

## In-Situ 반응소결에 의한 전도성 $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 복합세라믹스 제조

이병택 · 윤여주 · 박동수\* · 김해두\*

공주대학교 신소재공학부

\*한국기계연구원 요업재료그룹

### Fabrication of Electroconductive $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN Ceramic Composites by In-Situ Reaction Sintering

Byong-Taek Lee, Yeu-Joo Yoon, Dong-Soo Park\* and Hai-Doo Kim

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Kongju City 314-701

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

(1999년 2월 1일 받음, 1999년 3월 11일 최종수정본 받음)

초 록 전도성  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 세라믹 복합재료를 제조하기 위해 성형체를 1450°C에서 20시간 질화처리한 후 1950°C에서 3.5시간 가스압소결 기술에 의해 후소결하였다. 초기 분말로 약 10 $\mu\text{m}$ 로 된 상용 Si분말, 100mesh와 325mesh로된 Ti분말, 그리고 미세한 2.5 $\mu\text{m}$  TiN분말을 사용하였다. Ti분말을 사용한  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 소결체에서 상대밀도 및 파괴인성값은 다량의 조대한 기공의 존재로 인하여 낮은 값을 보였다. 그러나 TiN분말을 사용한  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 복합체에서 파괴인성, 파괴강도 및 전기저항은 각각 5.07MPa·m<sup>1/2</sup>, 624MPa 그리고 1400 $\Omega\text{cm}$ 였다. 복합체에서 TiN 입자의 분산은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  입자의 조대한 봉상형태로의 성장을 방해하며  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /TiN 계면에 강한 변형장을 만든다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 복합체의 전기전도도 및 기계적 특성을 향상시키기 위해 TiN 입자가 균일하게 분산된 미세조직 제어가 요망된다.

**Abstract** In order to make the electroconductive  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN composites, the Si-Ti(N) compacts were nitrided at 1450°C for 20hours, and then they were post-sintered by a gas-pressure-sintering technique at 1950°C for 3.5hours. As starting powders, commercial Si powder of about 10 $\mu\text{m}$ , two types of Ti powders of 100 and 325mesh, and fine-sized TiN of 2.5 $\mu\text{m}$  powders were used. In the  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN sintered bodies used Ti powders, the relative density and fracture strength and electrical conductivity are low due to the existence of large amounts of coarse pores. However, in the  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN composite used TiN powder, the fracture toughness, fracture strength and electrical resistivity were 5.07MPa·m<sup>1/2</sup>, 624MPa and 1400 $\Omega\text{cm}$ , respectively. The dispersion of TiN particles in the composite inhibited the growth of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in the shape of rod and made strong strain field contrasts at the  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /TiN interfaces. It was recognized that microstructural control is required to improve the electrical conductivity and mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN composites by dispersing TiN particles homogeneously.

### 1. 서 론

구조세라믹중에서 고온소재로 주목을 받고 있는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 는 강한 공유결합을 하고 있는 난소결소재로 알려져 있지만 적절한 액상 소결조제를 첨가함으로써 가압소결에 의해 치밀한 조직의 소결체를 제조할 수 있다.<sup>1~3)</sup> 최근  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 제조하는데 있어 직접질화법에 의해 제조되는 반응소결  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (RBSN) 제조 기술에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는데 이는 경제적인 측면뿐 아니라 반응소결후 조직의 치밀화 및 조직제어를 통해  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 물성을 크게 향상시킬 수 있었기 때문이다.<sup>4,5)</sup>  $\text{Si}_3\text{N}_4$  소재가 보다 광범위한 산업소재로 이용되기 위해서는 재료측면에서의 파괴인성 향상을 통한 신뢰성이 높은 소재를 개발하는 것뿐만 아니라 최종제품의 단가를 낮추어야 한다. 전자의 경우 기지조직과 제2상의 강화에 의한 조직제어기술을 통해 실현이 가능하다. 실 예로 최근 저자들의 연구결과 Si과 sponge Ti을 첨가하여 in-situ 반응소결후 가스압에 의한 후처리 소결을 통해 제조된  $\text{Si}_3\text{N}_4$

-17wt.%TiN 복합세라믹스에서 12MPa·m<sup>1/2</sup>의 높은 파괴인성치를 얻을 수 있었다.<sup>6,7)</sup> 이  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -17wt.%TiN 복합세라믹스에서는 소결시에 도입되는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 모상과 TiN의 열팽창계수의 차에 기인한 잔류응력 및 전위들에 의한 microcracking 효과, rod-type으로 발달된  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 기지조직의 pull-out에 의한 crack bridging 및 crack deflection 기구가 동시 작용하기 때문이었다. 한편 TiN은 전도성 소재로 알려져 있으며  $\text{Si}_3\text{N}_4$  기지에 적당량의 TiN을 분산시키므로써 전도성에 의한 방전가공기술의 응용이 기대된다.<sup>8)</sup> 종래에 보고된 연구결과에서는<sup>8,9)</sup> 출발원료로  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 TiN 분말을 이용하여 가압소결법에 의해  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 전도성 소재를 제조하였다. 본 연구에서는 in-situ 반응소결법에 의해 출발원료를 Si과 Sponge Ti 또는 미립의 TiN분말을 이용하여  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 복합세라믹스를 제조하였으며, 소결체의 치밀화 및 조직제어를 위해 가스압소결법(GPS)을 채택하였다. 특히 본 연구에서 Si과 Sponge Ti 또는 TiN 분말을 초기 원료로하여, 최종 세라믹 제품에 큰

비용을 차지하는 원료 단가를 고려하여 가격이 저렴한 출발 원료를 이용하고자 함이었다. 또한 반응소결법은 수축률이 작기 때문에 치수제어가 용이하고 제조공정 단계면에서도 유리하다는 장점이 있다. 한편 분산된 TiN의 첨가량이 증가하면 rod-type  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 으로 미조직의 발달이 저해될 수 있기 때문에 최적의 소결 공정조건이 확립되어야 한다. 전도성을 부여하므로써 방전가공기술이  $\text{Si}_3\text{N}_4$  소재에 적용이 된다면 최종제품의 단가의 상당부분을 차지하던 기존의 다이아몬드 가공기술에 비해 저렴한 비용으로 복잡형상의 가공이 가능하기 때문에 산업적으로 큰 파급효과가 기대된다. 따라서 본 연구에서는 반응소결기술을 이용한 전도성  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 소재를 개발하기 위한 기초 연구로, 모상의 초기 원료로 Si분말, 입자 크기에 따라 100mesh, 325mesh의 Ti입자, 그리고 미세한 TiN을 각각 첨가하여 출발, 분산재에 따라 형성되는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 소결체를 제조하고 이들의 미세조직 및 기계적 특성을 비교 평가하였다.

## 2. 실험 방법

전도성  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 복합세라믹 소재를 제조하기 위해 Si 분말을 기지로 하여 40wt%의 조성으로된 100, 325mesh의 Ti분말, 그리고 TiN 분말을 각각 이용하였으며 소결소재로 5% wt  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와 2% wt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 일정혼합비로 하여 에탄올 용액에서 10시간 ball milling하였다. 이 분산 슬러리를 hot plate 위에서 stirring 건조하여 성형체 제조용의 분말을 제조하였다. 이 분말을 이용하여 Lever press 및 CIP에 의해  $2500\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력에서 성형하여  $1350\sim 1450^\circ\text{C}$ 에서 20시간  $\text{N}_2$ -10% $\text{H}_2$  혼합 gas를 이용하여 반응소결을 행하였다. 이들 반응소결체의 질화율을 비교하였고, 미세조직을 SEM을 이용하여 평가하였다. 또한 GPS에 의해  $1950^\circ\text{C}$ 에서 3.5시간 후처리하여 반응소결체의 미세조직을 제어하여 치밀화시키고자 하였다. 경도측정은 Vickers 경도계를 이용하여 1kg의 하중으로 10회씩 측정하여 평균값으로 하였으며 전기 비저항값은 4단자법으로 측정하였다. 또한 Instron을 이용하여 3점곡강도를 측정하였으며 시편은 조성당 6개의 시료를 span 거리 25mm로 준비하여 cross head speed 0.5mm/min의 조건에서 실험하였다. 또한 파괴인성은 Indentation 법을<sup>10)</sup> 이용하여 각 시료당 10회씩 측정하여 평균값으로 하였으며 30kgf의 하중, 유지시간 15초의 조건에서 행하였다. 또한 후처리 소결체의 미세구조를 관찰하기 위해 TEM을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 100, 325mesh의 Ti분말과 TiN분말을 보여주는 SEM image이다. 100mesh의 Ti분말은 조대한 sponge type의 형태이지만 325mesh의 Ti분말과 TiN분말은 irregular 형상을 보인다. 또한 TiN분말의 평균 입도는  $2.5\mu\text{m}$ 이었다. 한편 Si원료분말의 평균입도는  $10\mu\text{m}$ 로 분말형상도 irregular type이었다.<sup>5,6)</sup>

Fig. 2는  $1450^\circ\text{C}$ 에서 반응소결한  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN 복합세라믹스의 SEM을 보여주는 것으로 a), b) 및 c)는 각각 초기

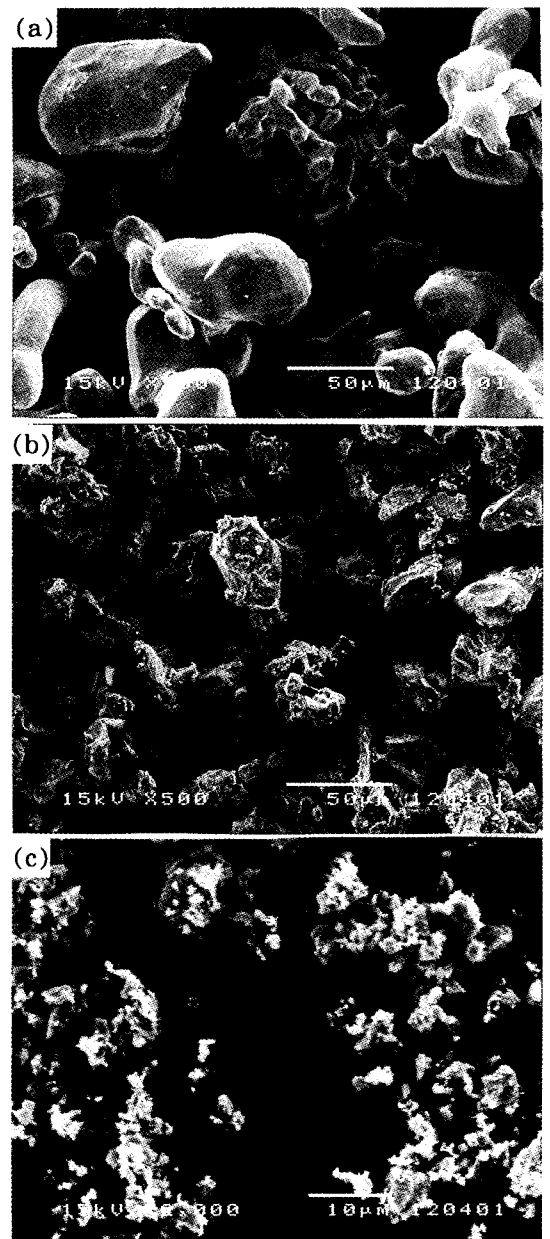


Fig. 1. SEM micrographs of raw Ti(100mesh(a), 325mesh(b)) and TiN powders(c).

원료로 100mesh Ti, 325mesh Ti과 TiN 분말을 이용한 것이다. 사진에서  $\text{Si}_3\text{N}_4$  기지는 회색 contrast로 보이며 밝은 contrasts 영역이 TiN입자에 해당된다. a) 및 b)의 경우 조대한 TiN입자 내에  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 상이 박혀 있는 형태이며 기지는 검은 contrast의 영역으로 보이는 조대한 잔류기공들이 존재하는 다공질 조직임을 알 수 있다.

또한 이들 시편에서 질화율은 Table 1.에서 볼 수 있는 바와 같이 100%로 높은 값을 보였으며 따라서 잔류 Si는 관찰되지 않았다. 한편 Fig. 2. c)의 경우 TiN 입자들은 매우 미세하면서도 균일한 분포를 하고 있는데 약  $10\mu\text{m}$  미만의 크기 분포를 보인다. 이 경우 질화율은 96%로 비교적 높지만 화살표 머리로 표시한 바와 같이 흰 contrast의 입자들을 종종 관찰할 수 있는데 이것이 미반응된 잔류 Si상

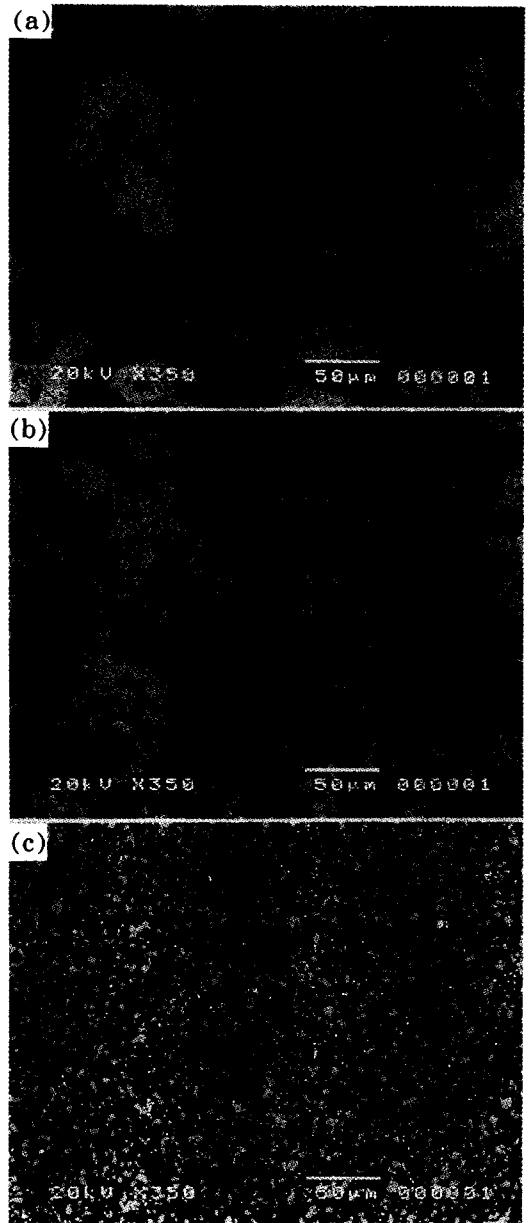
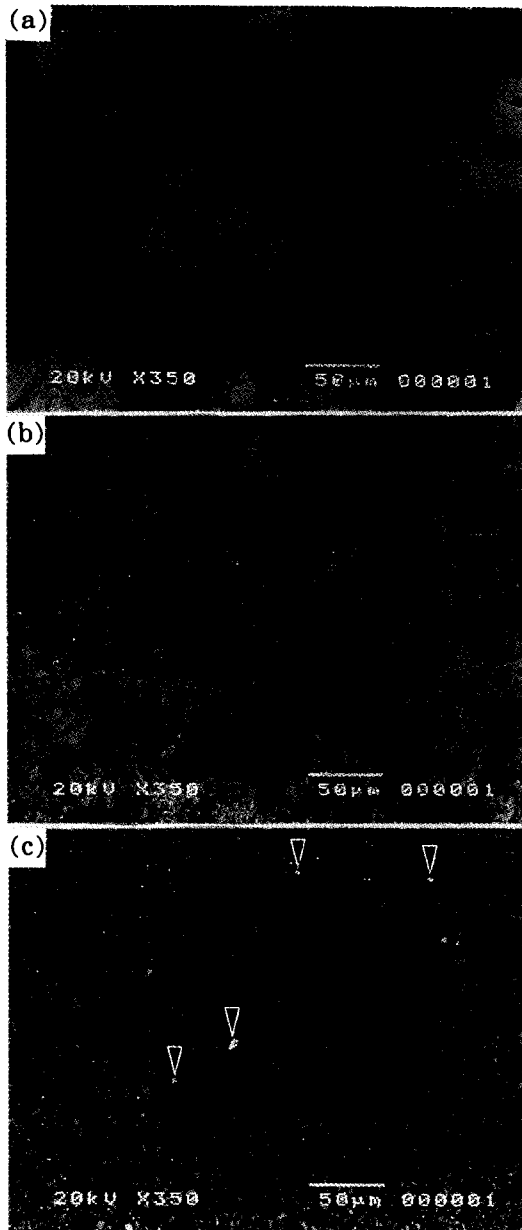


Fig. 2. Back scattered SEM micrographs of in-situ reaction-bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN composites nitrided at 1450°C for 20hours. (a) using 100mesh Ti powder, (b) using 325mesh Ti powder, (c) using TiN powder.

Table 1. Percent nitridation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN composites depend on the starting powders.

	used 100mesh Ti powder	used 325mesh Ti powder	used 2.5 $\mu$ m TiN powder
Percent nitridation(%)	100	100	96

이다. 반응소결체에 존재하는 잔류 Si이 소량인 경우 후처리 소결공정에서 대부분 질화가 진행되면 큰 문제가 없으나 반응소결체의 질화율이 낮아 잔류 Si함량이 높은 경우 후처리 소결체의 기계적 특성에 악영향을 미치게 된다.

Fig. 3은 1450°C에서 반응소결한 후 1950°C에서 GPS에 의해 post-sintering한 소결체의 SEM 조직이다. 고온

Fig. 3. SEM micrographs of GPSed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN composites post-sintered at 1950°C for 3.5hours. (a) using 100mesh Ti powder, (b) using 325mesh Ti powder, (c) using TiN powder.

에서 post-sintering하였음에도 불구하고 Ti분말 size가 100 및 325mesh Ti분말을 사용한 반응소결 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN 복합재료(각각 RSTN100, RSTN325로 칭함)에서는 망상의 조대한 기공이 다수 관찰되는 다공질 소재임을 알 수 있다. 즉 반응소결체내에 존재하는 조대한 기공들은 post-sintering후에도 용이하게 제거되지 않음을 알 수 있다. 특이한 관찰은 RSTN100 및 RSTN325 소결체내에 존재하는 TiN 입자의 형태인데 대부분의 TiN 입자들 내부에는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 상을 포함하고 있어, cracks 전파시 주crack이 TiN 입자 내로 전파될 경우 TiN 입내에서 microcracking 현상을 일으켜 획기적으로 파괴인성을 향상시키는 결과를 유도할 수 있다.<sup>7)</sup>

한편 Fig. 3.(c)와 같이 초기에 TiN 입자를 사용한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

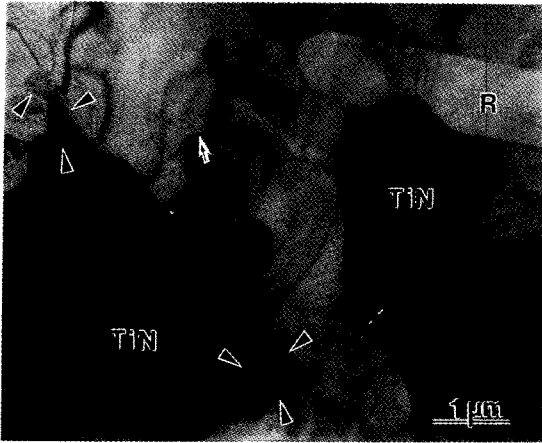


Fig. 4. TEM micrograph of GPSed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN composite using TiN powder.

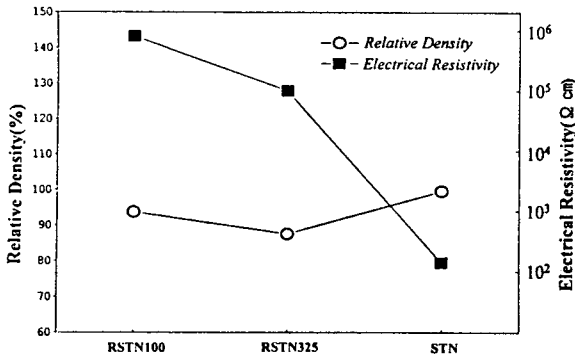


Fig. 5. Relative density and electrical resistivity of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN composites as a function of Ti(N) types.

-TiN 복합재료의 경우(STN으로 칭함), 약 2~10 $\mu$ m 범위의 다양한 형태로 된 TiN 입자들이 균일하게 분포하고 있으며 RSTN100 및 RSTN325 복합재료에 비해 치밀한 조직을 하고 있다.

Fig. 4는 STN 소결체의 내부구조를 관찰한 TEM image이다. TiN으로 표시한 검은 contrast의 입자는 대부분 2 $\mu$ m 이상의 조대한 입자이지만 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 입내에 존재하는 경우 약 0.5 $\mu$ m 크기의 구상으로 존재한다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 입자들과 TiN 입자들을 연결하는 부근에는 화살표 머리로 표시한 바와 같이 약 1 $\mu$ m 정도의 비교적 큰 영역으로 비정질상이 존재한다. TEM 미세조직에서도 R로 표시한 바와 같이 조대하지는 않지만 rod-type의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grain도 관찰된다. TiN 입자 주변에 화살표로 표시한 바와 같이 dislocation이 관찰된다. 일반적으로 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는  $\alpha$ 상에서  $\beta$ 상으로 상변태시 c축으로의 우선 성장이 진행되며 이때 전위가 형성되기 때문에 이들의 형성은 TiN과는 무관할 수 있다. 그러나 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 주변에 걸쳐 존재하는 strain field contrast들은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 TiN의 열팽창계수 또는 격자상수차에 의해 도입될 것으로 사료된다.

Fig. 5는 RSTN100, RSTN325 및 STN 소결체의 밀도

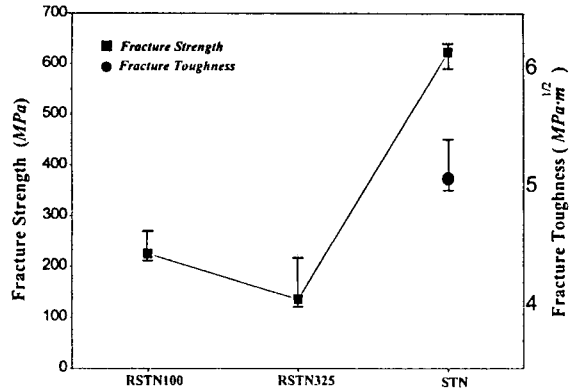


Fig. 6. Fracture strength and fracture toughness of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN composites as a function of Ti(N) types.

및 전기저항 값을 나타낸 결과이다. 전술한 광학 현미경 관찰결과에서도 예측할 수 있는 바와 같이 RSTN100과 RSTN325 소결체의 상대밀도는 각각 93% 및 87%로 매우 낮은 값을 보였다. 또한 전기저항 값은 각각 8.5 × 10<sup>6</sup> Ωcm 및 1.2 × 10<sup>6</sup> Ωcm로 비교적 높은 값을 나타내는데 이는 SEM 미세조직에서 관찰된바와 같이 다공질이고 TiN 입자 크기가 조대하며 분포가 불균일하기 때문으로 사료된다. 한편 STN 소결체의 경우 99.6%의 상대밀도를 보였으며 전기저항값은 1400 Ωcm로 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 단상의 전기저항값 3.6 × 10<sup>13</sup> Ωcm보다 훨씬 전도성이 높았으나 방전가공 측면에서 볼 때 더욱더 낮은 전기저항값이 요망된다. 한편 TiN의 함량이 증가함에 따라 전도성은 크게 증가하여 60wt%TiN이 첨가된 경우 0.025 Ωcm로 높은 전도성을 보였다.<sup>11)</sup>

Fig. 6은 RSTN100, RSTN325 및 STN 소결체의 3점곡강도 및 파괴인성값을 보여주는 결과이다. 각 시료에 대한 곡강도의 경우 상대밀도치와 유사한 거동을 보였다. 즉 조대한 기공이 많았던 RSTN100과 RSTN325 소결체의 곡강도는 매우 낮은 값을 보였지만 치밀한 조직을 보인 STN 소결체의 경우 624MPa로 비교적 높은 파괴강도를 보였다. 한편 indentation법에 의한 파괴인성치의 측정값은 상대밀도가 낮았던 RSTN100과 RSTN325 소결체에서는 불가능했지만 STN 소결체의 경우 5.07MPa · m<sup>1/2</sup>의 파괴인성치를 보였다.

Fig. 7. a), b) 및 c)는 각각 RSTN100, RSTN325 및 STN 소결체의 3점곡강도 실험후 SEM으로 파단면을 관찰한 결과이다. SEM image로부터 RSTN325 및 STN 소결체에 파단면에서 TiN의 형태 및 분포는 명확하지 않지만 RSTN100 소결체의 경우 점선으로 표시한 바와 같이 TiN 입자는 파괴 양식의 차이로 명확히 관찰된다. 즉 조대한 TiN 입자 및 모양의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 주요파괴양식은 입내파괴이지만 화살표로 표시한 바와 같이 종종 rod-type의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 pull-out된 부분도 관찰된다. 한편 STN 소결체의 파괴양식은 입계파괴와 입내파괴가 혼합된 형태를 보이며 RSTN100 및 325 소결체에 비해 파면이 비교적 균일한 양상을 보이거나 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 TiN 입자의 상호작용은 평가하기에

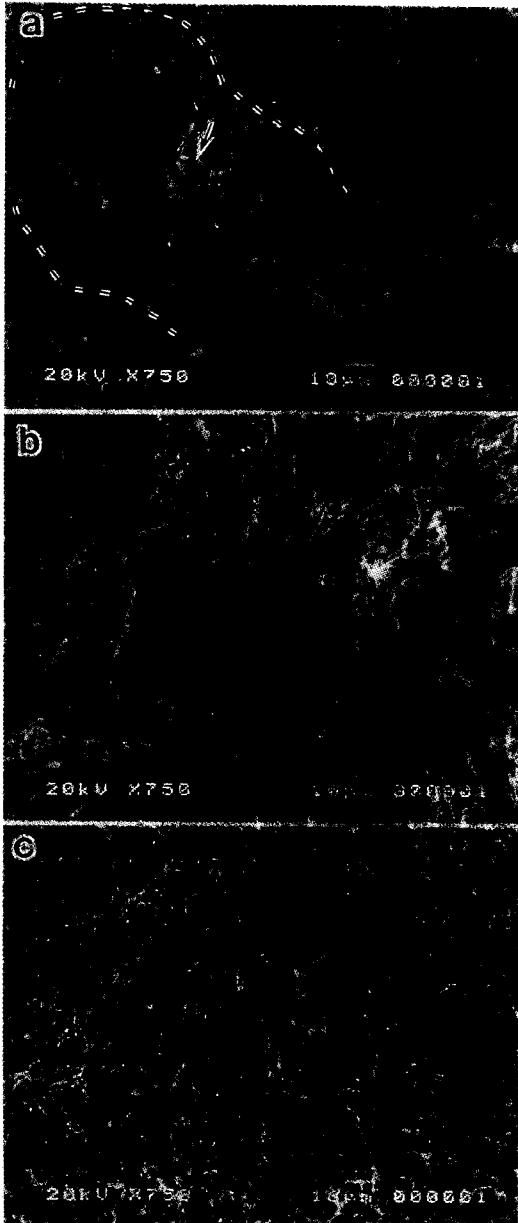


Fig. 7. SEM micrographs showing fracture surfaces of GPSed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN composites. (a) using 100mesh Ti powder, (b) using 325mesh powder, (c) using TiN powder.

어렵다. 따라서 시료 표면을 경면으로 만들고 Vickers Indentation에 의해 30kg의 하중으로 crack을 도입시켜 back scattering법에 의해 SEM image를 관찰한 결과를 Fig. 8에 나타냈다. crack이 전파할 때 화살표머리로 표시한 바와 같이 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 TiN의 계면을 따라 전파하는 입계 파괴 형태를 보여주는 반면, crack이 모상을 통과하는 경우 화살표로 표시한 바와 같이 rod-type의 grain을 절단하면서 지나가는 전형적인 입내파괴를 보인다. 이것은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 입계의 경우 비교적 강한 반면, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(열팽창계수:  $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )와 TiN(열팽창계수:  $9.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) 계면의 경우 열팽창계수가 큰 TiN이 고온에서 팽창한 다음 소결후 냉각시 계면에 인장응력을 야기시켜 주기 때문에 약화된 계면으로의 crack 전파가 용이하기 때문이다. STN 소결체의 경우

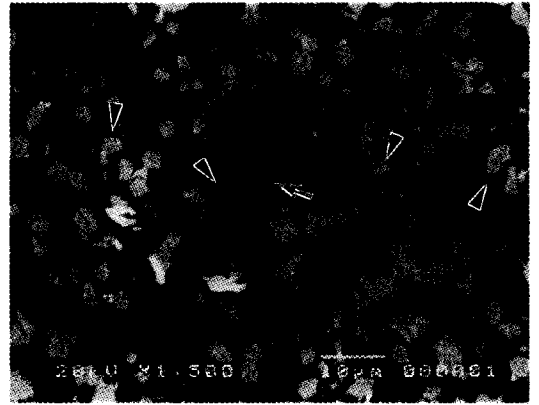


Fig. 8. Back scattered SEM micrograph showing crack propagation of GPSed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN composites using TiN powder.

3점곡강도는 비교적 높은 값을 보였으나 파괴인성값이 낮은 것은 TiN 입자가 분산되므로써 파괴인성에 효과적인 것으로 알려진 조대한 rod-type의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grain의 발달이 억제되었기 때문으로 사료된다. 이 조대한 rod-type Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 입자의 발달을 촉진시키기 위해서는 적절한 소결조제의 선정과 최적의 GPS공정 조건의 확립이 요망되며 본 연구에서 목적으로 하는 전도성 STN 소결체를 제조하기 위해서는 최적량의 TiN 입자를 균일하게 분산시키기 위한 공정조건이 우선적으로 확립되어야 할 것이다.

#### 4. 결 론

Si 분말에 각각 100mesh Ti, 325mesh Ti 및 TiN 분말을 혼합, 성형하여 질화반응 및 GPS에 의한 post-sintering 기술을 이용하여 전도성 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN 세라믹 소재 제조에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 초기 Ti 분말을 이용한 RSTN100과 RSTN325 소결체의 질화율은 100%로 높았지만 상대밀도와 3점곡강도는 매우 낮은 값을 보였다. 또한 조대한 TiN 입자 내에는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 포함하는 특이한 조직 형태를 보이며, 조대한 기공들이 존재하여 전기저항값은  $8.5 \times 10^6$ 과  $1.2 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ 로 반도체 성질을 보였다.

2) TiN 분말을 이용한 STN 소결체의 전기저항값은  $1400 \Omega\text{cm}$ 로 RSTN100과 RSTN325 소결체의 전기저항값보다 훨씬 높았지만 방전가공을 위해서는 보다 낮은 전기저항을 갖는 소재가 요망된다. 또한 이 소결체의 상대밀도는 99.6%로 치밀한 조직을 보였으며 파괴강도 및 파괴인성치는 각각 624MPa와  $5.07 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 를 보였다.

3) STN 소결체의 파괴양식은 입계파괴와 입내파괴가 혼합된 형태를 보이며 균일하게 분산된 TiN 입자는 조대한 rod-type Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 결정립 성장을 억제시켜 파괴인성에는 큰 효과를 주지 못하나 열팽창계수차에 의한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN 계면의 인장응력이 작용하므로써 crack의 전파를 입계로 유도시킨다.

### 감사의 글

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단 신진교수과제 연구비지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. B. T. Lee and K. Hiraga, *Mater. Trans. JIM*, **34** (1993) 930
2. B. T. Lee and G. Pezzotti and K. Hiraga, *Mater. Sci. & Eng.*, **A177** (1994) 151
3. B. T. Lee and T. Koyama, A. Nishiyama and K. Hiraga, *Scrip. Meta. et Mater.*, **32** (1995) 1073
4. T. N. Tieg, J. O. Kiggans and K. L. Ploetz, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **14** (1993) 378
5. B. T. Lee and H. D. Kim, *Mater. Trans. JIM.*, **37** (1996) 1547
6. B. T. Lee and H. D. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** (1996) 686
7. B. T. Lee and H. D. Kim, submitted manuscript to *J. Mater. Sci.*, (1998)
8. A. Bellosi, S. Guicciardi and A. Tampieri, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **9** (1992) 83
9. T. Nagaoka, M. Yasuoka, K. Hirao and S. Kanzaki, *J. Ceram. Soc. of Jpn.*, **100** (1992) 617
10. A. G. Evans and E. A. Charles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (1976) 371
11. B. T. Lee, preparation manuscript to *Mater. Trans. JIM.*, (1999)