정으로 이루어진 다결정체로, 조대 TiN 입내에서는 전형적인 입계파괴가 일어남을 알 수 있으며 파단된 조대 TiN 입자 내부에서도 미세한 Si_3N_4 입자가 관찰된다. Table 1에서도 보여주었던 후처리한 Si_3N_4 -TiN 복합체의 평균 파괴인성치가 $10.4\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 으로 높은 값을 보여주었던 주요원인을 조직학적인 측면에서 고찰해 본다.

우선 치밀한 기지조직의 입계에서는 Fig. 5(b)에서 본 바와같이 적당한 정도의 비정질 입계상이 존재하고 있으며 고온에서 후처리에 의해 잘 발달된 β -type의 rod-like형 Si_3N_4 가 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

이것은 crack이 전파할 때에 우선적으로 약한 비정질상의 입계를 따라 전파하도록 유도하며 rod-like형의 Si_3N_4 grain을 만나게 되면 crack의 전파방향에 따라 crack deflection 및 crack bridging mechanism을 유도하게 된다. 게다가 Fig. 2(c)에서 보았던 바와같이 Si_3N_4 기지에 분산된 특이한 형태의 조대한 TiN 입자와 미세한 구형의 TiN 입자는 Si_3N_4 와 상호작용에 의해 crack process zone 및 tip zone에서 microcracking에 의해 crack의 전파에너지를 분산시키는데 큰 역할을 하는 것으로 생각한다. 파괴인성을 향상시키기 위해서는 균열의 전파를 억제할 수 있는 장벽을 가능한한 많이 도입시킬 수 있는 조직 제어 공정이 필수불가결하며, 이로 인한 multi-toughening mechanisms 도입이 선행되어야만 한다.

4. 결 론

Si과 Ti의 금속분말을 이용하여 in-situ의 질화공정에 의해 Si_3N_4 -TiN 복합체를 제조하였다. 질화반응소결체는 다공질체로써 미반응의 잔류 Si, α 와 β 의 Si_3N_4 상, TiN의 결정상으로 구성되어 있으며 비교적 낮은 물성치를 보였다. 그러나 후처리공정에 의해 치밀화된 Si_3N_4 -TiN 복합체는 잘 발달된 rod-like형의 β - Si_3N_4 기지에 hybrid 형태의 TiN이 분산된 조직으로 $10\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 이상의 높은 파괴인성치를 보였다. 주요파괴양식은 입계파괴이며, crack deflection, crack bridging 및 microcracking 기구가 파괴인성 향상에 크게 기여하는 주요인자이다.

감사의 글

본 연구의 수행을 위해 많은 도움을 준 삼미종합특수강 중앙연구소 유성미 연구원에게 깊은 감사의 뜻을 전합니다.

REFERENCES

1. T.N. Tieg, J.O. Kiggans, and K.L. Ploetz, "Cost-Effective Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride for Structural Ceramics," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **14**, 378-388 (1993).
2. F. Wu, H. Zhuang, L. Ma and X. Fu, "Self-Reinforced Silicon Nitride by Gas Pressure Sintering," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **14**, 321-322 (1993).
3. K. Hirao, A. Tsuge, M. Brito and S. Kanzaki, "Preparation of Rod-like β - Si_3N_4 Single Crystal Particles," *J Ceram Soc Jpn*, **101**, 1078-1080 (1993).
4. M. Mitomo and Y. Tajima, "Sintering, Properties and

- Applications of Silicon Nitride and Silicon Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 1014-1025 (1991).
5. B.T. Lee and K. Hiraga, "Microstructure and Micro-Indentation Fracture of SiC-Whisker-Reinforced Si_3N_4 Composite Studied by HRTEM," *Mater. Trans. JIM*, **34**, 930-936 (1993).
 6. B.T. Lee, G. Pezzotti and K. Hiraga, "Microstructure and Fracture Behavior of SiC-Platelet-Reinforced Si_3N_4 Matrix Composites," *Mater. Sci. and Eng. A*, **177**, 151-160 (1994).
 7. B.T. Lee, T. Koyama, Aa Nishiyama and K. Hiraga, "Microstructure and Fracture Characteristic of Si_3N_4 - ZrO_2 (MgO) Ceramic Composite Studied by TEM," *Scrip. Met. et Mater.*, **32**, 1073-1077 (1995).
 8. B.T. Lee, S. Hayashi, T. Hirai and K. Hiraga, "Crack Propagation Behavior of CVD- Si_3N_4 -TiN Composite Examined by HRTEM," *Mater. Trans. JIM*, **34**, 573-579 (1993).
 9. B.T. Lee and H.D. Kim, "In-Situ Synthesis of TiN-Reinforced Si_3N_4 Matrix Composites Using Si and Sponge Ti Powders," *Submitted to J. Am. Ceram. Soc.*, (1996).
 10. B.T. Lee and K. Hiraga, "Crack Propagation and Deformation Behavior of Al_2O_3 -24% ZrO_2 Composite Studied by Transmission Electron Microscopy." *J. Mater. Res.*, **9**, 1199-1207 (1994).