

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN계 입자복합체의 기계적 성질

김영우 · 박홍채 · 오기동  
부산대학교 무기재료공학과  
(1995년 10월 12일 접수)

### Mechanical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN Particulate Composite

Yeong-Woo Kim, Hong-Chae Park and Ki-Dong Oh

Dept. Inorg. Mater. Eng., Pusan Nat. Univ.

(Received October 12, 1995)

#### 요 약

AlN에 알루미나를 첨가함에 따른 소결체의 기계적특성을 조사하였다. ALON에 AlN 입자가 분산되어 있는 시편의 상온강도는 ALON 상만으로 구성된 시편의 상온강도보다 높았으며, 파괴인성도 이와 유사한 경향을 나타내었다. AlN에 알루미나가 64.3 및 50 mol% 첨가된 시편의 고온강도는 1000°C까지는 각각 약 290 MPa와 420 MPa으로 일정한 값을 유지하나, 1200°C에서는 급격히 저하하였다. 그리고 알루미나가 5 및 30 mol% 첨가된 시편의 1000°C에서의 꺾임강도 값은 상온강도값에 비하여 약 14% 정도 증가하였으며, 그리고 1200°C에서도 상온에서 측정된 값과 거의 비슷하였다.

#### ABSTRACT

The mechanical properties of sintered AlN with the addition of alumina were investigated. The flexural strength of the AlN dispersed ALON specimens was higher than that of ALON, and fracture toughness showed similar tendency. The high-temperature flexural strength of specimens which 50 and 64.3 mol% alumina was added to AlN was constant up to 1000°C with about 290 and 420 MPa, respectively, but abruptly decreased at 1200°C. In the specimens which contained 5 and 30 mol% alumina, the flexural strength increased to about 14% at 1000°C, and did not decrease at 1200°C, compared to at room temperature.

*Key words: Mechanical properties, Sintered AlN, AlN dispersed ALON, Flexural strength, Toughness*

#### 1. 서 론

AlN은 내식성, 내열성 및 고열전도성 등의 특성을 지니고 있어 여러 분야에 광범위하게 이용되고 있다. 그러나 AlN은 단독으로는 치밀한 소결체를 만들기 어려워, 치밀화에 유효한 여러가지의 소결조제가 연구되어 왔다. T. Sakai<sup>1)</sup>는 1 mol% 이상의 알루미나가 소결조제로 첨가될 때 AlN은 hot-pressing에 의해 이론밀도의 98% 이상으로 소결이 가능하며, 그리고 이 첨가된 알루미나는 AlN과 반응하여 5개의 pseudopolytype(2H8, 27R, 16H, 21R, 12H) 및 spinel과 유사한 구조를 지닌 1개의 다형을 생성한다고 보고하였다.

AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에서 pseudopolytype의 oxynitride에 관해서는 여러 연구자들<sup>2-5)</sup>에 의해 보고되었으며, 그 중 하나인 aluminum oxynitride(ALON)는 G. Yamaguchi<sup>6)</sup>

에 의해 최초로 확인되었다. 그러나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN계에서 ALON의 안정영역은 연구자들<sup>3-5)</sup>에 따라 상이하며, 이러한 거동의 차이는 ALON이 매우 낮은 압력하에서 안정하며, 그리고 1750°C 이하의 온도에서는 이 반응이 매우 느려 평형에 도달하기 어렵기 때문이라고 H.X. Willem<sup>7)</sup>이 보고하였다. J.W. McCauley<sup>8)</sup>에 의하면 ALON은 2050°C에서 incongruent하게 용융되며, 35.7 mol% AlN의 첨가로 양론적인 5AlN·9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성을 지닌다. ALON은 산화 및 화학적 저항성이 우수하여 구조용 세라믹으로의 적용가능성에 대하여 연구되고 있다.

본 연구에서는 AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에서 존재하는 주된 결정상의 상이에 따른 소결체의 기계적 성질을 검토하기 위하여, AlN에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량을 달리하여 그 주된 결정상이 ALON, AlN이 존재하는 ALON 그리고 AlN이 되도록

1기압의 질소분위기하에서 상압소결하였다. 소결온도에 따른 소결체의 부피밀도 및 생성상을 분석하고, 상온에서의 꺾임강도 및 파괴인성, 그리고 고온에서의 강도를 측정하여 그 결과를 비교하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시편제조

출발원료로 AlN(F-grade, Tokuyama Soda사제)에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AES 11-C, Sumitomo Chemicals사제)를 각각 5, 14, 30, 50 및 64.3 mol% 그리고 AlN 함량을 기준으로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 1 wt%가 되도록 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O(99.9%, Aldrich Chemicals사제)를 첨가한 5가지 조성을 사용하였다. 측정된 AlN과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 평균입경은 각각 0.6 및 2.1 μm였으며, 이들의 비표면적은 8.2와 4.1 m<sup>2</sup>/g이었다. 각 조합물을 분산제로 DARVAN-C(R.T. Vanderbilt사제), 결합제로 PVB(Aldrich Chemicals사제)를 사용하여, ethyl alcohol 및 알루미늄 불화 화합물과 함께 폴리에틸렌용기에 넣어 48시간 ball mill 한 후, 혼합된 원료분말을 건조하였다. 건조된 분말은 50 mesh로 조립화하여 직경 10 mm 원판형 시편과 30×50 mm 사각형 시편으로 steel die에서 70 MPa로 일축가압한 후, 200 MPa의 압력으로 냉간정수압하였다. 성형된 시편은 box furnace에서 500°C, 2시간 탈지하였으며, 그리고 소결은 1200°C까지는 진공분위기로, 그 이상의 온도에서는 1기압의 질소가스 분위기로 GPS로(FPW 100/150-2200-100-LA, KCE Special Furnace사제)에서 1650°C, 1750°C, 1850°C 및 1900°C, 2시간 유지하여 수행하였다.

### 2.2. 물리적 성질 및 기계적 성질 측정

소결된 시편의 부피밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였다. 꺾임강도 시편은 30×50 mm 사각형 시편을 multi-cutter(MX-833, Maruto사제)로 양면을 diamond grit 325, 600 및 1000으로 연마한 후, 폭 4 mm 및 두께 3 mm의 시편으로 절단하여 사용하였다. 상온에서의 강도는 inner span 10 mm, outer span 30 mm 그리고 crosshead speed 0.5 mm/min의 조건으로 만능강도시험기(Model 6025, Instron사제)를 이용하여 측정하였다. 그리고 폭 4 mm, 두께 3 mm의 시편을 SiC jig에 장착하고 승온속도 7°C/min으로 소정의 측정온도로 승온하여 30분간 유지한 후, span 30 mm와 crosshead speed 0.5 mm/min의 조건으로 고온에서의 3점 꺾임강도를 측정하였다.

꺾임강도를 측정할 시편을 mounting 하여 30, 6 및

1 μm의 diamond slurry로 연마한 후, 하중 10 kg, loading time 20초 그리고 loading speed 70 μm/min의 조건으로 Vickers Microhardness Tester(DVK-1, Matsuzawa사제)를 이용하여 Indentation 법으로 경도 및 인성을 측정하였다. 그리고 파괴인성의 계산은 B.R. Lawn등<sup>9)</sup>에 의해 제안된 식을 적용하였다.

### 2.3. 생성상분석 및 미세구조 관찰

결정상 분석은 XRD(D-MAX 1400, Rigaku사제)를 사용하여 CuKα, scan speed 4°/min, 50 KV 및 150 mA의 조건으로 분석하였다. 소결체의 파단면의 미세구조는 SEM(JSM-840A, JEOL사제)을 이용하여 관찰하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 소결거동 및 생성상분석

Fig. 1은 AlN에 알루미늄을 5, 30, 50 및 64.3 mol% 첨가한 시편을 가스상소결로에서 1200°C까지는 진공분위기로 그리고 그 이상의 온도에서는 질소분위기로 1650°C, 1750°C, 1850°C 및 1900°C, 2시간 유지하여 얻어진 소결체의 밀도를 온도의 함수로 나타낸 것이다. 알루미늄이 AlN에 64.3 mol% 첨가된 시편은 1650°C의 소결로 이론밀도의 95.2%, 1750°C에서 97.6%를 나타내었으며, 소결온도가 그 이상으로 증가함에 따라 생성된 액상의 휘발에 의하여 밀도가 약간 감소하였다. J.W. McCauley등<sup>10)</sup>이 35.7 mol% AlN을 알루미늄에 첨가하여 소결한 시편

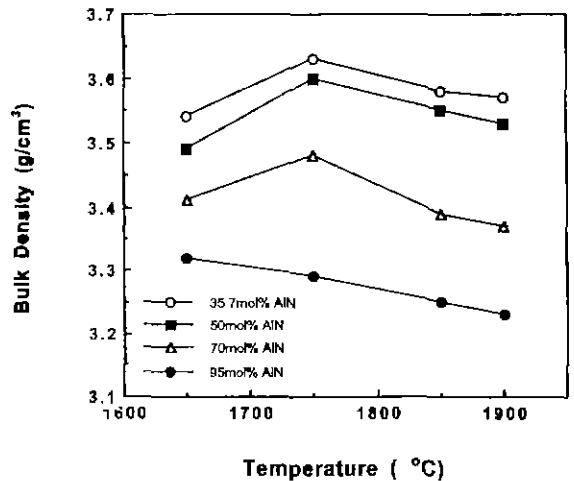


Fig. 1. Sintered density of AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimens with various contents of AlN as a function of firing temperature.

의 밀도에 비하여 본 연구에서 얻은 밀도값이 다소 높았다. 또한 소결온도의 증가에 따라 무게감소와 더불어 밀도가 저하하는 현상은 동일하나, 밀도감소의 온도가 본 연구와는 다소 상이하였다. 본 연구에서는 J.W. McCauley 등의 논문에서 사용한 분말의 입경보다 훨씬 미세한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 AlN을 사용하였으며, 그리고 소량 doping (1 wt%) 된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 인하여 반응속도가 증가하여 낮은 온도에서 밀도가 증가하였다고 생각된다. 알루미늄이 30 및 50 mol% 첨가한 시편의 밀도도 1750°C에서 가장 높았으며, 그리고 AlN이 35.7 mol% 첨가된 시편과 유사하

게 소결온도의 증가에 따라 밀도는 감소하였다. AlN에 알루미늄이 5 mol% 첨가된 시편의 밀도는 1650°C에서 AlN의 이론밀도(3.26 g/cm<sup>3</sup>)보다 높았으며, 이는 AlN보다 밀도가 높은 ALON 상이 존재하였기 때문이다.

Fig. 2 및 3은 AlN에 알루미늄을 5, 14, 30, 50 및 64.3 mol% 첨가한 시편을 질소분위기에서 각각 1750°C와 1900°C에서 상압소결한 시편의 XRD 분석결과이다. AlN에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 64.3 mol% 첨가된 시편은 소결온도와 상관없이 ALON에 소량의 AlN 상이 존재하였는데, 이는 G.D. Quinn등<sup>10)</sup>이 30 및 35.7 mol% AlN을 첨가하여 1900°C

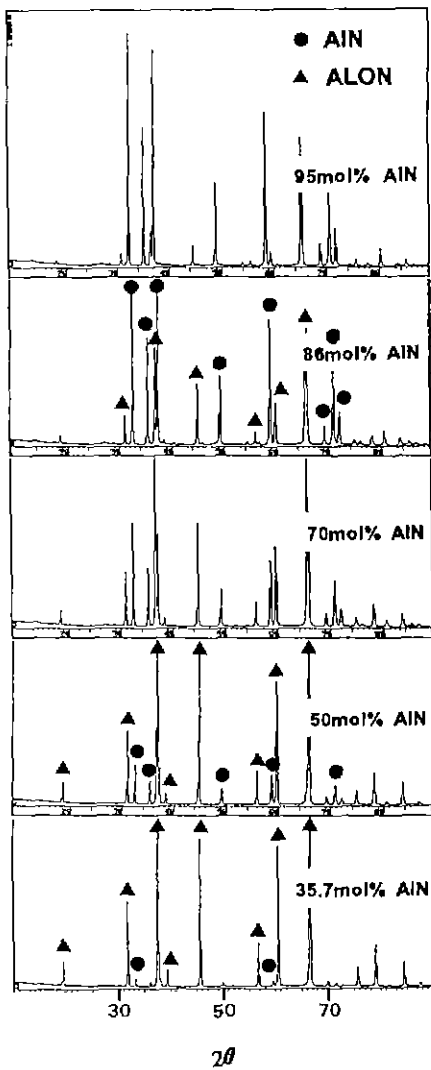


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimens sintered at 1750°C for 2 hrs with various of AlN contents.

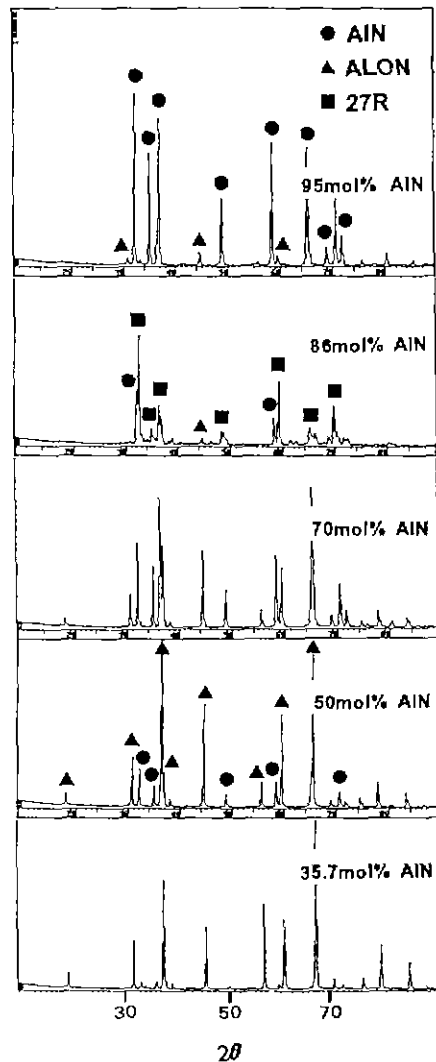


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimens sintered at 1900°C for 2 hrs with various of AlN contents.

에서 48시간 소결한 시편의 구성상이 95~98% ALON  
으로 이루어졌다고 한 결과와 유사하였다.  $Al_2O_3$ 가 30  
및 50 mol% 첨가된 시편은 주상으로 ALON이, 그리고  
알루미늄 함량이 높은 소결체가 낮은 AlN peak를 나타  
내었으며, 이러한 결과는 AlN- $Al_2O_3$ 계의 상태도에 관한  
L.J. Gauckler등<sup>11)</sup>과 J.W. McCauley등<sup>12)</sup>의 결과와 일치

한다. 그리고 소결온도가 1900°C로 증가하면 ALON 및  
AlN 상의 결정성은 저하하였다. AlN에 알루미늄이 14  
mol% 첨가된 시편은 1750°C의 소결온도까지 주된 결정  
상은 AlN이었으며, 그리고 소결온도의 증가에 따라  
AlN의 다형인 27R 상으로 주된 결정상이 변화하였다.  
A. Lejus<sup>9)</sup>가 AlN- $Al_2O_3$ 계에서 X 상으로 언급한 상은 그  
후 L.J. Gauckler등<sup>11)</sup>에 의하면 X 상은 X6 및 X7의 혼  
합상으로 구성된 것이라고, 그리고 J.W. McCauley등<sup>12)</sup>  
은 1기압의 질소가스분위기하에서 12H, 21R 및 27R  
등의 polytype으로 제한하였다. 그들에 의하면 27R 상은  
1920°C 부근부터 생성한다고 보고하였으나, 본 연구에  
서는 1850°C부터 27R 상이 생성되었다. 5 mol% 알루미  
나가 첨가된 시편은 소결온도와 상관없이 AlN이 주상  
으로, ALON 상이 일부 존재하였으며, 그리고 소결온도  
의 증가에 따라 결정성은 저하되었다.

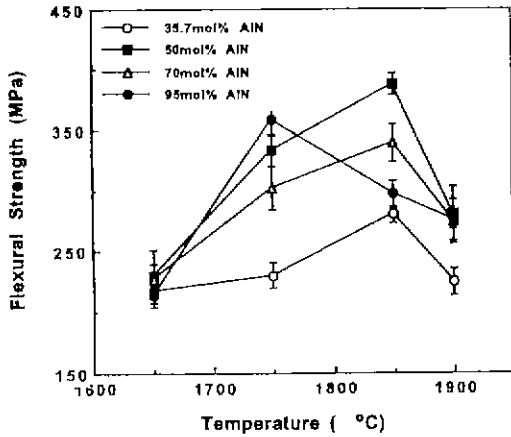


Fig. 4. Flexural strength of AlN- $Al_2O_3$  specimens with various contents of AlN as a function of sintering temperature.

### 3.2. AlN- $Al_2O_3$ 계의 상온강도 및 파괴인성

AlN에 알루미늄을 5, 30, 50 및 64.3 mol% 첨가한  
시편을 가스압소결로에서 1650°C, 1750°C, 1850°C 그리고  
1900°C, 2시간 상압소결하여 얻어진 시편의 4점 꺾임강  
도를 Fig. 4에 나타내었다. 알루미늄이 64.3 mol% 첨가  
되어 거의 모든 상이 ALON으로 변환 1850°C에서 소결된

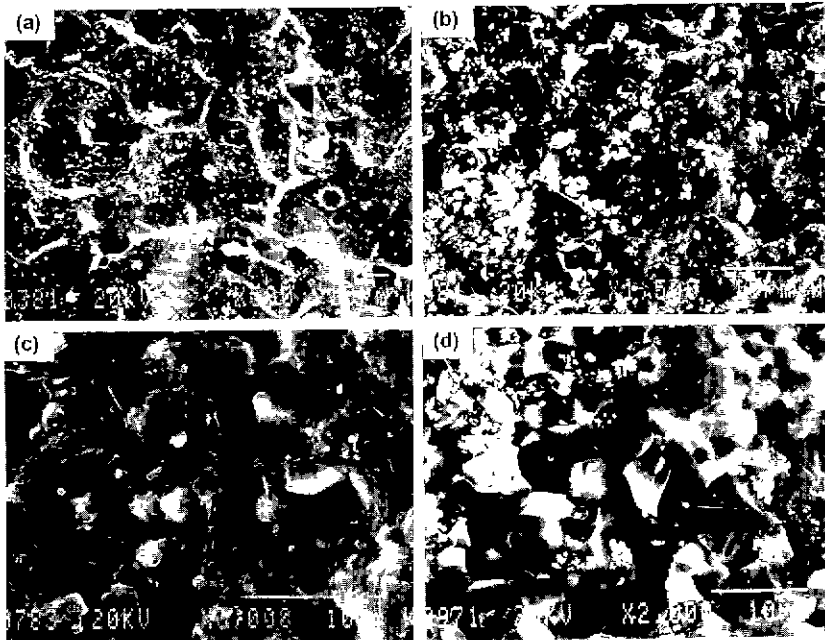


Fig. 5. Fracture surface of AlN- $Al_2O_3$  specimens sintered at each temperature. (a) 35.7 mol% AlN, sintered 1850°C for 2 hrs, (b) 50 mol% AlN, sintered 1850°C for 2 hrs, (c) 70 mol% AlN, sintered 1850°C for 2 hrs, and (d) 95 mol% AlN, 1750°C for 2 hrs

시편의 상온강도는 출발원료의 특성 및 그의 제조방법이 hot-pressing, reaction sintering 그리고 sintering 등으로 상이하나 여러 문헌<sup>13</sup>에 보고된 값과 유사하였다. AlN에 알루미늄을 30 및 50 mol% 첨가하여 소결함으로써 ALON 상에 AlN 입자가 분산되어 있는 입자복합체의 형태로 된 시편의 귀임강도는 ALON 상으로 된

시편의 강도보다 높은 값을 나타내었으며, 그리고 이들 시편은 1850℃의 소결로 최대의 강도값(각각 약 385 MPa, 335 MPa)을 지녔으며 기지상의 입성장으로 인하여 1900℃ 소결체의 강도값은 감소하였다. 30 및 50 mol% 알루미늄이 첨가된 시편의 최대의 강도는 R. Kieffer 등<sup>13</sup>이 언급한 값(80~200 MPa)보다 높았으며, 이는 사용된 출발원료의 순도 및 입경 등의 입자특성에 의한 것으로 고려된다. 5 mol% 알루미늄이 첨가되어 1750℃에서 소결한 시편의 강도는 알루미늄을 5wt% 첨가하여 1800℃, 30분간 소결한 시편<sup>11</sup>의 강도보다는 다소 높으나, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CaO 등을 첨가하여 소결한 시편<sup>16</sup>의 값(285~310 MPa)과는 비슷하였다.

Fig. 5는 알루미늄을 5, 30, 50 및 64.3 mol% 첨가하여 소결한 시편 중에서 최대의 강도값을 나타낸 시편의 파단면을 나타낸 것이다. 알루미늄이 64.3 mol% 첨가된 시편의 파단면은 ALON 입자가 상당히 성장되었으며, 그리고 주로 입계파괴를 나타내었다. 30 및 50 mol% 알루미늄을 포함한 시편의 미세구조는 ALON 주위에 AlN 입자가 상당히 분포되어 있으며, 그리고 알루미늄이 30 mol% 함유된 시편의 파단면은 50 mol% 시편에 비해 액상을 통한 파리가 주로 진행되었음을 알 수 있었다. 알루미늄을 5 mol% 함유한 소결체의 미세구조는 비교적 균일한 크기의 AlN 입자를 지녔으며, 입체주위에 상당한

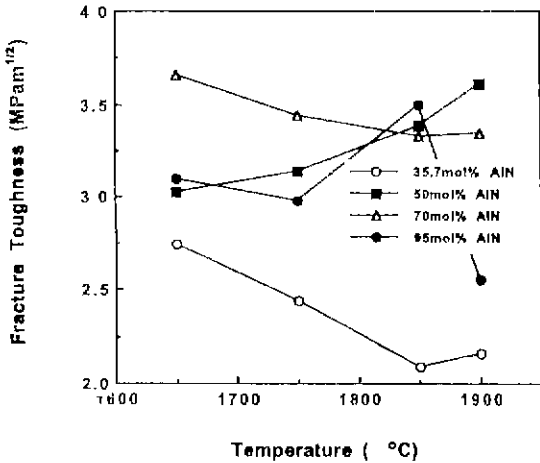


Fig. 6. Fracture toughness of AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimens with various contents of AlN as a function of sintering temperature.

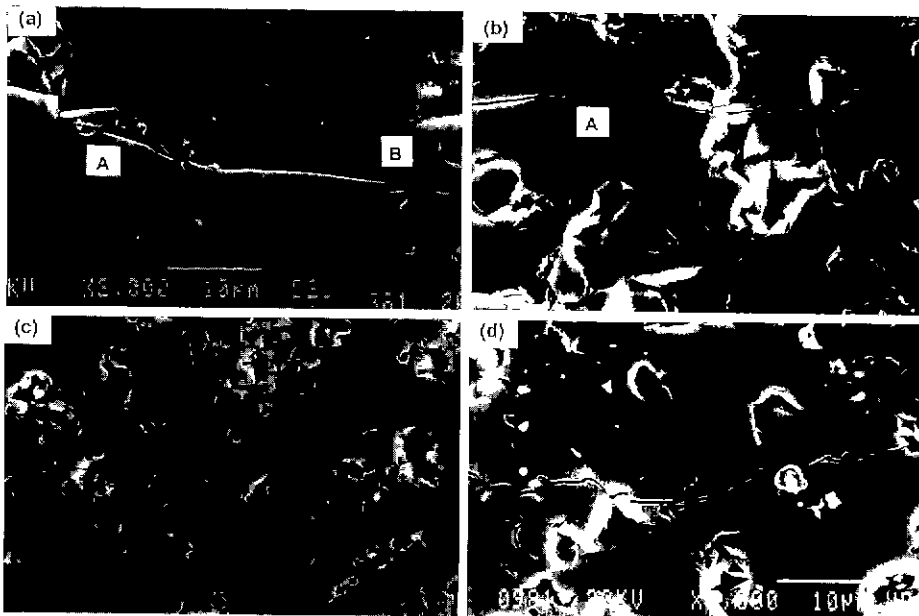


Fig. 7. Crack profiles induced Vickers indentation cracks for AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimens sintered at each temperature. (a) 35.7 mol% AlN, sintered 1850℃ for 2 hrs, (b) 50 mol% AlN, 1900℃ for 2 hrs, (c) 70 mol% AlN, 1650℃ for 2 hrs, and (d) 95 mol% AlN, 1850℃ for 2 hrs

양의 액상이 생성되었다.

꺾임강도를 측정된 시편(Fig. 5)을 연마하여 압흔법에 의하여 인성을 계산하고, 시편의 소결온도에 따른 파괴인성을 Fig. 6에 나타내었다. 알루미늄이 64.3 mol% 첨가된 시편의 인성은 소결온도에 따라 감소하였으며, 그리고 G.D. Quinn등<sup>10</sup>과 H.X. Willems등<sup>15</sup>이 보고한 2.6~2.9 MPa·m<sup>1/2</sup>보다 조금 낮은 값을 나타내었다. 30 및 50 mol% 알루미늄이 첨가된 시편의 파괴인성은 주로 ALON 상인 시편의 파괴인성보다는 다소 높은 값이었으며, 이는 ALON 기지에 AlN이 균일하게 분포되어 있어 crack의 진행을 억제시켰기 때문이다. AlN에 5 mol% 알루미늄이 첨가된 시편의 인성은 1850°C의 소결로 3.5 MPa·m<sup>1/2</sup>의 최대값을 나타내었으며, 이 값은 S.R. Wittek등<sup>17</sup>이 보고한 것과 유사하였다.

Fig. 7은 파괴인성을 측정된 시편의 균열 전파 경로를 나타낸 것이다. AlN에 알루미늄이 64.3 mol% 첨가되어 1850°C에서 소결한 시편에서는 A 부위에서 bridging grain들에 의한 2차적인 microfracture가, 그리고 B에서는 입자가교(crack bridging)현상도 관찰되었다. 50 mol% 알루미늄이 첨가된 시편에서는 elastic bridge(A)와 입계 파괴가 그리고 5 mol% 첨가된 시편에서는 입자에 의한 균열편향(crack deflection)이 나타났다.

### 3.3. AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 고온강도

Fig. 8은 공기 중에서 온도의 함수로서 4종류 시편의 꺾임강도를 나타낸 것이다. AlN에 알루미늄이 64.3 mol% 첨가된 시편은 1700°C, 2시간, 30 및 50 mol%를 함유한

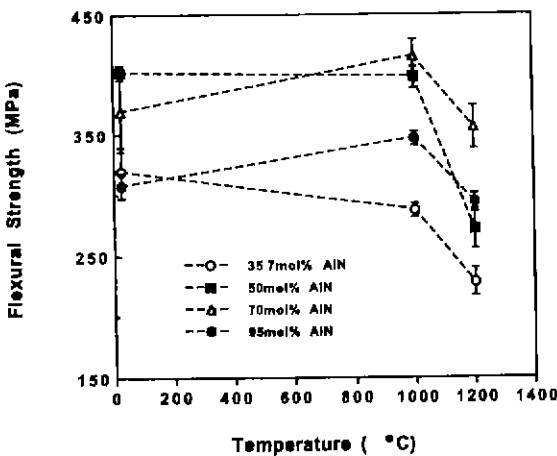


Fig. 8. Temperature dependence of flexural strength for AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimens sintered at each temperature, 2 hrs with variation of AlN contents.

시편은 1800°C, 2시간 그리고 5 mol%가 첨가된 시편은 1850°C, 2시간동안 1기압의 질소분위기로 상압소결하여 제조한 시편을 고온강도의 측정에 사용하였으며, 그리고 3점 꺾임강도의 평균값이다. 알루미늄이 64.3 mol% 첨가된 시편의 꺾임강도는 G.D. Quinn등<sup>10</sup> 및 T.M. Hartnett등<sup>18</sup>의 결과와 유사하게 1000°C부터 조금 감소하여 1200°C에서는 더욱 감소하였다. 50 mol% 알루미늄을 함유한 시편의 강도는 1000°C까지는 일정한 값을 유지하나, 1200°C에서는 급격히 저하하였다. 알루미늄이 30 및 5 mol% 첨가된 시편의 꺾임강도는 T. Sakai<sup>19</sup>가 2.5 및 12.5 mol%를 함유한 AlN 소결체의 고온강도 저동과 유사하게 1000°C에서 그 값이 다소 증가하였으며, 그리고

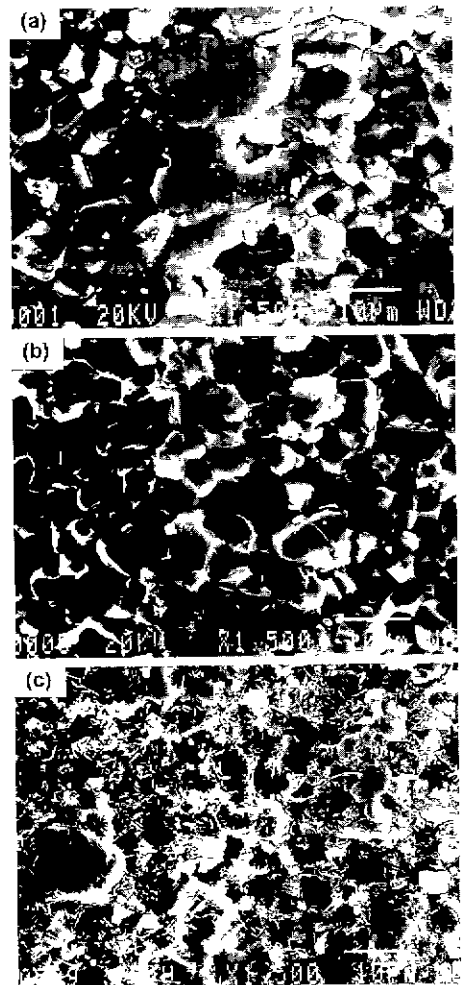


Fig. 9. Fracture surfaces for specimen added to 35.7% AlN sintered at 1700°C, 2 hrs with measuring temperatures. (a) 25°C, (b) 1000°C, and (c) 1200°C

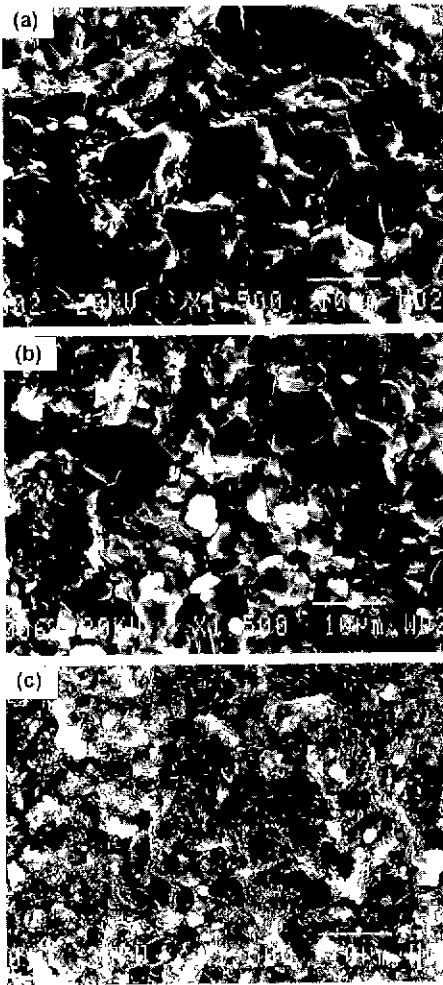


Fig. 10. Fracture surfaces for specimen added to 50% AlN sintered at 1800°C, 2 hrs with measuring temperatures.  
(a) 25°C, (b) 1000°C, and (c) 1200°C

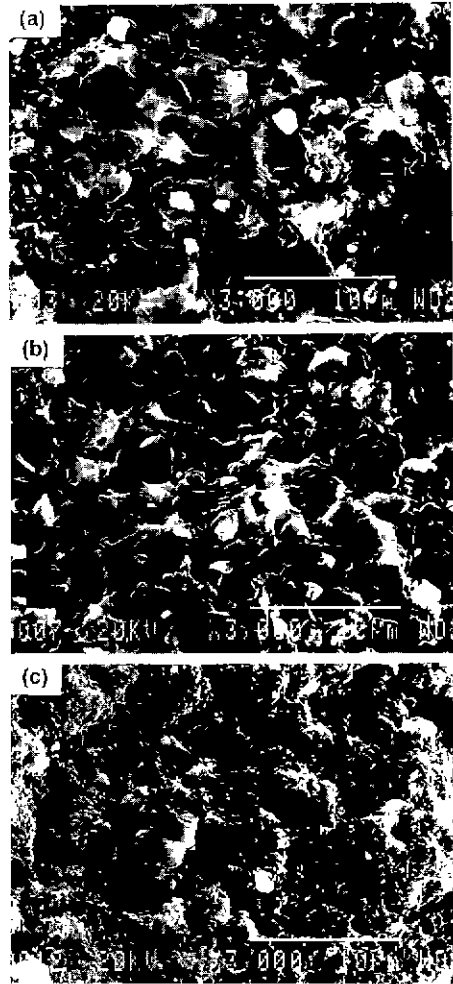


Fig. 11. Fracture surfaces for specimen added to 70% AlN sintered at 1800°C, 2 hrs with measuring temperatures.  
(a) 25°C, (b) 1000°C, and (c) 1200°C

1200°C에서도 상온에서의 강도값과 거의 비슷하였다.

AlN에 알루미늄이 64.3, 50, 30 및 5 mol% 첨가된 시편의 상온, 1000°C 및 1200°C에서 꺾임강도 측정 후의 파단면을 각각 Fig. 9, 10, 11 그리고 12에 나타내었다. 64.3 mol% 알루미늄이 첨가된 시편의 상온에서의 파단면은 주로 입계파괴가 확인되었으나, 1000°C에서 측정된 시편의 파단면은 액상이 존재한 입계를 통해 파괴가 일어났으며 그리고 1200°C에서는 gran의 형태가 상당히 손상되었다. Fig. 10 및 11에 나타내었듯이 알루미늄이 50 및 30 mol% 첨가된 시편들은 상온 및 1000°C에서 측정된 시편의 파단면의 뚜렷한 차이는 없었으나, 1200°C의 시편에서는 상당한 양의 액상이 생성되어 grain이

불분명하였다. 그리고 알루미늄을 5 mol% 함유한 AlN 시편의 상온강도 측정 후의 파단면은 AlN 입내파괴 및 입계를 통한 파괴가 혼합되었으며, 그리고 1000°C 및 1200°C에서 측정된 시편의 파단면은 입계파괴를 나타내었다.

#### 4. 결 론

AlN에 알루미늄을 5에서 64.3 mol% 첨가하여 질소분위기에서 상압소결한 시편의 소결온도에 따른 밀도 및 생성상을 분석하고, 그리고 상온에서의 꺾임강도, 파괴인성 및 고온에서의 강도를 측정하여 다음과 같은 결론을

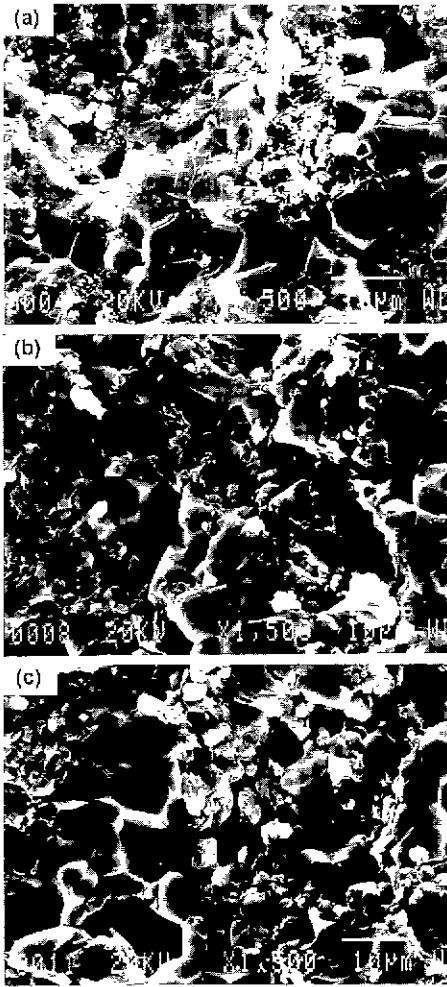


Fig. 12. Fracture surfaces for specimen added to 95% AlN sintered at 1850°C, 2 hrs with measuring temperatures.  
(a) 25°C. (b) 1000°C, and (c) 1200°C

얻을 수 있었다.

1. AlN에 알루미늄이 64.3 mol% 첨가된 시편은 ALON 상으로, 30에서 50 mol%까지 첨가하면 ALON에 AlN 상이 분산되어 있는 형태였으며 그리고 이들 조성 모두 1750°C의 소결온도에서 최대의 밀도값을 나타내었다. 5 mol% 알루미늄이 첨가된 시편은 AlN에 소량의 ALON 상이 존재하였다.

2. AlN에 알루미늄이 64.3 mol% 첨가되어 주로 ALON 상으로 된 시편의 상온에서의 꺾임강도 및 파괴인성은 ALON 상에 AlN이 분산되어 있는 30 및 50 mol% 알루미늄을 첨가한 시편의 값들보다 낮았으며, 그리고 5 mol% 알루미늄을 첨가한 시편의 강도 및 인성은 일반

적인 AlN 소결체와 비슷하였다.

3. 알루미늄이 AlN에 64.3 및 50 mol% 첨가된 시편의 꺾임강도는 1000°C부터 감소하였으나, AlN에 알루미늄이 5 및 30 mol% 첨가된 시편의 강도는 1000°C에서 그 값이 다소 증가하였으며 그리고 1200°C에서도 강도값이 거의 감소하지 않았다.

## REFERENCES

1. K. Komeya, H. Inoue and A. Tsuge, "Effect of Various Additives on Sintering of Aluminum Nitride," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**(6), 330-336 (1981).
2. T. Sakai, "Effect of Oxygen Composition on Flexural Strength of Hot-Pressed AlN," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (9-10), 460-461 (1978)
3. A. Lejus, "Formation at High Temperature of Nonstoichiometric Spinel and of Derived Phases in Several Oxide Systems Based on Alumina-Aluminum Nitride," *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **1**(1), 53-95 (1964).
4. J.W. McCauley, "A Simple Model for Aluminum Oxynitride Spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(7-8), 372-373 (1978).
5. H. Takebe, T. Kameda, M. Komeya and K. Morinaga, "Fabrication of Translucent Sintered Aluminum Oxynitride Spinel (ALON)," *J. Ceram. Soc. Jpn Inter Edn.*, **97**, 163-169 (1989).
6. G. Yamaguchi, "On the Refractive Power of the Lower Valent Al Ion ( $Al^{3-}$  or  $Al^{1-}$ ) in the Crystal," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **23**, 89-90 (1950).
7. H.X. Willems, M.M.R.M. Hendrix, G. de With and R. Metselaar, "Thermodynamics of Alon II: Phase Relations," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **10**, 339-346 (1992).
8. J.W. McCauley and N.D. Corbin, "Phase Relations and Reaction Sintering of Transparent Cubic Aluminum Oxynitride Spinel (ALON)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(9-10), 476-479 (1979).
9. B.R. Lawn and E.R. Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mat. Sci.*, **10**, 2014-2016 (1975).
10. G.D. Quinn, N.D. Corbin and J.W. McCauley, "Thermomechanical Properties of Aluminum Oxynitride Spinel," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**(5), 723-730 (1984).
11. L.J. Gauckler and G. Petzow, "Presentation of Multi-component Silicon Nitride Based Systems," pp. 41-60 in *Nitrogen Ceramics*, Ed. by F.L. Riley, Noordhoff, Leyden, 1977
12. J.W. McCauley and N.D. Corbin, "High Temperature Reactions and Microstructures in the  $Al_2O_3$ -AlN System," pp. 111-118 in *Progress in Nitrogen Ceramics*, Ed. by F.L. Riley, Martinus Nijhoff, Boston, 1983.



13. R. Kieffer, W. Wruss and B. Willer. "Physical and Mechanical Properties of AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic Bodies Prepared by Hot-Pressing," *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **13**, 97-107 (1976).
14. N.D. Corbin and J.W. McCauley, "Nitrogen-Stabilized Aluminum Oxide Spinel," *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **297**, 19-23 (1981).
15. H.X. Willems, P.F. VanHal, G. de With and R. Metseelaar, "Mechanical Properties of  $\gamma$ -Aluminum Oxynitride," *J. Mat. Sci.*, **28**, 6185-6189 (1993).
16. K.A. Schwetz, H. Knoch and A. Lipp, "Sintering of Aluminum Nitride with Low Oxide Addition," pp. 245-252 in *Progress in Nitrogen Ceramics*, Ed. by F.L. Riley, Martinus Nijhoff, Boston, 1983.
17. S.R. Witek, G.A. Miller and M.P. Harner, "Effects of CaO on the Strength and Toughness of AlN," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(3), 469-479 (1989).
18. T.M. Hartnett, E.A. Maguire, R.L. Gentilman, N.D. Corbin and J.W. McCauley, "Aluminum Oxynitride Spinel (ALON)-A New Optical and Multimode Window Material," *Ceram. Eng. and Sci. Proc.*, **3**, 67-67 (1982).
19. T. Sakai. "Hot-Pressed Oxynitride in the System AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," pp. 591-596, in *Sintering-Theory and Practice*. Ed. by D. Kolar, S. Pejovnik and M.M. Ristic, Elsevier, Amsterdam, 1982.