

Si₃N₄ Whisker의 배열방향과 소결온도가 Si₃N₄ 복합체의 기계적 성질에 미치는 영향

김창원 · 박동수* · 박 찬

부경대학교 재료공학과

*한국기계연구원 요업재료그룹

(1998년 12월 8일 접수)

Effect of the Whisker Orientation and Sintering Temperature 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,
Pusan 608-739, Korea

*Ceramic Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials,
Changwon 641-010, Korea

(Received December 8, 1998)

초 록

3 wt%의 β -Si₃N₄ 휘스커를 첨가한 질화규소 가스압 소결체를 제작하여 휘스커 배열 방향과 소결온도에 따른 특성의 변화를 조사하였다. 휘스커를 함유한 green tape는 종래의 tape casting법과 guide pin들을 장착하여 보다 효과적으로 휘스커를 일방향으로 배열시킨 개선된 tape casting법을 통하여 제조하였으며, 제작된 tape로부터 절취된 sheet들의 적층 과정을 변화하여 휘스커의 배열 방향을 조절하였다. 성형체는 2148~2273 K의 온도로 가스압 소결하여 치밀한 소결체로 제작되었으며, 소결온도의 증가에 따라 조대 결정립은 더욱 크게 성장하였다. 휘스커를 일방향으로 배열하였을 경우, 소결수축률은 휘스커 배열 방향과 평행한 방향보다 수직인 방향으로 크게 일어났으며, 이러한 수축률 이방성은 소결온도의 증가와 함께 소폭 증가하였다. 3점굽힘강도는 소결온도에 따라 낮아졌으며, 휘스커가 일방향으로 배열된 시편의 강도가 그렇지 않은 시편보다 높게 나타났다. Indentation crack length는 개선된 tape casting을 통하여 휘스커를 일방향으로만 배열시킨 경우, 소결온도의 증가에 따라 휘스커 배열 방향과 평행한 방향으로의 균열 길이는 짧아졌지만, 그와 수직인 방향으로의 균열 길이는 큰 변화가 없었다. 휘스커 배열 방향을 90° 간격으로 엇갈리게 적층하였을 경우에는 수축률 및 기계적 특성의 이방성이 나타나지 않았다.

ABSTRACT

Gas pressure sintered silicon nitride based composites with 3 wt% β -Si₃N₄ whiskers were prepared, and change of properties according to the whisker orientation and sintering temperature was studied. The tapes with whiskers were fabricated by two different methods: conventional tape casting and a modified tape casting by using guide pins. Orientations of the whiskers were controlled by different stacking sequences of the sheets cut from the tape. Samples were fully densified by gas pressure sintering at 2148~2273K. As the sintering temperature increased, size of the large elongated grains increased. In case of unidirectional samples, sintering shrinkage normal to the whisker alignment direction was larger than that of parallel to the direction, and the shrinkage anisotropy increased slightly as sintering temperature increased. As sintering temperature increased, the three point flexural strength decreased, and the flexural strength of unidirectional samples was higher than that of cross-plyed sample. In case of unidirectional samples fabricated by the modified tape casting, as sintering temperature increased, the crack length parallel to whisker alignment direction became shorter, but that normal to the direction did not depend on sintering temperature. In case of cross-plyed samples, the anisotropy of mechanical properties disappeared.

Key words : Tape casting, Whisker orientation, Sintering temperature, Mechanical properties

1. 서 론

질화규소 세라믹스는 고온에서 높은 강도와 내마모성, 내산화성 및 치수안정성 등의 우수한 특성을 골고루 갖추고 있으므로 절삭공구, 내마모부품, 자동차 엔진 부품 등으로 이용되고 있다. 그러나 특유의 취성 파괴 특성을 가지고 있으므로 고온 구조용 재료로서의 더욱 폭넓은 응용을 위해서는 파괴인성을 더욱 향상시킬 필요가 있다.¹⁻⁴⁾ 일반적으로 질화규소는 복합화에 의해서 파괴인성을 향상시킬 수 있는데, 이 때 적절한 보강재와 제조방법의 선택, 그리고 최적의 계면 조절이 수행되어야 한다.⁵⁾

질화규소는 액상소결을 통해 α - β 변태가 일어나며, 최종 소결체는 미세한 기지와 일부 과대 성장 결정립으로 구성된 이중 미세구조를 가진다.^{6,7)} 또한, 소결시 β 상은 [0001] 방향을 따라 성장하려는 경향이 있어 장경비 (aspect ratio)가 큰 결정립으로 발달함으로써 휘스커 강화 복합체와 유사한 미세구조를 가진다.⁸⁾ 질화규소 소결체의 파괴인성은 이러한 과대 성장한 주상정의 β - Si_3N_4 결정립에 의한 crack bridging, crack deflection 효과에 의해 증진되며,⁹⁾ 이러한 효과는 결정립이 조대할수록, 조대 결정립의 수가 많을수록 커진다.⁹⁾ 결정립의 조대화는 더욱 고온에서 열처리 하거나,¹⁰⁾ 출발 원료에 β - Si_3N_4 seed를 첨가함으로써 이를 수 있다.¹¹⁾ 그러나 발달된 과대 성장 결정립은 파괴인성의 증진에는 효과적이나 결합 크기의 증가를 동반하므로 파괴강도의 감소를 초래한다.¹²⁾ 그런데 적절한 seeding과 소결방법을 통해 과대 성장 결정립의 크기를 조절하게 되면 강도는 저하시키지 않으면서 파괴인성을 증진시킬 수 있다고 보고된 바 있다.⁴⁾ 질화규소 복합체에 있어서 파괴인성의 증진 정도는 보강 결정립의 형상에 의존한다. 즉, 보강 결정립의 크기와 장경비가 클수록 파괴인성 증진에 유리하며,¹⁾ β - Si_3N_4 휘스커를 seed로 첨가하면 이러한 조건을 만족시키는 복합체를 효과적으로 얻을 수 있다.^{13,14)}

휘스커 강화 복합체의 특성은 보강 결정립의 형상뿐만 아니라 휘스커의 배열 상태에 따라서도 크게 좌우된다. 만약 휘스커가 불규칙하게 배열되어 있는 경우, 소결시 휘스커가 성장하는 과정에서 축층 방향으로의 성장이 휘스커들간에 상호 저지되기 때문에 장경비가 감소한다.¹⁵⁾ 또한, 휘스커의 clustering 등에 의해 결합의 크기가 증가하여 강도의 감소를 초래하며, 이러한 강도 감소 현상은 소결온도 증가에 따라 더욱 가중된다는 보고도 있다.¹³⁾ 이와 같은 물성 저하 현상은 휘스커의 적절한 배열을 통해 극복될 수 있다. 휘스커의 일방향 배열은 압출,¹⁶⁾ tape casting¹⁷⁾ 등에 의해 이루어 질 수 있으며, 두 공정 모두 성형 방향과 평행하게 휘스커를 효과적으로 배향시킬 수 있다. 이 중 tape casting은 보다 다양한 형상과

큰 규모의 3차원적 구조를 제조할 수 있다는 장점이 있다.^{18,19)} 휘스커를 일방향으로 배열하게 되면 복합 소결체의 치밀화와 균질화에 유리하며,²⁰⁾ 기계적 물성의 이방성을 부여함으로써 특정 방향으로 월등한 물성을 가지는 복합체도 제작할 수 있게된다. 탄화규소(SiC) 휘스커를 압출법에 의해 일방향으로 배향시킨 질화규소 복합체의 파괴인성과 강도는 휘스커가 불규칙하게 배열되었을 때 보다 높게 나타났으며,²¹⁾ β - Si_3N_4 휘스커를 tape casting을 통하여 일방향 배향시킨 질화규소 복합체의 경우도 휘스커 배열 방향에 대하여 수직인 방향의 파괴인성과 강도는 휘스커가 불규칙하게 배열된 경우보다 증진된다고 알려져 있다.²²⁾

본 연구에서는 개선된 tape casting법을 통하여 3 wt%의 β - Si_3N_4 휘스커를 일방향 배향시킨 후 적층 방식 및 소결온도를 달리한 질화규소 복합 소결체를 제작하여 이들 소결체의 기계적 물성에 미치는 휘스커의 배열 방향과 소결온도의 영향을 조사하였으며, 종래의 tape casting법을 이용하여 위와 같은 조건으로 제작한 경우와 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편의 제조

본 연구에서는 90 wt%의 α - Si_3N_4 (SN-E10, Ube Industry, Tokyo, Japan) 분말에 5 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 소결조제로 첨가하였으며, 3 wt%의 β - Si_3N_4 휘스커(SN-WB, Ube Industry)를 보강재로서 첨가하였다. β - Si_3N_4 휘스커의 직경은 0.1~1.5 μm 였으며 길이는 10~50 μm 였다. Tape casting용 슬러리를 제조하기 위하여 α - Si_3N_4 , Y_2O_3 , Al_2O_3 혼합 분말과 직경 5 mm의 질화규소 볼을 acetal jar에 투입한 후, 유기 용매인 methylisobutyl ketone과 분산제인 KD-1(ICI Chemical Co., Barcelona, Spain)을 1.5 wt% 첨가하여 4시간 동안 1차 적으로 planetary 볼 밀링 하였다. 이 때 KD-1은 유기 용매로 용해시킨 후 첨가하였다. 1차 볼 밀링 후 가소제인 dibutyl phthalate(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, U.S.A.)를 14 wt%, 결합제인 polyvinyl butyral(Aldrich Chemical Co.)을 20 wt% 첨가하여 3시간 45분 동안 2차 볼 밀링 하였다 이러한 두 단계의 볼 밀링은 분산을 최대화하는 동시에 결합제의 열화를 최소화할 수 있다.²³⁾ 2차 볼 밀링 이후 보강제인 β - Si_3N_4 휘스커를 첨가하여 15분 동안 볼 밀링 하였다. 이렇게 제작된 슬러리는 볼 밀링시 생성되었던 많은 기포를 함유하므로 진공처리에 의해 탈포시킨 후 tape casting하였다. 분산제, 가소제,

결합체의 중량비는 세라믹 원료 분말과 이들 유기물의 중량을 합하여 산출된 비율이다. Tape casting은 닥터 블레이드(doctor blade) 장치를 이용하였으며, 두 종류의 casting 방식을 이용하였다. 첫 째는 종래의 일반적인 닥터 블레이드법을 이용하였으며, 둘 째는 슬러리 출구에 휘스커 배향용 guide pin들을 일정 간격으로 배열하여 tape casting 진행 방향과 평행하게 휘스커를 배향시키는 방식으로 tape를 제작하였다. 제작된 green tape는 실온의 공기 중에서 건조시킨 뒤 36 mm×34 mm의 일정한 크기로 절단하여 시편 종류에 따라 다른 방식으로 적층하였다. 즉, 종래의 닥터 블레이드법을 이용하여 제작된 tape들을 tape casting 방향을 고려하여 일정한 방향으로 적층한 “DR”, guide pin들을 장착하여 제작된 tape들을 이용하여 휘스커가 일방향으로만 배열되도록 한 “UD”와 휘스커의 배열 방향이 tape한 장 간격으로 90°씩 엇갈리도록 적응한 “CP” 형태로 제작하였다. 적층된 성형체는 358 K에서 50 MPa의 하중으로 0.5시간 동안 lamination 하여 8 mm의 두께로 제작하였다. Lamination이 끝난 시편은 탈지로부터 시간당 1.5 K로 승온하여 873 K에서 10시간 유지함으로써 tape casting 시 첨가했던 유기물들을 제거하였다. 탈지된 시편은 250 MPa의 압력에서 3분간 냉간정수압압축한 후 각각 2148 K, 2223 K, 2273 K의 온도에서 가스압 소결하였다. 소결 조건으로서 2148 K와 2223 K의 경우는 1.7 MPa의 질소 가스압으로 4시간 유지하였으며, 2273 K의 경우, 온도 유지 시간은 동일하나 질소 가스압을 2 단계로 가하였다. 즉, 2.5 MPa의 질소압으로 처음 2시간 유지한 후 1시간 동안 4.1 MPa로 승압하여 1시간 유지하였다.

2.2. 물성 측정

소결수축률은 소결 전·후의 치수를 0.01 mm까지 측정하여 계산하였다. 휘스커의 방향성에 따른 수축률의 변화를 조사하기 위하여 tape casting 면에서는 UD 시편을 기준으로 하여 tape casting 방향, 즉 휘스커 배열 방향과 평행한 방향으로의 수축률(P)과 수직인 방향의 수축률(N)을 구하였으며, lamination 면에서는 적층 두께 방향의 수축률(T)을 구하여 각각을 비교하였다.

치밀화 정도를 조사하기 위해 시편의 표면을 #600까지 연가공하여 표면 반응을 제거한 후 water immersion 법으로 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. 측정 조건으로서 span

은 20 mm, cross-head speed는 0.5 mm/min로 상온의 공기 분위기에서 측정하였다. 3점굽힘강도 측정 이후 생긴 파단면의 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰하여 휘스커를 seed로 하여 성장한 보강 결정립의 크기 및 공간적 배열 양상을 관찰하였다.

Indentation crack length를 측정하기 위해 시편의 tape casting 면을 1 μm 다이아몬드 페이스트로 연마한 후에 비커스 압자를 사용하여 196 N의 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

Fig. 1은 가스압 소결한 후의 상대 밀도로서 모든 시편이 이론 밀도의 99 % 이상으로 높은 치밀화를 나타내었다. Fig. 2의 (a)와 (b)는 각각 2148 K와 2273 K로 소결했을 때의 소결수축률을 나타내었다. 전체적으로 tape casting면에서의 수축률(P와 N)보다 적층 방향으로의 수축률(T)이 더 크게 나타났으며, 소결온도의 증가와 함께 T방향으로의 수축률은 더욱 증가하였다. 액상 소결시 치밀화는 결정립 성장에 의해 기공이 채워짐으로써 이루어지며, 그 결과 수축이 일어난다.²⁴⁾ 따라서 T방향으로의 더 큰 수축률은 소결 전의 성형체에서 tape casting면 내부보다 적층면에 더 많은 기공이 존재한 상태에서 소결됨으로 인해 나타난 현상이다. Fig. 2(a)에서 DR과 UD 시편의 경우, N방향으로의 수축률이 P방향의 수축률보다 크며, 이러한 수축률의 이방성은 DR보다 UD 시편에서 더 크게 나타났다. 이는 tape casting시 guide pin들을 장착한 경우가 그렇지 않은 경우보다 휘스커의 일 방향 배향이 더 효과적으로 이루어졌음을 의미한다. Fig. 2(b)와 같이 소결온도가 증가함에 따라 이들 두 시편의

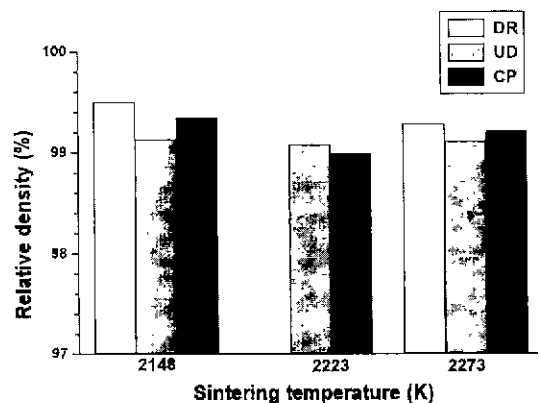


Fig. 1. Relative densities of samples.

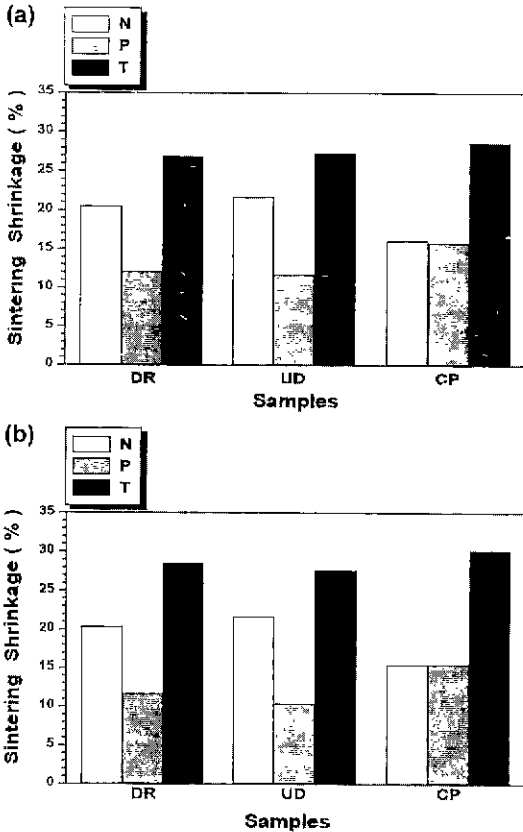


Fig. 2. Sintering shrinkage of samples sintered at (a) 2148 K and (b) 2273 K.

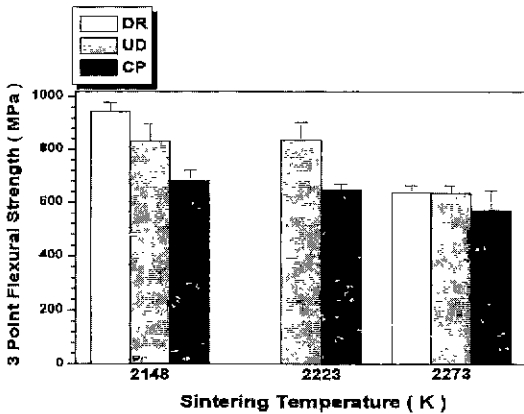


Fig. 3. Three point flexural strength of samples.

소결수축률 이방성은 약간 증가하였다. CP 시편의 경우는 N과 P 방향으로 같은 비율의 whisker 배열이 이루어졌기 때문에 DR과 UD 시편과는 달리 N과 P방향으로의 수축률은 큰 차이가 없었으며, 소결온도의 증가에 따라

요입화되지

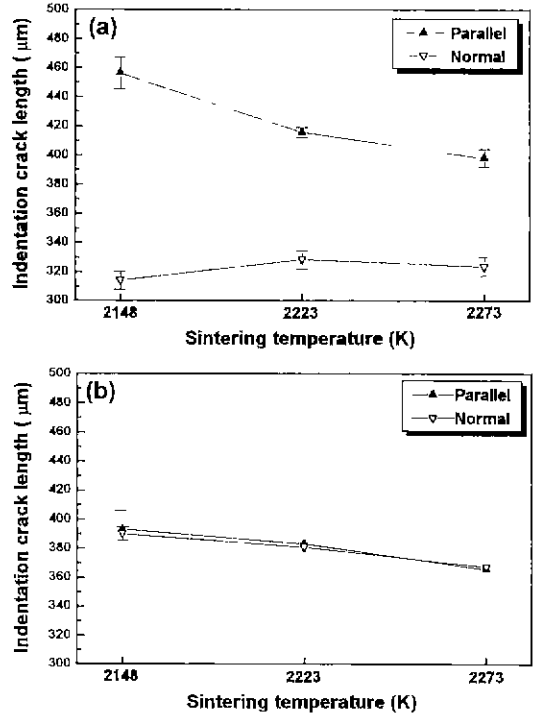


Fig. 4. Indentation crack length of sample (a) UD and (b) CP.

거의 동일한 값을 나타내었다. Fig. 3은 3점굽힘강도를 측정된 결과이다. 각각의 시편에서 2148 K로 소결했을 때 가장 높은 강도를 나타내었고, 소결온도가 증가할수록 강도는 감소하였다. 이는 소결온도의 증가에 따른 결정립 성장으로 인해 결함의 크기가 증가하였기 때문이다. 또한 UD와 DR 시편이 CP보다 높은 강도를 나타내었다. Fig. 4의 (a)와 (b)는 UD와 CP의 indentation crack length 측정 결과이다. UD 시편의 경우, whisker 배열 방향과 수직인 방향으로의 균열 길이(normal)는 평행한 방향으로의 균열 길이(parallel)보다 짧게 측정되었다. 이는 파괴인성이 휘스커에 의한 crack bridging 효과에 의해 증진되며,²⁹ 또, 이러한 bridging 효과는 휘스커의 배열 방향이 균열 전파 방향에 대하여 수직할 때 더욱 증진되기 때문이다.²¹ 소결온도의 증가에 의해 parallel 방향의 균열 길이는 감소하나 normal 방향으로의 균열 길이는 큰 변화가 없었다. 이는 소결온도의 증가와 함께 균열 길이의 이방성이 감소함을 뜻한다. UD 시편과는 달리 CP 시편의 parallel과 normal 방향으로의 균열 길이는 거의 차이가 없었으며, 소결온도의 증가와 더불어 양방향의 균열 길이는 모두 감소하였다. 실제적으로 균열은 시편 표면으로만 전파되는 것이 아니라 시편 내부까지 2차원적으로 전파되는 것이다. 그런데 CP 시편의 경우, 균열 전파의 저지 효과를 나타내는 보강 결정립의

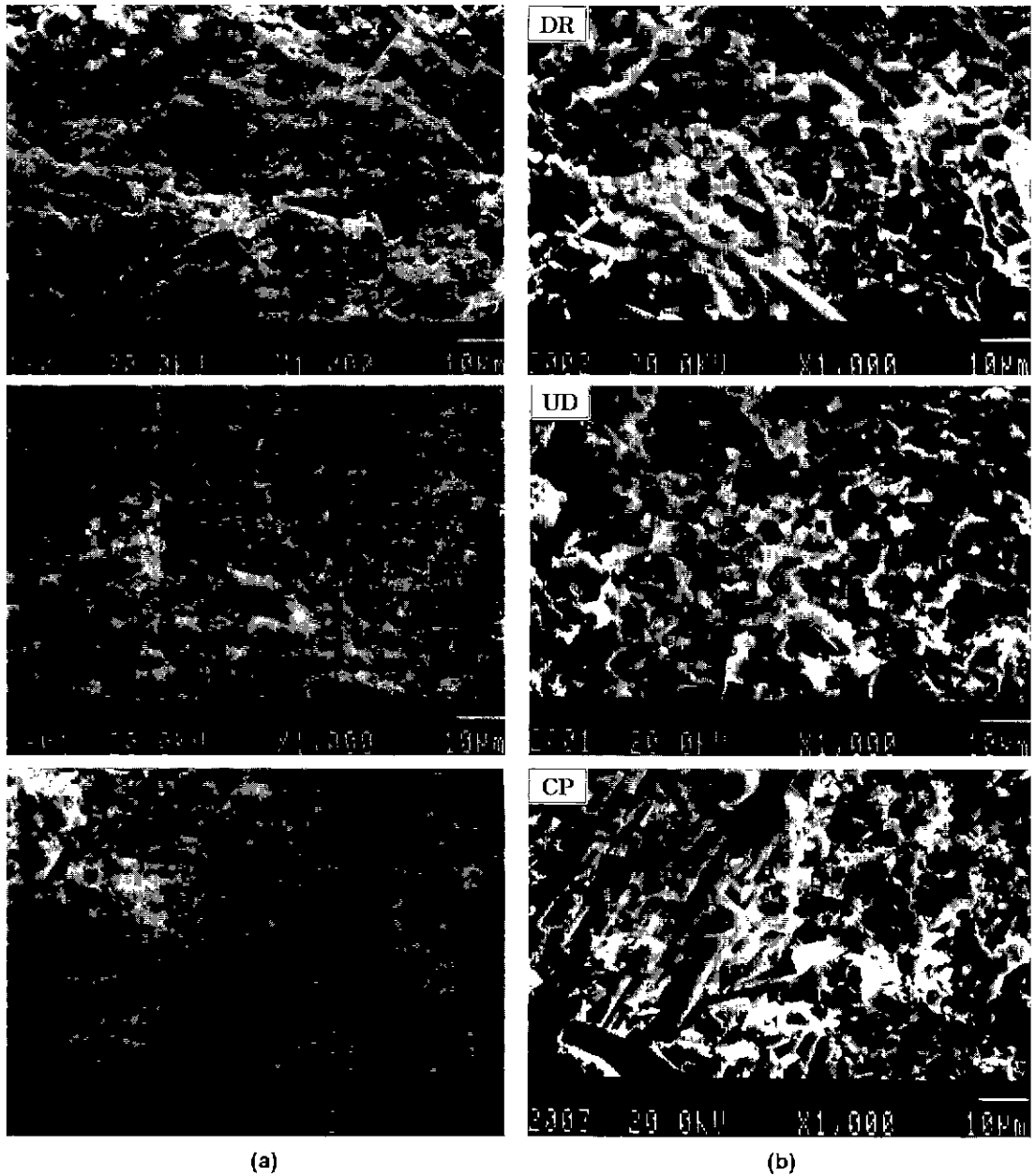


Fig. 5. SEM micrographs of the fracture surface of sample DR, UD, and CP sintered at (a) 2148 K and (b) 2273 K

배열 방향은 표면과 내부가 서로 엇갈린 구조를 가진다. 즉, 표면에서의 결정립 배열 방향이 균열 전파 방향에 대해 수직하다고 해도 그 아래층부터의 결정립 배열 방향은 표면보다 90° 회전되어 있다. 따라서 균열 길이의 이방성이 나타나지 않는 것이다.

Fig. 5의 (a)와 (b)는 3점굽힘강도시험 이후 tape casting 방향과 수직하게 나타난 파단면을 주사전자현미

경으로 관찰한 것이다. Fig. 5(a)는 2148 K로 소결한 시편들의 미세조직이다. 질화규소계 복합체의 제조시 출발 원료와 함께 β-Si₃N₄ 휘스커를 첨가하게 되면 소결시 이들 휘스커들이 seed로 작용하여 보다 조대하게 β-Si₃N₄ 결정립이 성장하게 되며, 이러한 과대 성장 결정립들은 휘스커와 같이 hexagonal prism 형태를 가진다. 따라서 휘스커를 효과적으로 일방향 배향하였다면 그 배열방향

에 수직인 단면의 미세구조는 과대 성장 결정립들 대부분이 육각형의 저면 형상으로 드러나야 할 것이다. 이러한 미세구조는 Fig. 5의 UD 시편의 미세구조에서 잘 나타나 있다. DR의 경우에도 일방향 배향이 이루어졌으나 몇몇 배향되지 못한 결정립들이 나타난 것으로 보아 UD만큼은 효과적이지 못하였다. CP 시편은 tape 한 장 간격으로 휘스커의 배열 방향을 90° 씩 엇갈리게 적층한 것이기 때문에 과대 성장 결정립들의 배열 방향이 층간에 90° 간격으로 잘 배향되어 있다. 따라서 whisker의 공간적 배열이 효과적으로 제어되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

Tape casting시 guide pin들을 장착함으로써 종래의 tape casting법을 이용했을 때보다 더욱 효과적으로 β - Si_3N_4 휘스커를 일방향 배향하였고, 이들 휘스커를 seed로 한 과대 성장 결정립으로 보강된 치밀한 질화규소 복합 소결체를 제작하여 휘스커의 배열 방향과 소결 온도에 따른 특성의 변화를 측정 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 휘스커가 일방향으로 배열된 경우, 소결수축률은 휘스커 배열의 평행 방향보다 수직 방향으로 더 크게 일어났으며, 소결온도의 증가에 따라 이러한 소결수축률의 이방성은 소폭 증가하였다.

2. 3점굽힘강도는 2148 K로 소결했을 때 가장 높았으며, 소결온도의 증가와 함께 감소하였다. 또한, 휘스커가 일방향으로 배열된 경우가 90° 씩 엇갈리게 배열된 경우보다 높은 강도를 나타내었다.

3. 개선된 tape casting법으로 제작된 소결체의 indentation crack length는 소결온도의 증가와 함께 감소하였다. 특히, 휘스커가 일방향으로만 배열된 경우, 휘스커 배열 방향에 대하여 수직인 방향으로의 균열 길이가 평행한 방향보다 더 짧게 나타났으며, 소결온도의 증가에 따라 평행한 방향으로의 균열 길이는 감소하나 수직인 방향으로로는 큰 변화를 나타내지 않았다.

4. 휘스커의 배열 방향을 90° 간격으로 회전시키면서 적층한 소결체의 경우, 일방향으로만 배열된 경우에 나타나는 소결수축률과 indentation crack length의 이방성이 관찰되지 않았다.

REFERENCES

1. S.T. Buljan, A.E. Pasto and H.J. Kim, "Ceramic Whisker-and Particulate-Composites: Properties, Reliability, and Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(2), 387-394 (1989).
2. N.V. Zhuravleva and E.S. Lukin, "Ceramics Based on Silicon Nitride-a Review," *Refractories*, **34**(1-2), 13-21 (1993).
3. 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.
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. G. Ziegler, "Development of Ceramic-Matrix Composites -A Challenge to Chemistry," pp. 448-449 in *Ceramics: Toward the 21st Century*, Ed. by N. Soga and A. Kato, *The Ceram. Soc. Jpn.*, 1991.
6. M. Mitomo and S. Uenosono, "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 103-108 (1992).
7. 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).
8. H. Suematsu, M. Mitomo, T.E. Mitchell, J.J. Petrovic, O. Fukunaga, and N. Ohashi, "The α - β Transformation in Silicon Nitride Single Crystal," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(3), 615-620 (1997).
9. K. Matsuhiro and T. Takahashi, "The Effect of Grain Size on the Toughness of Sintered Si_3N_4 ," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**(7-8), 807-816 (1989).
10. N. Hirotsuki and H. Matsubara, "Effect of Heat Treatment of Si_3N_4 on Grain Growth Behavior and Grain Boundary Structure," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**(3), 218-222 (1997).
11. 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).
12. C.W. Li, S.C. Llui, and J. Goldacker, "Relation Between Strength, Microstructure, and Grain-Bridging Characteristics in *in situ* Reinforced Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(2), 449-459 (1995).
13. 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).
14. N. Hirotsuki, Y. Akimune, and M. Mitomo, "Microstructure Characterization of Gas-Pressure-Sintered β -Silicon Nitride Containing Large β -Silicon Nitride Seeds," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 1093-1097 (1994).
15. J. Dusza and P. Sajgalik, "Mechanical Properties of Si_3N_4 + β - Si_3N_4 Whisker Reinforced Ceramics," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **9**, 9-17 (1992).
16. 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).

17. 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).
18. J.D. Cawley and Z. Liu, "Applying Tape Casting to Layered Manufacturing Processes," *Ceramic Industry*, pp. 42-43, March 1998.
19. G.S. Grader and L. Zuri, "Tape Casting Slip Preparation by *in Situ* Polymerization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(7), 1809-1814 (1993).
20. 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).
21. Y. Goto and A. Tsuge, "Mechanical Properties of Unidirectionally Oriented SiC-Whisker-Reinforced Si₃N₄ Fabricated by Extrusion and Hot-Pressing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(6), 1420-1424 (1993).
22. 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).
23. J.S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, pp 395-399, John Wiley & Sons, Inc., Canada, 1988.
24. S.J.L. Kang, K.H. Kim, and D.N. Yoon, "Densification and Shrinkage During Liquid-Phase Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 425-427 (1991).
25. 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).