

저가의 β -상 분말을 사용한 질화규소의 소결 및 기계적 특성

박우윤[†] · 박동수 · 김해두 · 한병동
한국기계연구원 세라믹재료그룹
(2001년 8월 16일 접수; 2001년 10월 26일 승인)

Sintering and Mechanical Properties of Silicon Nitride Prepared with a Low-cost Silicon Nitride Powder

Woo-Yun Park[†], Dong-Soo Park, Hai-Doo Kim and Byoung-Dong Han

Ceramic Materials Group, KIMM, Kyong-Nam 641-010, Korea
(Received August 16, 2001; Accepted October 26, 2001)

초 록

내화물 등급의 저가 질화규소 분말을 분석 및 가공한 후, 소결조제를 첨가하여 가스압 소결하였다. 원료분말에는 다량의 free Si가 있었으며 Fe, Al, Ca 등의 불순물도 각각 0.72 wt%, 0.5 wt%, 0.31 wt%로 다량 존재하였다. 산소와 탄소의 함량도 각각 3.3 wt%와 0.4 wt%로 많았으며, 96%의 β -상과 4%의 α -상으로 구성되었다. 원료 분말을 탈철처리 및 질화처리 하여 소결조제인 6 wt% yttria와 2 wt% alumina를 첨가하고, 1823 K-2123 K의 온도 범위에서 1시간씩 소결하여 소결거동을 조사하였다. 또, 2123 K에서 2시간동안 소결하여 충분히 치밀화된 소결체를 얻었다. 비교를 위하여 상용 질화규소 분말을 같이 소결하여 소결거동과 기계적 특성 등을 조사하였다. 저가의 분말은 상용 분말보다 치밀화 속도는 늦었다. 충분히 치밀화된 저가 분말의 소결체는 낮은 aspect ratio를 갖는 조대 결정립들이 다수 존재하였으며, 경도, 파괴인성, 꺾임강도, 내열 충격성 등이 상용 분말의 소결체 보다 떨어졌다.

ABSTRACT

A refractory grade low-cost silicon nitride powder was chemically analyzed, purified, and gas pressure sintered with the sintering additives. As-received powder contained a significant amount of free-Si, 0.72 wt% of Fe, 0.5 wt% of Al and 0.31 wt% of Ca. Oxygen and carbon contents of the powder were 3.3 wt% and 0.4 wt%, respectively, and it consisted of 96% of β -phase and 4% of α -phase. After lowering the Fe content and nitriding treatment, the powder was sintered with 6 wt% yttria and 2 wt% alumina for 1 h between 1823 K and 2123 K in order to examine the sintering behavior. Fully dense samples were obtained by sintering at 2123 K for 2 h. For comparison, a commercially available high-grade powder was also sintered at the same time. The low-cost powder showed much slower densification rate than the high-grade powder. Fully dense sample prepared from the low-cost powder contained a number of coarse grains with a low aspect ratio, and its hardness, fracture toughness, flexural strength and thermal shock resistance were not as good as those of the sample prepared with the high-grade powder.

Key words : Low-cost silicon nitride, Sintering, Microstructure, Mechanical properties, Thermal shock

1. 서 론

질화규소 세라믹스는 우수한 기계적 특성을 가지므로, 이에 대한 많은 연구와 실용화가 진행되어 왔으며, 이러한 노력의 결과로 절삭공구, 압출용 다이, 베어링, 항공기용 부품 등에 실제로 적용되어 해당 산업의 생산성을 크게 향상시켰다. 그러나, 우수한 기계적 특성에도 불구하고, 질화규소가 보다 널리 사용되지 못하고 있는 이유 중의 하나는 질화규소 제품이 매우 고가라는 것이다. 다른 세라믹스와 같이 질화규소도 제품에 따라 단가와 이를 구성하는 각 요소

들의 비중이 크게 변화한다. 일반적으로 세라믹스 제품은 고가의 diamond 공구를 사용하여 가공하기 때문에 가공비가 가장 많이 들 것으로 기대되지만, 일부 단순 형상의 제품에 있어서는 오히려 원료 분체의 가격이 제품 단가의 40-45%를 차지하게 된다고 보고되고 있다.^{1,2)} 특히, 현재 실험실과 고급 제품의 생산에 사용되는 일부 상용 질화규소 분말은 가격이 220,000원/kg 이상으로 매우 고가이다. 이러한 가격은 가장 널리 사용되는 구조용 재료인 철강재료의 가격이 수 천원/kg 미만에 불과하다는 것을 고려하면, 낮은 가격의 원료를 사용하여 질화규소 제품의 가격을 낮추는 노력이 필요하다.

저가의 질화규소 분말을 사용하여 소결체를 제작하는 연

[†]Corresponding author : ceranim@korea.com

구는 그 동안 국내외의 연구자들에 의해 수행된 바 있다.^{3,4)} Hirosaki 등은 내화물 등급의 β-상으로 구성된 질화규소 분말 및 이를 정제한 분말들을 사용하여 소결체를 제작하고 미세구조와 특성을 분석하였다.³⁾ 원료 분말을 사용하여 제작된 소결체의 미세구조는 낮은 aspect ratio를 갖는 주상정들로 구성되었으며, 정제된 분말을 사용한 경우에는 조대 주상정들의 aspect ratio가 증가하였다. 원료 분말을 사용한 소결체의 3점 꺾임강도와 파괴인성치는 600 MPa와 5.3 MPam^{1/2}인 반면, 정제된 분말을 사용한 경우에는 각각 843 MPa와 7.1 MPam^{1/2}를 나타내었다. 국내에서도 Hirosaki 등이 사용한 분말과 같은 분말을 사용하여 자석을 이용한 고순도화, 산처리를 이용한 고순도화 등의 공정을 적용하여 연구한 바 있다.⁴⁾ 그러나, 이들이 사용한 내화물 등급의 질화규소 분말의 가격은 40,000원/kg으로 아직 높은 편이다.

여기에서는 6,000원/kg인 내화물 등급 저가 질화규소 분말을 사용하여 소결 과정을 살펴보고 제작된 치밀한 소결체의 미세구조와 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

사용된 저가의 질화규소 분말은 내화물 등급으로 Elkem Materials Inc.에서 DM 10/kg의 값에 구입하였다. 또, 비교

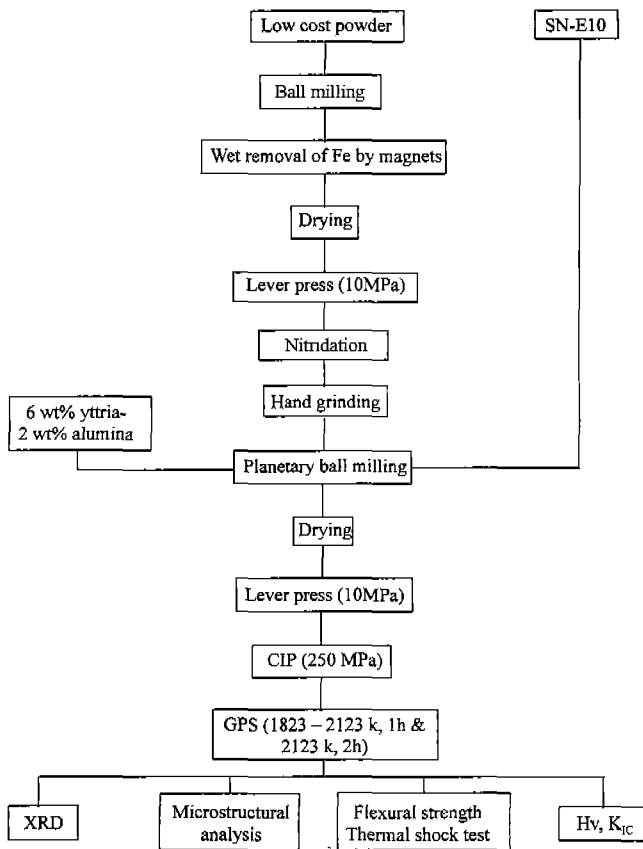


Fig. 1. Flow diagram of experimental procedure.

를 위하여 고가의 질화규소 분말인 일본 Ube사의 SN-E-10을 사용하여 소결체를 제작하였다. 저가의 분말을 화학분석하여 Si, Fe, Al, Ca의 함량 등을 조사하였다. 분말의 상구성을 조사하기 위하여, XRD 분석을 수행하였는데, α-상의 질화규소/β-상의 질화규소의 비율은 Gazzara와 Messier의 식에 따라 구하였다.⁵⁾ 또, 미국 Coulter사의 LS Particle Size Analyzer를 이용하여 분말의 입도를 측정하였다.

Fig. 1은 실험과정의 flow diagram이다. 저가 분말은 직경 5 mm의 질화규소 볼과 ethanol, M/C Nylon jar를 이용하여 8시간 동안 ball mill 하였다. Ball mill된 슬러리는 철분 제거를 위하여 영구자석을 이용한 불순물 제거과정을 거쳤는데, 불순물 제거는 영구자석을 latex 주머니에 넣고 이를 다시 슬러리 내부에 넣고 교반하여 수행하였다. 탈철과정을 거친 슬러리는 건조한 후, 직경 36 mm의 disk로 성형하여 질소가스 분위기의 alumina tube로에서 질화반응하였다. 이때, 질화반응은 1673 K에서 10시간동안 이루어졌다. 질화반응 후에 disk는 Agate mortar와 pestle을 이용하여 수분쇄하였다. 분쇄된 질화규소 분말에 소결조제로 6 wt%의 yttria와 2 wt%의 alumina를 첨가하고 질화규소 볼과 ethanol, M/C Nylon jar를 이용하여 8시간동안 planetary ball mill하여 혼합 분체를 준비하였다. 비교 시편인 E10 분체를 사용한 경우에는, 6 wt% yttria와 2 wt% alumina를 첨가하여 8시간동안 planetary ball mill로 혼합하여 혼합 분체를 준비하였다. 혼합된 분체는 lever press에서 직경 36 mm, 두께 7 mm의 disk로 10 MPa의 압력으로 성형한 후, 250 MPa의 압력으로 CIP하였다.

소결은 가스압 소결로에서 질화규소 분말을 packing powder로 하고 흑연 도가니를 이용하여 수행하였다. 1823, 1923, 2023, 2123 K에서 1시간씩 유지하여 소결거동을 조사하고, 2123 K에서 2시간동안 소결하여 치밀한 소결체를 얻었는데, 각 온도에서의 질소압은 각각 0.5, 0.5, 1, 2 MPa였다. 각 온도에서 소결된 시편들은 크기와 무게를 측정하여 밀도를 구하였으며, 충분히 치밀화된 경우에는 water immersion 방법으로 밀도를 구하였다. 2123 K에서 2시간동안 소결된 소결체는 기계적 특성을 측정하기 위하여, 1 μm diamond 슬러리를 이용하여 최종 연마하였으며, Vickers 경도계를 이

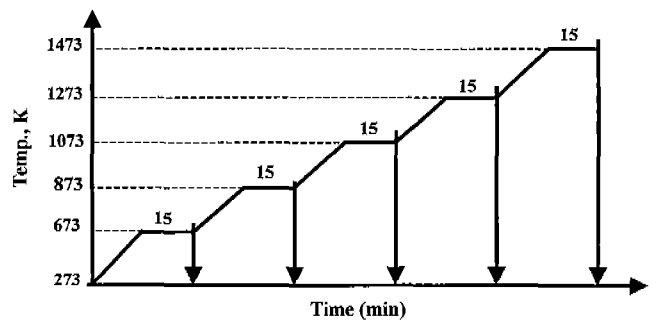


Fig. 2. Heating schedule for the thermal shock tests.

Table 1. Impurity and the Phase Ratio of Silicon Nitride the as-received Low-cost Silicon Nitride Powder

Element	Contents (wt%)
Fe	0.72
Al	0.5
Ca	0.31
O	3.3
C	0.4
α-Si ₃ N ₄ / β-Si ₃ N ₄	4 / 96

용하여 경도, 파괴인성을 구하였고, 4 mm×3 mm×26 mm 크기의 시편을 이용하여 span 20 mm의 3점 꺾임강도를 측정하였다. 또, 내열 충격성을 측정하기 위하여, Fig. 2와 같이 673, 873, 1073, 1273 1473 K의 온도에서 15분간 유지한 후 물속에 투입한 후, 잔류 3점 꺾임강도를 측정하였다.

미세구조의 분석을 위하여, 시편들을 1 μm diamond 슬러리로 연마한 후, 95% CF₄-5% O₂ 혼합가스를 이용하여 plasma etching 하였다. Etching된 질화규소는 SEM을 통하여 관찰하였으며, 특히 2123 k에서 2시간동안 소결된 시편들은 시편 당 800개 이상의 결정립들의 크기를 image analysis software(Image-Pro 3.0, Media Cybernetics, L.P., Silver Spring, Maryland, USA)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 주요 불순물을 분석한 원료 분말의 화학분석 결과 및 α-상의 질화규소/β-상의 질화규소의 비율이다. Fe, Al, Ca 등 주요 불순물 들이 고급 분체인 SN-E10 보다 수십 배-100배 정도 많은 것을 알 수 있다(제조사의 정보에 따르면, SN-E10의 Fe, Ca, Al의 함량은 각각 100 ppm, 50 ppm, 50 ppm 미만임). Fe는 질화규소 소결체의 강도를 낮추는 주요 결함을 형성하는 불순물로 보고된 바 있기 때문에,³⁾ 소결체의 기계적 강도 저하를 억제하기 위하여 Fe의 함량을 최소화할 필요가 있다. 자력을 이용한 Fe제거 공정을 5회 반복하여 매 회 적용 후, 잔류 Fe의 양을 분석하였는데, 최초 제거 공정 후에 Fe의 함량이 0.72 wt%에서 0.5 wt%로 낮아지고, 2회 처리 후에는 0.47 wt%로 낮아진 뒤, 그 이상의 처리 횟수 후에는 Fe의 함량이 거의 변화하지 않았으며 처리 시에 영구자석에 붙는 Fe 불순물도 거의 없었다. 또, 원료 분말의 산소량과 탄소량도 각각 3.3 wt%와 0.4 wt%로써 비교 분말인 SN-E10의 1.8 wt%와 0.19 wt%에 비하여 매우 높은 것을 알 수 있으며, α-상의 질화규소 β-상의 질화규소 비율은 4/96으로써 β-상이 주된 성분임을 알 수 있다. Fig. 3은 원료 분말의 XRD pattern으로써, 원료 분말내에 상당량의 free Si이 존재하는 것을 보인다. 소

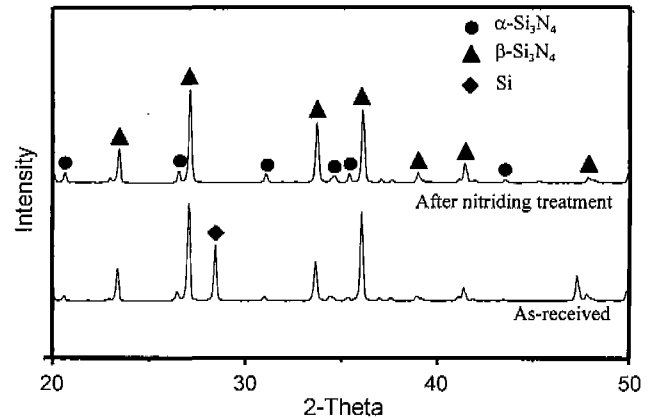
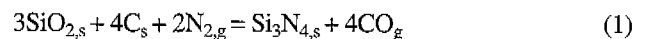


Fig. 3. XRD patterns of as-received low-cost powder and after the nitriding heat treatment.

량의 free Si는 가스압 소결과정 중에 질화될 수도 있으나,⁶⁾ 다량 존재하게 되면 용융되어 치밀화와 소결체의 기계적 특성에 좋지 않은 영향을 줄 것으로 생각된다. Fig. 3은 질화 반응 후의 분말에서는 더 이상 free Si가 검출되지 않는 것을 보인다. 또, α-상 질화규소/β-상 질화규소의 비율도 8.5/91.5로 변화하여, 질화반응 중에 Si가 β-상보다 α-상으로 많이 변화됨을 알 수 있다. 질화반응 후의 또 다른 변화는 산소함량과 탄소함량이 감소한다는 것이다. 질화 반응 후에 산소와 탄소의 함량은 각각 3.3 wt%에서 2.6 wt%로, 0.4 wt%에서 0.13 wt%로 낮아진다. 이것은 질화 반응 공정 중에 질화규소 표면의 실리카 층이 불순물로 혼입된 탄소의 일부와 반응하여 산화탄소의 형태로 제거되기 때문으로 생각된다. 즉,



탄소와 산소가 일산화탄소의 형태로 제거된다면, 탄소 0.27 wt% 감소에 따라 산소는 0.36 wt% 감소하여야 한다. 측정된 data에서 보면, 산소함량이 0.27 wt% 감소한 반면,

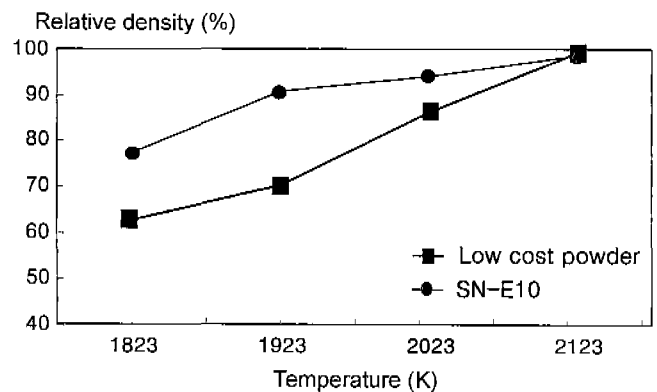


Fig. 4. Densification behavior of the low cost silicon nitride powder compared with that of SN-E10 powder.

탄소함량은 0.4 wt% 감소한다. 따라서, 실험적 오차를 고려하면, 산소와 탄소의 감소가 일산화 탄소의 형태로 이루어졌을 가능성이 높다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 온도에 따른 소결밀도의 변화를 보인다. Woetting과 Ziegler는 질화규소의 치밀화 거동은 분말의 산소함량 및 입자크기의 감소에 따라 빨라짐을 보고한 바 있다.⁷⁾ 내화물 등급의 저가 분말은 고급 분말보다 훨씬 많은 양의 산소를 갖고 있음에도 불구하고 치밀화의 속도는 느린 것을 알 수 있다. 따라서, 내화물 등급의 분말의 치밀화 속도가 느린 것은 분말의 입도가 고급 분말보다 훨씬 크다는 사실에 기인한다고 생각된다. 실제로 질화규소 분말을 미분화하면 치밀화 속도가 증가함을 Hirotsuru 등은 보고한 바 있다.⁸⁾ 그러나, 소결온도가 2123 K로 높아지면, 고급 분말을 사용한 경우와 내화물 등급의 저가 분말을 사용한 경우가 모두 98% 이상의 비슷한 치밀도를 나타냄을 알 수 있다. 2123 K에서 2시간동안 소결한 후의 치밀도는 저가 분말을 사용한 경우에는 99%, 고급 분말을 사용한 경우에는 99.3%를 나타내었다. Fig. 5와 6은 각 온도에서 소결된 시편들의 미세구조를 보인다. 1723 K에서 소결된 질화규소의 미세구조를 보면, 저가 분말을 사용한 경우는 고급 분말을 사용한 경우보다 결정립의 크기가 크고 결정립 사이에 존재하는 기공의 크기도 고급 분말을 사용한 시편보다 훨씬 큼을 알 수 있

다. 특히, Fig. 5(a)의 화살표로 표시된 부분은 core-rim 구조를 갖는 결정립을 나타내며, 이는 1823 K의 낮은 온도에서도 저가 분말을 사용한 소결체 내에서 용해-재석출에 의한 결정립의 성장이 일어나고 있음을 보이는 것이다. 그럼에도 불구하고 온도의 증가에 따라 결정립 성장의 속도는 빠르게 증가하지 않고, 소결온도를 1923 K로 100 K 증가시켜도 저급 분말을 사용한 시편의 결정립의 크기나, 미세구조상의 특징이 크게 변화하지 않음을 알 수 있다. 이것은 소결체의 밀도가 아직 낮아서 많은 양의 기공들이 소결체 내에 존재하고, 이들 기공들이 결정립의 성장을 방해하기 때문으로 생각된다. 고급 분말을 사용한 경우에는 1923 K에서 높은 aspect ratio를 갖는 미세한 침상들이 출현한다. 저급 분말을 사용한 시편은 소결온도가 1923 K에서 2023 K로 상승함에 따라 치밀도의 빠른 상승과 함께 결정립들이 조대화된 것을 알 수 있다. 2023 K에서 2123 K로 소결온도가 상승하면, 결정립의 성장과 동시에 결정립의 aspect ratio도 증가한다. 그러나, 고급 분말을 사용한 소결체와 비교하면 저가 분말을 사용한 소결체의 결정립들은 조대하며 낮은 aspect ratio를 갖는다. 이는 저가 분체가 대부분 β 상의 입자들로 구성되어 있어서 길이 방향으로의 결정립 성장을 서로 방해하였던 것이 주요한 원인으로 생각된다. 또, 분체 입자들이 더욱 미세하고 소결온도가 높은 경우에는 α 상의 분

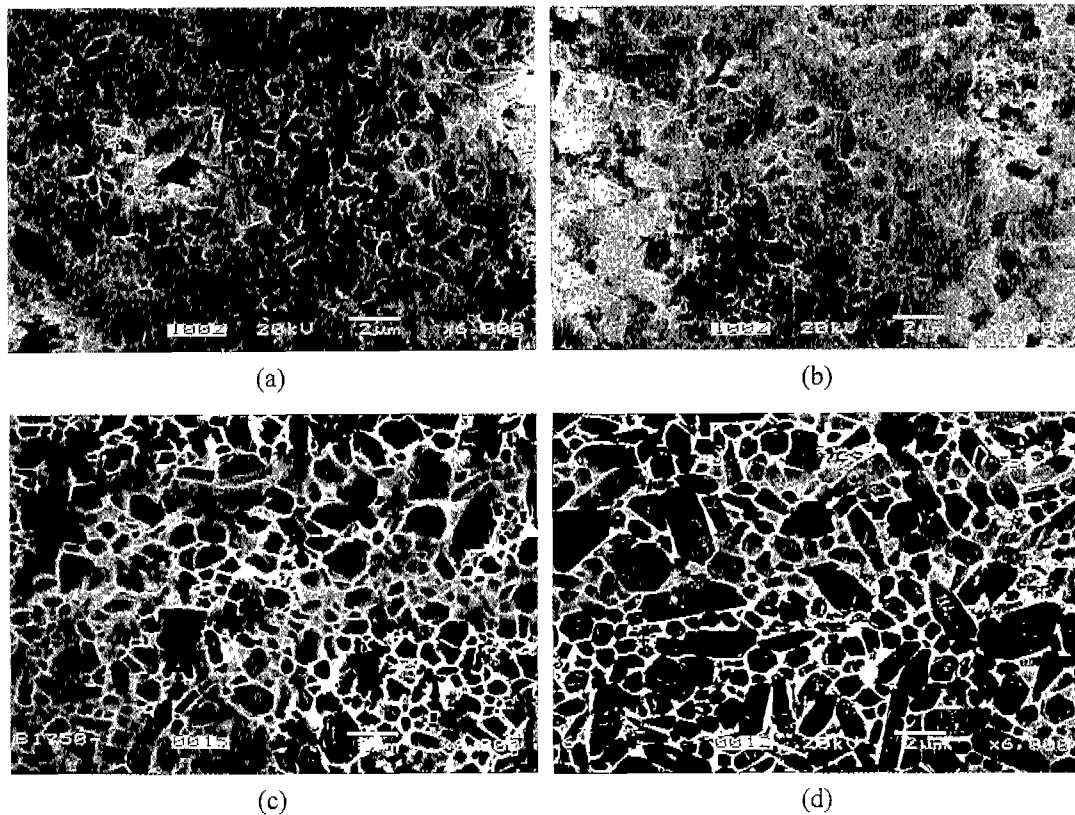


Fig. 5. SEM micrographs of samples prepared with the low-cost powder sintered at (a) 1823 K, (b) 1923 K, (c) 2023 K and (d) 2123 K.

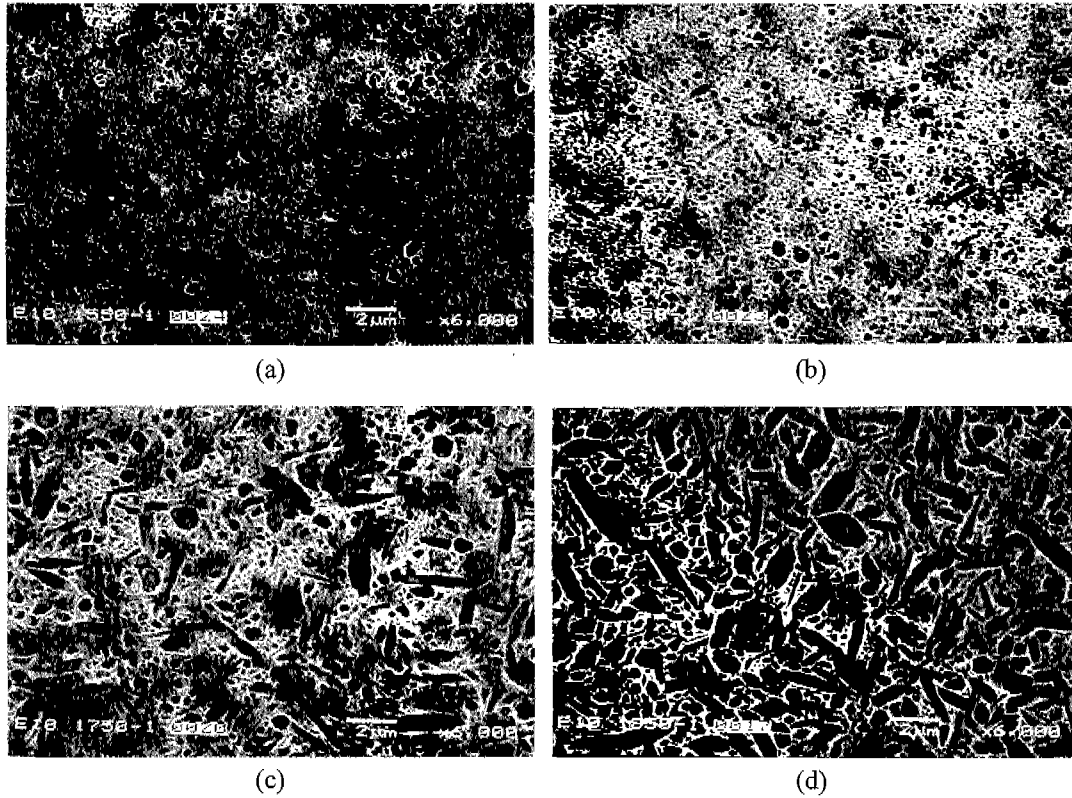


Fig. 6. SEM micrographs of samples prepared with SN-E10 powder sintered at (a) 1823 K, (b) 1923 K, (c) 2023 K and (d) 2123 K.

말을 사용한 경우와 유사한 주상정들로 구성된 미세구조를 얻을 수 있는 것으로 보고된 바 있으나,⁹⁾ 본 연구에서 사용된 분말의 크기는 아직 크고 소결온도도 상대적으로 높지 않기 때문에 이러한 높은 aspect ratio를 갖는 결정립들이 잘 발달되지 못한 것으로 생각된다. 2123 K에서 2시간 동안 소결된 치밀한 소결체의 미세구조를 분석한 결과, 저가 분말을 사용한 소결체의 평균 결정립의 두께는 1.08 μm 이었으며, 고급 분말을 사용한 경우에는 0.21 μm 이었다. 저가 분말의 경우, 출발 분말의 평균 크기가 4.05 μm 이었던 것은 출발 분말 내에 다량의 강한 응집체들이 존재하여 입도 측정 시에 이들 응집체에 의한 오차가 발생하였기 때문으로 생각된다. 소결을 위하여 소결조제를 첨가하고 planetary ball milling 후에 측정한 평균입경은 0.62 μm 로써 planetary ball mill 전의 입도보다 크게 감소하는 것을 알 수 있다.

Microvickers 경도와 Indentation crack length 범에 의한 파괴인성치¹⁰⁾의 측정 결과, 저가 분말을 사용하여 2123 K에서 2시간 소결한 소결체의 경도와 파괴인성치는 각각 $12 \pm 0.5 \text{ GPa}$ 와 $3.05 \pm 0.2 \text{ MPam}^{1/2}$ 이었다. 이러한 값들은 고급 분말을 사용하여 제작된 소결체의 경도와 파괴인성치, $14.1 \pm 0.23 \text{ GPa}$ 및 $5.42 \pm 0.3 \text{ MPam}^{1/2}$ 보다 낮은 값들이다. 저가 분말은 고급 분말보다 많은 양의 산소를 갖는다. 질화규소 내의 산소는 대부분 질화규소 분체의 표면에 존재하는

실리카의 형태로 소결 과정 중에 소결조제와 액상을 형성함으로써 소결을 촉진한다. 그러나, 이러한 액상은 냉각 후에 결정립 사이에 유리질로 남게 되는데, 그 양이 많게 되면 소결체의 기계적 특성을 낮추게 된다. 결정립 간에 존재하는 YSiAlON 유리질의 경도는 10 GPa 미만¹¹⁾으로 질화규소의 경도 보다 낮다. 따라서, 높은 함량의 산소를 갖는 저가 분말은 소결체 내에 다량의 유리질을 가지므로 낮은 경도를 나타내게 된 것으로 생각된다. 저가 분말을 사용한 소결체의 낮은 파괴인성은 낮은 aspect ratio를 갖는 결정립들로 구성된 미세구조에서 기인한다. β -상의 질화규소 분말을 원

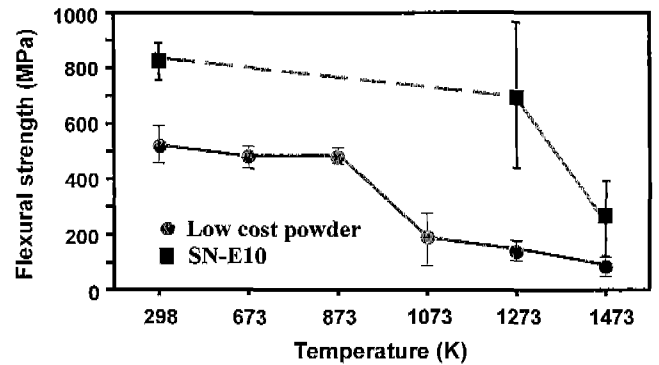


Fig. 7. Three point flexural strength after the thermal shock tests.

료로 사용하여 제작된 소결체는 등축정에 가까운 결정립들로 구성되고 이 때문에 α -상의 원료를 사용하여 제작된 질화규소 보다 낮은 특성을 나타내는 것으로 보고된 바 있다.¹²⁾ Fig. 7은 내열 충격성 시험의 결과를 보인다. 저가 분말을 사용하여 제작된 질화규소 소결체는 상온에서의 3점 꺾임강도가 524.8 ± 45.4 MPa로 고급 분말을 사용하여 제작한 소결체의 강도 823.5 ± 67.8 MPa의 64%에 불과하다. 저가 분말을 사용하여 제작된 소결체에 873 K에서 증류수에 급냉시키는 열충격을 가하여도 강도의 급격한 저하는 발생하지 않았으며, 1073 K에서 급격한 강도의 저하를 측정할 수 있었다. 따라서, 내열 충격온도(ΔT)는 600-800 K 사이의 온도로 추정된다. 반면, 고급 분말을 사용한 경우에는 1273 K에서 열충격을 가하여도 강도를 유지하였으며, 1473 K에서 급격한 강도의 저하를 측정할 수 있었다. 상온에서의 꺾임강도가 낮은 것은 저가 분말의 소결체가 낮은 aspect ratio의 조대한 결정립들로 구성되어 있어서 소결체에 존재하는 결함의 크기가 큰 것과 균열 전파에 대한 저항이 낮다는 것과 관계된다. 특히, 높은 Fe 불순물의 함량은 질화규소 소결체의 강도를 낮추는 원인의 하나로 지목된 바 있다.³⁾ 그러나, 이미 언급된 바와 같이, 저가의 질화규소 분말의 가격은 고급 분말 가격의 1/35 미만으로 매우 저렴하다. 따라서, 고급의 분말을 사용하여 제작된 소결체와 같은 고성능이 요구되는 분야에 응용되기 보다, 상대적으로 낮은 특성이 허용되면서 낮은 가격이 요구되는 용도에 적용될 수 있을 것으로 기대되며, 이미 사용되고 있는 비슷한 가격의 알루미나 세라믹스와 비교하여 볼 필요가 있다. 알루미나 세라믹스의 특성¹³⁾과 비교하여 보면, 저가 분말을 사용한 질화규소 세라믹스의 내열 충격성과 같은 특성이 보다 우수함을 알 수 있다. 낮은 특성을 향상하기 위하여, 저가 질화규소의 미분화 공정과 불순물 제거 공정에 관한 연구도 계속되고 있다.

4. 결 론

내화물 등급의 저가 질화규소 분말을 자석을 이용한 간단한 탈철과정을 거친 후, 소결거동과 소결체의 기계적 특성을 조사하였다. 저가의 질화규소 분체는 기준이 널리 사용되던 고가의 질화규소 분체를 사용한 경우와 달리, 조대한 분말로 이루어져 치밀화 속도가 늦었으나, 6 wt% yttria-2 wt% alumina를 소결조제로 첨가한 경우, 두가지 분말 모두 2123 K의 고온이 되어야 98% 이상의 치밀도를 나타내었다. 저가 분체를 사용하여 제작된 치밀한 소결체의 미세구조는 낮은 aspect ratio의 주상정들이 존재하였지만, 고급 원료를 사용한 경우보다 35% 낮은 강도와 파괴인성을 나타내었고, 내열충격 온도도 600 - 800 K로 고급 원료를 사용하여 제작된 소결체의 내열 충격온도 1000 - 1200 K 보다 낮았다. 그럼에도 불구하고 저가 원료의 가격이 고급 원료의 1/35 이

하라는 점을 고려하면, 향후에 원료의 미분화 공정 및 불순물 제거공정을 통한 소결체의 성능 향상 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업으로 지원되었습니다.

REFERENCES

1. J. M. Schoenung, E. H. Kraft and D. Askin, "Advanced Silicon Nitride Components: A Cost Analysis," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **20**(4), 497-504 (1999).
2. R. Matsuda, "The Progress of Ceramic Parts in Engine Applications," pp. 274-78 in the 5th Int'l Symp. On Ceram. Mater. And Components for Engines, Edited by K.Niihara, S.Hirano, S.Kanzaki, K.Komeya, K.Morinaga, Arita, Japan, 1997.
3. N. Hirotsuru, Y. Okamoto, Y. Akimune, K. Isozaki and M. Mitomo, "Effect of Purification of β - Si_3N_4 on the Strength of Sintered Materials," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(6), 639-643 (1995).
4. Development of Silicon Nitride based Structural Ceramics, KIST, No. UCN1658-6235-1, 1998.
5. C. P. Gazzara and D. R. Messier, "Determination of Phase Content of Si_3N_4 by X-ray Diffraction Analysis," *Am. Ceram. Bull.*, **56**(9), 777-780 (1977).
6. S. Y. Lee, "Fabrication of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Composite by Reaction-bonding and Gas-pressure Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(5), 1262-1268 (1998).
7. G. Woetting and G. Ziegler, "Powder characteristics and sintering behavior of Si_3N_4 -powders," *Powder Metall. Int.*, **18**, 25-32 (1986).
8. H. Hirotsuru, M. Mitomo and T. Nishimura, "Influence of Phase Transformation on Densification Behavior and Grain Growth of Fine Silicon Nitride Powder," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**(1), 23-37 (1996).
9. N. Hirotsuru, Y. Okamoto, Y. Akimune and M. Mitomo, "Sintering of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Doped β - Si_3N_4 Powder and Mechanical Properties of Sintered Materials," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**(8), 790-794 (1984).
10. A. G. Evans and E. A. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8), 371-372 (1976).
11. D. R. Messier and A. Broz, "Microhardness and Elastic Moduli of Si-Y-Al-O-N Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(8), C-123-C-124 (1982).
12. F. F. Lange, "Silicon Nitride Polyphase Systems: Fabrication, Microstructure, and Properties," *Int. Metals Rev.*, **1**, 1-20 (1980).
13. L. Wang, J-L. Shi, J-H. Gao and D-S. Yan, "Influence of Tungsten Carbide Particles on Resistance of Alumina Matrix Ceramics to Thermal Shock," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21**, 1213-1217 (2001).