

## 자동차 부품 제조를 위한 세라믹스의 치밀화와 미세구조 디자인

이 준 근

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

### Densification and Microstructural Design of Ceramics for Auto Parts

June-Gunn Lee

Div. of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

#### 1. 머리말

구조 세라믹스(構造 세라믹스, structural ceramics)를 다루는 사람들이 늘 바라는 것은 세라믹스를 어떻게 해서라도 질기게 만드는 것이다. 세라믹스가 아무리 좋은 다른 특성들을 가져도 질기지 못하면 구조용으로 아무런 쓸모가 없기 때문이다. 인성값(韌性값, toughness)이 약  $12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 보다 높게 된다면 지금 금속이 쓰이는 많은 곳에서 세라믹스는 그 모든 값어치를 빛낼 수 있을 것이다. 금속으로서는 온도나 무게에 벽찬 쓰임에는 더욱 더 그렇다. 그 하나가 자동차 부품이다.<sup>1)</sup> 이 글은 구조 세라믹스가 자동차 부품으로 쓰이는데 오늘 어디까지 와있으며, 연구개발에 어떤 움직임이 있나를 간추린 것이다. 특히 가장 많이 쓰이는 탄화규소와 질화규소를 놓고 바라는 특성을 얻으려면 치밀화 공정을 어떻게 효과가 나게 하나와 미세구조를 어떻게 디자인 하나를 다루었다.

#### 2. 세라믹스로 만든 자동차 부품

구조 세라믹스는 시계 테두리를 비롯해서 메카니칼 씬(mechanical seal), 내마모 라이닝(abrasion resistant lining), 볼 베어링(ball bearing), 금속을 뽑는 다이(die), 절삭공구(cutting tools), 고온용 열교환기 등으로 산업 곳곳에서 쓰인다. 뿐만 아니라 자동차 엔진에도 그림 1과 같이 하나 둘씩 들어가고 있는데

그 보기는 다음과 같다.

##### 2.1. 예열 플러그(豫熱 플러그, Glow Plug)

예열 플러그는 디젤 엔진에서 예연소실(豫燃燒室, precombustion chamber)을  $800^\circ\text{C}$ 로 가열하여 처음 점화가 3초 안에 일어나게 돕는 장치다. 1981년 일본 교세라(Kyocera)사가 질화규소가 발열체 텅스텐(또는  $\text{MoSi}_2$ )을 감싸고 있는 꼴로 만들고 가압소결해서 처음 시장에 내놓았다.

##### 2.2. 예연소실(豫燃燒室, Precombustion Chamber 또는 Swirl Chamber)

예연소실은 디젤 엔진에서 연료와 공기를 미리 잘 섞어 연소실로 보내는 장치다. 1983년 일본 NGK사에서 소결 질화규소로 만들어 처음 시장에 내놓았다.

##### 2.3. 록커 암 팁(Rocker Arm Tip)

록커 암 팁은 디젤 또는 휘발유 엔진에서 엔진 회전수(RPM)에 따라 밸브를 때려 여닫는 록커 암 장치의 끝머리이다. 1984년에 일본 NGK사에서 소결 질화규소로 만들어 처음 시장에 내놓았다.

##### 2.4. 밸브(Valve)

밸브는 엔진 연소실에 연료와 공기를 넣고 배기를 빼는 여닫이 장치다. 1985년부터 선진국들이 개발에 힘썼는데, 질화규소로 만든 밸브가 몇년 안에 시장에 나올 예정이다.

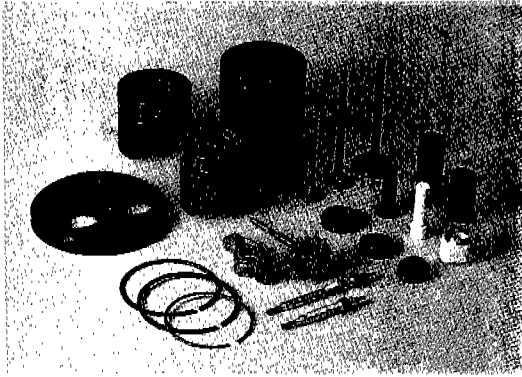


Fig. 1. Various ceramic parts for automobile; Piston, piston crown, piston lining, piston ring, valve, tappet, precombustion chamber, turbocharger rotor, rocker arm tip, glow plug.<sup>2)</sup>

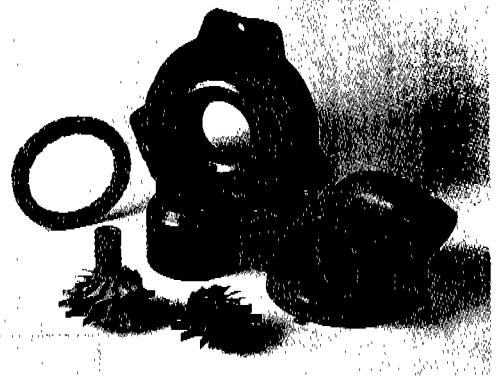


Fig. 2. Ceramic parts for gas turbine engine; Turbine, stator, combustion chamber.<sup>2)</sup>

### 2.5. 터보차저(Turbocharger) 로타(Rotor)

터보차저란 디젤 또는 휘발유 엔진에서 나오는 배기로 바람개비같이 생긴 로타(rotor)를 돌리고, 같이 돌아가는 다른 로타로 엔진에 공기를 다져 넣어 약 10% 더 센 힘이 나타나도록 하는 장치다. 1985년 일본 NGK/NTK사에서 소결 질화규소로 로타를 만들어 처음 시장에 내놓았다.

### 2.6. 세라믹 디젤 엔진(Ceramic Diesel Engine)

세라믹 디젤 엔진이란 그림 1에서 보는 것처럼 연소실을 이루는 주요 부품들(피스톤, 피스톤 크라운, 실린더 라이닝 등)을 세라믹스로 만들어 냉각장치를 모두 없애거나 작게 만든 디젤 엔진이다. 1975년부터 선진국들이 개발에 힘써 효율을 거의 50%까지 올렸으나, 낮은 신뢰도, 높은 가격 등의 문제를 풀지 못해 아직은 시험용 차 몇 대만 주행시험을 하고 있다.

### 2.7. 세라믹 가스 터빈(Ceramic Gas Turbine)

세라믹 가스 터빈이란 그림 2에서 보는 부품을 써서 연소 가스로 바람개비처럼 생긴 로타를 돌려 힘을 얻는 엔진이다. 이 장치는 뜨거운 기체가 쉬지 않고 타나가면서 터빈을 직접 돌리기 때문에 공해 물질을 적게 내고 구조가 간단하다. 그러나, 출력이 500 kW가 안되는 작은 가스 터빈은 효율이 20~30%밖에 되지 않아 자동차에는 쓰기 어렵다는 것이 흠이다. 그러나 로타를 특수강 대신 세라믹스로 만

들면 운전온도를 1400℃까지 올릴 수 있어서 효율 40%가 가능하다. 그것은 열기관에서 운전온도가 높으면 높을수록 효율이 높아지기 때문이다.

이 연구는 선진국들이 전략적으로 밀고 있는데, 미국은 Advanced Turbine Technology Applications Project로 100마력짜리 자동차용 세라믹 가스 터빈을, 일본은 Moonlight Project와 JISEDAL Project로 300 kW짜리 세라믹 가스 터빈을 개발하는데 힘쓰고 있다. 이것을 이루려면 로타 등 5개 주요 부품을 강하면서도 질기고 가벼우면서도 열에 잘 견디게 만들어야 하기 때문에 구조 세라믹스 연구 가운데 가장 어려운 분야이다. 지금은 질화규소, 탄화규소 등을 가능성 높은 소재로 보고 연구를 하고 있다. 세라믹 디젤 엔진과 마찬가지로 낮은 신뢰도와 높은 가격 등의 문제를 풀지 못해 아직은 시험용 터빈 몇 대만 운전시험을 하고 있다.

## 3. 연구개발의 흐름

위에 적은 것을 간추려 보면, 아직 구조 세라믹스는 1000℃보다 낮은 온도에서 인성값이 약 7 MPa·m<sup>1/2</sup>보다 낮아도 괜찮은 데에만 쓰인다. 예열 플러그, 예연소실, 록커 암 팁, 터보차저 로타같이 년 수십 수백만개씩 생산되고 있는 부품이 좋은 보기이다. 따라서 세라믹 디젤 엔진과 같이 인성값이 약 12 MPa·m<sup>1/2</sup>보다 높아야 하거나 세라믹 가스 터빈과 같이 인성값 뿐만 아니라 견디는 온도도 1400℃로 높아야 하는 응용에는 아직 연구개발이 진행 중이다. 그리고 또 하나 구조 세라믹스 제품이 널리

쓰이지 못하는 것은 금속 부품에 견주어 2~10배까지 비싸다는 것이다.<sup>3)</sup>

이런 문제점들을 풀려고 세라믹스 사람들이 힘쓰고 있는 것은 다음 세 가지로 간추려진다.

- 어떻게 더 손쉽게 만들어 값을 내릴까?
- 어떻게 더 질기게 만들어 마음놓고 쓸까?
- 어떻게 더 높은 온도에서 견디게 만들어 많은 곳에 쓸까?

여기서는 먼저 구조 세라믹스가 자동차 부품으로 쓰이는 데 오늘 어디까지 와있는가를 알아보고, 가장 많이 쓰이는 탄화규소와 질화규소를 놓고 바라는 특성을 얻으려면 치밀화 공정을 어떻게 효과있게 하나와 미세구조를 어떻게 디자인하나를 알아보자.

### 3.1. 치밀화를 잘 하려면?

소결을 더 잘하는 데는 열역학적으로 구동력을 크게 하는 것과 운동론적으로 물질의 이동속도를 빠르게 하는 것이 있다. 구동력은 원료의 표면 에너지를 크게 하거나 소결 때 바깥에서 높은 압력을 주면 커진다. 소결 속도는 첨가제를 넣어 고상 또는 액상으로 물질이 쉽게 옮겨가도록 하면 빨라진다. 물론 구조 세라믹스의 소결에는 두 가지가 다 쓰이고 있다.

#### 3.1.1. 원료 미분화

소결을 일으키는 가장 바탕이 되는 구동력은 분말이 표면적을 줄여 안정하게 되려는 것이다. 따라서, 가장 손쉽게 소결공정을 개선할 수 있는 것은 원료를 표면적이 큰 미분으로 만드는 것이다. 이 때문에 자동차 부품을 만드는 데 쓰이는 탄화규소나 질화규소 원료는 거의 모두 크기가 1 $\mu$ m보다 작고 표면적이 10 m<sup>2</sup>/g보다 크다.

미분 SiC를 만드는 데는 큰 SiC 입자를 미분쇄하는 방법, MTS(methyl trichlorosilane)를 열분해해서 얻는 방법, SiO<sub>2</sub>나 SiO를 탄소 열환원(炭素熱還元, carbothermal reduction)으로 얻는 방법 등이 있다. 미분 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 만드는 방법도 비슷한데, Si를 질화하여 미분쇄하는 방법, 유기 Si-화합물을 열분해 하거나 NH<sub>3</sub>와 반응시켜 얻는 방법, SiO<sub>2</sub>나 SiO를 질소 분위기에서 탄소 열환원으로 얻는 방법 등이 있다.

이와 같은 방법으로 원료의 미분화는 비교적 쉽게 이루어졌다. 그러나 아무리 미분이라 하더라도 표면 에너지와 입계 에너지의 비가 열역학적으로 맞지

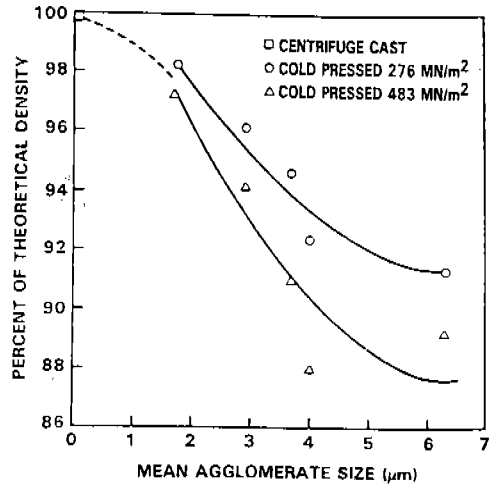


Fig. 3. Effect of agglomerate size on sintered density of ZrO<sub>2</sub> after 4 h at 1500°C.<sup>5)</sup>

않으면 입자의 조립화(粗粒化, coarsening)는 일어나지만 치밀화는 일어날 수 없다. 즉, 소결에서 두 결정립이 마주 만나면 표면 에너지 때문에 입계와 기공이 만나는 곳에는 다음과 같이 평형 이면각(二面角, dihedral angle)  $\phi$ 가 생긴다.

$$\gamma_{gb}/\gamma_{sv} = 2 \cos(\phi/2) \quad (1)$$

여기서  $\gamma_{gb}$ 와  $\gamma_{sv}$ 는 입계 에너지와 표면 에너지이다. 따라서 치밀화가 되려면 기공이 사라져야 하고 기공이 사라지려면 이 이면각이 90°보다 커야된다. 따라서 원료의 표면 에너지가 이것을 만족하지 못할 때는  $\gamma_{gb}$ 를 낮추거나  $\gamma_{sv}$ 를 높게 하는 첨가제를 넣어 평형 이면각으로 나타나는 소결 구동력을 높여야 한다.

같은 원리로 원료가 미분이고 이면각이 90°보다 크다 하더라도 미분이 서로 뭉쳐 덩어리(agglomerate)를 만들면 그 사이에 생기는 큰 기공은 치밀화가 어려워진다.<sup>4)</sup> 그것은 기공이 어떤 수보다 많은 입자로 둘러 쌓이게 되면 이면각이 이미 평형 이면각보다 커져 치밀화의 구동력을 잃어버리기 때문이다. 그림 3은 ZrO<sub>2</sub>를 소결할 때 원료가 아무리 미분이더라도 미분 덩어리 크기가 5 $\mu$ m보다 커지면 90% TD(percent theoretical density)보다 높은 소결체를 얻기 어렵다는 것을 잘 보여준다. 따라서 그 입자수를 정하는 평형 이면각은 이미 정해져 있으므로, 원료를 분쇄하거나 성형할 때 알맞은 분산제를 써서

미분이 뭉치지 않도록 해야한다.

### 3.1.2. 가 압

소결에서 원료 입자가 만드는 곡면이 표면 에너지로 나타내는 구동력은 아주 작은 값이다. 반지름 1  $\mu\text{m}$ 인 세라믹스 분말이 소결하려는 힘은 겨우 1 J/mole 정도이다. 소결과정에서 압력을 주면 구동력은 훨씬 높아지는데, 30 MPa의 압력은 약 25 J/mole의 구동력을 생기게 한다. 따라서 소결에서 열 에너지와 함께 압력이라는 기계적 에너지를 주는 방법이 많이 쓰인다.

가압소결(加壓燒結, hot pressing)은 분말 성형체를 가열과 함께 아래 위로 눌러서(보통 20~50 MPa) 치밀화를 이루는 것이다. 상압소결에 견주어 구동력이 수십배 높기 때문에 약 100°C 낮은 온도에서도 소결이 잘 된다. 그러나, 만들 수 있는 모양과 누를 수 있는 압력이 몰드로 제한되기 때문에 절삭공구와 같이 간단한 모양에만 쓰이고 로타와 같이 복잡한 모양에는 쓸 수가 없다.

몰드를 쓰지 않고 압력을 더 높게 한 것이 정수압 소결(靜水壓 燒結, hot isostatic pressing, HIP)인데, 시편 기공이 닫힐 때까지(기공을 5~10 vol% 이하) 상압소결을 하고 다시 가열과 함께 가스압으로 전방향 가압(100~200 MPa)을 하여 치밀화를 이루는 소결법이다. 이 방법은 상압소결로는 없애기 어려운 마지막 수 vol%의 기공을 없애는 데 효과적이고 로타와 같이 복잡한 모양의 제품도 소결할 수 있다는 장점 때문에 구조 세라믹스 제품의 치밀화에 많이 쓰이고 있다.

### 3.1.3. 고상소결(固相燒結, Solid-State Sintering) 첨가제

소결을 효과적으로 이루는 데 가장 많이 쓰이는 방법은 소결 첨가제를 넣는 것이다. 이 방법은 소결이 거의 불가능한 세라믹스를 가능케 하기도 하고 소결온도와 시간을 훨씬 낮고 짧게 하기도 하는데, 그 역할은 다음과 같다.

#### (1) 확산 도우기

어떤 첨가제가 들어가 소결되는 원료와 고용체(固溶體, solid solution)를 만들고 이에 따라 소결이 쉬워지면 원자결합이 많이 생겨 확산이 빨라져 그렇게 되었다고 보면 거의 틀림이 없다.

#### (2) 결정립 자람 막기

소결에서 될 수 있는 대로 결정립 자람을 막는

것은 기공들이 입계나 입계 가까운 곳에 있어서 입계를 거쳐 빠르게 사라지도록 하기 위해서다. 따라서 이것은 소결체가 이론밀도에 가까운 치밀화를 이루는데 아주 중요하다. 첨가제가 입계상(粒界相, grain boundary phase)을 만들거나 입계에 편석(偏析, segregation)되면 편닝(pinning) 또는 드래그(drag) 효과로 결정립 자람이 느려진다. 또 첨가제가 결정립 자람의 씨앗 노릇을 해도 결정립이 골고루 자라 비슷한 효과를 낸다.

### 3.1.4. 액상소결(液相燒結, Liquid Phase Sintering) 첨가제

소결온도에서 액상을 만드는 첨가제에 우리가 관심을 가지는 이유는 액상이 입자 충전율 돕고 빠른 확산통로 노릇을 하기 때문이다. 또 액상에 작은 입자가 녹아 상대적으로 용해도가 낮은 큰 입자의 표면에 재석출된다. 이에 따라, 입자가 충전이 쉬운 완만한 모양으로 바뀌어 재배열하고 기공을 사라지게 해 치밀화가 일어난다. 이것은 증발-응축 기구와 비슷하나 소결수축이 일어난다는 다른 점이 있다.

WC-Co계 절삭공구,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 계, Sialon계,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-glass}$ 계 전자 세라믹스, ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터(varister), 도자기, 내화물 등 많은 제품이 액상소결로 만들어진다.

액상소결을 이루려면 액상을 꽤(10~30 vol%) 넣어야 하는 것으로 알려졌으나 적게(약 1 vol%) 넣더라도 아주 고르게 넣으면 입계에 액상막을 만들어 물질의 빠른 확산통로와 용해되는 자리 노릇을 할 수 있다. 또 하나 조건은 액상이 다음 식을 만족하여 분말 표면과 잘 젖고, 입자 사이로 잘 파고 들어가야 한다. 즉, 다음 식의 평형 이면각이 작아야 한다는 의미이다.

$$\gamma_{gb}/\gamma_{sl}=2 \cos(\phi/2) \quad (2)$$

여기서  $\gamma_{gb}$ 와  $\gamma_{sl}$ 은 입계 에너지와 고상-액상 계면 에너지이다. 만일 액상이 고상에 완전히 젖지 못하고  $\phi > 90^\circ$ 이면 고상은 고상끼리 액상은 액상끼리 뭉치려는 경향으로 소결은 고상확산으로 주로 일어나기 때문에 액상의 첨가효과가 적게 나타난다.

또 소결되는 고체 분말은 액상에 상당한 용해도가 있어야 하는데, 그 이유는 용해-재석출에 의한 치밀화 기구가 가능해지기 때문이다.

전이 액상소결(轉移 液相燒結, transient liquid

phase sintering)이란 넣은 액상으로 빠른 소결을 이루고 좀 낮은 온도에서 열처리하여 액상을 결정화시키는 것이다. 따라서, 이 방법을 이용하려면 소결체의 조성이 소결온도에서 공용액상을 만들거나 한 성분이 액상을 만들어야 한다.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  고용체(Sialon 또는  $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ )가 좋은 보기인데, 소결초기에  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 첨가제  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 액상을 만들어 소결을 도운 다음 냉각 때 다른 첨가제  $\text{AlN}$ 과 함께  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  고용체를 만든다.

### 3.1.5. 기 타

이 밖에도 화학반응과 소결을 함께하여 화학반응의 높은 구동력을 이용하는 반응소결(反應燒結, reaction sintering), 반응소결의 극단적 경우로써 격렬한 발열반응과 함께 초고온 소결이 빠르게 진행되는 자전 연소소결(自傳 燃燒燒結, self-propagating combustion sintering), 시편 안팎에서 가열하여 고르지 못한 가열로 생기는 결함발생을 막아버린 마이크로 웨이브 소결(microwave sintering) 등이 있다.

## 3.2. 탄화규소의 미세구조 디자인

### 3.2.1. 소결을 쉽게 하기 위한 노력

우리가 탄화규소에 큰 관심을 가지는 것은 세라믹 가스 터빈(ceramic gas turbine)을 만드는데 인성값을 제외한 다른 특성들로 보아 이 세라믹스가 가장 알맞기 때문이다. 그러나 탄화규소는 그 원자결합이 80%나 공유결합으로 이루어진 화합물이므로 빈자리나 다른 원자결합을 만들기 어렵다. 이 때문에 탄화규소는 확산을 통한 물질이동이 느려 소결이 아주 힘든 세라믹스이다. 그래서 많은 사람들은 탄화규소 분말을 어떻게 손쉽게 소결하느냐에 많은 땀을 흘렸다.

이 뜻을 처음 이룬 사람은 Prochazka인데 처음 가압소결로<sup>6)</sup> 그리고 상압소결로<sup>7)</sup> 성공했다. 그가 성공할 수 있었던 것은 출발원료로  $\beta$ -SiC 미분(<1  $\mu\text{m}$ )을 쓴 것과 첨가제로 B와 C를 약 1 wt% 넣은 것이다. 그는 소결이 잘 되라고 구동력을 높였고 물질이동도 빠르도록 한 것이다.

이에 힘입어 Al, AlN,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , B, 등과 함께 C를 넣은  $\alpha$ -SiC<sup>8)</sup>와 Al, Be 등과 C를 넣은  $\alpha$ -SiC<sup>9)</sup>도 소결이 이루어졌다. 이 첨가제들은 효과가 눈에 보이게 뚜렷한데, 같은 조건(흔히 2050°C와 100 torr 정도의 Ar 또는 He 분위기<sup>10)</sup>에서 2시간 소결)에서,

첨가제를 안넣고 넣음에 따라 소결밀도가 이론밀도의 70%에서 98%로 높아졌다. 모든 경우에서 서로 같은 점은 Prochazka처럼 1  $\mu\text{m}$ 보다 작은 SiC 미분말을 쓴 것과 소결 첨가제와 함께 C를 반드시 넣었다는 것이다.

첨가제들이 어떻게 소결을 도우는가는 아직 정확하게 밝혀지지 않았다. Prochazka<sup>7)</sup>는 C가 탄화규소 표면에 늘 있는  $\text{SiO}_2$ 층을 환원시켜 없애므로 표면 에너지를 높게 하고 B는 입계에 석출되어 입계 에너지를 낮추어 식 (1)로 나타나는 평형 이면각을 크게 한다고 제안했다.

그러나 첨가제 없이도 이면각이 90°이어서 열역학적 결립들은 없다는 것이 밝혀졌다.<sup>11,12)</sup> Greskovich와 Rosolowski<sup>11)</sup>는 B와 C가 소결초기에 일어나기 쉬운 표면확산(surface diffusion)이나 증발-응축을 억제하여 다음에 격자확산(lattice diffusion)으로 소결이 일어날 수 있도록 표면적(즉, 구동력)을 그대로 지켜준다고 주장했다.

Suzuki와 Hase<sup>13)</sup>는 B와 C가 입계상을 만들어 물질이동을 빠르게 한다고 제안했다. 그러나, 아무도 입계상을 사진으로 찍어 내놓지 못했다. Murata와 Smoak<sup>14)</sup>는 C와 함께 넣는 B-화합물들의 최대효과가 고용한계에서 나타난다는 점을 들어 고용체를 통한 빠른 확산을 소결을 빠르게 하는 기구로 제안했다. Lange와 Gupta<sup>15)</sup>는 미세구조에서 B가 많은(B-rich) 액상을 관찰하고 Si-C-B계에서 약 1400°C 부근에서 공용액상이 있음을 지적하고 액상소결을 제안했다. 이렇게 소결 첨가제의 역할이 거의 모두 열거되었지만 아직도 분명한 기구는 밝혀지지 않았다.

여기서 하나 문제는 넣은 C가 입자 표면의  $\text{SiO}_2$ 와 반응하여 SiC를 만들고 나오는 CO 가스이다. 이 가스는 시편이 1 cm보다 두꺼우면 잘 빠져 나오지 못해 기공으로 남는다. 따라서 소결에서 온도를 올릴 때 1400~1700°C에서 진공을 걸어 나오는 CO 가스를 다 뽑는 것이 좋다.<sup>16)</sup>

### 3.2.2. 인성을 높이기 위한 미세구조 디자인

1970년대만 해도 아무도 못하던 탄화규소의 소결은 1980년대에는 구조 세라믹스를 연구하는 실험실이면 모두 하게 되었다. 그러나 풀어야 할 문제는 그 다음에도 많았다. 처음 문제는 300~400 MPa밖에 안되는 낮은 강도였다.<sup>17)</sup>

처음  $\beta$ -SiC에 B와 C를 넣어 소결했을 때 흔히 나타나는 미세구조는 작고 크기가 고른  $\beta$ -SiC 결정립으로 된 매트릭스에 상변태와 함께 마구 자라 버린  $\alpha$ -SiC 결정립(흔히 6H)이 섞여 있는 것이다. 이것은  $\alpha$ -SiC와  $\beta$ -SiC가 만나는 여러 계면 가운데  $\alpha$ -SiC의 (0001)면과  $\beta$ -SiC의 (111)면이 만드는 계면이 다른 계면에 견주어 에너지가 수백 수천배나 낮기 때문에 일어나는 현상이다.<sup>18)</sup> 그 때문에  $\alpha$ -SiC 결정립은 여러 방향으로 자라지 못하고 한 면으로만 자라 판상이 된다.

이런 미세구조를 가지는 탄화규소 소결체는 두 상 사이의 열팽창 차이,  $\alpha$ -SiC 스스로의 열팽창 이방성, 판상에 모이는 응력 등으로 150~200 MPa의 잔존 인장응력이 생겨<sup>13)</sup> 낮은 파괴강도를 나타낸다.

이 문제는  $\alpha$ -SiC 과다 결정립 성장을 막고 제조를 더 정성껏 해서 파괴의 원점이 되는 각종 결함들을 작게 하여 지금은 강도가 600~800 MPa에 도달했다. 다행히도 탄화규소는 질화규소와 달리 1400°C 까지 상온강도가 거의 그대로 지켜져 고온에서 일어나는 강도 감소나 심한 크리프(creep)의 염려는 없다.

다음은 전형적 취성파괴로 일어나는 탄화규소의 낮은 인성값이었다. 금속 구조재료가 수십 MPa·m<sup>1/2</sup> 이나 되는데 견주어 탄화규소는 기껏 2~3 MPa·m<sup>1/2</sup> 에 머물러 가스 터빈과 같이 한 부분이라도 깨지면 큰 사고로 이어지는 곳에는 쓰기가 어려웠다. 따라서 많은 사람들이 탄화규소를 질기게 만드는데 힘을 쏟아 왔다.

가장 먼저 시도된 것은 Al이  $\alpha$ -SiC의 많은 이형 동상(異形同相, polymorphic form) 가운데 4H를 안정화시킨다는 점<sup>20)</sup>을 이용하여 첨가제로 B와 C대신 Al과 C를 넣는 것이다. 4H  $\alpha$ -SiC는 과다 결정립 성장의 정도가 훨씬 약하고 판상보다는 막대끝에 가까운 모양으로 자라<sup>21)</sup> 강도와 인성의 증가에 효과를 내었다. 출발원료로  $\alpha$ -SiC를 쓰면 상변태가 없기 때문에 고른 미세구조를 얻을 수 있다.<sup>22)</sup> 미국 Carborundum사의 Hexoloy SA는 B와 C로 소결된  $\alpha$ -SiC의 대표적인 제품으로써 입계 비정질상이 없어서 1400°C 까지 600 MPa의 높은 강도를 나타내었다. 그러나 파괴가 입내파괴로 일어나 인성값은 여전히 3 MPa·m<sup>1/2</sup> 정도로 아주 낮다.

인성을 올리는 데 손쉬운 방법 가운데 하나는 탄화규소에 다른 재료를 분산시켜 입자 강화 복합재

료를 만드는 것이다. 이 방법을 써서 SiC/TiC, SiC/TiB<sub>2</sub>, SiC/ZrB<sub>2</sub> 등의 복합재료가 만들어져 인성이 5 MPa·m<sup>1/2</sup>까지 높아졌다.<sup>23)</sup> 그러나 인성값이 충분치도 않고 넣은 탄화물이나 붕화물이 쉽게 산화되어 큰 진전은 없었다.<sup>24)</sup>

앞에서 나온 첨가제와는 다르게 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 액상을 만듦으로서 탄화규소가 액상소결로 쉽게 소결되도록 한다는 사실이 밝혀졌다.<sup>25)</sup> 또 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 넣었을 때도 같은 액상소결로 좋은 소결결과가 나왔다.<sup>26)</sup> Sigl과 Kleebe<sup>27)</sup>는 미세구조 관찰을 통하여 YAG (3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> garnet)를 넣었을 때 6H-SiC는 상변태 없이 용해-석출에 의한 액상소결로 치밀화가 이루어지며 삼중점 뿐만이 아니라 입계에는 약 1 nm의 비정질상이 있다는 것을 밝혔다. 이 액상소결 탄화규소의 특징은 모두 입간파괴를 하고 인성값 3~4 MPa·m<sup>1/2</sup> 정도로 조금 높아졌다는 것이다.

Kleebe<sup>28)</sup>는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 AlN을 넣어 소결했을 때, 액상소결이지만 깨끗한 두-결정립-입계를 얻었다. 이것은 액상이 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 액상보다는 잘 찢지 않기 때문인 것으로 짐작된다. 그리고 대부분의 첨가제는 삼중점에 모여 결정질 제 2상으로 남아있었는데, 이제 2상에서 매트릭스와의 열팽창 차이로 미세균열이 발생하여 인성값이 6.5 MPa·m<sup>1/2</sup>까지 올라갔다고 보고했다. Hexoloy SX는 그 대표적 보기인데, 4.5 w/o의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al 화합물로 소결된  $\alpha$ -SiC로써 입계 비정질상이 없고 삼중점에 YAG만 있어서 1400°C 까지 900 MPa의 높은 강도를 나타내었다. 그리고 파괴가 입간파괴로 일어나 인성값은 6~7 MPa·m<sup>1/2</sup> 정도로 높다.

SiC 섬유로 복합화된 탄화규소도 만들어지고 있다. 섬유강화 복합재료는 미세구조로 보면 복합재료를 이루는 요소 하나하나가 취성파괴를 일으킨다. 그러나 응력-변형 곡선으로 나타나는 재료 전체로 보면 매트릭스가 먼저 파괴되고 보강재가 버티다가 하나둘씩 파괴되기 때문에 연성파괴와 비슷한 성질이 나타나 SiC 섬유보강 SiC는 그 인성이 10 MPa·m<sup>1/2</sup>보다 높아진다.<sup>29)</sup> 그러나 만들기가 너무 어려워 응용에 큰 진전이 이루어지지 않고 있다.

### 3.3. 질화규소의 소결과 미세구조 디자인

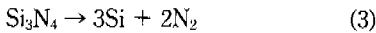
#### 3.3.1. 소결을 쉽게 하기 위한 노력

탄화규소와 질화규소는 특성으로 봐서 서로 여러

가지가 비슷하다. 높은 강도와 경도를 비롯해서 낮은 밀도와 열팽창 계수가 좋은 보기이다. 주기율표에서 나란히 있는 C와 N이 Si에 공유결합(~70%)으로 붙어서 만든 화합물이므로 그럴 수 밖에 없는지 모른다. 같은 이유로 질화규소도 소결은 아주 어렵다.

처음 질화규소가 관심을 받게 된 것은 질화규소가 고용체를 만든다는 점이었다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$  고용체를 처음으로<sup>30)</sup>  $\beta$ -Sialon( $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  고용체),<sup>31)</sup>  $\alpha$ -Sialon( $\alpha'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -AlN- $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  고용체)<sup>32)</sup> 등이 나와 소결도 비교적 잘 되고 특성도 좋다는 것이 밝혀졌다. 처음 이들 고용체의 소결기구는 고용체를 만들어 확산이 빨라지는 고상 확산인 줄 알았으나 미세구조 관찰과 상평형도 분석으로 액상소결임이 밝혀졌다.

이어 질화규소만의 소결이 활발히 진행되었다. 먼저 문제가 되는 것은 질화규소가 높은 온도에서 다음 식과 같이 분해하는 것이었다.



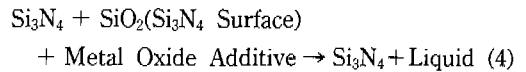
열역학 셈을 해보면 질소 평형압이 1 atm이 되는 온도는 1880°C이다. 이 온도는 보통 질화규소를 소결하는 1850°C에 가깝기 때문에 어떤 조치를 하지 않으면 이 분해반응이 수 w/o의 무게 감소와 함께 소결을 방해한다. 특히 Fe가 불순물로 있으면 생기는 Si의 활성도(活性度, activity)가 낮아져 분해가 더 쉽다.

분해 문제를 쉽게 푸는 방법은 가압소결이나 정수압 소결을 하는 것이지만 양산 면에서 볼 때 바람직하지 못하다. 따라서 처음에는 질화규소 성형체를 같은 성분의 분말속에 묻어서(embedding) 소결하였다. 즉, 분말이 먼저 분해하여 질소와 Si의 분압을 만들어 성형체의 분해를 어느 정도 막는 방법이다. 그러나 더 좋은 방법은 가스압 소결(가스壓 燒結, gas pressure sintering)<sup>33)</sup>인데, 노내 질소압을 높여 분해온도를 소결온도보다 높이는 방법이다. 소결 분위기로 질소압 10 atm을 쓰면 평형 분해온도가 2100°C로 높아져 1950°C에서도 마음놓고 소결을 할 수 있다. 터보차저 로타 등 많은 질화규소 제품이 바로 이 방법으로 만들어진다.

탄화규소의 B와 C같이 질화규소의 고상확산을 도우는 소결 첨가제를 찾으려고 많은 사람들이 그럴듯한 첨가제는 다 넣어보면서 노력했으나 아직

뜻을 이루지 못했다. 따라서 아직까지는 질화규소가 액상을 만드는 첨가제가 넣어져 소결된다. 처음에는 주로 MgO를 넣어 질화규소 표면에 늘 있는  $\text{SiO}_2$  막과 함께 액상을 만들어 소결을 돕게 했다.<sup>34)</sup> 이 방법으로 질화규소는 보통 1950°C에서 10 atm 질소 분위기에서 1시간 소결로 이론밀도의 98%보다 높은 밀도에 도달하여 소결은 비교적 쉽게 되었다. 그러나 생기는 MgO- $\text{SiO}_2$ 계 액상이 너무 낮은 온도에서 녹고 입계에 약 1.5 nm 두께로 남아있어 소결체의 고온특성이 1000°C만 되면 반으로 떨어지고 입계 미끌어짐(sliding)과 갈라짐(cavitation)<sup>43)</sup>으로 크리프도 심해서 쓸모를 없게 만들었다.<sup>35,36)</sup>

다음은 BeO, BeSiN<sub>2</sub>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  등을 하나만 또는 두 가지를 같이 써서 다음 식과 같이 좀 더 높은 온도에서 녹는 액상을 만들려고 노력했다.



수 %의 첨가제를 넣는다고 잡고 상평형도에서 공용점을 볼 때  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -MgO- $\text{SiO}_2$ 계는 약 1500°C,  $\text{SiO}_2$ -MgO계는 약 1540°C,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 계는 약 1600°C,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 계는 약 1760°C,  $\text{SiO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ ·2 $\text{SiO}_2$ -3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2 $\text{SiO}_2$ 계는 1380°C,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 계는 1350°C,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ ·2 $\text{SiO}_2$ -3 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ·5 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 계는 1600°C 이상이다. 생각한 대로만 된다면 질화규소 표면에 있는  $\text{SiO}_2$  량을 될 수 있는 대로 줄이고 첨가제의 비율을 알맞게 조절하면 고온 액상의 생성과 좋은 고온특성이 기대되었다. 특히 소결효과, 내산화성, 경계성 등으로 보아  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 큰 기대를 걸고 한 해에 전세계에서 수백편의 논문이 쏟아질 만큼 많은 연구가 이루어졌다. 그러나 많은 화합물들이 넣어져서 액상소결은 이루어졌지만 다음에서 보는 바와 같이 1000°C 부근에서 강도 저하가 여전히 일어났다.

### 3.3.2. 인성을 높이기 위한 미세구조 디자인

탄화규소와 달리 질화규소에서는 인성문제가 수월히 풀렸다. 그것은  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 액상소결될 때 용해-재석출로 큰  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립과 막대꼴  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 로 커<sup>37)</sup> 이중 미세구조(duplex microstructure)를 나타내고, 막대꼴 결정립끼리 서로 얽혀(interlocking) 휘스커나 섬유로 보강된 복합재료처럼 인성이 증가<sup>38)</sup>했기 때문이다. 특히  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 넣었을 때 그

물비가 2보다 크면 막대꼴 결정립의 자람이 좋았다.

출발원료로  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 써서 5 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와 2 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 넣고 소결하면 액상소결로 용해-재석출이 일어나 작은  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  미분이 큰  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립으로 크는 정상 결정립성장이 일어나 고른 미세구조를 나타낸다.<sup>39)</sup> 그리고 막대꼴 결정립끼리 엮히는 효과가 없기 때문에  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에 전주어 낮은 강도와 인성을 나타내었다.<sup>40)</sup>

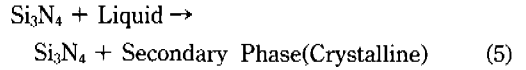
Kleebe<sup>41)</sup>는  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 넣어 소결-열처리하여 막대꼴  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ( $3 \times 10 \sim 30 \mu\text{m}$ )가 20~25 vol% 차지하는 미세구조를 얻었다. 이 소결체는 파괴 때 모두 입간파괴(粒間破壞, intergranular fracture)를 일으켜 입계에 금이가면서(debonding) 결정립들이 파면을 잡아주는(bridging) 효과로 인성값이  $10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 까지 올라갔다고 보고했다. 이와 같이 액상소결은 잘 되었고 인성은 높아졌지만 문제는 거기서 끝나지 않았다. 두-결정립-입계에 남아 있는 1.0 nm 두께의 유리상이 일으키는 문제가 남아있었다.

**3.3.3. 고온강도를 높이고 크리프를 줄이기 위한 미세구조 디자인**

질화규소를 액상소결함으로써 당연히 생기는 문제는 낮은 고온강도와 높은 크리프였다. 소결을 도운 바로 그 액상이 입계에 남아 고온강도를 떨어트리고 입계 미끌어짐(sliding)<sup>42)</sup>과 갈라짐(cavitation)<sup>43)</sup>으로 크리프를 일으키는 것은 당연한 일이었다.

이를 풀려고 처음 시도된 것은 액상이 생기는 온

도에서 소결을 한 다음 100~200°C 낮은 온도에서 열처리해서 다음 식과 같이 액상을 결정화하려는 노력이었다.



이 방법은 고온강도를 높히는 데에 어느 정도 효과는 있었다.<sup>44)</sup> 그러나 강도상승이 기껏 10% 안팎이고 대부분 액상이 결정으로 바뀌었지만(보기; 3  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  garnet) 두-결정립-입계에는 여전히 1~2 nm 정도의 연결된 액상이 남아 있어<sup>45)</sup> 크리프를 줄이는 데는 효과가 없었다.<sup>46)</sup>

또 액상 첨가량을 될 수 있는 대로 줄여왔으나 소결만 어려워졌고 입계에 액상은 여전히 남아 있어 고온강도는 1000°C 만 지나면 바로 떨어졌다. 이것은 두 결정립이 액상을 사이로 마주볼 때 생기는 힘이 평형을 이루는 평형액상 두께(세라믹스에서는 1 nm)가 있기 때문이다.<sup>47)</sup> 이를 뒷받침하듯 Bando 등<sup>46)</sup>은 액상소결된 질화규소에서 첨가제  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 2 wt% 들어가나 20 wt% 들어가나 두-결정립-입계에 생기는 비정질상은 1 nm 두께로 같으며, 삼중점에 생기는 액상 포켓에 전주어  $\text{SiO}_2$  성분이 많다는 것을 관찰했다.

이런 점들로 미루어 보아 우리가 넣는 액상의 공융온도는 보통 1500°C 이상인데도<sup>48)</sup> 소결 질화규소의 크리프는 1000°C 만 지나면 심하게 일어나는 현상이 설명될지도 모른다. 즉, 첨가제와 질화규소 포

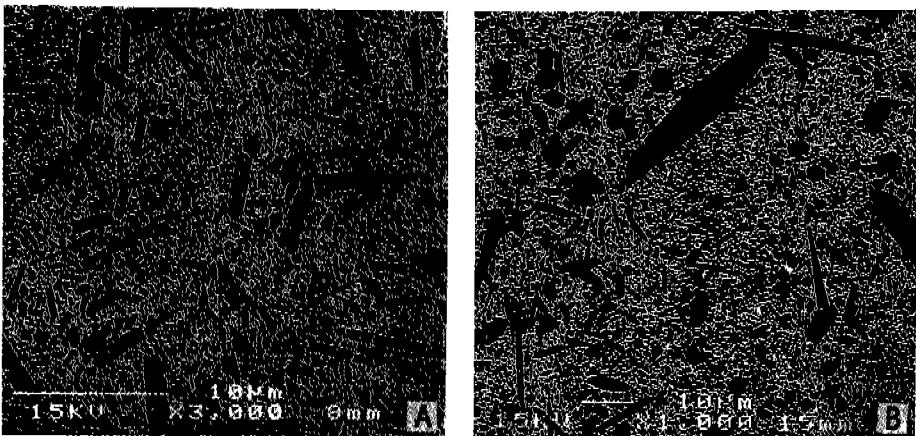


Fig. 4. Microstructures of (a) SiC and (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  densified via liquid phase sintering.<sup>50)</sup>





Fig. 5. TEM of gas-pressure-sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  showing liquid phase between grains and at triple point.

면의  $\text{SiO}_2$ 는 잘 섞이지 않아 입계에는  $\text{SiO}_2$ 가 많은 액상이 남아 공용점이 낮아지고 고온특성을 망치는 것으로 짐작이 된다. 또, 불순물까지 같이 녹아든다면 사정은 더욱 더 나빠질 것이다.

첨가제를 질산 화합물이나 금속 알콕사이드로 넣어 액상을 만드는 첨가제의 총량을 1 wt% 이하로 낮추면 내크리프성은 좋아지지만 액상 량의 부족으로 소결이 어렵다. 따라서 가압소결이나 정수압 소결을 해야하는 어려움이 따른다. 미국 Norton사가 만든 NT-164 질화규소가 그 좋은 보기인데 입계에  $\text{Y}_2\text{O}_3$  성분이 적고 비정질 입계상이 없는 경우가 대부분이어서 내크리프성이 높은 것으로 나타났다.<sup>49)</sup>

그림 4는 최근에 연구되고 있는 한 보기를 나타낸 것이다. 그림 4(a)는  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ 를 넣어  $1750^\circ\text{C}$ 에서 가압소결하고  $1850^\circ\text{C}$ 에서 열처리한  $\beta$ - $\text{SiC}$ 의 미세구조인데, 액상소결로 막대모양의  $\beta$ - $\text{SiC}$  결정립이 서로 자라 얽혀 거의 그림 4(b)의 질화규소 미세구조와 비슷한 미세구조를 나타낸다. 따라서 인성값도  $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  정도를 나타낸다. 그림 4(b)는  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 넣어  $2000^\circ\text{C}$ 에서 가스압 소결한  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 미세구조인데, 액상소결로 막대모양의  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립이 서로 자라고 얽혀 인성값도  $8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  정도를 나타낸다.

#### 4. 맺는말

요즈음 구조 세라믹스를 연구하는 사람들은 이렇지도 저러지도 못하는 어려운 처지에 놓여있다. 탄화규소는 내크리프성과 고온강도가 좋지만 질기지 못하고 질화규소는 질기지만 내크리프성과 고온강도가 형편없기 때문이다. 또 질기다고 하지만 아직 인성값이  $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  이하이기 때문에 우리의 목표에는 미치지 못하고 있다.

따라서 세라믹 엔진이나 세라믹 가스 터빈과 같이 큰 시장이 있는 응용에는 쓰이지 못하고, 질삭공구, 예열 플러그, 터보차저 로타, 메카니칼 셸 등에만 쓰이고 있다. 그러다 보니 고가품으로 양산이 되지 않아 세라믹스 부품의 단가가 높아지고 연구개발로 가는 재투자가 잘 안되는 악순환을 겪고 있다.

그림 5는 대표적인 질화규소의 투과전자 현미경 사진이다. 이 그림에서 우리의 골치꺼리인 입계 유리상이 삼중점 액상과 함께 뚜렷이 나타나고 있다. 탄화규소와 질화규소에서 소결도 잘 하면서 막대꼴 결정립도 키우고 입계 유리상은 없도록 하는 것이 지금까지도 숙제였지만 앞으로는 상당 기간 동안 숙제일 것으로 보인다.

다른 분야도 마찬가지이지만 지나간 과학사를 되돌아볼 때 인간의 머리가 하루 아침에 큰 발전을 한 적은 없다. 그 점을 감안하면 지난 10여년 동안의 구조 세라믹스 발전은 정상이다. 따라서 묵묵히 일해나가는 것만이 세라믹스 자동차를 굴리고 세라믹스 가스 터빈을 돌리는 지름길이라.

#### 참고 문헌

1. T. Y. Candy : Nat. Geo., **176**(6) (1989) 746
2. From catalog of Kyocera, Japan.
3. Automotive Consulting Group : Ann Arbor, Dec. 1993.
4. F. F. Lange : *Fundamental Structural Ceramics*, Terra Sci. Pub. Co., Tokyo (1987) 1
5. W. H. Rhodes : J. Am. Ceram. Soc., **64** (1981) 19
6. S. Prochazka and R. J. Charles : Am. Ceram. Soc. Bull., **52**(12) (1973) 885
7. (a) S. Prochazka : Tech. Rep., SRD-74-04 (1973); (b) S. Prochazka : Special Ceramics, **6** (1975) 171; (c) S. Prochazka : Mat. Sci. Res., **9** (1975) 421; (d) S. Prochazka : Special Ceramics, **6** (1975) 171; (e) S. Prochazka and R. M. Scanlan : J. Am. Ceram. Soc., **58**(1-2) (1975) 72

8. (a) K. A. Schwetz and A. Lipp : Science of Ceramics, **10** (1979) 149; (b) W. Bocker and H. Hausner : Powder Met. Int., **10**(2) (1978) 87
9. Y. Takeda : Am. Ceram. Soc. Bull., **67**(12) (1988) 1961
10. S. Prochazka, R. Charies and R. A. Giddings : Int. Symp. on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics, Oct. (1978)
11. C. Greskovich and J. H. Rosolowski : J. Am. Ceram. Soc., **59**(7-8) (1976) 336
12. T. Hase, H. Suzuki and Tomizuke : Yogyo-Kyokai-Shi, **87**(6) (1979) 317
13. H. Suzuki and T. Hase : Int. Symp. on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics, Oct. (1978)
14. Y. Murata and R. H. Smoak : the Addition of BN, BP and B4C and Correlation to their solid Solubility. Int. Symp. on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics, Oct. (1978)
15. F. F. Lange and T. K. Gupta : J. Am. Ceram. Soc., **59**(11-12) (1976) 537
16. E. A. Ness and W. Rafaniello : J. Am. Ceram. Soc., **77**(11) (1994) 2779
17. (a) R. K. Govila : J. Mat. Sci., **19** (1984) 2111; (b) S. Dutta : J. Mat. Sci., **19** (1984) 1307
18. A. H. Heuer, G. A. Fryburg, L. U. Ogbuji and T. E. Mitchell : J. Am. Ceram. Soc., **61**(9-10) (1978) 406
19. Z. Li and R. C. Bradt : J. Am. Ceram. Soc., **72**(3) (1989) 459
20. M. Mitomo, Y. Inomata and M. Kumanomido : Yogyo-Kyokai-Shi, **78**(7) (1970) 224
21. R. Hamminger, G. Grathwohl and F. Thummler : J. Mat. Sci., **18** (1983) 353
22. (a) W. Bocker, H. Landfermann and H. Hausner : Powder Met. Int., **11**(2) (1979) 83; (b) W. Bocker, H. Landfermann and H. Hausner : Powder Met. Int., **13**(1) (1981) 37
23. (a) G. C. Wei and P. E. Boecker : J. Am. Ceram. Soc., **67**(8) (1984) 571; (b) C. H. McMurtry *et al.* : Am. Ceram. Soc. Bull., **66**(2) (1987) 325
24. T. Mizutani and A. Tsuge : Proc. 1st Int. Sym. on the Sci. of Eng. Ceramics, Koda, Japan, 69-74 (1991)
25. (a) R. A. Alliegro, L. B. Coffin and J. R. Tinklepaugh : J. Am. Ceram. Soc., **39** (1956) 386; (b) F. F. Lange : J. Mat. Sci., **10**(2) (1975) 314; (c) J. M. Bind and J. V. Biggers : J. Appl. Phys., **47**(12) (1976) 5171; (d) M. Omori and H. Takei : J. Am. Ceram. Soc., **65** (1982) C-92; (e) K. Suzuki and M. Sasaki : *Fundamental Structural Ceramics*, S. Somiya and R. C. Bradt (Eds.), Terra Sci. Pub. Co., Tokyo (1987) 75; (f) R. A. Cutler and T. B. Jackson : *Ceramic Materials and Components for Engines*, Las Vegas, U. S. A. (1989); (g) R. A. Cutler, A. V. Virkar and A. C. Hortord : USP 4,829, 027 May (1989)
26. (a) L. Cordrey, D. E. Niesj and D. J. Shanefield : Ceram. Trans., **7** (1990) 618; (b) M. A. Mulla and V. D. Kristic : Am. Ceram. Soc. Bull., **70** (1990) 439
27. L. Sigl and H. J. Kleebe : J. Am. Ceram. Soc., **76**(3) (1993) 773
28. H. J. Kleebe : J. Eur. Ceram. Soc., **10** (1992) 151
29. (a) Y. W. Kim and J. G. Lee : J. Mat. Sci., **27** (1992) 4746; (b) Y. W. Kim *et al.* : J. Mat. Sci., **28** (1993) 3866
30. (a) K. H. Jack and W. J. Wilson : Nature Physical Sci., **238** (1972) 28; (b) Y. Oyama and O. Kamigaito : Yogyo-Kyokai-Shi, **80**(8) (1972) 327; (c) Y. Oyama : Yogyo-Kyokai-Shi, **82**(7) (1974) 351
31. (a) K. H. Jack : J. Mat. Sci., **11**, 1135 (1976); (b) J. G. Lee and I. B. Cutler : Ind. Heating, **XLIII**(4) (1976) 50; (c) J. G. Lee and I. B. Cutler : Ceram. Bull., **58**(9) (1979) 869
32. K. H. Jack, Progress in Nitrogen Ceramics, Martinus Nijhoff (1983) 45
33. (a) M. Mitomo : Yogyo-Kyokai-Shi, **85**(8) (1977) 408; (b) G. E. Gazza, R. N. Katz and H. F. Priest : Comm. Am. Ceram. Soc., **64**(11) (1981) C161; (c) C. Greskovich : J. Am. Ceram. Soc., **64**(12) (1981) 725
34. G. R. Terwilliger and F. F. Lange : J. Mat. Sci., **10** (1975) 1169
35. (a) D. R. Clarke and G. Thomas : J. Am. Ceram. Soc., **60** (1977) 491; (b) L. K. V. Lou, T. E. Mitchell and H. Heuer : J. Am. Ceram. Soc., **61** (1978) 392; (c) S. Dutta : Comm. Am. Ceram. Soc., **65**(1) (1982) C2
36. (a) J. M. Birch and B. Wilshire : J. Mat. Sci., **13** (1978) 2627; (b) F. F. Lange, B. I. Davis and D. R. Clarke : J. Mat. Sci., **15** (1980) 601; (c) F. F. Lange, B. I. Davis and D. R. Clarke : J. Mat. Sci., **15** (1980) 611
37. J. L. Iskoe and F. F. Lange : Tech. Report No. 7, ONR N00014-74-C-028437 (1976)
38. (a) F. F. Lange : J. Am. Ceram. Soc., **56** (1973)

- 518; (b) L. J. Bowen and T. G. Carruthers : J. Mat. Sci., **13** (1978) 684
39. L. J. Bowen, R. L. Weston, T. G. Carruthers and R. J. Brook : J. Mat. Sci., **13** (1978) 341
40. (a) F. F. Lange : J. Am. Ceram. Soc., **56**(10) (1973) 518; (b) J. L. Iskoe, F. F. Lange and E. S. Diaz : J. Mat. Sci., **11** (1976) 908
41. H. J. Kleebe : J. Eur. Ceram. Soc., **10** (1992) 151
42. F. F. Lange : Tech. Report No. 9, Westinghouse Elec. Corp. (1976)
43. R. M. Arons and J. K. Tien : J. Mat. Sci., **15** (1980) 2046
44. (a) A. Tsuge and K. Nishida : J. Am. Ceram. Soc., **58**(7-8) (1975) 323; (b) A. Tsuge and K. Nishida : Am. Ceram. Soc. Bull., **57**(4) (1978) 424; (c) A. Giachello, P. C. Martinengo and G. Tommasini : Am. Ceram. Soc. Bull., **59**(12) (1980) 1212; (d) J. Mukerji and A. Giachello : Science of Sintering, **15**(1) (1983) 43
45. (a) L. K. V. Lou, T. E. Mitchell and H. Heuer : J. Am. Ceram. Soc., **61**(9-10) (1978) 392; (b) D. R. Clarke and G. Thomas : J. Am. Ceram. Soc., **61**(3-4) (1978) 114; (b) C. C. Ahn and G. Thomas : J. Am. Ceram. Soc., **66**(1) (1983) 14
46. Y. Bando, H. Suem and M. Mitomo : MRS Symp. Proc. Vol. **346** (1994) 733
47. D. R. Clarke : J. Am. Ceram. Soc., **70** (1987) 15
48. C. O'Meara *et al.* : Presented at 6th CIMTEC, Milan, June (1986)
49. K. L. More, T. A. Nolan and L. F. Allard : Ceramic Technology Project Semiannual Prog. Report ORNL/TM-12674, ORNL (1994) 225
50. (a) Y. W. Kim, M. Mitomo and H. Hirosuru : Submitted to J. Am. Ceram. Soc. (1994); (b) Y. W. Kim, M. Mitomo and N. Hirosaki : Submitted to J. Mat. Sci. (1994)