

탄화규소계 세라믹스에서 미끄럼시의 마모 및 마모천이에 미치는 계면강도의 영향

김동진 · 박성길 · 류 현 · 엄창도* · 조성재 · 김석삼*

한국표준과학연구원 소재특성평가센터

*경북대학교 기계공학과

Effects of Interface Boundary Strength on Wear and Wear Transition during Sliding in Silicon Carbide Ceramics

Dong-Jin Kim, Seong-Khil Park, Hyun Ryu, Chang-Do Um,*
Seong-Jai Cho and Seock-Sam Kim*

Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science
*Department of Mechanical Engineering, Kyungpook National University

Abstract—The effects of interface boundary strength on wear and wear transition during sliding have been investigated in silicon carbide ceramics. Three different microstructures, i.e., solid state sintered silicon carbide, liquid phase sintered silicon carbide and liquid phase sintered silicon carbide composite reinforced with TiB₂ particulates, were designed by hot pressing. Examinations of crack patterns and fracture modes indicated that interface boundaries were relatively strong between silicon carbide grains in the solid state sintered silicon carbide, intermediate in the liquid phase sintered silicon carbide and weak between silicon carbide grains and TiB₂ particles in the composite. Wear data and examinations of worn surfaces revealed that the wear behavior of these silicon carbide ceramics could be significantly affected by the interface strength. In the solid state sintered silicon carbide, the wear occurred by a grooving process. In the liquid phase sintered silicon carbide and composite, on the other hand, an abrupt transition in wear mechanism from initial grooving to grain pull-out process occurred during the test. The transition occurred significantly earlier in the composite than in the carbide.

1. 서 론

최근 조등에[1-3] 의하면, 알루미나와 탄화규소의 마모는, 일정한 하중과 속도하에서의 미끄럼 중에, 시 간에 따라 두 단계로 나뉘어 일어난다. 초기에는 골 (groove)^o 생기는 현상에 의하여 마모가 일어나고, 어느 일정한 시간 후에는 입자들이 떨어지는 현상에 의하여 마모가 일어난다. 초기 단계로부터 후기 단계로의 마모천이는, 어느 일정한 시간 후에 잡자기 일어난다. 초기 단계에서는 마모속도가 느리고, 후기 단계에서는 마모속도가 빠르다. 이 마모천이는, 재료의 실제 응용면에서 볼 때, 중요한 의미를 가진다. 마모천

이가 일단 일어나면, 빠른 마모속도로 인하여 더 이상의 사용이 어려워 지기 때문이다. 재료가 사용중에 더 오랜 수명을 가지기 위해서는 따라서 마모천이가 늦게 일어나야 한다.

일반적으로, 재료는 같은 종류라 하더라도 미세구조의 차이에 따라 여러 역학특성들이 다르다. 재료의 내마모성질도 그중의 하나이다. 미세구조의 차이에 따라서 마모천이가 어떻게 다르게 일어날 것인가 하는 것은 마모천이가 일어나는 과정으로부터 유추할 수 있다. Fig. 1은 조등이[1] 보고한 마모천이 기구를 도식적으로 나타낸 것이다. 미끄럼 초기단계에서, 표면에서는 골의 생성에 의하여 마모가 일어나면서, 부

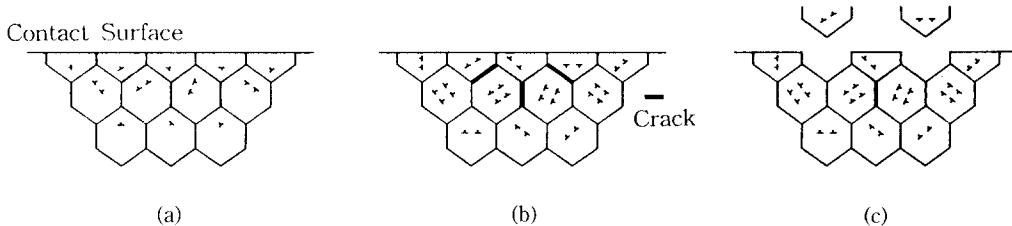


Fig. 1. Schematic illustration of wear transition mechanism observed by Cho *et al.* (a) Dislocations are produced during sliding at subsurface where shear stress is maximum. The dislocations induces stresses in grain boundaries. (b) At a critical point, sufficiently augmented stresses by accumulated dislocations produce grain boundary crack. (c) The grain boundary cracking immediately results in grain pull-out.

표면(subsurface)의 입자들내에서는 전위가 생성된다 (Fig. 1(a)). 소성변형이 제한적인 세라믹 재료에서 입자들내에 전위가 생성되면, 입자들 사이의 계면에는 평면적으로 응력이 발생한다. 미끄럼이 계속 진행되어 입자들내에 전위들이 계속 축적되고, 이에 따라 계면응력이 어느 이상 커지면, 계면에 균열이 생성된다 (Fig. 1(b)). 이 계면균열은 곧바로 표면과 연결되어 입자들을 떨어지게 하고 따라서 마모단계는 후기 단계로 진행한다(Fig. 1(c)). 이 마모천이기구를 기초로 하여 생각할 때, 마모천이는 입자와 입자 사이의 계면강도, 입자의 경도, 그리고 입자의 탄성계수에 영향을 받을 것임을 예상할 수 있다. 입자와 입자 사이의 계면강도는 입계균열이 발생하는 데에 필요한 계면응력의 크기를 결정하고, 입자의 경도는 전위가 얼마나 잘 생성될 수 있느냐를 결정하며, 탄성계수는 전위의 생성으로 인한 변형량과 함께 계면응력의 크기를 결정하기 때문이다. 본 연구의 목적은 마모천이가 입자와 입자 사이의 계면강도에 크게 영향을 받음을, 모델 재료로 선택한 탄화규소계 세라믹스에서의 실험을 통하여 실제로 보이는 것이다.

이 목적을 달성하기 위하여, 서로 다른 미세구조를 가지는 세가지의 탄화규소계 세라믹스를 제조하였다. 탄화규소 입자들 사이의 계면내에 비정질상이 없는 탄화규소, 비정질상이 존재하는 탄화규소, 탄화규소 입자들과 제이상 입자들과의 계면이 존재하는 복합재료가 그들이다. 본문에서 보인 바와 같이, 비정질상이 존재하지 않는 탄화규소 입자들 사이의 계면은 강하고, 비정질상이 존재하는 탄화규소 입자들 사이의 계면은 중간의 강도를 가지며, 탄화규소 입자들과 제이상 입자들 사이의 계면은 약하다. 첫번째와 두번째 미세구조는 탄화규소를 고상소결 및 액상소결하여 각각

얻을 수 있었고, 세번째 미세구조는 TiB₂ 입자들을 첨가한 탄화규소를 액상소결하여 얻었다. 이와 같은 방법으로 계면강도가 서로 다른 세가지의 미세구조를 쉽게 얻을 수 있었고, 마모 및 마모천이에 미치는 계면강도의 영향을 보일 수 있었다.

2. 실험방법

앞서 언급한 세가지의 서로 다른 미세구조를 가지는 탄화규소계 세라믹스를 가압소결방법으로 제조하였다. 고상소결과 액상소결을 위한 소결조제로써 B₄C와 Al₂O₃를 각각 사용하였다. SiC-2wt%B₄C, SiC-5wt%Al₂O₃, 그리고 SiC-20 wt%TiB₂-5 wt%Al₂O₃의 조성을 각각 가지는 혼합분말을 에탄올을 매개체로 볼밀링하여 준비하였다. 사용한 SiC 및 TiB₂ 분말의 평균입자크기는 각각 0.7 μm 및 0.9 μm이었다. 혼합분말을 그라파이트 몰드를 사용하여 2050°C에서 38 MPa의 압력으로 30분 동안 가압하여 40 mm × 40 mm × 10 mm의 평판형 재료를 얻었다.

얻어진 재료의 미세구조를 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 관찰하였다. 강도는 내부 및 외부 span이 각각 10 mm 및 30 mm인 치구를 사용하여 4점굽힘시험법으로 구하였다. 파괴인성은 single edge precracked beam(SEPB)법으로 구하였다. 상대적인 계면강도를 정성적으로 알기 위하여, 각 재료의 파괴모드와 균열양상을 관찰하였다.

미끄럼시험은 각 재료로부터 가공하여 얻은 직경 6.35 mm, 두께 약 1.5 mm인 시편을 사용하여 ball-on-three-flat 시험방법으로 하였다. 시험하기 전에, 마모시험할 시편표면을 다이아몬드 연마재를 사용하여 경면연마하였다. Ball-on-three-flat 시험방법에 대하여는

이미 보고된 바가 있다[4]. 세개의 시편을, 각 시편의 표면으로부터의 수직선이 한 점에서 만나도록, 서로 경사지게 배치하고, 그 위에 직경이 약 12.7 mm인 불을 올려 놓고 하중을 가한 상태에서 회전시킨다. 사용한 불은 상용화되어 있는 탄화규소불이었다. 불의 회전속도는 100 rpm이었는데, 이를 접촉점에서의 선속도로 환산하면 약 0.04 m/s이었다. 윤활재로 파라핀유를 사용하였다.

Ball-on-three-flat 방법으로 시험을 하면, 각 시편 표면에는 원형의 마모흔적이 나타난다. 이 마모흔적의 직경을 측정하므로써 마모량을 정량화할 수 있다. 정기적으로 미끄럼시험을 중단하여 이 마모흔적의 직경을 측정하였다. 각 시편에서 서로 직각방향의 두 직경을 측정하였고, 따라서 세 시편에서 모두 여섯 개의 직경을 측정하였는데, 평균직경을 가지고 마모량을 나타내었다. 시험하는 동안에 불이 서서히 마모되는 것이 관찰되었다. 불이 마모됨에 따라 불과 시편과의 접촉압력이 감소하는 것을 보상하기 위하여, 마모시험을 중단할 때마다 새로운 불로 교체하였다.

3. 결 과

3-1. 재료분석

Table 1은 가압소결하여 얻은 각 재료의 밀도 및 역학특성을 나타낸 것이다. 고상소결로 제조한 탄화규소의 상대밀도는 약 94.1%에 불과하였다. 반면에, 액상소결로 제조한 탄화규소의 밀도는 이론밀도에 근접

Table 1. Relative density and mechanical properties of various hot-pressed silicon carbide ceramics

	Solidf state SiC	Liquid phase sintered SiC	Liquid phase sintered SiC-TiB ₂
Relative Density (%)	94.1	99.9	97.1
Vickers Hardness* (GPa)	27	28	28
Flexural Strength [†] (MPa)	320	610	570
Fracture Toughness [#] (MPa·m ^{1/2})	1.9	3.6	4.3

*Measured at 49N.

[†] Measured by four-bending with a fixture having 30 and 10 mm outer and inner spans, respectively.

[#]Measured by single-edge precracked beam (SEPB) method.

하였다. SiC-TiB₂ 복합재료의 상대밀도는 중간인 약 97.1%이었다. 고상소결로 제조한 탄화규소의 굽힘강도나 파괴인성은 액상소결로 제조한 탄화규소 및 SiC-TiB₂ 복합재료에 비하여 현저히 작았다. 액상소결로 제조한 탄화규소와 SiC-TiB₂ 복합재료를 비교하면, 굽힘강도는 탄화규소가 약간 더 커졌고, 파괴인성은 반대로 복합재료가 약간 더 커졌다.

재료의 파단면을 관찰한 결과, 모든 재료에서 탄화규소 입자들은 그 크기가 2-5 μm으로 균일하였다. SiC-TiB₂ 복합재료에서 TiB₂ 입자들은 그 크기가 1-4 μm이었으며, 탄화규소 기지상에 균일하게 분포하였다. X선 회절분석결과, 탄화규소입자들의 결정구조는 모든 재료에서 6H 형태이었다. TEM 관찰한 결과, 액상소결한 탄화규소와 복합재료에서는, 세 입자들이 만나는 통로나 네 입자들이 만나는 꼭지점에 비정질

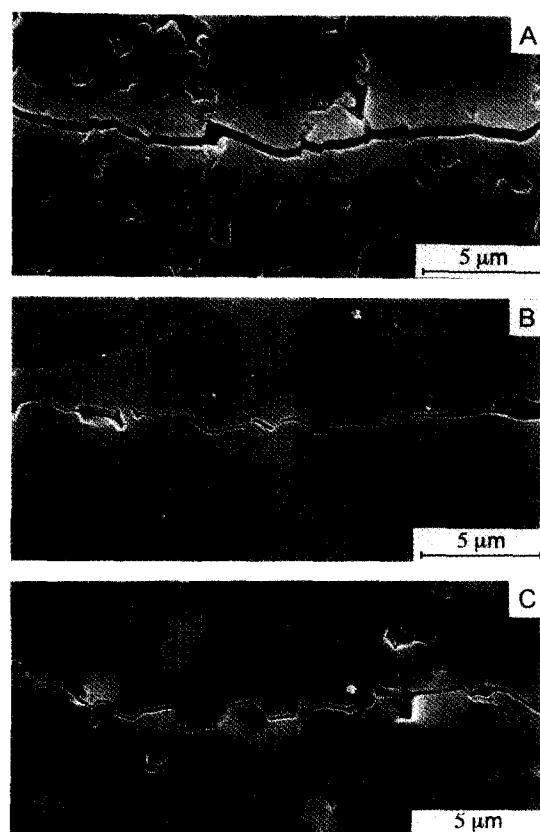


Fig. 2. Cracks emanating from a corner of a Vickers indentation in (a) solid state sintered, (b) liquid phase sintered silicon carbides and (c) liquid phase sintered SiC-TiB₂ composite.

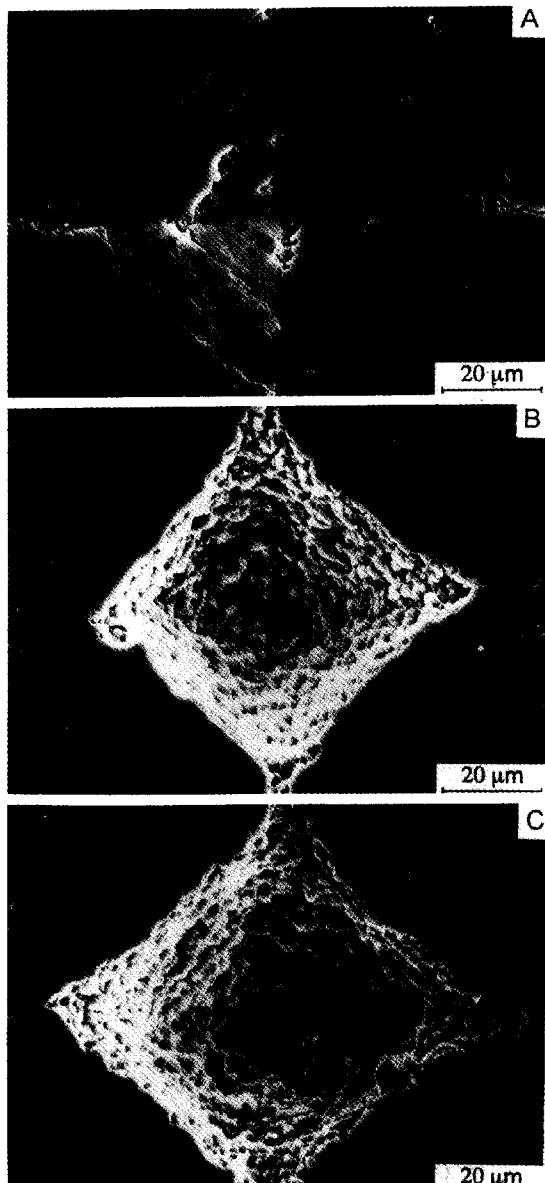


Fig. 3. Fracture patterns inside a Vickers indentation in (a) solid state sintered silicon carbide, (b) liquid phase sintered silicon carbides and (c) liquid phase sintered SiC-TiB₂ composite.

상이 존재하였다[3,5]. 두 입자들이 만나는 입계면에는 비정질상이 관찰되지 않았다. 고상소결로 제조한 탄화규소에서는 비정질상이 전혀 관찰되지 않았다.

Fig. 2와 Fig. 3은 각각 여러 재료에서 Vickers 압입 자국의 모서리로부터 발달한 균열의 모습과 압입자국 내부를 보여 주는 미세조직사진이다. 고상소결로 제

조한 탄화규소에서는 균열이 직선적으로 발달하였고 (Fig. 2(a)), 압입자국 내부에서는 많은 사각형의 균열이 생성되어 있지만 입자들은 떨어지지 않고 붙어 있다(Fig. 3(a)). 이 재료의 파단면을 관찰한 결과, 파괴모드는 입내파괴이었다. 이에 반하여, 액상소결로 제조한 탄화규소에서는 균열이 굽절되어 있고(Fig. 2(b)), 압입자국 내부에서는 입자들이 떨어져 있다 (Fig. 3(b)). SiC-TiB₂ 복합재료에서는, 균열이 탄화규소와 TiB₂ 입자사이의 경계를 따라, 액상소결로 제조한 탄화규소에서보다 더 굽절되어 있다(Fig. 2(c))). 그리고 압입자국 내부에서는 역시 입자들이 떨어져 있다(Fig. 3(c))). 액상소결로 제조한 탄화규소와 SiC-TiB₂ 복합재료의 파단면을 관찰한 결과, 파괴모드는 입계파괴이었다.

3-2. 마모

Fig. 4는 고상소결로 제조한 탄화규소의 마모 데이터를 보여 준다. 두 하중에서, 시간에 따른 마모흔적 직경의 변화를 log-log plot하여 나타낸 것이다. 마모 curve의 기울기가 시간에 따라 변하지 않고 일정하다. 이는 마모기구가 변하지 않는다는 것을 암시한다. 마모된 표면을 관찰한 결과, 마모는 골이 생성되는 과정으로 진행됨을 알 수 있었다. 간혹 마모표면에, Fig. 5에서 보는 것과 같이, 커다란 이를바 “semicircular cone crack”이 형성되었다. 이 “semicircular cone crack”이 생성되는 경향은 하중이 증가할수록 증가하였다. 그러나, 이 semicircular cone crack은 하중이 450 N으로 아주 크지 않을 때는 마모와 관계가 없었다. 하중이 450 N 이상으로 아주 클 때는, 마모시험 초기부터 semicircular cone crack과 관련된 심한 파괴에 의하여 마모가 진행되었다.

액상소결로 제조한 탄화규소의 마모거동은 고상소결로 제조한 탄화규소와 달랐다. Fig. 6은 액상소결로 제조한 탄화규소에 대한 마모데이터이다. 하중이 200 N보다 클 때는, 마모 curve의 기울기가 어느 미끄럼시간 후에 갑자기 변한다. 이것은 마모기구가 갑자기 변한다는 것을 암시한다. 이것에 대하여는 이미 자세히 보고한 바가 있다[3]. 마모 curve의 기울기가 변하기 전, 즉 미끄럼 초기에는 골(groove)이 생성되는 과정에 의하여 일어난다. 그러나, 마모 curve의 기울기가 변한 후, 즉 후기에는 입자들이 탈락되는 현상에 의하여 마모가 진행된다. 초기로부터 후기로의 정화

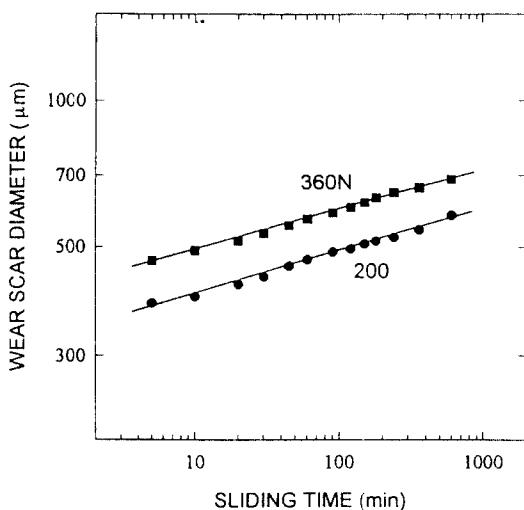


Fig. 4. Plot of wear data for solid state sintered silicon carbide. Change of log wear scar diameter as a function of log sliding time for different applied loads. Note no change in slopes of wear curves, indicative of single stage wear behaviour.

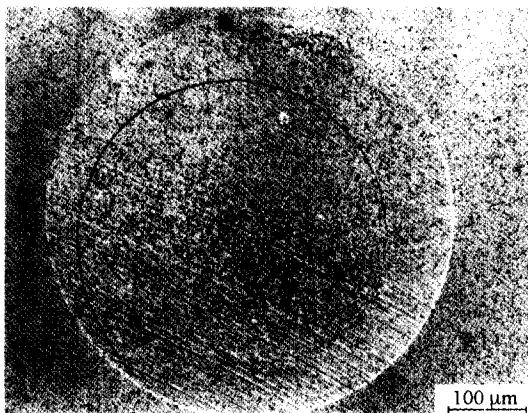


Fig. 5. Microstructure of worn surface showing a semi-circular cone crack in solid state sintered silicon carbide (tested for 600 min under 360 N).

한 천이점은 마찰계수 curve로부터 얻을 수 있다[2,3]. 마보천이가 일어나는 것과 동시에 마찰계수도 순간적으로 증가하기 때문이다. Fig. 6에서 각 curve에 그어진 수직선은 이렇게 구한 천이점을 나타낸 것이다. 마보천이는 하중이 증가할수록 일찍 일어났다. Semi-circular cone crack은 이 재료에서는 시험하중에서 생성되지 않았다.

액상소결로 제조한 SiC-TiB_2 복합재료의 마모는 근

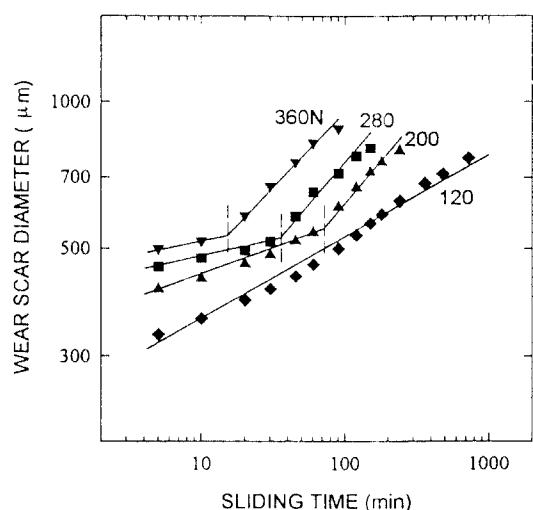


Fig. 6. Plot of wear data for liquid phase sintered silicon carbide. Note abrupt change in slopes of curves for loads greater than 200 N, indicative of two stage wear behaviour.

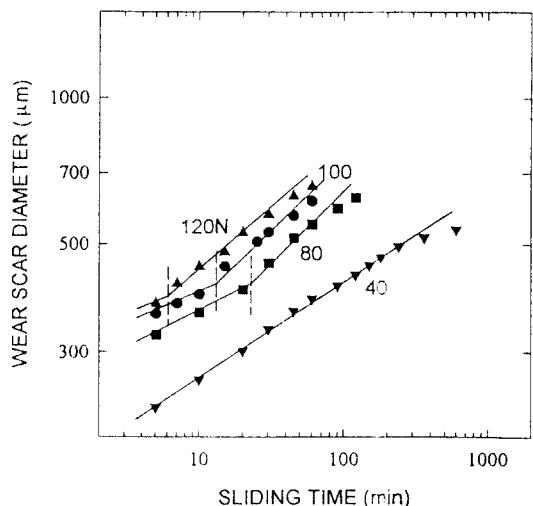


Fig. 7. Plot of wear data for liquid phase sintered SiC-TiB_2 composite. Note abrupt change in slopes of curves for loads greater than 40 N, again indicative of two stage wear behaviour. As compared with Fig. 3, note earlier occurrence of the wear transition in the composite in spite of lower applied loads.

본적으로 액상소결로 제조한 탄화규소의 마모와 같았다. Fig. 7은 이 재료에서의 마모데이터를 보여 준다. 하중이 40 N보다 클 때는, 미세하지만 분명한 curve 기울기의 변화가 있다. 이는 역시 마모가 두 단계로

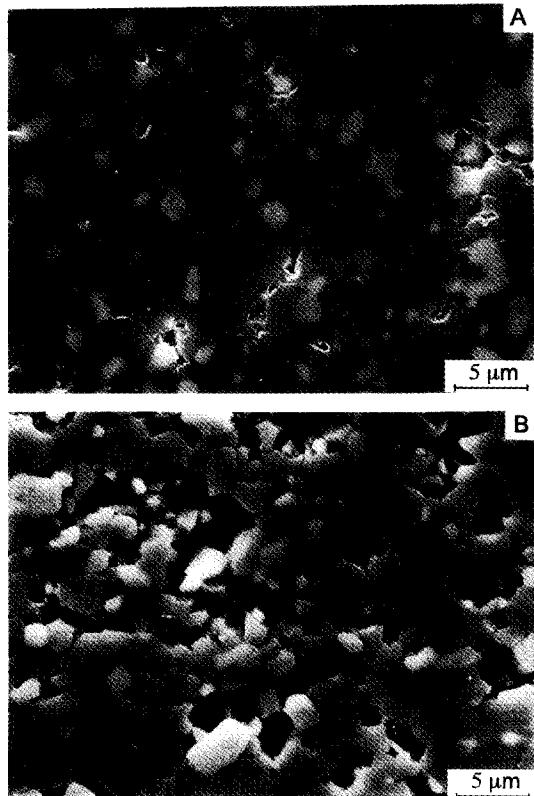


Fig. 8. Microstructure of worn surface typically produced (a) before wear transition (tested for 12 min under 80 N) and (b) after the transition (tested for 10 min under 120 N), in the SiC-TiB₂ composite.

나뉘어 일어남을 암시한다. Fig. 8(a)와 8(b)는 마모천이가 일어나기 전과 일어난 후의 전형적인 마모표면을 각각 보여 준다. 마모초기에는 Fig. 8(a)에서 보는 바와 같이, 마모가 거의 일어나지 않는다. Fig. 8(a)에서 약간의 입자들이 탈락되어 있음을 볼 수 있다. 마모시험하지 않은 시편에서도 이 흔적들이 관찰되는 것으로 미루어(예를 들어 Fig. 2(c)에서 볼 수 있는 것처럼) 이 흔적들은 시편을 연마하는 중에 생성된 것이라고 보인다. 그러나, 낮은 배율로 관찰한 결과 마모는 골이 생성되는 현상에 의하여 진행됨을 알 수 있었다. 마모천이점 후에는, Fig. 8(b)에서 보는 바와 같이, 입자들이 탈락되는 현상에 의하여 마모가 진행된다. 마찰계수의 갑작스런 변화로 구한 마모천이점을 비교한 결과, 이 재료에서도 마모천이는 하중이 증가할 수록 일찍 일어났다. 또 이 재료에서도 semicircular cone crack은 시험하중에서 관찰되지 않았다.

그러나, 액상소결로 제조한 탄화규소와 SiC-TiB₂ 복합재료 사이에는 커다란 차이점이 있었다. 그것은 마모천이가 일어나는 시점에 있었다. Fig. 6과 Fig. 7을 비교하므로 쉽게 알 수 있는 것과 같이, 일반적으로 마모천이는 SiC-TiB₂ 복합재료에서 탄화규소에서보다 일찍 일어났다. 예를 들어 120 N의 하중으로 시험하였을 때, 탄화규소에서는 720분 동안 시험하고 시험을 끝낼 때까지 마모천이가 일어나지 않았다 (Fig. 6). 이 재료에서는 더 오랫 동안 시험하여야 마모천이가 일어날지 모른다. 이에 비하여, SiC-TiB₂ 복합재료에서는 같은 하중하에서 단지 약 6분동안 시험하였을 때 이미 마모천이가 일어났다(Fig. 7).

4. 토 의

균열의 전파양상이나 파괴모드는 입자사이의 계면강도를 정성적으로 보여 준다. 고상소결로 제조한 탄화규소에서는 Vickers 압입자국으로부터 발달하는 균열이 비교적 직선적으로 전파되고(Fig. 2(a)), 파괴는 입내파괴에 의하여 일어난다. 또, Vickers 압입자국내의 입자들은 떨어지지 않고 붙어 있다(Fig. 3(a)). 이 사실들은 모두 이 재료에서의 입자간 계면강도가 비교적 큼을 의미한다. 반면에, 액상소결로 제조한 탄화규소에서는, 균열이 굴절되어 있고(Fig. 2(b)), 파괴는 입계파괴에 의하여 일어나며, 압입자국내의 입자들이 떨어져 있다(Fig. 3(b)). 이는 입자간 계면이 고상소결로 제조한 탄화규소에 비하여 약함을 의미한다. SiC-TiB₂ 복합재료에서는, 액상소결로 제조한 탄화규소에 비해서도, 균열이 SiC 입자와 TiB₂ 입자 사이의 계면을 따라 더욱 굴절되어 있다(Fig. 2(c)). 이는 SiC-TiB₂ 복합재료에서의 SiC 입자와 TiB₂ 입자 사이의 계면은 더욱 약함을 의미한다. SiC-TiB₂ 복합재료에서 시편을 연마하는 도중에 일부의 입자들이 탈락되는 것도 이 재료에서의 계면강도가 약하다는 것을 보여 주는 것이다.

마모데이터는 마모, 특히 마모천이에 미치는 계면강도의 영향을 보여 준다. 골이 생성되는 과정으로부터 입자들이 떨어지는 과정으로의 마모천이가 일어나기 위해서는, 전위나 쌍정의 생성에 의하여 축적되는 응력이, 계면강도에 해당하는 어떤 임계값보다 커져야 한다. 고상소결로 제조한 탄화규소에서는 마모천이가 일어나지 않았다. 이는 이재료의 계면강도가 크

기 때문이다. 반면에, 액상소결로 제조한 탄화규소나 SiC-TiB₂ 복합재료에서는 마모천이가 일어났다. 이는 이 재료들에서의 계면강도가 비교적 작다는 것에 기인한다. 또, 액상소결로 제조한 탄화규소보다도 SiC-TiB₂ 복합재료에서 마모천이가 훨씬 일찍 일어났다. 이것은 복합재료에서의 계면강도가 탄화규소에서의 계면강도보다도 작기 때문이다.

본 연구결과는 실제적인 면에서도 아주 중요한 의미를 가지고 있다. 세라믹 재료에서 강화를 위하여 많은 경우 계면강도가 작도록 의도적으로 재료의 미세구조를 조절한다. 자기강화(*in situ*) 질화규소[6], 자기강화 탄화규소[7,8], 휘스커 강화 세라믹스, 입자강화 세라믹스 등[9,10]이 그 예이다. 이 재료들에서의 계면은 입자들 또는 상(phase)간의 열팽창계수차이에 의하여 내부잔류응력으로 인하여 약화된다. 약화된 계면은 균열굴절이나 미세균열(microcrack)의 생성 또는 입자가교(grain bridging)를 용이하게 하며 따라서 이를 재료에서의 파괴인성은 향상된다. 그러나, 이와 같이 약화된 계면은, 본 연구결과에서 보듯이, 마모천이를 일찍 일어나게 할 수 있다. 따라서 높은 내마모성을 위해서는, 파괴인성을 다소 희생하더라도, 계면강도를 크게 하는 것이 좋다.

끝으로, semicircular cone crack은 고상소결로 제조한 탄화규소에서만 생성되었다. 액상소결로 제조한 탄화규소나 SiC-TiB₂ 복합재료에서는 이 균열이 생성되지 않았다. 이는 접촉중의 대규모 파괴(macrosopic failure)는 강도나 파괴인성에 의존할 수 있음을 암시한다.

참고문헌

1. S. J. Cho, H. Moon, B. J. Hockey and S. M. Hsu, "The transition from mild to severe wear in alumina

during sliding," *Acta Metall. Mater.*, 40[1], pp.185-192, 1992.

2. S. J. Cho, B. J. Hockey, B. R. Lawn and S. J. Bennison, "Grain-size and R-curve effects in the abrasive wear of alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, 72[7], pp. 1249-52, 1989.
3. S. J. Cho, C. D. Um and S. S. Kim, "Wear and wear transition mechanism in SiC during sliding," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78[4], pp.1076-78, 1995.
4. S. M. Hsu, Y. S. Wang and R. G. Munro, "Quantitative wear maps as a visualization of wear mechanism transitions in ceramics materials," *Wear*, 134, pp.1-11, 1989.
5. J. She, J. Guo and D. Jiang, "Hot isostatic pressing of silicon carbide ceramics," *Ceram. Int.*, 19, 347-51 (1993).
6. A. J. Pyzik and D. R. Beaman, "Microstructure and properties of self-reinforced silicon nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76[11], pp.2737-44, 1993.
7. N. P. Padture, "In situ-toughened silicon carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[2], pp.519-23, 1994.
8. N. P. Padture and B. R. Lawn, "Toughness properties of a silicon carbide with an *in situ* induced heterogeneous grain structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[10], pp.2518-22, 1994.
9. G. H. Campbell, M. R. Hale, B. J. Dalglish and A. G. Evans, "Whisker toughening: A comparison between aluminum oxide and silicon nitride toughened with silicon carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73[3], pp.521-30, 1990.
10. B. R. Lawn, N. P. Padture, L. M. Braun and S. J. Bennison, "Model for toughness curves in two-phase ceramics: II. Microstructural variables," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76[9], pp.2241-47, 1993.