

Si₃N₄ Whisker의 첨가량과 배열방향이 Si₃N₄ 복합 소결체의 기계적 특성에 미치는 영향

김창원 · 박동수* · 박 찬

부경대학교 재료공학과

*한국기계연구원 요업재료그룹

(1998년 10월 21일 접수)

Effect of the Whisker Amount and Orientation on Mechanical Properties of the Si₃N₄ based Composites

Chang-Won Kim, Dong-Soo Park* and Chan Park

Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University

*Ceramic Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials

(Received October 21, 1998)

초 록

0~5 wt%의 β -Si₃N₄ whisker를 첨가한 질화규소 가스압 소결체를 제작하였다. 첨가된 whisker들은 tape casting을 응용하여 tape 내에서 일방향으로 배열하였으며, 제작된 tape로부터 절취된 sheet들의 적층 과정을 변화하여 다양한 미세구조를 갖는 성형체를 제작하였다. 가스압 소결을 통하여 치밀화된 소결체의 조대결정립은 성형체의 whisker와 같은 방향성을 가졌으며, 소결수축률과 기계적 특성 등도 이러한 다양한 미세구조상의 특징과 관련된 결과를 나타내었다. Whisker를 일방향으로 배열하였을 경우, 소결수축률은 whisker 배열 방향과 평행한 방향보다 수직인 방향으로 크게 일어났으며, whisker 함량이 증가함에 따라 수축률의 차이가 증가 하였다. Indentation crack length는 whisker 함량이 증가함에 따라 whisker 배열 방향과 수직인 방향의 균열 길이는 더 짧아졌고, 그와 평행한 방향의 균열 길이는 길어졌다. Whisker 첨가에 의해 결정립이 더 크게 성장하였으나 강도는 whisker를 첨가하지 않았을 때보다 낮지 않았다. Whisker 배열 방향을 90° 및 45° 간격으로 엇갈리게 적층하였을 경우에는 특성의 이방성이 나타나지 않았다.

ABSTRACT

Gas pressure sintered silicon nitride based composites with 0~5 wt% β -Si₃N₄ whiskers were prepared. The whiskers were unidirectionally oriented by a modified tape casting technique and green bodies with various microstructure were formed by changing stacking sequences of sheets cut from the tape. Orientations of the large elongated grains of the sample after gas pressure sintering were the same as those of the whiskers of green body, and the sintering shrinkage and mechanical properties of sintered sample were consistent with the microstructural characteristics. In case of unidirectional samples, the sintering shrinkage normal to whisker alignment direction was larger than that parallel to the direction. The shrinkage difference increased as the whisker content increased. As whisker content increased, the crack length normal to and parallel to tape casting direction became shorter and larger, respectively. Although the grain size increased by the whisker addition, the flexural strength of unidirectional samples was not lower than that of sample without the whisker. In case of cross-plyed and 45° rotated samples, the anisotropy of mechanical properties disappeared.

Key words : Tape casting, Whisker amount and orientation, Mechanical properties

1. 서 론

질화규소 세라믹스는 우수한 고온 특성을 지니고 있는

므로 다른 세라믹스에 비해 고온 구조용 재료로서의 응용에 많은 주목을 받고 있는 재료이며, 현재 자동차 엔진 부품 및 절삭 공구 등으로 이용되고 있다. 그러나 세라믹

스 특유의 급격한 파괴 양상 때문에 폭넓은 응용에는 제약이 따른다.¹⁾ 따라서 질화규소의 파괴강도 및 파괴인성을 향상시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

Whisker 강화 세라믹스에 있어서 인성 강화 기구는 whisker에 의한 crack bridging, crack deflection 등이 있으며, whisker 함량이 많을수록 파괴인성은 증진된다고 알려져 있다.²⁾ 그러나 whisker 함량이 증가함에 따라 소결성이 저하되어 치밀화를 이루기 어려운 단점이 있다.³⁾ 따라서 파괴인성은 증진시키면서 소결성은 저하되지 않는 적절한 whisker 함량이 요구된다.

산화물 소결조제를 함유한 α - Si_3N_4 를 가스압 소결하면 용해-재석출 과정에 의해 주상정의 β - Si_3N_4 로 변태하여 크게 성장함으로써 미세한 기지 조직에 일부 과대 성장 결정립이 분포된 bimodal 조직이 얻어진다.⁴⁾ 과대 성장한 주상정의 β - Si_3N_4 입자에 의해 질화규소 소결체의 파괴인성이 증진되며, 이들 재료를 "in-situ composites" 또는 "self-reinforced materials"라 한다.⁵⁾ 또한 주상정인 β - Si_3N_4 가 크게 성장할수록 파괴인성은 증가되는데,⁶⁾ 질화규소 복합체 제조시 출발 원료에 β - Si_3N_4 를 첨가하면 이들이 seed로 작용하여 더욱 조대한 결정립으로 성장시킬 수 있다.⁷⁾ 또, 보강 결정립의 aspect ratio가 클수록 파괴인성 증진에 효과적이다.⁸⁾ 이러한 관점에서, 질화규소 복합체의 파괴인성 향상을 위하여 β - Si_3N_4 whisker를 seed로 첨가하는 것은 흥미로운 연구라고 생각된다. β - Si_3N_4 whisker를 30 vol% 첨가한 질화규소 복합체의 파괴인성은 whisker를 첨가하지 않은 경우보다 2배 정도까지 향상된다고 보고되었다.⁹⁾

Whisker의 배열 상태는 복합체의 소결특성 및 기계적 물성에 큰 영향을 미친다. 만약 whisker가 불규칙하게 배열되어 있는 경우, 소결시 성장하는 whisker들이 서로 부딪치면서 장축 방향으로의 성장이 저지된다. 이는 aspect ratio의 감소를 초래하므로 파괴인성 향상에 불리하다. 이러한 현상은 whisker의 적절한 배열을 통해 극복될 수 있다. Whisker의 일방향 배향은 extrusion,¹⁰⁾ tape casting¹¹⁾ 등의 공정에 의해 이를 수 있다. Tape casting은 casting 이후의 적층 과정을 통해서 whisker 배열을 조절하는데 유용한 공정이다. Whisker를 일방향 배열하게 되면 소결시 치밀화가 유리할 뿐만 아니라, 복합체의 균질성을 부여한다. 또한 기계적 물성 및 열전도도 등에 대해 이방성을 지니게 됨으로써 특정 방향으로 우수한 물성을 가지는 복합체를 제작할 수 있다.¹²⁾

본 연구에서는 tape casting을 통하여 0~5 wt%의 β - Si_3N_4 whisker를 일방향 배향시킨 후 적층 방식을 달리 함으로써 whisker의 배열 방향을 조절한 질화규소 복합체 소결체를 제작하였으며, 이들 소결체의 기계적 물성과 미세조직에 미치는 whisker 첨가량과 배열 방향의 영향

을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편의 제조

Fig. 1은 본 연구에서의 실험공정의 개략도이다. 본 연구에 사용한 질화규소 분말은 87~92 wt%의 α - Si_3N_4 (SN-E10, Ube Industry, Tokyo, Japan)이며, 소결조제로는 6 wt%의 Y_2O_3 (Fine. H. C. Starck, Berlin, Germany)와 2 wt%의 Al_2O_3 (AKP-30, Sumitomo Chemical Co., Osaka, Japan)를 사용하였으며, β - Si_3N_4 whisker (SN-WB, Ube Industry)를 0~5 wt%까지 변화시켜 첨가하였다. Green tape를 제조하기 위하여 α - Si_3N_4 , Y_2O_3 , Al_2O_3 혼합 분말에 유기 용매인 methyl-isobutyl ketone 과 분산제로 1.5 wt%의 KD-1 (ICI Chemical Co., Bar-

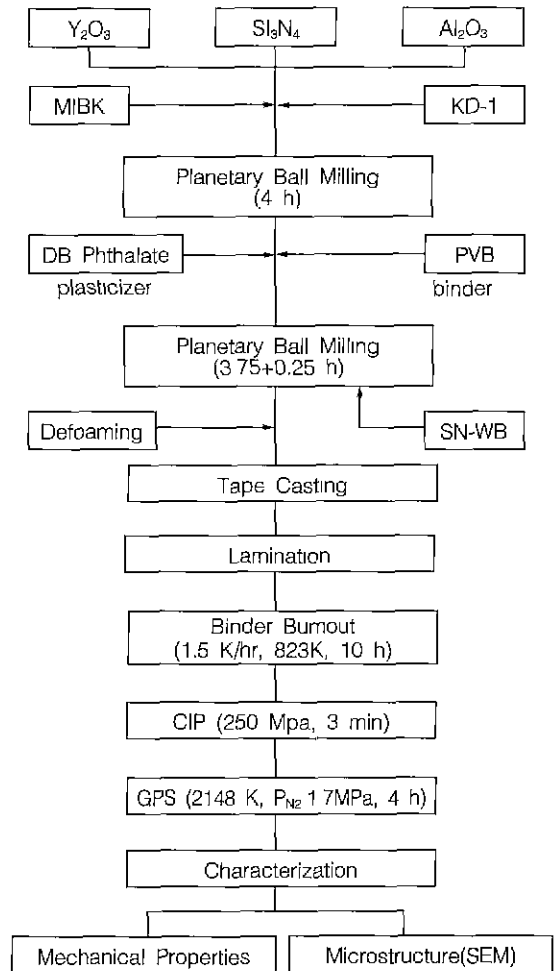


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

celona, Spain)을 첨가하여 acetal jar에 직경 5 mm의 Si₃N₄ ball과 함께 채우고 4시간 동안 1차적으로 planetary ball milling 한 후, 가스제인 dibutyl phthalate (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, U.S.A.)와 결합제인 polyvinyl butyral(Aldrich Chemical Co.)을 각각 14 wt%와 20 wt% 첨가하여 3시간 45분 동안 2차 ball milling하였다. 이러한 두 단계의 ball milling은 분산을 최대화하는 동시에 결합제의 열화를 최소화할 수 있다.¹³⁾ 2차 ball milling 이후 보강제인 β-Si₃N₄ whisker를 첨가하여 15분 동안 ball milling하였다. 이렇게 제작된 slurry는 Si₃N₄ ball을 걸러 낸 후 ball milling시 내재되었던 기포를 감소시키기 위해 탈포공정을 거쳐서 tape casting하였다. 분산제, 가스제, 결합제의 중량비는 세라믹 원료 분말과 관련하여 산출된 비율이다. Tape casting은 doctor blade 장치를 이용하였으며, whisker가 첨가된 경우에는 slurry 출구에 본 연구를 위해 고안한 whisker 배향용 guide pins를 장착하여 tape casting 진행 방향과 평행하게 whisker를 배향시켰다. 제작된 green tape는 실온의 공기 중에서 건조시킨 뒤 36 mm×34 mm의 일정한 크기로 절단하여 세 가지 방식으로 적층하였다. 즉, whisker가 일방향으로만 배열되도록 한 "unidirectional"과 whisker의 배열 방향이 tape 한 장 간격으로 90°씩 엇갈리도록 적층한 "cross-plied", 그리고 45°씩 회전시키면서 적층한 "45° rotated" 형태로 제작하였다. 이때 tape의 두께는 약 0.15 mm였고 각 시편당 평균 65 개의 tape를 적층하였다. 적층 이후 358 K에서 50 MPa의 하중으로 0.5 시간 동안 lamination 하여 8 mm의 두께로 제작하였다. Lamination이 끝난 시편은 탈지로부터 tape casting시 첨가했던 유기물들을 제거하였다. 탈지 조건은 시간당 1.5 K로 승온하여 823 K에서 10시간 유지하였다. 탈지된 시편은 250 MPa의 압력에서 3분간 냉간정수압압축한 후 가스압 소결하였다. 가스압 소결 조건은 2148 K에서 1.7 MPa의 질소 가스압으로 4시간 유지하였다.

2.2. 물성 측정

소결수축률은 소결 전·후의 치수를 0.01 mm까지 측정하여 계산하였다. Whisker의 방향성에 따른 수축률의 변화를 조사하기 위하여 tape casting 면에서는 tape casting 방향, 즉 unidirectional 시편의 경우 whisker 배열 방향과 평행한 방향으로의 수축률(P)과 수직인 방향의 수축률(N)을, lamination 면에서는 적층 두께 방향의 수축률(T)을 구하였다.

치밀화 정도를 조사하기 위해 시편의 표면을 #600 까지 면가공하여 표면 반응층을 제거한 후 아르키메데스 원리를 이용하여 밀도를 측정하였다. 측정된 밀도는 출발 원료의 혼합 법칙에 의한 이론 밀도에 준하여 상대

밀도로 계산하였다.

밀도 측정 이후 다이아몬드 휠을 사용하여 시편을 폭 4 mm, 두께 3 mm로 되도록 tape casting 방향과 평행하게 절단한 후 다이아몬드 페이스트로 6 μm까지 연마하여 3점굽힘강도를 측정하였다. 측정조건으로서 span은 20 mm, crosshead speed는 0.5 mm/min로 상온의 공기 분위기에서 측정하였다. 3점굽힘강도 측정 이후 생긴 파단면의 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰하여 인위적으로 제어한 whisker의 공간적 배열 양상을 관찰하였다.

Indentation crack length를 측정하기 위해 시편의 tape casting 면을 1 μm 다이아몬드 페이스트로 연마한 후에 Vickers indentor를 사용하여 196N의 하중으로 15초간 압입한 후 생긴 균열 길이를 측정하였다. 이 때 tape casting 방향과 평행한 방향으로 생긴 균열의 길이(parallel)와 수직인 방향인 경우(normal)를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

가스압 소결한 후의 상대 밀도는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 모든 조건에서 이론 밀도의 98.5% 이상으로 높은 치밀화를 나타내었다. 이는 whisker의 배열 방향이 일방향이 아닌 상태에서도 whisker 첨가량과 관계없이 모두 치밀화가 잘 이루어짐을 알 수 있다. Fig. 3의 (a)와 (b)는 β-Si₃N₄ whisker를 각각 1 wt%와 5 wt% 첨가했을 경우의 소결수축률을 whisker가 첨가되지 않은 시편과 비교하여 나타내었다. 전체 시편에서 tape casting면에서의 수축률(P와 N)보다 적층 방향으로의 수축률(T)이 더 크게 나타났다. 이는 소결 전의 적층된 시편에서 기공이 tape casting면 내부보다 적층면에 더 많이 존재하였기 때문에 소결에 의해 이러한 기공들이 제거됨으로써 적층방향으로 더 큰 수축률이 나타났다고 생각된다. 또한 whisker가 함유된 시편이 그렇지 않은

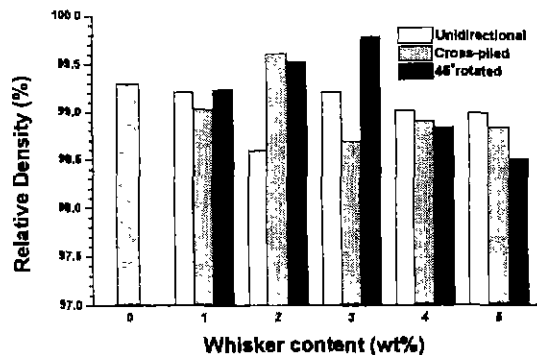


Fig. 2. Relative densities versus β-Si₃N₄ whisker content after sintering at 2148 K for 4 h.

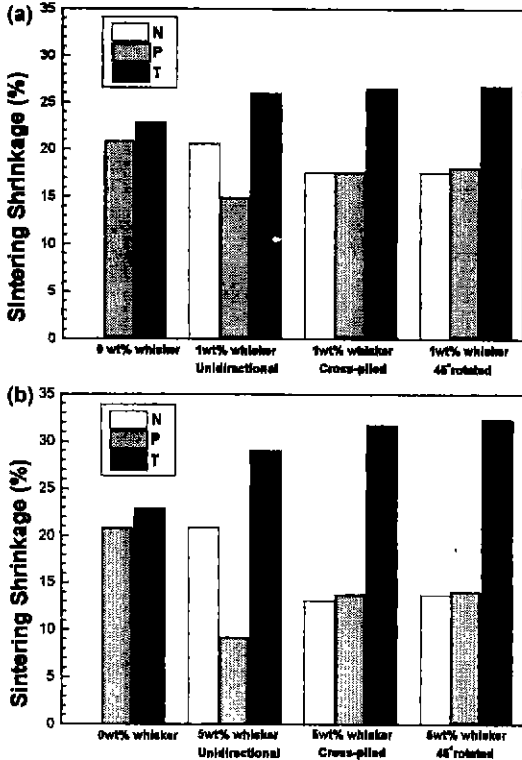


Fig. 3. Sintering shrinkage of the specimens containing (a) 1 wt% whisker and (b) 5 wt% β - Si_3N_4 whisker in comparison to the specimen containing 0 wt% whisker.

시편보다 tape casting면에서의 수축률은 더 작고 적층 방향으로의 수축률은 더 크다. Fig. 3(a)에서 unidirectional 시편의 경우 N의 수축률이 P보다 더 크며 whisker 함량을 5 wt%로 증가시켰을 때는 Fig. 3(b)와 같이 P의 수축률이 더 작아짐으로 인해 N과 P의 차이가 더 커지는 것을 알 수 있다. 이는 whisker의 함량이 증가함으로써 수축률의 이방성이 커진다는 것을 의미한다. 이와는 달리 cross-piled와 45° rotated 시편의 경우 tape casting면에서의 N과 P의 수축률은 거의 차이가 없었으며, whisker 함량이 증가함에 따라 수축률은 동시에 감소하였다. 이는 cross-piled와 45° rotated 시편의 tape casting면에서는 N과 P 방향으로 같은 비율의 whisker 배열이 이루어졌기 때문이며, whisker 함량이 증가되면 whisker에 의해 수축이 저지되기 때문이다. Fig. 4는 3점굽힘강도를 측정된 결과이다. 2 wt%의 whisker를 첨가한 시편을 제외하고 unidirectional 시편의 강도는 whisker를 첨가하지 않았을 경우보다 낮았으며, cross-piled와 45° rotated 보다 높게 나타났다. β - Si_3N_4 결정립이 크게 성장할수록 강도는 저하한다

요업학회지

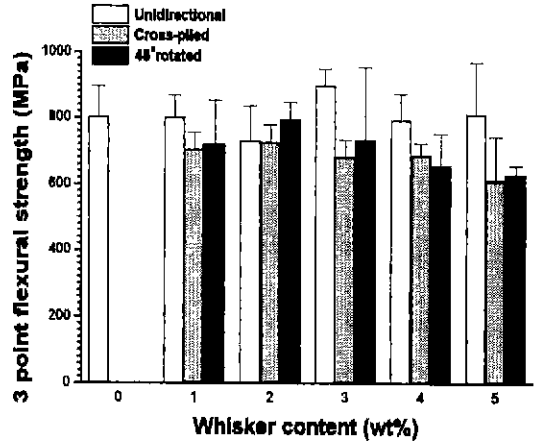


Fig. 4. 3 point flexural strength of the specimens.

고 보고되었으나,⁵⁾ unidirectional 시편의 경우 whisker를 첨가하지 않은 시편보다 β - Si_3N_4 whisker에 의해 과대 성장한 결정립들이 존재함에도 불구하고 더 큰 강도를 나타내었다. 이로써 whisker의 배열이 효과적으로 이루어진다면 미세구조가 조대하여도 높은 강도를 가질 수 있다는 것을 알 수 있었다. Fig. 5는 unidirectional 시편의 indentation crack length 측정 결과이다. Whisker를 첨가한 시편의 crack length는 crack의 전파 방향에 따라 대조적인 양상을 나타내었다. Whisker 배열 방향과 수직 한 방향으로의 crack length(normal)는 whisker를 첨가하지 않은 시편보다 짧았으며, 이와 반대로 평행한 방향으로의 crack length(parallel)는 whisker를 1 wt% 첨가했을 때만 제외하고 더 길게 나타났다. 또한 whisker 함량이 증가함에 따라 이러한 증감의 폭은 더 커짐을 알 수 있었다. 파괴인성은 β - Si_3N_4 whisker seed로부터의 과대 성장 결정립에 의한 bridging 효과에 의해 증진되며, whisker의 체적 분율과 직경이 클수록 이러한 효과가 더욱 커진다고 보고되었다.⁴⁾ 또, 과대 성장 결정립이 배향됨으로써 그 배열 방향에 대하여 수직 한 방향으로의 파괴인성은 배향되지 않은 경우보다 증진된다고 보고된 바도 있다.¹⁵⁾ 이러한 관점에서 Fig. 5에 나타난 결과를 살펴 보면, whisker 함량이 증가할수록 normal 방향의 파괴인성이 증가함과 동시에 whisker의 배열이 더욱 효과적으로 이루어짐을 알 수 있다. Fig. 6은 cross-piled와 45° rotated 시편의 crack length 결과이다. 4 wt%의 whisker를 함유한 45° rotated 시편을 제외하고, whisker를 첨가한 시편이 첨가하지 않은 시편보다 crack length가 짧았으며, unidirectional 시편에 나타났던 crack length의 이방성은 보이지 않았다. 실제적으로 crack은 시편 표면으로만 전파되는 것이 아니라 시편 내부까지 2차원적으로 전파되는 것이다. 그런데 이 둘 cross-piled와 45°

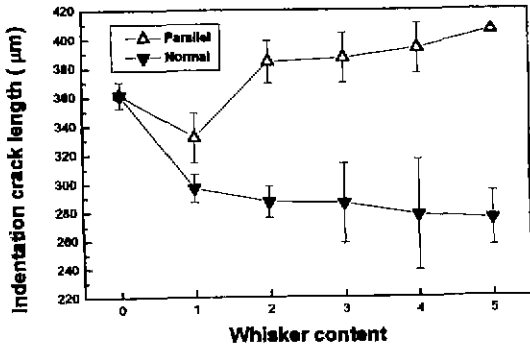


Fig. 5. Indentation crack length of unidirectional specimens versus whisker content and measurement directions.

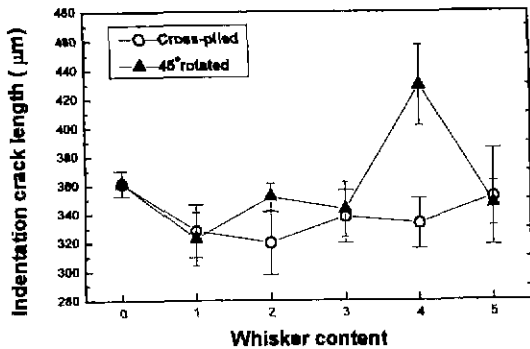


Fig. 6. Indentation crack length of cross-plyed and 45° rotated specimens versus whisker content.

rotated 시편의 경우, crack 전파의 저지 효과를 나타내는 보강 결정립의 배열 방향은 표면과 내부가 서로 엇갈린 구조를 가진다. 즉, 표면에서의 결정립 배열 방향이 crack 전파 방향에 대해 수직하다고 해도 그 아래층부터의 결정립 배열 방향은 표면보다 90° 또는 45°씩 회전되어 있다. 따라서 crack length의 이방성이 나타나지 않는 것이다. Fig. 7~9는 3점굽힘강도시험 이후 tape casting 방향과 수직하게 나타난 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. Fig. 7은 whisker를 첨가하지 않은 시편의 미세조직이다. 미세한 기지 결정립과 불규칙하게 배열된 조대 결정립으로 구성된 것으로 보아 가스압 소결한 이후에 나타나는 전형적인 질화규소의 미세조직임을 알 수 있다. Fig. 8(a)는 3 wt%의 whisker를 함유한 unidirectional 시편의 미세조직이다. Whisker를 seed로 하여 파대 성장한 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 결정립은 Fig. 7의 경우보다 조대하며, hexagonal prism 형태를 가진다. 따라서 Fig. 8(a)에서의 파대 성장 결정립들 대부분이 hexagonal의 저면 형상으로 드러난 것으로 보아 whisker의 일방향 배열이 효과적으로 이루어졌음을 알 수 있다. Fig. 8(b)는

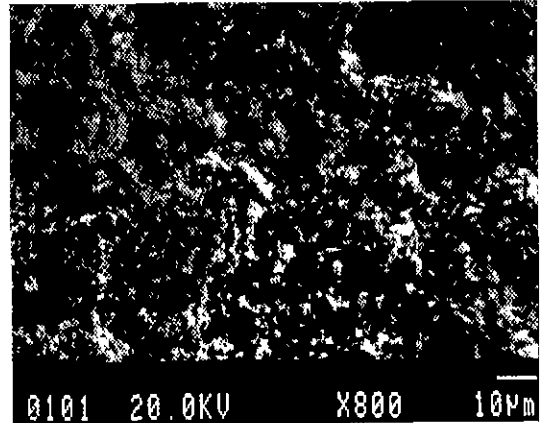


Fig. 7. SEM micrograph of fracture surface of the specimen containing 0 wt% whisker.

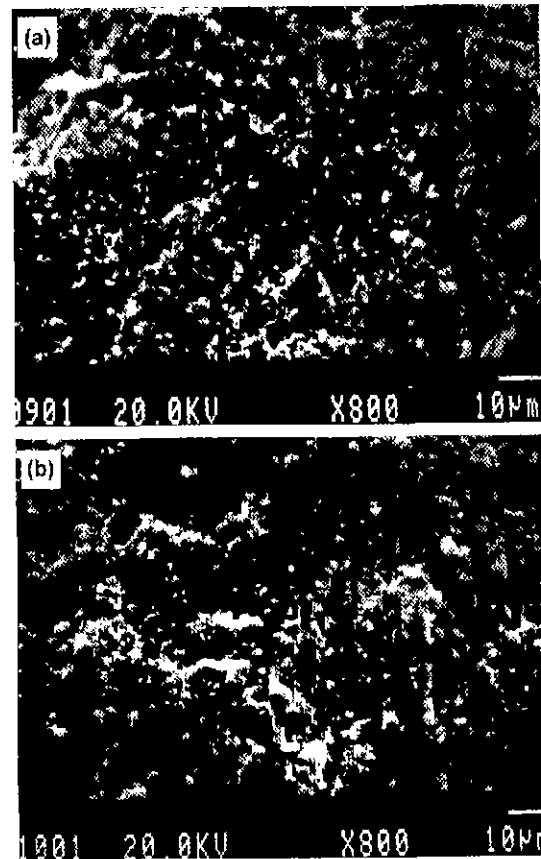


Fig. 8. SEM micrograph of fracture surface of (a) unidirectional and (b) cross-plyed specimen containing 3 wt% whisker.

같은 양의 whisker를 함유한 cross-plyed 시편의 미세조직으로서 whisker가 층간에 90° 간격으로 잘 배향되어

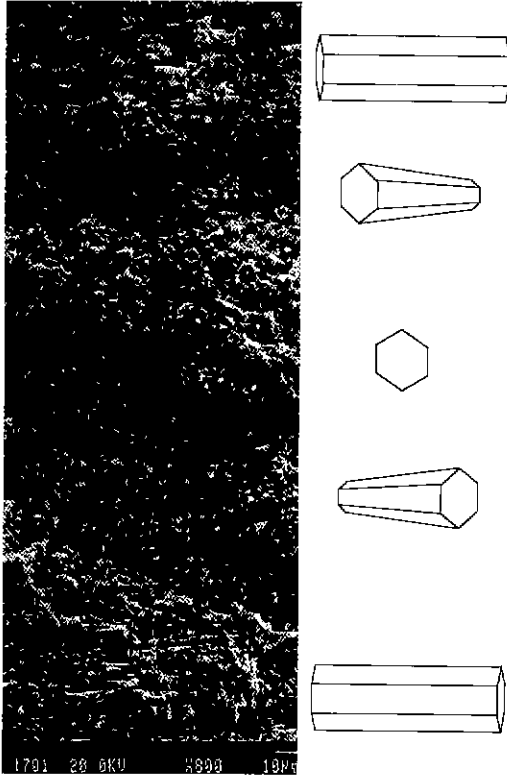


Fig. 9. SEM micrograph of fracture surface of 45° rotated specimen containing 5 wt% whisker.

있음을 알 수 있다. Fig. 9는 5 wt%의 whisker를 함유한 45° rotated 시편의 미세조직이다. 이 시편은 tape 한 장 간격으로 whisker의 배열 방향을 45°씩 회전되도록 적층한 것이기 때문에 과대 성장 결정립들이 층간에 45° 각도를 이루고 있다. 이는 whisker의 공간적 배열이 적층 방식에 의해 효과적으로 제어될 수 있음을 의미한다.

4. 결 론

1. Tape casting법을 응용하여 β - Si_3N_4 whisker를 성공적으로 일방향 배향하였고, 이들 whisker를 seed로 한 과대 성장 결정립으로 보강된 치밀한 질화규소 복합 소결체를 제작하였다.

2. β - Si_3N_4 whisker가 일방향으로 배열된 경우, 소결 수축률은 whisker 배열의 평행 방향보다 수직 방향으로 더 크게 일어났고, indentation crack length는 수직 방향으로 더 짧게 나타났으며, whisker 함량이 증가할수록 수직 방향으로의 crack length는 더 짧아졌다. 또 이러한 특성들은 미세조직과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. Whisker 배열 방향과 수직 방향의 3점굽

힘강도는 whisker를 첨가하지 않았을 때보다 더 큰 결정립 성장에도 불구하고 더 높은 강도값을 나타내었다.

3. Whisker의 배열 방향을 90° 또는 45° 간격으로 회전시키면서 적층한 소결체의 경우, 일방향으로만 배열된 경우에 나타나는 소결수축률과 indentation crack length의 이방성이 관찰되지 않았다.

4. 파단면의 미세구조 관찰 결과, 일방향으로 배열된 whisker를 함유하는 tape의 적층 방법을 달리 함으로써 whisker의 방향성이 제어된 다양한 미세구조의 복합 소결체를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. 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).
2. P.F. Becher, "Microstructural Design of Toughened Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 255-269 (1991).
3. M. Andou and A. Sawaoka, "Sinterability and Fracture Toughness of β - Si_3N_4 Whisker-Added Silicon Nitride," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**(9), 890-892 (1994).
4. M. Mitomo and S. Uenosono, "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 103-108 (1992).
5. N. Hirotsuki, Y. Akimune and M. Mitomo, "Effect of Grain Growth of β -Silicon Nitride on Strength, Weibull Modulus and Fracture Toughness," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(7), 1892-1894 (1993).
6. 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), 320-323 (1991).
7. N. Hirotsuki, 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).
8. T.S. Yen, "Progress of Advanced Nitride Ceramics Research and Its Industrial Implications," pp. 435-447 in *Ceramics: Toward the 21st Century*, Ed. by N.Soga and A. Kato, The Ceram. Soc. Jpn., 1991.
9. J. Homeny and L.J. Neergaard, "Mechanical Properties of β - Si_3N_4 -Whisker/ Si_3N_4 -Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(11), 3493-3496 (1990).
10. D. Muscat, M.D. Pugh and R.A. Drew, "Microstructure of an Extruded β -Silicon Nitride Whisker-Reinforced Silicon Nitride Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(10), 2713-2718 (1992).
11. M. Wu and G.L. Messing, "Fabrication of Oriented SiC-Whisker-Reinforced Mullite Matrix Composites by Tape Casting," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10), 2586-2592 (1994).
12. K. Hirao, K. Watari, M.E. Brito, M. Toriyama and S.

- Kanzaki, "High Thermal Conductivity in Silicon Nitride with Anisotropic Microstructure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(9), 2485-2488 (1996).
13. James S. Reed, Introduction to the Principles of Ceramic Processing, pp. 395-399, John Wiley & Sons, Inc., Canada, 1988.
14. P.F. Becher, C.H. Hsueh, P. Angelini and T.N. Tieg, "Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), 1050-1061 (1988).
15. K. Hirao, M. Ohashi, M.E. Brito and S. Kanzaki, "Processing Strategy for Producing Highly Anisotropic Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(6), 1687-1690 (1995).