

희토류 산화물을 첨가한 일축가압소결 탄화규소의 기계적 물성

최철호 · 이충선* · 박광자 · 조덕호* · 김영욱**

기술표준원, *요업기술원
*서울시립대학교 재료공학과
(1999년 12월 15일 접수)

Mechanical Properties of Hot-Pressed SiC with Rare-Earth Oxide

Cheol-Ho Choi, Chung-Sun Lee*, Kwang-Ja Park, Duk-Ho Cho* and Young-Wook Kim**

Agency for Technology & Standard, *Institute of Ceramic Technology, Seoul 153-023, Korea

**Department of Materials Science & Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

(Received December 15, 1999)

초 록

SiC-Re₂Si₂O₇ (Re=Yb, Er, Y, Dy, Gd, Sm) 조성을 갖는 탄화규소를 1850°C에서 2시간, 25 MPa의 조건에서 일축가압소결 공정으로 6종류의 탄화규소를 제조하였다. 제조된 탄화규소의 상온 강도와 파괴인성을 측정하여 SiC-YAG (Y₃Al₅O₁₂) 조성에서 제조된 탄화규소의 기계적특성과 비교하였다. 연구된 조성 가운데 5가지 (Re=Yb, Er, Y, Dy, Gd) 조성에서 상대밀도 94% 이상의 소결체를 얻을 수 있었다. 제조된 탄화규소의 강도는 SiC-YAG 조성에서 제조된 탄화규소에 비하여 좋지 못했고, 파괴인성은 비슷한 값을 나타내었다. 본 연구에서 제조된 탄화규소의 낮은 강도는 소결 도중에 SiC와 SiO₂의 반응에 기인한 기공의 존재에 기인한다고 생각된다. 본 연구에서 연구된 조성 가운데 SiC-Y₂Si₂O₇ 조성이 가장 우수한 특성을 보여주었고, 상온강도 490 MPa, 파괴인성 4.8 MPa · m^{1/2}의 특성을 나타내었다.

ABSTRACT

Six different SiC ceramics with SiO₂-Re₂O₃ (Re=Yb, Er, Y, Dy, Gd, Sm) as sintering additives have been fabricated by hot-pressing the SiC-Re₂Si₂O₇ compositions at 1850°C for 2 hr under a pressure of 25 MPa. The room temperature strength and the fracture toughness of the hot-pressed ceramics were characterized and compared with those of the ceramics sintered with YAG (Y₃Al₅O₁₂). Five SiC ceramics (Re=Yb, Er, Y, Dy, Gd) investigated herein showed sintered densities higher than 94% of theoretical. The SiC-Re₂Si₂O₇ compositions showed lower strength and comparable toughness to those from SiC-YAG composition, owing to the chemical reaction between SiO₂ and SiC during sintering. SiC ceramics fabricated from a SiC-Y₂Si₂O₇ composition showed the best mechanical properties of 490 MPa and 4.8 MPa · m^{1/2} among the compositions investigated herein.

Key words : Silicon Carbide, Silica, Rare-Earth Oxides, Mechanical Properties

1. 서 론

1970년대에 Prochazka¹⁾에 의해 boron과 carbon의 첨가로 탄화규소(SiC)의 상압소결이 처음 성공한 이래로 SiC는 고온강도, 크립저항성, 내마모성, 화학적 안정성들의 특성이 우수하여 고온 구조재료로서의 활용이 기대되는 재료이다.^{2,3)} 그러나 다른 재료에 비하여 너무 낮은 파괴인성(2.5~4 MPa · m^{1/2}) 때문에 다른 우수한 특성에도 불구하고 구조재료로서 SiC의 응용은 제한되었다. 그러던 중 1994년에 이중미세구조를 갖는 고인성(~8 MPa · m^{1/2}) 자기 복합 탄화규소가 Padture에 의해 처음 보고 되었다.^{4,5)}

지금까지 보고된 자기복합 탄화규소의 고인성화는 크게 두 가지로 요약될 수 있다. 한 가지 방법은 β-SiC를 출발 원료로 사용하여 2000°C 부근에서 소결 또는 열처리함으로

써 SiC의 β→α 상변태를 이용하여 길게 자란 α-SiC 입자들을 성장시켜 자기 복합화 하는 것이다.^{4,6)} 두 번째 방법은 β-SiC 또는 α-SiC를 출발원료로 사용하되, 입도분포가 큰 분말을 사용하여, β-SiC의 경우에는 β→α 상변태가 일어나기에는 비교적 저온(1850°C)에서 소결 또는 열처리를 행하고, α-SiC의 경우에는 β→α 상변태가 일어나지 않으므로 고온에서 소결 또는 열처리를 함으로써 용해·재석출 기구로 길게 자란 입자를 성장시켜 자기복합화하는 방법의 보고되었다.⁷⁻¹⁰⁾ 자기복합 탄화규소에서 길게 자란 입자들은 균열가교(crack bridging)^{5,7)} 또는 균열회절(crack deflection)⁸⁾ 등의 기구로 파괴인성을 증진시키는 것이 보고되었다.

지금까지 보고된 대부분의 연구는⁴⁻¹⁰⁾ 공정변수 및 종자입자의 첨가가 미세구조 및 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰한 것이다. 그러나 세라믹에서 균열가교(crack bridging)

또는 균열회절(crack deflection)에 의한 파괴인성의 증가는 길게 자란 입자를 성장시키는 것뿐만 아니라, 모재와 높은 열팽창계수 차이를 갖는 적당한 입계상을 선택함으로써 파괴인성 증진 효과를 극대화 할 수 있다는 것이 보고되었다.¹¹⁾ YAG-SiO₂계,¹²⁻¹⁴⁾ Al₂O₃-Y₂O₃계,¹⁵⁻²¹⁾ Al₂O₃-Y₂O₃-CaO계,^{7,8)} oxynitride계²²⁾ 등 입계상의 조성변화에 따른 탄화규소의 미세구조와 기계적 특성에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으며, 희토류를 첨가한 질화규소 소결체에 대한 연구는 보고되었으나,²³⁾ 희토류를 첨가한 탄화규소 소결체에 대한 연구는 거의 연구되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 SiO₂-Re₂O₃계에서 6가지 조성을 택하여 입계상의 조성변화가 탄화규소의 미세구조와 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

출발원료는 β-SiC (Betarundum, Ultrafine grade, Ibiden, Tokyo, Japan), SiO₂ (99.995%, Alfa., Japan), 6가지 종류의 희토류산화물 (Re₂O₃ : Yb₂O₃, Er₂O₃, Y₂O₃, Dy₂O₃, Gd₂O₃ 그리고 Sm₂O₃ 99.9%, Alfa., Japan)분말을 사용하였다. β-SiC의 평균입경은 0.27 μm이었고 비표면적은 17.5 m²/g이었다.

SiO₂/Re₂O₃의 몰비를 2:1로 하여 소결조제의 조성이 SiC-Re₂Si₂O₇ 조성을 갖도록 하였고, 첨가제가 전체의 12 vol%가 되도록 구성된 6개의 원료조합을 준비하였다. 각각의 원료조합은 탄화규소 불과 polyethylene 병을 사용하여 에탄올을 용매로 24시간동안 습식 혼합한 후 건조시키고 60 mesh 체를 통과시켜 과립화 과정을 거쳤다. 소결은 가열속도 약 10°C/min, 최고온도 1850°C, 가압 압력 25 MPa의 조건에서 Ar 분위기를 사용하여 2시간동안 일축가압소결 하였다. 소결한 시편들의 조성과 이름은 Table 1에서 보여준다.

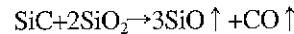
소결밀도는 Archimedes 방법을 사용하여 측정하였고, 각 시편의 이론밀도는 SiC (3.217 g/cm³), SiO₂ (2.647 g/cm³), Yb₂O₃ (9.212 g/cm³), Er₂O₃ (8.660 g/cm³), Y₂O₃ (5.032 g/cm³), Dy₂O₃ (8.169 g/cm³), Gd₂O₃ (7.618 g/cm³) 그리고 Sm₂O₃ (7.106 g/cm³)을 사용하여 혼합법칙(rule of mixture)을 사용하여 구하였다. 소결한 시편들은 자르고 연마하여, CF4와 7.8% O₂의 혼합가스로 플라즈마 에칭을 하였다.

미세구조는 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였고, 결정상을 분석하기 위하여 시편들을 분말로 분쇄하여 CuKα를 사용하는 X선회절분석(XRD)을 하였다.

강도는 3×4×40 mm 크기의 시편을 사용하여 30 mm의 outer span과 10 mm inner span에서 4-point bending 방법으로 측정하였고, 파괴인성은 indentation 방법으로 측정하였다.²⁴⁾ Fracture origin은 강도측정에 사용한 시편의 파단면을 주사현미경(SEM)으로 관찰하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

소결한 시편들의 특성을 Table 1에 나타내었다. SiO₂와 각 희토류 산화물을 2:1 몰비로 전체 12 vol%가 되도록 첨가하여 1850°C에서 2시간 일축가압 소결한 탄화규소는 Sm₂O₃-SiO₂계를 제외하고는 94% 이상의 상대밀도를 나타내었다. Er₂O₃-SiO₂계를 첨가한 조성이 99.3%로서 가장 높은 밀도를 나타내었고, Sm₂O₃를 첨가한 조성은 86.6%로서 가장 낮은 밀도를 나타내었다. 낮은 밀도를 나타내는 원인은 입계상을 이루는 Re₂O₃-SiO₂계의 용융이 소결온도 1850°C보다 훨씬 더 낮은 온도에서 일어나므로 (Table 2 참조), 소결하는 동안에 SiC와 입계상 사이의 다음 식과 같은 반응으로 SiO나 CO와 같은 휘발성분의 gas가 형성되어 질량 감소를 일으켰기 때문이라고 생각된다.^{12,15)}



소결시 SiO₂와 각 희토류 산화물을 2:1 몰비로 전체 12 vol%가 되도록 첨가하므로 생성 될 수 있는 Re₂Si₂O₇ 상이 형성되지 않고, 각 조성에 첨가된 희토류 산화물 자체가 그대로 나타남을 X선 분석 결과에서 볼 수 있다 (Table 1 참조). 이는 SiO₂가 소결 도중에 다량으로 휘발하였음을 보여주는 것이다.

Fig. 1은 소결한 시편들의 미세구조를 보여준다. 소결한 시편들은 비교적 균일한 크기의 등방성 입자들로 구성된 미세구조를 가지는 것을 볼 수 있다. 이는 소결중 입자성장이 용해-재석출 공정으로 일어났음을 나타낸다. 전체적으로 각

Table 1. Characteristics of the Hot-Pressed SiC with Rare-Earth Oxides and Silica

Sample designation	Batch composition(wt%)			Density	Relative Density(%)	Crystalline phase	
	β-SiC	SiO ₂	Re ₂ O ₃			Major	Trace
SCYB	80.5	4.6	15.0 Yb ₂ O ₃	3.515	94.1	β-SiC	Yb ₂ O ₃
SCER	81.1	4.5	14.4 Er ₂ O ₃	3.489	99.3	β-SiC	Er ₂ O ₃
SCY	86.3	4.8	9.0 Y ₂ O ₃	3.280	98.5	β-SiC	Y ₂ O ₃
SCDY	81.6	4.5	13.9 Dy ₂ O ₃	3.467	95.6	β-SiC	Dy ₂ O ₃
SCGD	82.2	4.4	13.4 Gd ₂ O ₃	3.441	96.2	β-SiC	Gd ₂ O ₃
SCSM	82.9	4.4	12.7 Sm ₂ O ₃	3.414	86.6	β-SiC	Sm ₂ O ₃

Table 2. Melting Point of the $\text{SiO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ ²⁵⁾

Additives	Melting Point(°C)
$\text{SiO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$	1650
$\text{SiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$	1680
$\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	1660
$\text{SiO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$	1640
$\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$	1650
$\text{SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$	1650

조성 모두 비슷한 미세구조를 보여주는데, 이는 일축가압 소결동안에 Table 1에서 알 수 있듯이 $\beta \rightarrow \alpha$ 상변태가 전혀 일어나지 않아 길게 자란 입자로 변하지 않았으며, $\text{SiO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ 계의 첨가제 조성이 일축 가압 소결 탄화규소의 미세

구조에 미치는 영향은 그다지 크지 않은 것을 알 수 있다.

SCY는 거의 일어나지 않은 등방성 입자들로만 구성되어 있으나 SCSM, SCGD에서는 평균입자 크기가 SCY에 비해 매우 큰 것을 볼 수 있고 장경비가 2정도인 조대 입자도 다수 관찰 할 수 있는데, 이처럼 각 조성에 따라 약간씩 평균 입자 크기나 모양이 다른 것은 (1) $\text{SiO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ 계의 액상과 SiC 입자간의 계면에너지가 희토류 산화물의 종류에 따라 다르기 때문이라고 생각되며, 또한 (2) 형성되는 액상의 점성이 다르기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 2는 소결한 시편의 파단면의 미세구조를 보여주는데, 주로 입계파괴가 일어났다. 이는 그 장경비(aspect ratio)가 작고, 등방성의 입자가 대부분이므로 입계파괴가 일어난 것으로 생각된다. 반면 SCGD, SCSM 처럼 조대입자를 가진 경우에는 조대 입자들에서는 입내파괴도 부분적으로 일어남

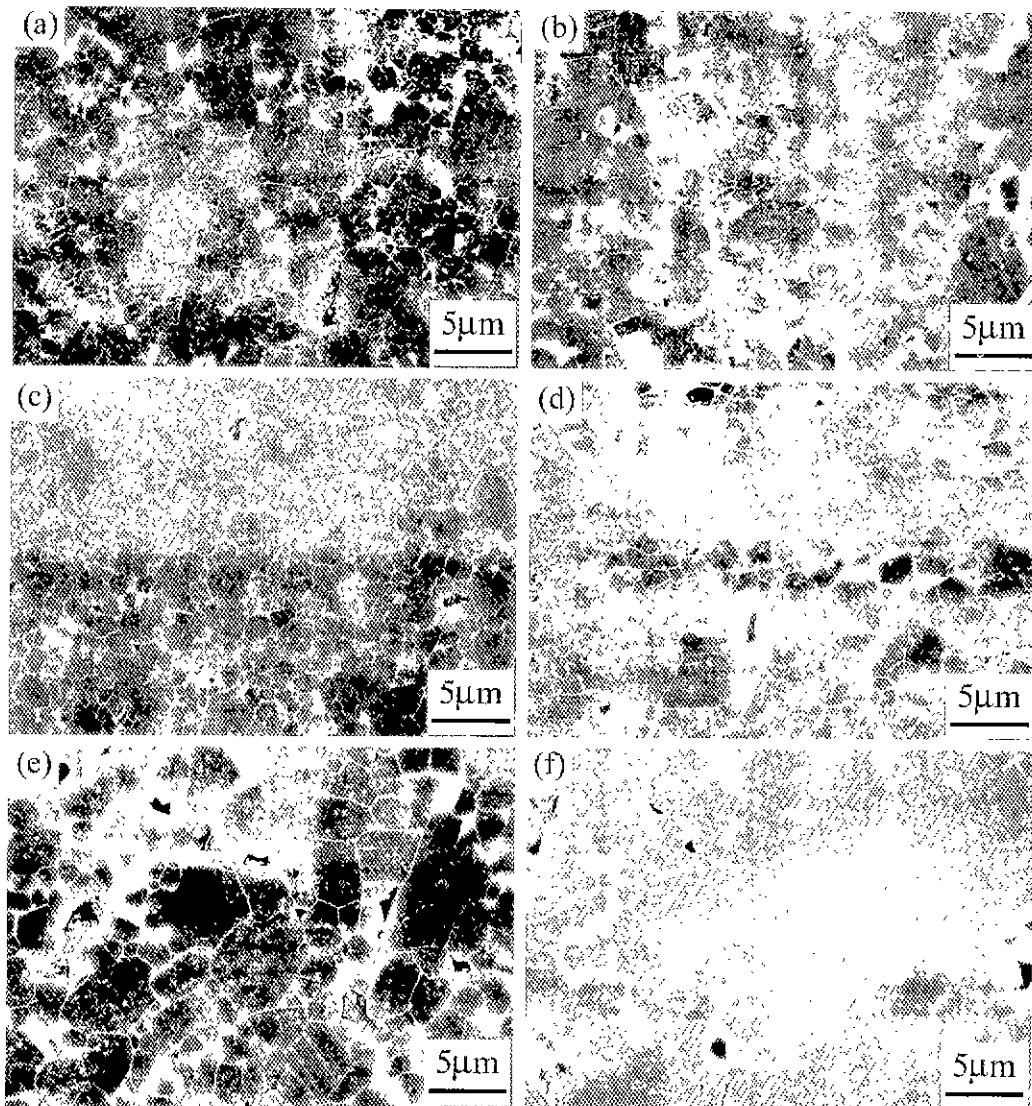


Fig. 1. Microstructures of hot-pressed SiC with rare-earth oxides and silica : (a) SCYB, (b) SCER, (c) SCY, (d) SCDY, (e) SCGD and (f) SCSM (refer to Table 1).

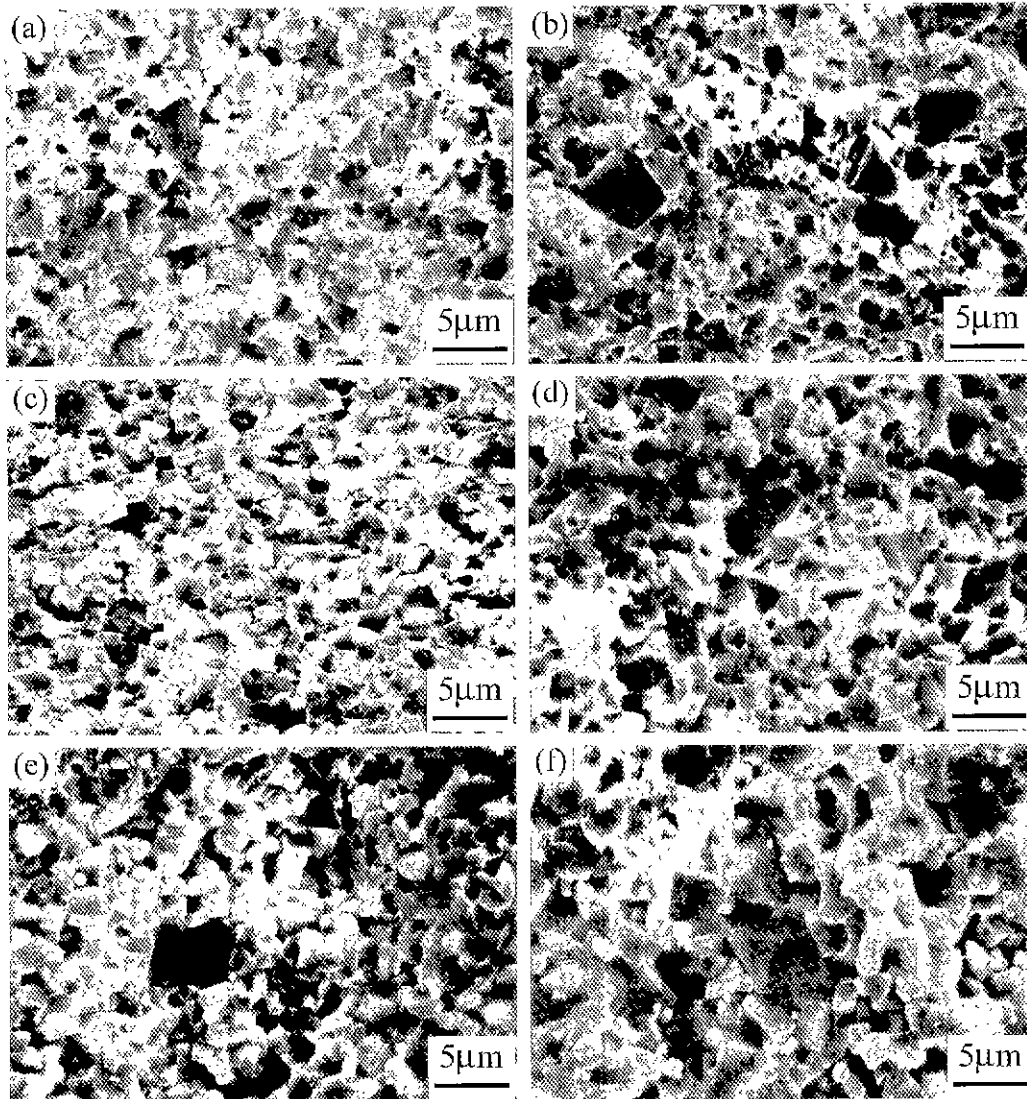


Fig. 2. SEM micrographs of the fracture surfaces hot-pressed SiC with rare-earth oxides and silica : (a) SCYB, (b) SCER, (c) SCY, (d) SCDY, (e) SCGD and (f) SCSM (refer to Table 1).

Table 3. Cationic Radius of the Re_2O_3 Additives^{26,27)} Used in the Present Study

Additives	Cationic radius $\times 10^{-1}(\text{nm})$
Yb_2O_3	0.985
Er_2O_3	1.009
Y_2O_3	1.011
Dy_2O_3	1.023
Gd_2O_3	1.053
Sm_2O_3	1.079

을 관찰할 수 있었다.

Table 3은 소결조제로 사용한 희토류 산화물의 이온반경을 나타내며, Fig. 3은 희토류 산화물의 이온반경 변화에 따른 소결시편의 강도와 인성의 변화를 보여준다. 각 희토류

산화물의 이온반경이 커짐에 따라 강도와 인성의 변화를 막 대그레프에서 보여주듯이 $Y_2O_3-SiO_2$ 계를 첨가한 SCY에서 강도와 인성값이 최고치를 나타내었다. 반면에 희토류 산화물의 이온반경 변화에 따른 기계적 물성과의 상관 관계에서는 특별한 경향을 찾을 수 없었다.

강도의 경향은 주로 밀도의 경향과 연관되며, 비교적 높은 밀도를 가진 SCY에서 최대 강도값을 얻을 수 있었다. SCER는 SCY보다 더 높은 밀도를 가지고 있음에도 강도가 비교적 낮다. 이는 Fig. 1에서 SCY의 평균입자크기가 SCER의 평균입자보다 작은 것을 볼 수 있는데, 등방성의 입자를 갖는 미세구조에서는 입자 크기가 작을수록 강도가 증가하는 일반적인 경향에 일치되는 결과임을 알 수 있다.

$Sm_2O_3-SiO_2$ 계에서 높은 인성 값을 나타내었다. 이는 너무 낮은 밀도 (86.6%)를 가지고, 소결체 내에 많은 결함과 기공을 가지므로, 많은 기공에 의해 crack 전달이 저지되어

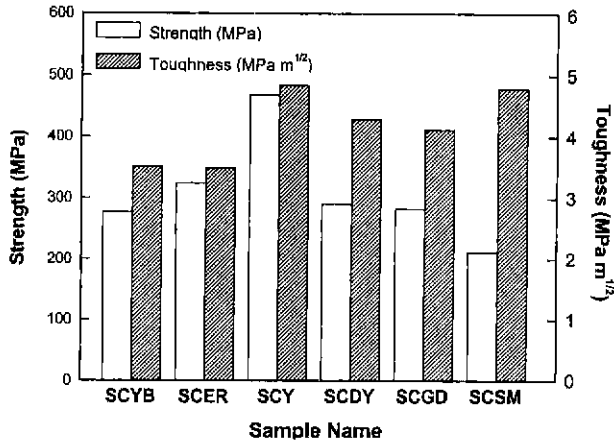


Fig. 3. Effect of sintering additive composition on flexural strength and fracture toughness of the hot-pressed SiC with rare-earth oxides and silica as sintering additives.

오히려 높은 파괴인성 값을 나타낸 것으로 생각된다.

본 실험에서 제조된 시편들은 SiC-YAG계에서 가압소결된 시편에서 보고된 강도 및 파괴인성 값인 625-667 MPa 및 3.1-4.5 MPa·m^{1/2}에 비하여 다소 낮은 강도 및 거의 비슷한 파괴인성 값을 보여주었다.^{10,17} 본 실험에서 제조된 시편들의 낮은 강도는 낮은 소결 밀도에 기인하며, 파괴인성은 미세조직에 크게 의존하나 본 실험에서 선택한 소결조제들도 입계파괴를 일으키므로, 조대한 미세조직을 얻는다면 고인성 탄화규소 세라믹스의 제조가 가능함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 꺾임강도를 측정된 시편의 파단면의 미세구조를 관찰하여 소결시편의 파괴원인을 보여주었다. 각 조성중 대표적으로 Yb₂O₃-SiO₂계(SCYB)와 Y₂O₃-SiO₂계(SCY)를 첨가한 시편의 파괴원인을 살펴보면, 그 파괴원인은 미세구조 안에 기공임을 알 수 있다. 이는 다른 조성에서도 같은 결과를 보여주었다. 본 연구결과는 희토류 산화물 첨가 SiC 제조시 공정결합의 감소와 소결밀도의 증가가 이루어진다면, 희토류 산화물도 Al₂O₃-Y₂O₃계처럼 SiC의 액상소결시 유망한 소결조제임을 나타낸다.

4. 결 론

본 연구에서 SiC-Re₂Si₂O₇ (Re=Yb, Er, Y, Dy, Gd, Sm) 조성을 갖는 6종류의 탄화규소를 일축가압소결 공정으로 제조하였고, 연구된 조성 가운데 SiC-Sm₂Si₂O₇을 제외한 5개의 조성에서 상대밀도 94% 이상의 소결체를 얻을 수 있었다. 제조된 탄화규소의 미세구조는 등방성 입자들로 구성된 전형적인 일축가압소결 공정의 미세구조를 보여주었다. 제조된 탄화규소의 강도는 SiC-YAG 조성에서 제조된 탄화규소에 비하여 좋지 못했고, 파괴인성은 비슷한 값을 나타내었다. 본 연구에서 제조된 탄화규소의 낮은 강도는 소결 도중에 SiC와 SiO₂의 반응에 기인한 기공의 존재에 기인한다

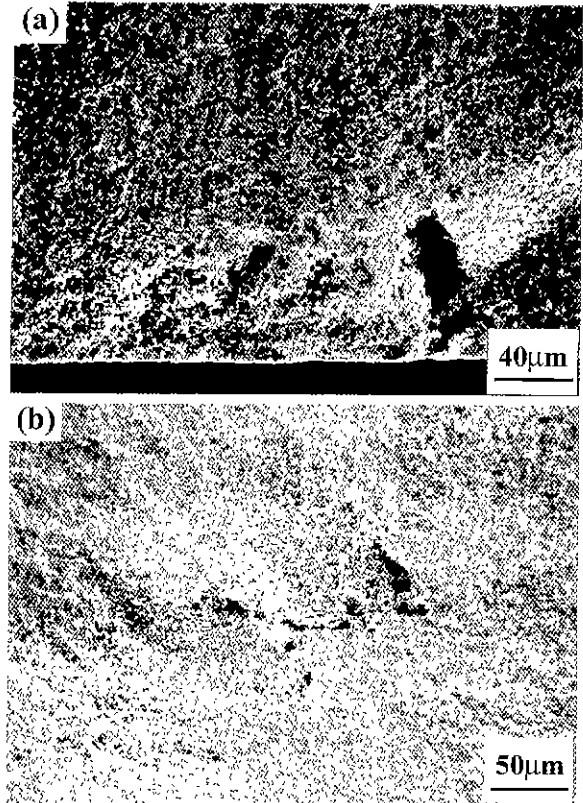


Fig. 4. Fracture origin of hot-pressed SiC with rare-earth oxides and silica : (a) SCYB and (b) SCY (refer to Table 1).

고 생각된다. 본 연구의 결과로부터 SiC의 액상소결시 SiO₂는 바람직한 소결조제가 아님을 알 수 있다. 본 연구에서 연구된 조성 가운데 SiC-Y₂Si₂O₇ 조성이 가장 우수한 특성을 보여주었고, 상온강도 490 MPa, 파괴인성 4.8 MPa·m^{1/2}의 특성을 나타내었다.

REFERENCES

1. S. Prochazka, "The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide," pp. 171-178 in *Special Ceramics 6*, Edited by P. Popper, British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, U.K., 1975.
2. S. Dutta, "Sinterability, Strength and Oxidation of Alpha Silicon Carbide Powders." *J. Mater. Sci.*, **19**, 1307-1313 (1984).
3. D. H. Lee, H. E. Kim and S. J. Cho, "Microstructure and Fracture Toughness of Hot-Pressed Silicon Carbide Reinforced with Silicon Carbide Whisker," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(12), 3270-3272 (1994).
4. N. P. Padture, "In Situ-Toughened Silicon Carbide." *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(2), 519-523 (1994).
5. 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**(10), 2518-2522 (1994).

6. S. K. Lee and C. H. Kim, "Effects of α -SiC versus β -SiC Starting Powders on Microstructure and Fracture Toughness of SiC Sintered with Al_2O_3 - Y_2O_3 Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(6), 1655-1658 (1994).
7. Y.-W. Kim, M. Mitomo and H. Hirotsuru, "Grain Growth and Fracture Toughness of Fine Grained Silicon Carbide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(11), 3145-48(1995).
8. Y.-W. Kim, M. Mitomo and H. Hirotsuru, "Microstructural Development of Silicon Carbide Containing Large Seed Grains," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(1), 99-105 (1997).
9. Y.-W. Kim, K. S. Cho and J. G. Lee, "Effect of Large α -Silicon Carbide Seed Grains on Microstructure and Fracture Toughness of Pressureless Sintered α -Silicon Carbide," *Kor. J. Ceram.*, **2**(1), 39-42 (1996).
10. C. S. Lee, Y.-W. Kim, D. H. Cho, H. B. Lee and H. J. Lim, "Microstructure and Mechanical properties of Self-Reinforced Alpha-Silicon Carbide," *Ceram. Int.*, **24**, 489-495 (1998).
11. S. J. Bennison, N. P. Padture, J. L. Runyam and B. R. Lawn. "Flaw-Insensitive Ceramics," *Philos. Mat. Lett.*, **64**(4), 191-195 (1991).
12. Y.-W. Kim, M. Mitomo and J. G. Lee, "Influence of Silica Content on Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide with Yttrium-Aluminum Garnet," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**(9), 816-818 (1996).
13. J. Y. Kim, Y.-W. Kim, M. Mitomo, G. D. Zhan and J. G. Lee. "Microstructure and Mechanical Properties of α -Silicon Carbide Sintered with Yttrium-Aluminum Garnet and Silica," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(2), 441-44(1999)
14. J. Y. Kim, Y.-W. Kim and J. G. Lee. "Effect of Grain Boundary Composition on Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Carbide," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(9), 911-916 (1998).
15. Y.-W. Kim, H. Tanaka, M. Mitomo and S. Otani, "Influence of Powder Characteristics on Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(3), 257-261 (1995).
16. L. S. Sigl and H.-J. Kleebe. "Core/Rim Structure of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 773-776 (1993).
17. D. H. Cho, Y.-W. Kim and W. J. Kim, "Strength and Fracture Toughness of in Situ-Toughened Silicon carbide," *J. Mater. Sci.*, **32**, 4777-4782 (1997).
18. Y.-W. Kim, M. Mitomo, H. Emoto and J. G. Lee, "Effect of α -Phase Content on Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(12), 3136-40(1998).
19. J. K. Lee, H. Tanaka and S. Otani, "Preparation and Microstructure of Liquid Phase Sintered SiC-AlN Composites," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(9), 873-877 (1995).
20. J. K. Lee and H. Tanaka. "Microstructural Variation Between Surface and Inside in Liquid Phase Sintered β -SiC," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(11), 1193-1196 (1995).
21. J. K. Lee, H. H. Kang, J. G. Park, E. G. Lee, "Influence of Liquid-Phase Amount on the Microstructure and Phase Transformation of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(4), 413-419 (1998).
22. Y.-W. Kim and M. Mitomo, "Fine-Grained Silicon Carbide Ceramics with Oxynitride Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(10), 2731-2736(1999).
23. H. J. Choi, J. G. Lee and Y.-W. Kim, "High Temperature Strength and Oxidation Behaviour of Hot-Pressed Silicon Nitride-Disilicate Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **32**, 1937-42 (1997).
24. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(9), 533-358 (1981).
25. R. S. Roth, J. R. Dennis and H. F. McMurry, "Phase Diagrams for Ceramics, Volume 2", pp 100-108, Edited and Published by The American Ceramic Society. INC.
26. R. D. Shannon. *Acta Cryst.*, **A32** (1976) 751.
27. D. J. Kim, S. H. Hyun, S. G. Kim and M. Yashima, *J. Am. Ceram. Soc.*, 597 (1994).