

출발상 제어에 의한 자기복합화 미세구조의 탄화규소 세라믹스 제조

이종국 · 강현희 · 이은구, 김 환*

조선대학교 재료공학과

*서울대학교 무기재료공학과

Preparation of Silicon Carbide Ceramics with Self-reinforced Microstructure by the Control of Starting Phases

Jong-Kook Lee, Hyun-Hee Kang, Eun-Gu Lee and Hwan Kim*

Dept. of Mater. Eng., Chosun Univ.

*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul National Univ.

요 약

작은 입자의 기지상에 큰 막대상의 입자가 분산되어 존재하는 자기복합화 미세구조의 탄화규소 세라믹스를 제조하고자 출발원료 분말의 초기상을 제어하고 액상소결을 이용하였다. 자기복합화 미세구조는 초기 분말상 혼합시에 β -SiC를 10-50% 혼합한 성형체를 5시간 소결한 시편에서 나타났는데, 작은 등면체상의 6H 입자가 기지상을 형성하고 조대한 4H상의 주상입자와 육각판상 입자가 분산되어 존재하였다. 이러한 시편에서는 균열전파시 조대한 입자에 의해 균열편향 및 미세균열 생성이 일어났고 이로 인하여 파괴인성이 크게 증진되었다.

ABSTRACT

Silicon carbides with self-reinforced microstructure which have a small grain matrix and dispersed large grains with rod-like type were prepared by the liquid-phase sintering and the control of starting phases of raw materials. The specimens with self-reinforced microstructure could be obtained from the compacts with mixed compositions of α -SiC and 10-50 % β -SiC powders and by the pressureless sintering at 1850°C for 5h. Large grains with rod or plate-like types were 4H-SiC and small grains with equiaxed type were 6H-SiC. Fracture toughness of specimens with self-reinforced microstructure was increased by the crack deflection and formation of microcracking due to the existence of rod-like large grains during crack propagation.

Key words : Silicon carbides, Self-reinforced Microstructure, Liquid-phase sintering

1. 서 론

탄화규소 세라믹스는 고온강도, 내산화 및 내부식성, 열충격 저항성, 내마모성, 높은 열전도도 등의 우수한 열적, 기계적 특성으로 인하여 구조 세라믹스로서 널리 응용되어 왔다. 이에 따라 탄화규소의 활용범위도 기존의 연마재나 발열체에서 내연기관 부품, 열교환기, mechanical seal 등 각종 기계부품이나 산업용 재료로 점차 넓어지고 있다. 그러나 탄화규소 세라믹스는 산화물 세라믹스나 질화규소 등에 비하여 파괴인성이 다소 낮은 것이 단점으로 지적되고 있다.¹⁻³⁾

최근에 세라믹스 제조공정 중 상변태를 이용, 미세구조만을 변화시켜 파괴인성을 증진시키는 방법이 널리

연구되고 있는데, 이러한 세라믹스를 자기복합화 세라믹스(self-reinforced or *In situ*-reinforced composite)라 한다.^{4,7)} 이와 같은 방법으로 개발된 세라믹스의 대표적인 예로는 질화규소를 들 수 있는데, Hirao 등⁴⁾은 큰 입자의 β -질화규소 종자결정을 미세한 β -질화규소 분말에 첨가시켜 소결한 후 열처리 과정에서 기지상의 β -질화규소는 미세한 등면체상 입자를 형성시키고 종자결정의 큰 β -질화규소는 막대상입자로 형성시켜 기지상에 분산시키므로써 기존의 질화규소보다 파괴인성이 두배 이상인 자기복합화 질화규소를 얻을 수 있었다.

일반적으로 서로 다른 물질들을 혼합시켜 제조하는 이중 복합재료에서는 두 물질간에 확산에 의한 물질이동이 억제되어 치밀화가 방해되고, 두물질 계면에서의

결합력이 취약해지는 단점을 가지고 있어 인성은 증진되거나 강도가 낮아지는 경향이 있다.⁸⁾ 반면에 자기복합화 세라믹스의 경우에는 동일한 조성의 분말을 사용하기 때문에 소결중의 물결확산이 용이하고, 입자간 결합력이 큰 장점을 가지고 있으며, 소결중이거나 소결후 열처리 과정에서 입자모양 등 미세구조만을 변화시키므로써 기존의 복합재료에서 보이는 균열편향, 입자 pull out 등의 효과에 의해 파괴인성이 크게 증진될 수 있다.⁹⁾

탄화규소 세라믹스의 경우에도 소결 중 또는 소결 후 열처리 과정에서 미세구조 제어를 통하여 파괴인성을 증진시키려는 노력이 많은 연구자들에 의해 시도되어 왔으며¹⁰⁻¹³⁾, 그 대표적인 예가 이종 상 (heterogeneous phase)의 분산이나^{10,12)} 복합체 제조에 의한 인성증진 방법이다.¹¹⁾ 이종상이 분산된 미세구조를 얻는 방법으로는 액상소결 동안이나¹⁰⁾ 소결후 열처리 과정에서 상변태를 이용하는 방법이 알려져 있다.^{11,12)} 일반적으로 탄화규소 소결시 나타나는 입자형상은 출발 분말상의 종류에 따라 달라지는데, 출발원료로 α -탄화규소(주로 hexagonal 구조의 6H phase)를 사용하면 소결체 내 입자형상이 등면체 형태(equiaxed type)이고, 반면에 β -탄화규소(cubic 구조의 3C phase)를 사용하면 소결 중 α -탄화규소로 상변태를 일으키면서 막대상 또는 육각판상의 입자형상을 나타내게 된다.¹⁴⁾ 탄화규소계 세라믹스의 액상 소결조제로는 알루미늄, 이트리아, 또는 두 산화물 간 화합물이 널리 쓰이고 있는데^{15,17)}, 이러한 소결조제는 소결 중 알루미늄-실리카, 또는 이트리아-실리카 간의 공용액상을 비교적 저온(약 1400-1650°C)에서 형성시키기 때문에 탄화규소의 소결온도를 낮추게 된다.^{15,16)} 저온에서 소결된 탄화규소 세라믹스는 입자크기가 작기 때문에 소결 시간이나 소결 후 열처리 공정에 의해 미세구조의 제어가 가능한데, 이 과정에서 파괴인성이 큰 미세구조를 갖도록 하는 방법으로는 질화규소와 같이 등면체 모양의 작은 입자 기지상에 막대상이나 판상의 큰 입자를 분산시키는 방법이 효과적인 것으로 보고되고 있다.¹⁵⁾ 지금까지는 초미세 β -탄화규소 분말에 큰 입자 크기의 α -탄화규소 증자결정을 첨가하는 방법이 효과적인 것으로 보고되고 있으나^{16,17)} 초미세 탄화규소 분말의 가격이 워낙 비싼 단점이 있다.

본 연구에서는 출발원료 분말의 초기상(phases of starting powder)을 제어하고 액상소결을 이용하여 작은입자의 기지상에 큰 막대상의 입자가 분산되어 존재하는 자기복합화 미세구조의 탄화규소 세라믹스를 제조하고자 하였다. 아울러 α 상과 β 상을 서로 일정비율로 혼합하여 소결할 경우 나타나는 입자성장 속도와 상변태 경향에 대하여도 알아보려고 하였으며, 궁극적으로는 파괴인성 증진에 가장 효과적인 초기 분말상의 혼합

비율을 알아보려고 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 출발원료로는 미립의 α 상과 β 상 탄화규소 분말을 사용하였으며, 소결조제로는 yttrium aluminum garnet (이하 YAG 상으로 표기)을 첨가하였다. 각 분말의 자세한 물성을 Table 1에 나타내었다. 출발 원료분말에서 α 상에 대한 β 상의 비는 0 mol%에서부터 80 mol% 까지 변화시켰는데, 각각의 시편에 대한 상비와 이에 대한 기호는 Table 2와 같다. 각각의 상비로 혼합된 SiC 분말에 소결조제인 YAG 분말을 10 mol% 첨가하고, 여기에 결합제로 PEG(polyethylene glycol)를 2.5 wt% 섞은 후, 탄화규소 용기와 볼을 이용하여 탄올을 분산매로 20시간 혼합하였다. 건조된 분말을 사각몰드에서 1 MPa로 가압성형하여 1차 성형체를 제작하였으며, 다시 200 MPa의 압력으로 정수압 성형을 행하여 2차 성형체를 얻었다.

소결은 성형체를 α 상 탄화규소 내에 장입하여 행하였

Table 1. Characteristics of Starting Powders

Powders	Particle size(μ m)	Purity(%)	Major impurities (%)
α -SiC [#]	0.45	98.1 97.2	Free C; 1.08 Free SiO ₂ ; 0.71
β -SiC ^{**}	0.43	99.99	Free C; 1.67 Free SiO ₂ ; 1.04
YAG [*]	-		

^{*}Showadenko Co.(A-1, 6H; 94%, 15R; 6%)

^{**}Showadenko Co.(B-1, 3H; 96%, 2H; 4%)

^{*}High Purity Chem. Co.

Table 2. Compositions of Starting Mixture Powder and Sintering Time

Samples	Percent of α -SiC	Percent of β -SiC	Sintering time (h)
A0-05	100	0	0.5
A20-05	80	20	0.5
A50-05	50	50	0.5
A80-05	20	80	0.5
A0-2	100	0	2
A20-2	80	20	2
A50-2	50	50	2
A80-2	20	80	2
A0-5	100	0	5
A20-5	80	20	5
A50-5	50	50	5
A80-5	20	80	5

으며, 탄소저항 발열체로를 이용하여 아르곤 분위기 하에서 1850°C로 0.5, 2, 5시간씩 각각 행하였다. 승온속도는 상온에서 1700°C까지는 20°C/min으로 행하고, 1700°C부터 1850°C까지는 10°C/min으로 하였다. 소결도중 액상의 형성과 치밀화 과정을 살펴보기 위하여 고온 열팽창계 수 측정계(모델명; Netzsch Inst. Inc., 402 e/7, FRG)를 이용, 온도에 따른 시편의 길이 수축률을 측정하였다.

소결 후 각 시편의 소결밀도를 아르키메데스 방법으로 측정하였고, x-ray 회절분석으로 상분석을 행하였는데, 탄화규소의 다형 분석은 x-ray 회절피크의 크기를 사용하여 Tanaka 등이 제안한 방법²⁰⁾을 이용하였다. 소결시편을 연마한 후 Rf 플라즈마 장비(모델명; Rf Plasma Barrel Etcher PT 7150, Biorad Laboratory GmbH, Munich, FRG)를 이용하여 에칭을 행하였는데, 에칭은 7 vol%의 산소가 함유된 CF₄ 가스내에서 1시간 동안 행하였다. 주사전자 현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였으며, 화상분석 처리기(모델명; Luzex III, Nileco Co., Japan)를 사용하여 입자크기와 aspect ratio를 측정하였다. 또한 Vicker's Indenter를 사용하여 파괴인성을 측정하였으며, 측정 후 주사전자현미경으로 균열전파 경로를 관찰하여 소결조건 및 입자형상에 따른 파괴인성 변화를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결 특성

Fig. 1에는 소결중에 나타나는 시편의 수축률을 도식하였다. 대부분의 시편에서 Fig. 1에서와 유사하게 1550°C 부근에서 급격한 수축을 나타냈는데, 이와 같은 급격한 수축은 이 온도에서부터 산화물 조성의 액상이 형성되기 때문인 것으로 보인다. 본 실험에서와 같이 출발물질이 SiC와 YAG인 계에서는 SiO₂-Al₂O₃, 또는 SiO₂-Y₂O₃ 공융 액상이 우선적으로 생성되는 것으로 알려져 있는데^{18,19)}, Table 1에서 보듯이 SiC 분말의 표면에 산화되어 존재하는 약 0.7-1.0wt%의 SiO₂가 반응에 관여하게 된다. 시편의 수축률은 1850°C 부근에서 서서히 감소하였으며, 수축률 거동의 차이는 출발분말 내 SiC 상의 분율에는 의존하지 않고, 액상의 종류나 양에만 의존하였다.

Table 3에는 소결시편의 밀도와 XRD 분석에 의한 상분포를 각각 나타내었다. 대부분의 시편에서 95% 이상의 높은 상대밀도가 얻어졌으며, α상 분말에 대한 β상 분말의 비율에 관계없이 대체로 일정하였다. 또한 소결시간이 증가할수록 소결밀도는 약간씩 증가하였다.

소결 후 XRD로 분석한 상은 주상은 대부분 6H 상이었으며, 5시간 소결한 시편에서만 4H 상이 부분적으로 관찰되었다. 이러한 결과는 출발상으로 첨가한 β-탄

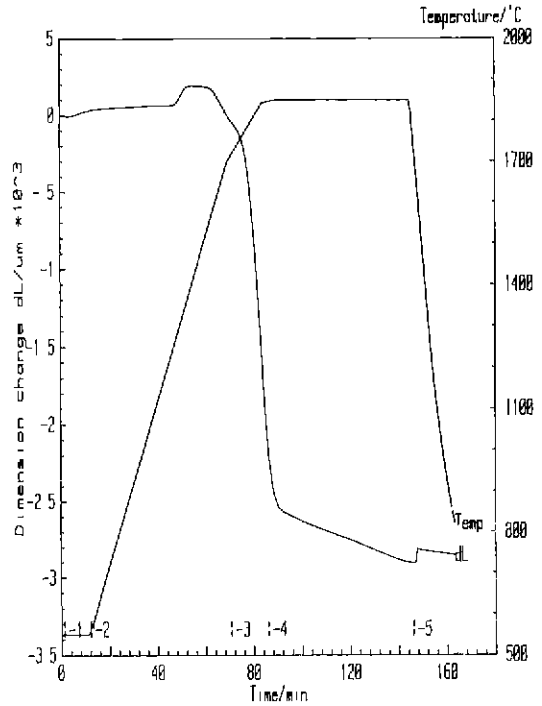


Fig. 1. Shrinkage behavior of A50 sample.

Table 3. Densities and Phases of Sintered Bodies

Samples	Density (g/cm ³)	Major phases	Minor phases
A0-05	3.22	6H	15R
A20-05	3.24	6H	3C, 15R
A50-05	3.22	6H	3C, 15R, 2H
A80-05	3.24	3C>6H, 2H	15R
A0-2	3.27	6H	15R
A20-2	3.25	6H	3C, 15R
A50-2	3.25	6H	3C, 15R
A80-2	3.26	6H	3C, 15R
A0-5	3.29	6H	15R
A20-5	3.31	6H>4H	3C
A50-5	3.30	6H>4H	3C
A80-5	3.29	6H>4H	3C, 15R

화규소가 소결시 상변태에 의해 α상인 6H 상으로 전이하는 것을 의미하는데, 상전이 속도와 전이된 α상의 다형은 액상의 양에 의해서도 달라지는 것으로 관찰되었다.²¹⁾ 대부분의 시편에서 상전이 되지 않은 3C 상이 약간씩 관찰되었으며, 이러한 양은 β-SiC의 첨가량이 증가할수록 증가하였다.

3.2. 소결체의 미세구조

Table 4. Mean Grain Size, Aspect Ratio, Maximum Length and Maximum Breadth of Sintered Bodies.

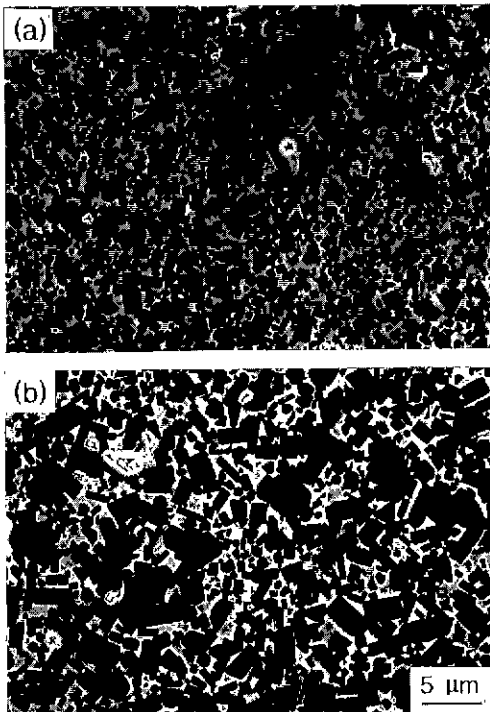
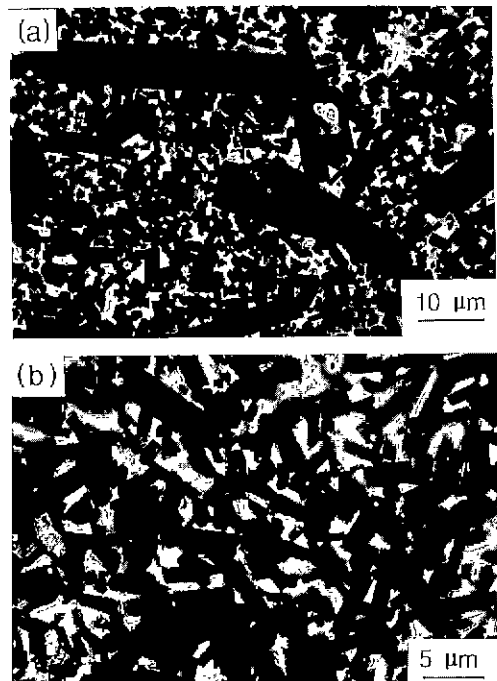
Samples	Mean grain size (μm)	Aspect ratio	Maximum length (μm)	Maximum breadth (μm)
A0-05	0.40	1.57	0.54	0.36
A20-05	0.39	1.42	0.50	0.37
A50-05	0.40	1.50	0.52	0.37
A80-05	0.54	1.60	0.73	0.48
A0-2	0.53	1.51	0.68	0.48
A20-2	0.62	1.45	0.80	0.57
A50-2	0.72	1.61	0.99	0.63
A80-2	0.71	1.67	0.99	0.61
A0-5	0.79	1.48	1.04	0.76
A20-5	0.78	1.57	1.07	0.70
A50-5	0.76	1.61	1.03	0.68
A80-5	0.91	1.89	1.39	0.74

Table 4에는 각각의 소결시편에서 연마면의 주사전자 현미경 사진으로부터 image analyzer로 분석한 평균 입자크기, 장단축비, 최대 입자길이 및 입자폭을 각각 나타

내었다. 순수한 α -SiC의 경우 평균입자크기는 소결시간의 증가에 따라 증가하였으나, 장단축비는 감소하였다. 반면에 β -SiC를 첨가한 경우에는 평균 입자크기와 장단축비가 소결시간에 따라 모두 증가하였는데, 그 정도는 β -SiC의 첨가량이 많아질수록 증가하였다.

Fig. 2에는 β -SiC를 20%와 80% 첨가한 시편에서 각각 0.5시간 소결한 시편의 주사전자 현미경 사진을 각각 나타내었다. 그림에서 보듯이 출발상의 혼합 비율에 상관없이 모든 입자가 등면체 형상을 나타내고 있으며, 이러한 입자형상은 2시간 소결한 시편에서도 대체적으로 유지되었다.²¹⁾ 그러나 일부 시편에서 사각형 형태의 입자모양도 관찰되었다(Fig. 2의 (b)).

Fig. 3에는 β -SiC를 20%와 80% 첨가한 시편에서 5시간 소결한 시편의 연마면을 각각 나타내었다. 일반적으로 α 상 탄화규소만 출발물질로 사용한 시편의 경우 모든 입자가 등면체 형상을 나타내고, 반면에 β 상 탄화규소 분말을 출발물질로 사용한 시편에서는 모든 입자가 육각판상의 형태나 막대상 형상을 띠는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 그러나 Fig. 3(a)에서 보듯이 α 상 탄화규소에 β 상 탄화규소가 20% 함유된 분말을 출발원료로 사용한 시편에서는 5시간 소결한 경우, 다수의 작은 등면체 입자에 소수의 큰 막대상 입자가 혼재된 자기복합화 미세

**Fig. 2.** Microstructure of (a) A20-05 and (b) A80-05 samples sintered for 0.5h.**Fig. 3.** Microstructure of (a) A20-5 and (b) A80-5 samples sintered for 5h.

구조가 형성되었는데, 이러한 막대상 입자의 출현은 상변태와 연관이 있는 것으로 보인다. 즉, Table 3에서 보듯이 이러한 시편의 상분석에서는 2시간 소결시편에서 보이지 않았던 4H 상이 나타났는데, Knippenberg²²⁾와 Inomata²³⁾ 등의 연구결과에 의하면 1850°C에서 SiC는 6H 상과 4H 상이 안정하며, 소결시 Al의 존재는 4H 상을 안정화 시킨다고 보고된바 있다. 그러나 2시간 소결시편에서 보이지 않던 4H 상이 5시간 소결한 시편에서 나타난 이유는 다소 불분명하나 입성장 차이의 증가와 액상 이동에 기인된 불균질 액상 존재에 의해 비정상 입자성장이 나타나 형성되는 것으로 판단된다.

반면에 초기에 80%의 β -SiC를 첨가한 시편에서는 대부분의 입자가 주상 또는 판상으로 성장하였으며(Fig. 3 (b), 이차원적으로는 대부분 주상으로 보임), 그 크기의 차이가 20% β -SiC를 첨가한 시편처럼 크지 않았다. 이와같이 자기복합화 미세구조가 형성되는 경우는 초기 혼합 분말상에서 β -SiC의 함유량이 20%-50% 첨가한 시편에서 주로 관찰되었다.

3.3. 균열전파 및 파괴인성

Fig. 4는 자기복합화 미세구조가 관찰된 시편에서 소결시간에 따른 파괴인성의 변화를 보여주고 있다. 소결시간에 따라 파괴인성이 증가하고 있는데 특히 자기복합화 미세구조가 관찰된 5시간 소결시편에서 파괴인성의 증진이 두드러진 것을 알 수 있다. 이러한 파괴인성 증가 경향은 앞에서 살펴본 미세구조나 상분석 결과와 연관시켜 해석할 수 있는데, 5시간 소결시편의 경우, Table 3과 Fig. 3의 (a)에서 보듯이, 4H상의 커다란 판

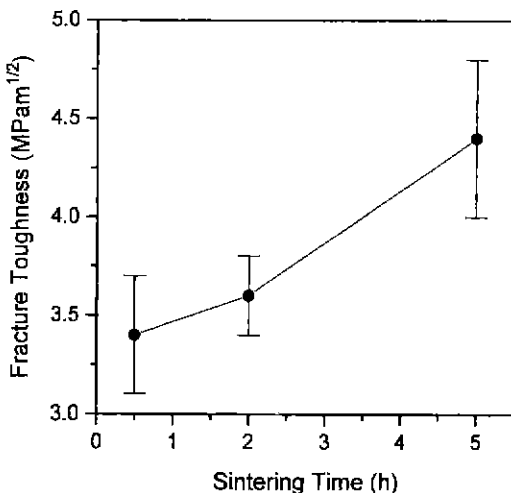


Fig. 4. Fracture toughness of A20 samples with various sintering times.

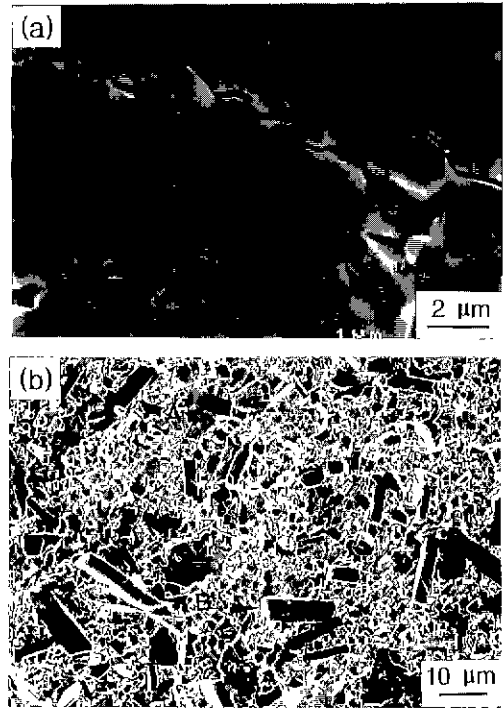


Fig. 5. Scanning electron micrographs of A20-5 sample showing (a) crack deflection and branching and (b) fracture surface.

상입자나 막대상 입자가 생성되어 파괴인성이 증진되는 것으로 보인다. 이러한 결과는 자기복합화 미세구조를 갖는 시편의 연마면에서 관찰한 균열전파 모드와 파단면의 형상을 살펴봄으로써 확인될 수 있다.

Fig. 5의 (a)는 긴 막대상 입자가 균열진행시 균열편향 및 미세균열생성에 의한 인성증진 효과를 보여주고 있다. 긴 막대상 입자가 균열진행 경로에 작은 각도를 가지면서 장축이 위치하게 되면, 균열편향을 일으키고, 결과적으로 입계파괴와 파괴인성을 증진시키게 된다.²³⁾ 반면에 등면체상을 갖는 시편에서는 입계파괴가 나타나더라도 균열진행 경로가 짧아서 파괴인성의 증진에 대한 효과가 미흡하게 된다.

Fig. 5의 (b)는 자기복합화 미세구조의 파단면에서 두 가지 형태의 파괴형상을 보여주고 있는데, 대부분의 작은 등면체 입자는 입계파괴 형태를, 큰 막대상의 입자는 입내파괴(예로서 사진에서 A가 가르키는 입자)와 입계파괴(예로서 사진에서 B가 가르키는 입자)가 혼합된 형태를 나타내고 있다. 큰 막대상 입자의 파괴형태는 입자의 장축 및 균열진행에 대한 방향성(orientation)에 의존하였는데²⁴⁾, 입자의 장축방향과 균열진행 방향에 대한 각도가 작을 경우에는 입계파괴가 우세하였고, 반면에

두방향 사이의 각도가 큰 경우에는 입내파괴가 우세하였다. 이러한 파괴형태의 변화는 인성증진과도 매우 밀접한 관계가 있는데, 작은 입자의 기지상에 큰 막대상의 입자가 분산된 복합체에서 큰 막대상 입자에 의해 입계 파괴가 진행될 경우, 균열편향(crack deflection)에 따른 파괴에너지의 증가로 파괴인성이 증진되는 것으로 알려져 있다.²³⁾

4. 결 론

출발원료 분말의 초기상을 제어하고 액상소결을 이용하여 작은 입자의 기지상에 큰 막대상의 입자가 분산되어 존재하는 자기복합화 미세구조의 탄화규소 세라믹스를 제조하였다. α -SiC의 β -SiC를 20-80% 혼합하여 시편을 제조한 결과 자기복합화 미세구조는 초기 분말상 혼합시에 β -SiC를 20-50% 혼합한 성형체를 5시간 소결한 시편에서 나타났다. 자기복합화 미세구조의 시편에서는 작은 등면체상의 6H 입자가 기지상을 형성하였고 조대한 주상입자와 육각판상 입자가 분산되어 존재하였다. 이러한 시편에서는 균열전파시 조대한 입자에 의해 균열편향 및 미세균열 생성이 일어났고 이로인하여 파괴인성이 크게 증진되는 것으로 관찰되었다. 조대한 입자들은 상분석 결과 4H상이었으며, 파괴인성은 초기출발 분말 혼합시 α -SiC에 β -SiC가 20% 혼합된 분말에서 가장 크게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재 분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1996)에 의해서 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. K. Yamada and M. Mohri, "Properties and Applications of Silicon Carbide Ceramics," Silicon-Carbide Ceramics, Ed. by S. Somiya and Y. Inomata, Uchida Rokakuho Publishing Ltd., Tokyo, pp9-29 (1988).
2. M. Srinivasan, "The Silicon Carbide Family of Structural Ceramics," Structural Ceramics, Ed. by J.B. Wachtmann, Jr, Academic Press (1989)
3. K. Sato, "SiC Sintered Parts" FC(Fine Ceramics) Report 11(2), 34-39 (1993).
4. K. Hirao, T. Nagaoka, M.E. Brito and S.Kanzaki, "Microstructure Control of Silicon Nitride by Seeding with Rodlike β -Silicon Nitride Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(7), 1857-1862 (1994).
5. N. Hirosaki, Y. Akimune and M. Mitomo, "Microstructure Characterization of Gas-Pressure-Sintered β -Silicon Nitride Containing Large β -Silicon Nitride" *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(4), 1093-1097 (1994).
6. S.R. Choi and J.A. Salem, "Crack-Growth Resistance of In Situ-Toughened Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(4), 1042-1046 (1994).
7. E. Tani, S. Umebayashi, K. Kishi, K. Kobayashi and M. Nishijima, "Gas-pressure Sintering of Si_3N_4 with Concurrent Addition of Al_2O_3 and 5wt% Rare Earth Oxide: High Fracture Toughness Si_3N_4 with Fiber-Like Structure," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65(9), 1311-1315 (1986).
8. H. Kodama, T. Suzuki, H. Sakamoto and T. Miyoshi, "Toughening of Silicon Nitride Matrix Composites by the Addition of both Silicon Carbide Whiskers and Silicon Carbide Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(3), 678-683 (1990).
9. A.J. Pyzik and D.R. Beaman, "Microstructure and Properties and Self-Reinforced Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(11), 2737-2744 (1993).
10. N.P. Padture, "In Situ-Toughened Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 519-523 (1994).
11. N.P. Padture and B.R. Lawn, "Toughness Properties of a Silicon Carbide with an In Situ Induced Heterogeneous Grain Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 2518-2522 (1994).
12. Y.W. Kim, M. Mitomo and H. Hirosaki, "Grain Growth and Fracture Toughness of Fine-grained Silicon Carbide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(11), 3145-48 (1995).
13. H. Tanaka and N. Iye, "Polytypes, Grain growth and Fracture Toughness of Metal Boride Particulate SiC Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(5), 1223-1229 (1995).
14. S.K. Lee, Y.C. Kim and C.H. Kim, "Microstructural Development and Mechanical Properties of Pressureless-Sintered SiC with Plate-Like Grains Using Al_2O_3 - Y_2O_3 Additives," *J. Mater. Sci.*, 29, 5321-5326 (1994).
15. M.A. Mulla and V.D. Krstic, "Low Temperature Pressureless Sintering of β -Silicon Carbide with Aluminum Oxide and Yttrium Oxide Additions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70, 439-443 (1991).
16. M.A. Mulla and V.D. Krstic, "Pressureless Sintering of β -SiC with Al_2O_3 Additions," *J. Mater. Sci.*, 29, 934-938 (1994)
17. Z. Chen, "Effects of Gadolinia and Alumina Addition on the Densification and Toughening of Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(2), 530-532 (1996).
18. F.J. Klug, S. Prochazka and R.H. Doremus, "Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 750-759 (1987).
19. T.R. Dinger, R.S. Rai and G. Thomas, "Crystallization

- Behavior of a Glass in the Y_2O_3 - SiO_2 -AlN System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 236-244 (1988).
20. H. Tanaka and N. Iyi, "Simple Calculation of SiC Polytype Contents from Powder X-ray Diffraction Peaks," *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1313-1314 (1993).
21. J.K. LEE, unpublished work.
22. W.F. Knippenberg, "Growth Phenomena in Silicon Carbide," *Philips Res. Rep.*, **18**(3) 161-274 (1963).
23. Y. Inomata, M. Mitomo, Z. Inoue and H. Tanaka, "Thermal Stability of the Silicon Carbide of the Basic Structures of SiC," *J. Ceram. Soc. Japan*, **77**(4), 130-135 (1969).
24. M.A. Mulla and V.D. Krstic, "Mechanical Properties of β -SiC Pressureless Sintered with Al_2O_3 Additions," *Acta Metall. Mater.*, **42**(1), 303-308 (1994).