

분위기 가압소결에 의한 $\text{SiC}_{(p)}$ - $\text{TiC}_{(p)}$ 복합체 제조

김인술 · 김병수 · 장윤식 · 박홍채 · 오기동

부산대학교 무기재료공학과

(1992년 9월 22일 접수)

Gas Pressure Sintering of $\text{SiC}_{(p)}$ - $\text{TiC}_{(p)}$ Composites

In-Sool Kim, Byung-Su Kim, Yun-Sik Jang, Hong-Chae Park and Ki-Dong Oh

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

(Received September 22, 1992)

요 약

분위기 가압소결법에 의하여 $\text{SiC}_{(p)}$ - $\text{TiC}_{(p)}$ 복합체를 제조하였다. 소결조제로는 0.3 wt%-B, 3 wt%-C에 상당하는 B_4C 분말과 phenolic resin을 첨가하였으며, TiC 분말은 0, 10, 20, 30 및 50 vol%의 범위로 첨가하였다. 70 vol% SiC -30 vol% TiC를 2200°C로 분위기 가압소결하여 이론밀도 98.8%, 꺾임강도 540 MPa, 파괴인성 $5.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 를 얻었다.

ABSTRACT

$\text{SiC}_{(p)}$ - $\text{TiC}_{(p)}$ composites were prepared by gas pressure sintering technique. B_4C powder and phenolic resin were added as sintering aids by 0.3 wt%-B and 3 wt%-C, TiC powder were dispersed in SiC by 0, 10, 20, 30 and 50 vol%. Flexural strength, fracture toughness and theoretical density of 70 vol% SiC-30 vol% TiC composite sintered at 2200°C by gas pressing were 540 MPa, $5.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and 98.8% respectively.

1. 서 론

난소결성 물질인 탄화규소(SiC)는 Alliegro¹⁾와 Prochazka²⁾에 의하여 가압소결 및 상압소결이 이루어진 이래 여러가지 소결조제의 영향³⁻¹²⁾에 대한 연구가 계속되어 왔으며 소결법에 있어서도 상압소결에서 분위기 가압소결¹³⁾에 이르기까지 효율적인 방법이 발전되어 왔다.

이와같이 새로운 소결조제의 사용과 소결법의 발전에 힘입어 탄화규소는 경제성있는 탄화규소 제품^{14,15)}의 개발이 가능하게 되었다.

그러나, 이러한 탄화규소소결체는 우수한 특성인 높은 열전도도, 고강도 및 고경도에도 불구하고 대개 $3\sim 4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 정도의 낮은 파괴인성 때문에 그 응용에는 한계가 있어 일찍부터 SiC fiber^{16,17)}나 whisker^{18,19)}, 또는 ceramic particle²⁰⁻²³⁾를 이용한 탄화규소 복합체에 대한 연구가 진행되어 왔으며, 강도와 파괴인성의 향상으로 신뢰성있는 탄화규소계 소결체가 제조되기 시작하였다.

일반적으로 particle-particle composite의 강화기구는

각 particle의 열적잔류응력에 의한 균열의 굴절현상^{24,25)}으로 설명되고 있는데 특히 열팽창계수의 편차가 큰 SiC와 TiC를 이용한 복합체²⁴⁻²⁸⁾에서 강화효과가 크다. 본 연구에서는 Al첨가²⁸⁾에 의한 $\text{Al}_2\text{B}_4\text{C}_7$ 의 생성이나 비정질 B 첨가에 의한 B_2O_3 나 BO의 생성²⁹⁾으로 소결의 저해요인이 적고, TiC의 TiB_2 ²⁵⁾로의 반응생성이 적은 B_4C -C계^{5,27)}의 소결조제를 이용하였으며, 분위기가압소결 방법으로 $\text{SiC}_{(p)}$ - $\text{TiC}_{(p)}$ 복합체를 소결하여 강도 및 파괴인성의 증진을 도모하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

SiC 분말로서는 UF-15(α -SiC, Lonza-Werke GmbH, Switzerland)를 TiC는 grade c.a.s(TiC, Hermann C. Starck Co., Ltd., Germany)를, 소결조제로는 B_4C 분말(grade HP, Hermann C. Starck Co., Ltd., Germany)을, 그리고 carbon원으로는 phenolic resin(CB-8081, Kang-

Table 1. Compositions of SiC-TiC Composites

| Raw materials | Unit: wt% | | | | |
|------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| | T-0 | T-10 | T-20 | T-30 | T-50 |
| SiC | 94.00 | 79.98 | 67.37 | 56.09 | 36.42 |
| TiC | 0.00 | 14.02 | 26.63 | 37.91 | 57.57 |
| B ₄ C | 0.36 | 0.36 | 0.36 | 0.36 | 0.36 |
| Phenolic resin | 5.64 | 5.64 | 5.64 | 5.64 | 5.64 |

nam Chemical Co., Ltd., Korea)을 각각 사용하였다. α-SiC UF-15는 평균입경 0.5 μm, 비표면적 15.6 m²/g이었으며, TiC 분말의 평균입경은 0.7 μm, B₄C는 0.6 μm이었다.

2.2. 시편제작

시편은 Table 1과 같이 SiC 분말에 TiC 분말을 0, 10, 20, 30 및 50 vol%를 첨가하고, 소결조제로는 0.3 wt%-B, 3 wt%-C가 되도록 B₄C 분말과 phenolic resin 분말을 첨가하였다. 먼저 600 cc의 아세톤에 phenolic resin과 B₄C를 넣고 초음파세척기를 이용하여 30분간 용해 및 분산시킨 다음, SiC 분말과 TiC 분말을 넣고 다시 30분간 충분히 분산시켰으며 계속해서 초음파세척기로 각 분말의 분산상태를 유지하면서 dryer로 건조시켰다. 건조된 시료는 agate mortar를 이용하여 분쇄하고 70 mesh 분급망을 통과시켜 과립화하였다.

시편의 성형은 유압 press를 이용하여 1000 kg/cm²의 압력으로 먼저 일축성형한 다음 3000 kg/cm²의 압력으로 냉간정수압성형하는 방법으로 하였다. 이때 기계적 특성조사를 위한 시편은 15×15×60 mm의 크기로, 소결시 소성수축 및 수축속도의 측정을 위한 시편은 5×5×15 mm의 크기로 각각 성형하였다.

냉간정수압성형한 시편은 dry oven속에 넣고 120℃의 온도에서 24시간 유지하여 건조시켰으며, 관상로를 이용하여 800℃ 아르곤 분위기하에서 3시간 동안 가열하여 탄화시켰다. 탄화시 시편에 대한 열충격을 최소화하기 위하여 800℃ 까지 승온속도는 4 K/min의 속도로 하였다.

2.3. 분위기 가압소결

소결은 수축율과 수축속도의 연속측정이 가능하도록 dilatometer가 내장된 분위기 가압소결로(FPW 100/150-2200-100-LA, KCE Special Furnace Co., Ltd., Roedenthal, Germany)를 이용하여 Fig. 1과 같이 2150~2200℃의 온도범위에서는 상압소결을 행하였으며 분위기 가압은 2200℃에서 실시하였다. 승온조건은 1200℃까지는 40 K/min의 속도로, 최고 온도까지는 10 K/min의 속도로

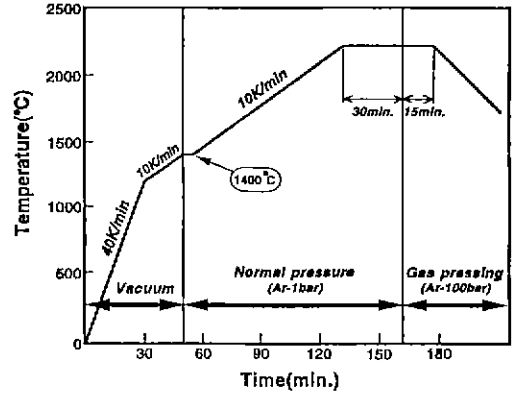


Fig. 1. Sintering program of SiC-TiC composites.

승온하였다. 상온부터 1400℃까지는 진공조건으로, 1400~2200℃ 온도범위는 아르곤분위기로 조절하였다.

2.4. X선 회절분석

분위기 가압소결법으로 제조한 SiC-TiC 복합체에 있어서 잔류 B₄C와 반응생성된 TiB₂를 확인하기 위하여 각 소결체를 vibration mill로 30초 동안 미분쇄하여 분말시료를 조제하고, X선 회절분석기(D-Max, 1400, Rigaku Co., Ltd., Japan)를 이용하여 Ni-filtered Cu-Kα target, 60 KV, 150 mA의 처리조건으로 상분석을 하였다.

2.5. 미세구조 및 기계적 특성

소결된 시편은 Archimedes법에 의하여 밀도를 측정하였으며, 꺾임강도는 diamond cutter(MX-833, Maruto Co., Ltd., Japan)를 이용하여 4×4×50 mm 크기의 시편으로 절단한 후 10 μm-diamond powder로 표면을 연마하여 Instron(Model-6025, Instron, England)을 이용하여 4점법, cross head speed 0.5 mm/min의 조건으로 측정하였다.

과피인성은 10 μm-diamond powder로 연마한 시편을 1 μm-diamond powder로 다시 연마한 후 0.5 μm-Al₂O₃ powder와 0.03 μm-Al₂O₃ powder로 연마한 후 indentation technique[136°-Vicker's indenter(DUH-200, SHIMADZU Co., Ltd., Japan)]을 이용하여 하중 500g, 유지시간 15초의 조건으로 시험하였으며, Niihara식 (1)과 식 (2)에 의하여 계산으로 구하였다.

$$K_{IC} = 0.064 \cdot H_v \cdot c^{-3/2} \cdot a^2 \tag{1}$$

$$H_v = 1.8544 \cdot (P/D^2) \tag{2}$$

단, K_{IC} : fracture toughness(MPa·m^{1/2})

- H_v : hardness(kg·mm⁻²)
- c : length of crack(mm)
- a = D/2(mm)
- D : diagonal of indented mark(mm)
- P : load(kg).

반응소결체의 미세구조는 파괴인성의 측정에 사용한 시편의 표면을 광학현미경으로 관찰하였으며, indentation에 의하여 발생하는 균열의 진행과정을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 소성수축과 수축속도

Fig. 2에 분위기 가압소결하였을 때 T-30의 수축거동과 수축속도를 나타내었다. TiC_(p)가 30 vol% 첨가된 T-30은 약 1470°C 부터 소결에 의한 수축이 일어나기 시작하며 2180°C 부근에서 가장 빠른 수축속도(0.31%/min.)를 나타내었다. Ar-1bar로 2200°C에서 30분 유지하였을 때 수축은 거의 종료되었으며 이 시점에서 Ar-100bar로 15분간 가압하였을 때 max. 1.6%/min의 수축속도를 나타내어 분위기 가압에 의한 1% 정도의 수축속도의 증가와 0.5% 정도의 수축을 향상을 얻었다. 분위기 가압에 의한 수축속도 및 수축증가는 Fig. 2에 '↑'로 표시하였다.

Fig. 3에 T-30을 2150°C와 2200°C로 상압소결하였을 때의 수축거동(㉑와 ㉒)과 2200°C에서 분위기 가압소결하였을 때의 수축거동(㉓)을 함께 나타내었다. 여기서 ㉑는 2150°C에서 45분간 유지한 결과를, ㉒는 2200°C에서 45분간 유지한 결과를 나타낸 것으로, 최고소성온도에서 각각 30분 정도 유지하였을 때 수축곡선의 기울기가 거의 수평에 가까워지는 것을 보임을 알 수 있으며 이로써 SiC_(p)-TiC_(p) 복합체 제조를 위한 최고소결온도에서의 유지시간은 30분 이상이 적당함을 알 수 있다. 따라서 Fig. 3의 ㉑는 2200°C에서 유지시간을 45분으로 하되 처음 30분간은 Ar-1bar로, 다음 15분간은 Ar-100bar로 분위기 가압소결을 행한 것이며, ㉑와 비교하여 0.5~1.9% 높은 수축율을 나타내는 것을 알 수 있다. 이때 분위기 가압을 행할 경우 15분 경과시점에서 분위기 가압에 의해 증가하던 수축곡선이 다시 수평에 가까워지며 이 소결조건에서의 소결은 거의 종료됨을 보여준다. 즉, SiC-TiC 복합체의 분위기 가압소결조건으로는 2200°C에서 30분 이상 상압소결한 후 분위기 가압하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

3.2. X선 회절분석 결과

2200°C에서 분위기 가압소결한 각 시편에 대한 미량

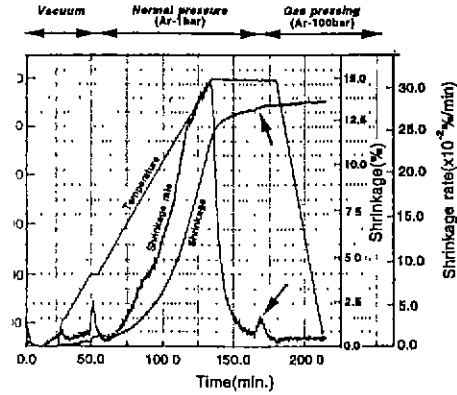


Fig. 2. Sintering behavior of T-30.

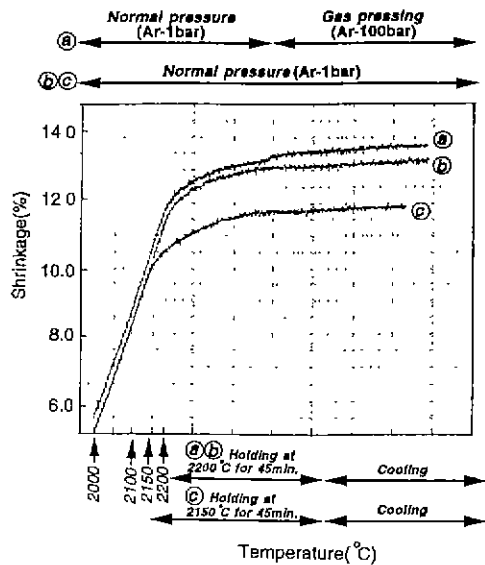


Fig. 3. Shrinkage curves of T-30 sintered in conditions of normal pressure and gas pressing at 2150 and 2200°C.

생성물의 존재를 확인하기 위하여 X선 처리조건을 60 kV, 150 mA로 하여 분석하였으며 X선 회절분석결과를 Fig 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다. 본 실험에서는 소결 조제로서 B₁C를 사용하였음에도 불구하고 소량의 TiB₂와 B₂O₃가 검출되었는데 이것은 소결조제로 B 대신 B₄C를 사용하여도 TiB₂가 소량 생성됨을 나타내며, 소결조제로 사용한 B₁C속에 함유된 미량의 B₂O₃ 또는 소결과정중 생성된 극소량의 B₂O₃로 생각된다. 그러나 SiO₂와 TiO₂는 검출되지 않았다.

Fig. 5에 X선 회절분석결과를 T-10의 α-SiC의 (006)면

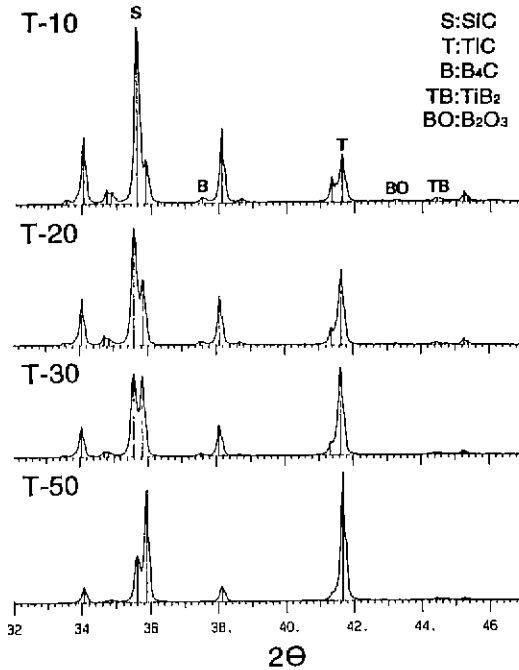


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of SiC-TiC composites sintered at 2200°C by gas pressure sintering.

에 대한 relative intensity의 값으로 각각 나타내었는데 'A'로부터 B₄C 및 미량 생성물(TiB₂)은 극소량임을 알 수 있으며 미량성분에 대한 relative intensity를 확대한 'B'로부터는 TiC첨가량이 증가함에 따라 미량성분이 감소하지만 TiC 30 vol% 이상에서는 변화가 적음을 알 수 있다. 그리고 B₄C와 미량생성물의 양이 정량적인 감소를 보이는 것은 식 (3)과 같이 SiC 표면의 oxide film이 첨가한 carbon source에 의해 제거되고, 소결제로 첨가된 B₄C의 일부는 (4), (5)식과 같이 산화 및 BO gas화 된 것에 기인²⁹⁾하는 것으로 추정된다.

TiC 함량이 50 vol%인 시편에서는 TiB₂의 relative intensity가 다시 증가하는데 이것은 과량의 TiC에 의한 원인으로 생각되며 SiC-TiC 복합체의 특성에는 영향을 주지 못할 것²⁵⁾으로 생각된다.



3.3. 기계적 특성과 미세구조

상압소결법으로 얻은 T-30 소결체는 3.84 g/cm³으로

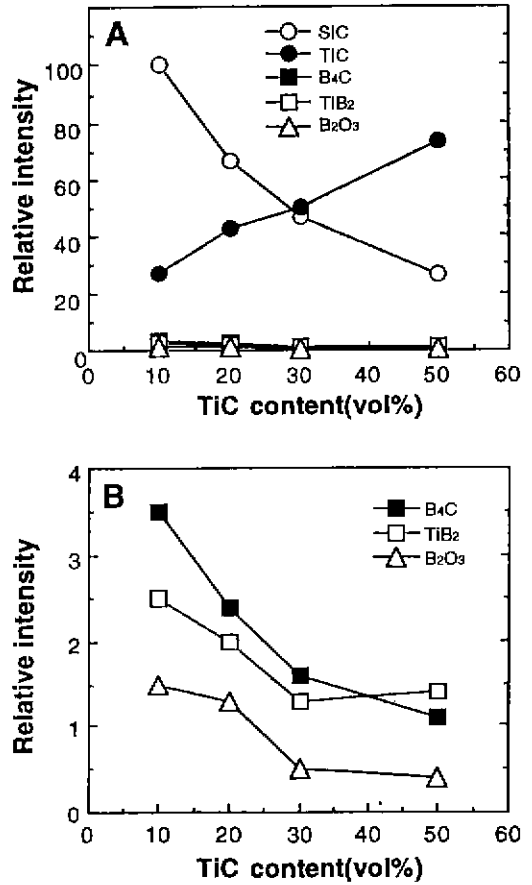


Fig. 5. Relative intensities vs. TiC contents of SiC-TiC composites sintered at 2200°C by gas pressure sintering.

98.4%의 이론밀도를, 분위기 가압소결한 것은 3.91 g/cm³으로 98.8%의 이론밀도를 각각 나타내었다. Fig. 6에 분위기 가압소결한 각 시편의 꺾임강도와 파괴인성치를 나타내었다. TiC가 첨가되지 않은 T-0은 꺾임강도 290-365 MPa, 파괴인성치 2.7~3.2 PMA·m를 나타내어 2100°C로 분위기 가압소결¹⁹⁾하였을 때보다 기계적 특성의 저하를 보이는데 이것은 SiC의 최적 소결온도¹⁹⁾보다 100°C 높은 온도인 2200°C에서 45분간 유지하여 소결하는 과정중 지나친 입성장에 의한 것으로 생각된다.

그러나 TiC의 첨가량이 증가될수록 꺾임강도와 파괴인성치는 현저하게 증가함을 보인다. 이것은 Wei^{25,28)}에 의하여 보고된 바와 같이 소결시 TiC의 잔류용력에 의한 영향으로 2200°C의 고온소성에도 SiC의 입성장이 억제되어 치밀한 미세조직을 이루고 Fig. 7의 파괴인성

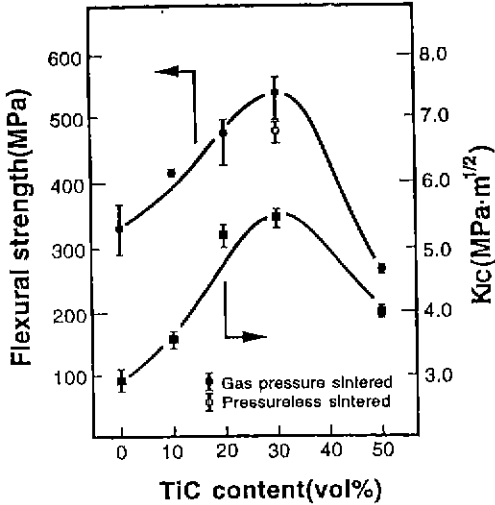


Fig. 6. Flexural Strength vs. addition amount of TiC powder in SiC-TiC composites prepared by gas pressure sintering at 2200°C.

측정을 위한 indentation 후의 압흔으로부터 진행된 균열방향에 '↑' 표시한 곳과 같이 균열의 굴절에 의한 효과로 생각된다.

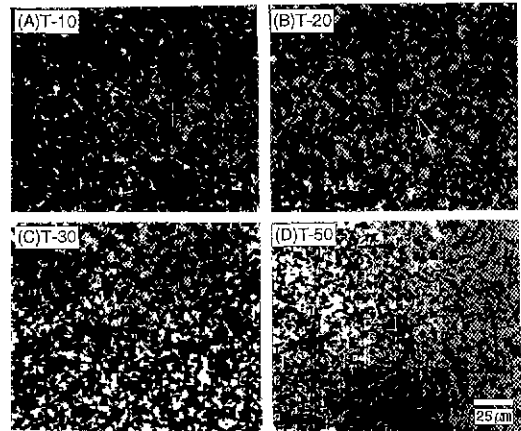
TiC 분말을 30 vol% 첨가한 시편을 2200°C 에서 분위기 가압소결하였을 때 꺾임강도 497~540 MPa, 파괴인성 5.5 MPa·m^{1/2}로, 상압소결한 경우(465~490 MPa)보다 약 12% 향상된 특성을 나타내었으며, α-SiC를 최적 소결 조건인 2150°C 에서 분위기 가압소결한 소결체¹³⁾보다는 약 29% 높은 강도를 나타내었다.

TiC가 50 vol% 첨가된 시편은 급격한 강도저하를 보이는데 이것은 matrix인 SiC의 비율이 50 vol%로 줄어든 때문으로 보이며 Fig. 7의 압흔으로부터 진행되는 균열도 다량의 TiC 입자로 인해 균열주위의 TiC 입자가 SiC 입자와 함께 균열속으로 들어가 균열의 진행방지 역할이 감소한 때문으로 생각된다.

4. 결 론

평균입경 0.48 μm인 α-SiC 분말에 평균입경 0.7 μm인 TiC 분말을 0~50 vol% 첨가하여 SiC_(p)-TiC_(p) 복합체를 상압소결 및 분위기 가압소결에 의하여 제조하고 그 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) SiC_(p)-TiC_(p) 복합체의 최적 소결조건을 구하였으며 최적 소결온도 2200°C 에서 분위기 가압소결하여 이론 밀도 98.8%, 꺾임강도 540 MPa, 파괴인성치 5.5 MPa·m^{1/2}



Grey : SiC, White : TiC, Black : pore

Fig. 7. Optical micrographs of the polished and indented surface of SiC-TiC composites.

- (A) 90 vol% SiC-10 vol% TiC
- (B) 80 vol% SiC-20 vol% TiC
- (C) 70 vol% SiC-30 vol% TiC
- (D) 50 vol% SiC-50 vol% TiC

2) SiC_(p)-TiC_(p) 복합체를 제조할 수 있었다.

2) SiC_(p)-TiC_(p) 소결체에서 미량의 B₄C와, B₂C에 의해 생성된 것으로 판단되는 미량의 TiB₂가 검출되었으며, TiB₂는 [B₄C]/[SiC]비가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며 TiC 첨가량이 50 vol% 이상에서는 다시 감소하였다.

3) SiC_(p)-TiC_(p) 복합체의 최적물성을 나타내는 TiC 첨가량은 30 vol%이며, 분위기 가압소결법에 의해 상압 소결체의 12%의 꺾임강도 향상을 얻었다.

4) SiC_(p)-TiC_(p) 복합체의 특성향상은 TiC의 첨가에 의한 균열의 굴절에 의한 것으로 확인되었다.

감사의 글

이 연구는 1992년도 한국과학재단 연구비지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R.A. Alliegro, L.B. Coffin and J.R. Tinklepaugh, "Pressure-Sintered Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **39** (11), 386-389 (1956).
2. S. Prochazka, "The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide," pp. 171-181 in *Special*

- Ceramics, Vol. 6, British Ceramic Association, 1975.
3. F.F. Lange, "Hot-Pressing Behavior of Silicon Carbide Powder with Additions of Aluminium Oxide," *J. Mat. Sci.*, **10**, 314-320 (1975).
 4. M. Shimada, K. Sakai and M. Koizumi, "Fabrication and Characterization of AlN-SiC Ceramics," Proc. Int. Symp. on Ceramic Components for Engine, pp. 466-472, KTK Scientific Publ. Tokyo (1984).
 5. T. Mizrah, M. Hoffmann, L. Gauckler, "Pressureless Sintering of α -SiC," *Metallurgy International*, **16**(5), 217-220 (1984).
 6. H. Tanaka, Y. Inomata *et al.*, "Pressureless Sintering of β -SiC Powder," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**(8), 461-465 (1984).
 7. T. Mizutani, M. Hayashi, A. Tsuga, "Effects of Adding Fluid Boron Aids in the Normal Sintering of Alpha-SiC," *J. Japan. Cer. Soc.*, **96**(2), 211-216 (1988).
 8. W. van Rijswijk and Daniel J. Shanefield, "Effects of Carbon as Sintering Aid in Silicon Carbide," *J. Am. Ceram.*, **73**(1), 148-149 (1990).
 9. Gabriela H. Wroblewska, Eberhard Nold and Fritz Thumler, "The Role of Boron and Carbon Additions on the Microstructural Development of Pressureless Sintered Silicon Carbide," *Ceramics International*, **16**, 201-209 (1990).
 10. S. Ramanathan, Ram Prasad and C.K. Gupta, "Effect of Boron, Boron Carbide and Alumina Additions on the Sintering of Silicon Carbide," *Trans. Indian Ceram. Soc.*, **49**(4) 77-81 (1990).
 11. Byung-Chull Choi and Moon-Ho Lee, "Effect of Boron Carbide on Nonuniform Shrinkage during Pressureless Sintering of α -SiC," *J. Korean Ceram. Soc.*, **27**(4), 553-559 (1990).
 12. S.Y. Lee, J.W. Ko and H.D. Kim, "Effect of Al_2O_3 on Hot-Press of α -SiC and Mechanical Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(7), 561-567 (1991).
 13. D.H. Jung, J.S. Kim and H.J. Kim, "Influence of Sintering Condition on Characteristics of α -SiC Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(10), 824-829 (1991).
 14. E.M. Lenoë, Joseph L. Meglen, "International Perspective on Ceramic Heat Engines," *Ceram Bull.*, **64**(2), 271-275 (1985).
 15. D.R. Johnson, A.C. Schaffhauser, V.J. Tennery, E.L. Long, Jr., "Ceramic Technology for Advanced Heat Engines Project," *Ceram Bull.*, **64**(2), 276-281 (1985).
 16. Karl M. Prewé and John J. Brennan, "High-Strength Silicon Carbide Fibre-reinforced Glass-matrix Composites," *J. Mat. Sci.*, **15**, 463-468 (1990).
 17. D.B. Marshall and A.G. Evans, "Failure Mechanisms in Ceramic-fiber/Ceramic-Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(5), 225-231 (1985).
 18. Paul, F. Becher and George C. Wei, "Toughening Behavior in SiC-Whisker-Reinforced Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C267-C269 (1984).
 19. Paul F. Becher, C.H. Hsueh, P. Angelini and T.N. Tieggs, "Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), 1050-1061 (1988).
 20. F.F. Lange, "Effect of Microstructure on Strength of Si_3N_4 -SiC Composite System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(9), 445-450 (1973).
 21. Y. Akimune, "High Strength SiC-Particle/ Si_3N_4 -Particle Composites," *J. Ceram. Soc. Japan.*, **98**(5), 424-428 (1990).
 22. H. Nakamura, S. Umebayashi and K. Kishi, "Oxidation Behavior of Hot-Pressed Si_3N_4 -SiC Composites," *J. Ceram. Soc. Japan.*, **98**, 208-211 (1990).
 23. K. Nuhara, T. Hirano, A. Nakahira, K. Saganuma, K. Izaki and T. Kawakami, *J. Japan. Soc., Powder and Powder Metall.*, **36**, 243-247 (1989).
 24. B.W. Lin, T. Yano and T. Iseki, "High-Temperature Toughening Mechanism in SiC/TiC Composites," *J. Ceram. Soc., Japan.*, **100**(4), 509-513 (1992).
 25. G.C. Wei and P.F. Becher, "Improvements in Mechanical Properties in SiC by the Addition of TiC Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(8), 571-574 (1984).
 26. M.A. Janney, "Microstructural Development and Mechanical Properties of SiC and SiC-TiC Composites," *Am Ceram Soc Bull.*, **65**(2), 357-362 (1986).
 27. H. Endo, M. Ueki and H. Kubo, "Microstructure and Mechanical Properties of Hot-Pressed SiC-TiC Composites," *J. Mat. Sci.*, **26**, 3769-3674 (1991).
 28. B.W. Lin and T. Iseki, "Effect of Thermal Residual Stress on Mechanical Properties of SiC/TiC Composites," *Br. Ceram. Trans. J.*, **9**(1), 1-5 (1992).
 29. H. Tanaka, "Sintering of Silicon Carbide," pp. 155-173 in SiC Ceramics ed. by S. Somiya, Y. Inomata, Uchida Rokakuho publ. Co., 1988.