Journal of Korean Association of Crystal Growth
Vol. 7, No. 2 (1997) 324-333

초음파 분무 열분해 알루미나 분체의 소결 동력학

조경식
한국과학기술연구원 세라믹스연구부, 서울, 130-650

Sintering kinetics of ultrasonic spray pyrolyzed alumina powder

Kyeong-Sik, Cho
Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

요 약 초음파 분무 열분해 알루미나 분체로부터 1600°~1700℃ 범위의 소정 온도에서 소결한 다공질 시편의 상대밀도는 80~92 %이다. 소결 온도 및 유지 시간이 길어지면 과대 입성장을 일으킨다. 소결 중의 미세 구조 발달을 이미지 분석하였다. 초음파 분무 열분해 알루미나 분체의 소성시 결정립 성장 동력학에 대한 연구로부터 정상 입성장 결정립 성장 활성화 에너지는 386.77 kJ/mol이다.

Abstract Porous alumina specimens with 80~92 % relative densities were prepared from ultrasonic spray pyrolyzed alumina powders by sintering at 1600°~1700℃. The exaggerated grain growth appeared to high sintering temperature and long soaking time. The microstructural development during sintering was investigated using image analysis. In the study of grain growth kinetics for sintering for spray pyrolyzed alumina powder, the activation energy for normal grain growth was 386.77 kJ/mol.

1. 서 론

알루미나는 열·기계적, 화학적 및 전기적 특성이 우수하여 연구 및 활용 면에서 가장 주목 받아온 세라믹스 중의 하나이다[1]. 다른 재료와 마찬가지로 최종 제품을 구성하는 조직의 구조에 따라 물성에 커다란 차이를 갖게 되며, 소결체의 미세구조는 출발 원료 분체와 소결 공정 이력에 크게 영향을 받는다. 원료 분체는 요구되는 성능이나 제조공

정의 복합적인 요인에 의해 결정되며, 치밀하고 균질한 소결체를 제조하기 위한 이상적인 분체는 물리적, 화학적 성질로서 중요한 조건으로 인식되는 것은 1차 입자가 치밀하고, 미세하며 크기 분포가 좁고, 이방성이 적은 형상으로 응집성이 약하고 성분 및 결정상 면에서 단일상으로 고순도이어야 하는 점이다[2,3]. 그리고 소결은 분말 성형체가 가열에 의해 조립화(coarsening) 또는 치밀화(densification)를 이루는 것으로 많은 기공을 포함하고 강도가 거의 없는 분말 성형체가 열처리됨으로서 밀도가 어느 정도까지밖에 이르지 않는 조립화보다는 밀도가 계속적으로 증가(기공의 감소)하고 이와 함께 입자끼리의 결합에 의해 표면적이 감소하고 강도가 높아지는 치밀화를 바람직한 방향으로 생각한다[4-7].

본 연구에서는 크기가 미세하고 조직이나 조성의 균일한 원료 분체의 제조법 중의 하나인 초음파 분무 열분해법에 의해 합성한 알루미나 분체의 소결성을 검토하였다. 초음파 분무 열분해(ultrasonic spray pyrolysis)에 의한 세라믹 분체 합성은 미세한 용액 방울을 반응 장치 내로 분무하여 직접 제조하여 상당히 미립의 구형 분체를 얻을 수 있다[8-20]. 용액의 미립 구형화, 용매 증발, 용해된 용질의 석출, 건조, 석출 입자의 열분해 반응 및 포집의 일련의 전 공정이 미립 액적으로부터 순간적으로 일어나므로 반응 속도가 매우 빨라 용액의 균질성이 합성되는 분체에 그대로 유지된다.

초음파 분무 열분해하여 합성한 알루미나 분체의 소결성을 평가하기 위하여 합성분말[19]을 하소, 안정한 결정상인 α-Al_2O_3로부터 일반적인 세라믹 공정을 통해 소결하여 밀도, 미세구조 및 결정립 크기 변화를 분석하였다. 이로부터 소결시 정상 입성장 영역에서 결정립 성장 속도식의 결정립 크기 지수(n), 성장 속도 상수(K)를 구하고 활성화 에너지(Q)를 알아보는 일련의 결정립 성장 동력학에 대하여 조사하여 소결성을 알아보았다.

2. 실험방법

2.1. 초음파 분무 열분해 알루미나 분체

초음파 분무 열분해 Al_2O_3 분체의 소결 동력학을 평가하기 위해 다음과 같이 합성한 분체를 선정하였다. 출발용액의 농도 0.1 mol/ℓ 질산알루미늄염($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Yakuri Pure Chemical Co., Japan) 수용액을 초음파 분무기로 미립화, 건조대 온도 500℃, 열분해대 온도 900℃에서 열분해시킨 γ-Al_2O_3 분체가 특성이 우수하여[19], 이를 1100℃에서 10시간 하소, 안정상인 α-Al_2O_3로 상전이시켜 소결 동력학 연구에 대한 세라믹 원료 분체로 선정했다. 출발 알루미나 분체는 입도 분포가 좁은 구형의 서브마이크론의 평균 크기를 갖으며, 결정자 크기가 작고 비표면

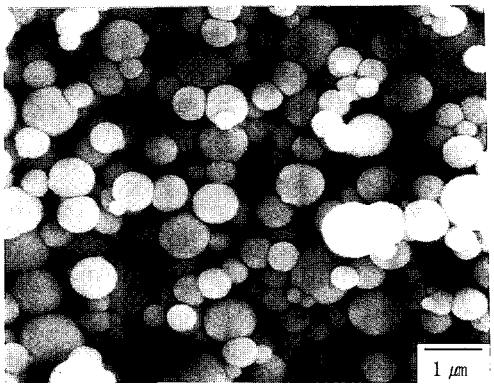

Fig. 1. SEM photograph of starting alumina powder which was synthesized with ultrasonic spray pyrolysis method.

Table 1
Characteristics of starting alumina powder

Property	Analytic value	Analytic method
Crystalline phase	α-Al_2O_3	Powder X-ray diffraction
Mean particle size (standard deviation) (μm)	0.61 (0.34)	X-ray sedimentation
Specific surface area (m^2/g)	19.32	N_2 adsorption BET method
Primary particle size (nm)	78.03	BET derived calculation
Mean crystallite size (nm)	10.08	X-ray line broadening

적이 크므로 소결성이 좋을 것으로 생각되는 것으로 Fig. 1과 Table 1에 미세구조와 특성 분석치를 나타내었다.

2.2. 소결 시편 제조

알루미나 원료 분체 0.5 g에 윤활제로 스테아릭산($CH_3(CH_2)_{16}COOH$, Yakuri Pure Chemical Co., Ltd, Japan)을 0.5 wt% 가량 균일 혼합 후 경화강 몰드를 사용하여 10 MPa의 압력으로 일축가압, 지름 12 mm, 높이 약 3 mm의 디스크 형상으로 만들고, 다시 150 MPa의 정수압으로 가압하여, 약 47 %의 밀도로 성형체를 제조하였다. 성형시편은 로 내부로부터의 오염을 방지하기 위하여 고순도 알루미나 도가니(Coors, U.S.A., 99.9 %)에 고순도 알루미나 분말(AKP-30, Sumitomo Chemical Co., Japan, 99.9 %)로 충전시키고 뚜껑을 덮어 Super Kanthal 발열체를 사용한 전기로(Carbolite, HTF1818, United Kingdom)에서 소성한 후 로내에서 자연 냉각시켰다. 이때 승온 속도 10℃/min로 하여 1000℃까지 가열하고 1시간 유지시켜 성형윤활제를 탈지시킨 후, 5℃/min의 속도로 승온하여 최고 온도 1600°, 1650° 및 1700℃에서 60~240분 유지하여 소결시편을 제작하였다.

2.3. 특성분석

2.3.1. 밀도 측정

소성 온도 및 유지 시간별 소결 시편은 Archimedes의 원리에 의한 함수법(KSL 3114)에 의하여 밀도를 측정하였다. 상대 밀도는 부피 밀도와 이론 밀도와의 백분율로 구하였고 각각의 조건에서 10개의 시편을 측정하여 평균값을 취하였는데, 이때 Al_2O_3의 이론 밀도는 3.987 g/cm^3로 하였다.

2.3.2. 미세구조 관찰

소결 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 다이아몬드 커터로 시편을 절단하고 30, 6 및 3 μm의 다이아몬드 페이스트로 순차적으로 연마하여 경면을 만들고 1450℃에서 열에칭하여 광학 현미경(Nicon, Type104, JAPAN) 및 Au 코팅하여 주사 전자 현미경(Hitachi, H-600, Japan)을 사용하여 연마면을 관찰하였다.

2.3.3. 결정립 크기 분석

소결시편 연마면 현미경 사진으로부터 Image Analyzer(Joyce Loeble, MAGISCAN, United Kingdom)에 의해 결정립의 크기를 분석하였는데, 한 시료당 500~2000개 결정립이 분석에 사용되었다. 이때 결정립의 평

균 접선 길이를 측정한 결과, 최대 입자 크기는 평균 입자 크기의 약 2.5 배이며 최대 입자 크기가 평균값으로부터 표준편차, σ의 4 배의 범위 이내에 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 밀도 변화

Fig. 2는 1600°, 1650° 및 1700℃의 각 온도에서 240분까지 소성한 Al_2O_3 시편의 상대 밀도 변화를 유지 시간을 함수로 하여 나타내었다. 각각의 소성 온도에서 유지 시간이 길어질수록 상대 밀도의 증가폭이 줄어들고, 치밀화 속도는 1600°와 1650℃에서 비슷한데 비해, 1700℃에서 많은 차이가 나는 것을 알 수 있다. 과대 입성장이 일어날 것으로 추정되는 약 90 % 이상의 밀도에서는 치밀화가 거의 끝나 평형에 도달하였다. 1600℃에서 240분 유지시키면 88.5 %의 상대 밀도를 보이며, 1650°와 1700℃에서는 이보다 약간 증가하여 90.0과 92.8 %의 상대 밀도를 갖는다. 여기에서 1600°에서 1650℃로 50℃ 증가될 때의 상대 밀도 증가폭 보다 1650°에서 1700℃로 증가될 때의 증가폭이 더욱 큰 것을 알 수 있다. 이와 같은 소성 밀도 결과는 다른 활성 알루미나 분체로부터 소결체를 제작할 때 일반적으로 얻을 수 있는 95~98 % 밀도[21-23] 보다 낮은데, 이는 분무 열분해 분체로부터 만든 성형체의 상대 밀도가 47 %로 낮은데 기인하는 것으로 생각된다[24].

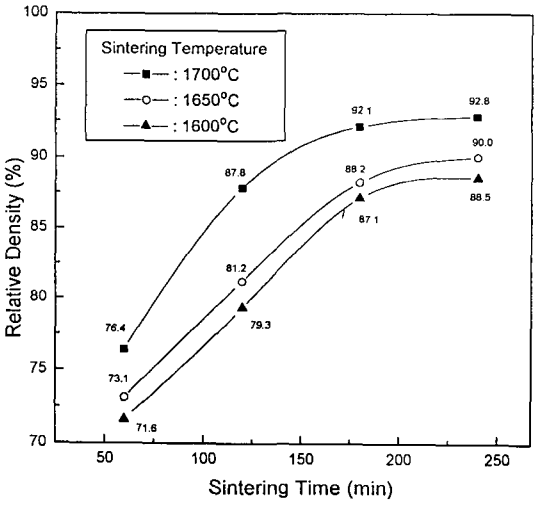

Fig. 2. Relative density variation of Al_2O_3 as functions of sintering temperature and soaking time.

3.2. 미세구조 변화

Fig. 3에는 1600°와 1650℃에서 180분 소성한 시편의 미세구조를 SEM으로 관찰한

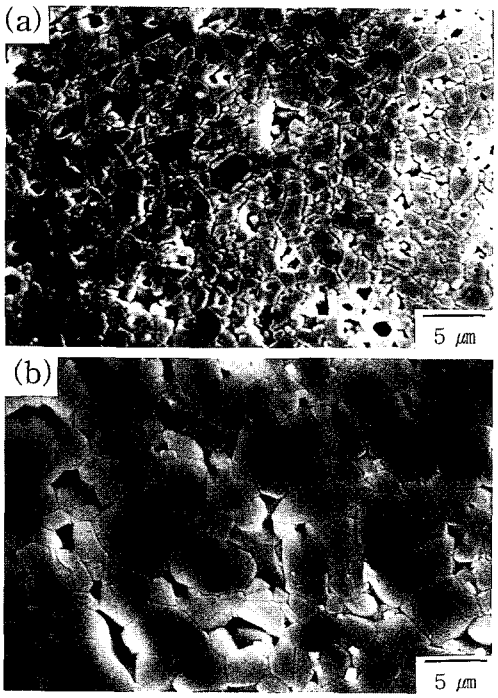

Fig. 3. SEM photographs of Al_2O_3 sintered at (a) 1600℃ and (b) 1650℃ for 180 min.

것이다. 이온도 범위에서 소성한 시편의 미세구조는 불균질한 조직, 즉 치밀한 부분과 국부적으로 커다란 기공을 갖는 부분이 혼재되어 있다. 이러한 현상의 소결체 미세구조는 응집(aggregate)이 존재하거나 형상의 불규칙한 분체로부터 소성한 경우, 혹은 미세한 분체를 낮은 밀도로 가압된 성형체로부터 소성한 경우에서 나타나는 특징으로 본 경우에서는 응집이나 분체 형상의 불규칙성은 배제되므로 성형체의 밀도가 낮은데 기인하는 것으로 생각된다. 이와 같은 밀도 및 미세구조 특성은 Ciminelli[24]가 2류체 노즐을 사용하여 분무 열분해한 2.5±2.0 μm 크기의 Al_2O_3 분체를 48시간 동안 볼밀로 분쇄하여, 그 크기를 약 2 μm로 한 분체로부터 소성한 경우와 유사한 결과이다.

이로부터 치밀화에 대한 구동력을 높이기 위해 이보다 높은 온도인 1700℃에서 소성했으며, 각 유지 시간별 광학 현미경 및 SEM으로 관찰한 시편의 미세구조는 Fig. 4와 같다. 이 온도에서 소성한 경우에는 상대밀도 76.4와 87.4 %를 갖는, 즉 유지 시간 120분까지는 1600°와 1650℃에서 보이는 경우와 비슷한 불균일한 미세구조를 갖고 있다. 그러나 유지 시간이 180과 240분으로 길어지면 입자가 완전히 자라서 이웃 입자와 밀착하여 있고 크게 입성장하였다. 입자성장의 형태는 입계 이동을 억제하는 기공을 입계가 지나가게 되어 입내에 많은 기공을 갖고 있는 것과, 결정립이 길게 자란 것이 관찰되는 전형적인 과대 입성장의 미세구조를 하고 있다.

잘 알려진 바와 같이 과대 입성장이 일어나면 알루미나의 이론 밀도에 이르지 못하는데, 이와 같은 과대 입성자의 원인으로는 일반적으로 기공-입계 분리, 고유 입계 성질, 입계 입자의 크기[25]와 같은 구조적 이방성(structural anisotropy)에 의해 발생하는 고유성질(intrinsic property)에 의한 것과 분체 합성[26,27], 성형[28] 및 소결[29-32] 동안에 유발되는 극미량까지의 오염을 생각하는 외부성질(extrinsic property)에 의한 것이 근본적으로 중요시되고 있다.

본 연구에서는 초음파 분무 열분해 분체로부터 제작한 성형체의 밀도가 47 %이므로 불균질 치밀화와 소결동안 극미량 오염을 과대 입성장의 원인으로 생각할 수 있다. 소결동안의 극미량 오염은 로 내부에 존재하는 휘발성 불순물이 가스 확산에 의해 시편으로 이동되며 입자 표면, 입계 및 기공을 오염시키는 것으로 이러한 물질 이동은 메트릭스 입자와 입계의 고용 한계에 이를 때까지 지속된다. 입자가 성장됨에 따라 총 입계 면적은 감소되므로 입계 불순물 농도는 증가하게 되고 이로 인해 과대 입성장을 일으키게 한다. Susenitzky와 Carter[30]의 연구에 의해 보고된 바 있는 비정상 입자의 특정 결정면, 즉 (001)면을 따라 결정립이 길게 자라는 것을 본 연구의 Fig. 4의 (c)와 (d)에서 볼 수 있어 과대 입성장을 일으키는 원인으로 오염을 배제시킬 수는 없을 것으로 생각된다.

3.3. 결정립 성장 동력학

Fig. 5는 각각의 온도 및 유지 시간에 따른 평균 결정립 크기(mean grain size)를 광학 현미경 사진으로부터 Image Analyzer에 의해 분석한 것이다. 1600℃에서 240분까지의 유지 시간 변화에 따라 2.6~4.3 μm의 평균 크기를 갖고, 1650℃에서는 180분의 유지 시간까지는 3.3~3.9 μm의 범위에서 변화되다가 240분에 이르면 49.2 μm로 입자 성장이 크게 진행된다. 한편 1700℃에서

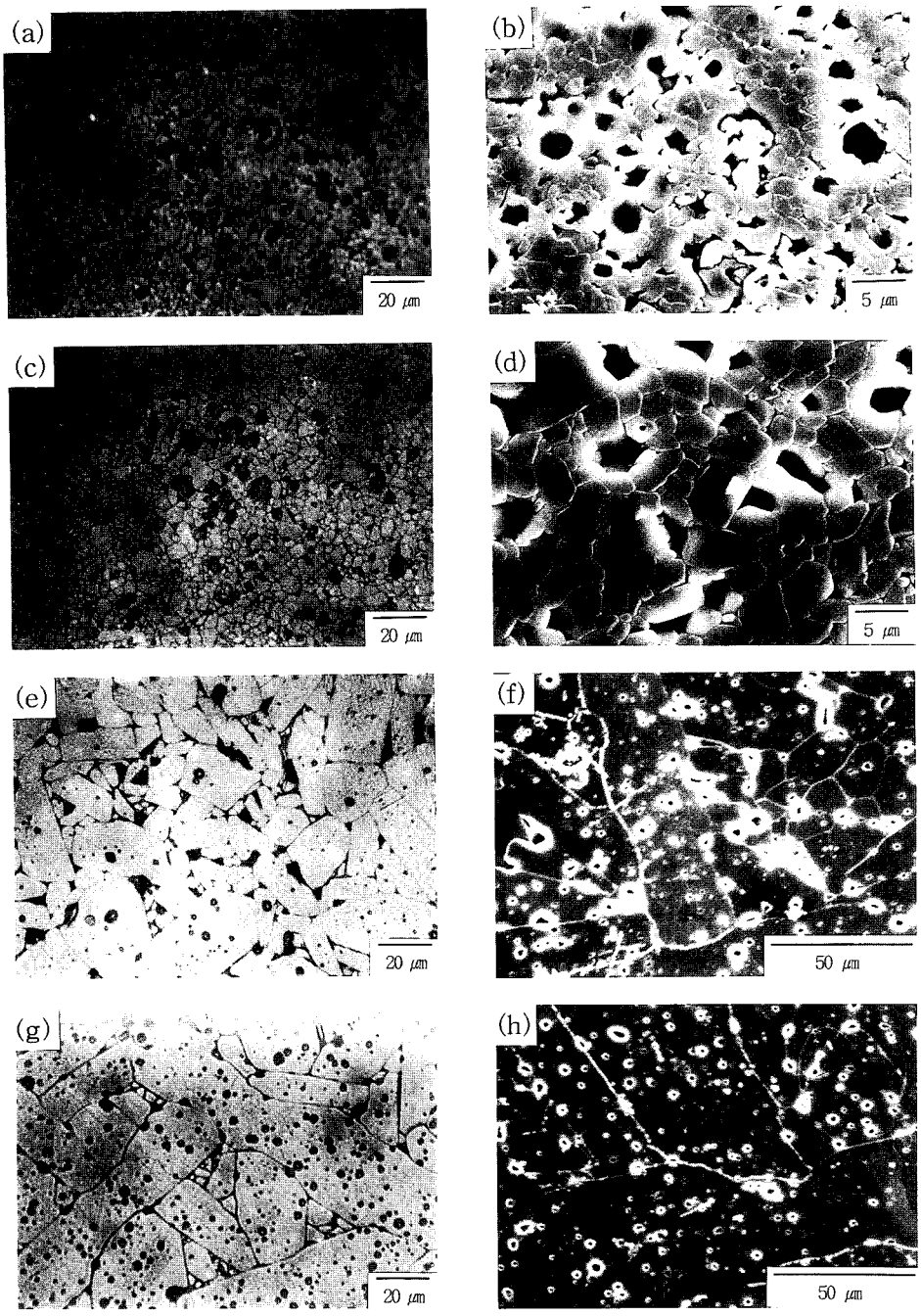

Fig. 4. Optical and SEM photographs of Al_2O_3 sintered at 1700℃ for (a), (b) 60 min, (c) (d) 120 min, (e), (f) 180 min, and (g), (h) 240 min.

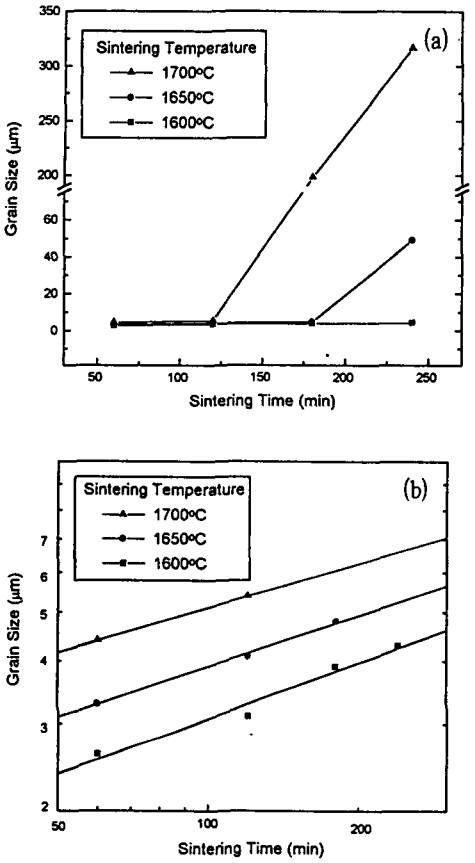

Fig. 5. Graphs of average grain size versus sintering time at various sintering temperatures of Al_2O_3 : (a) normal scale of both normal and abnormal grain growth region and (b) log scale of normal grain growth region.

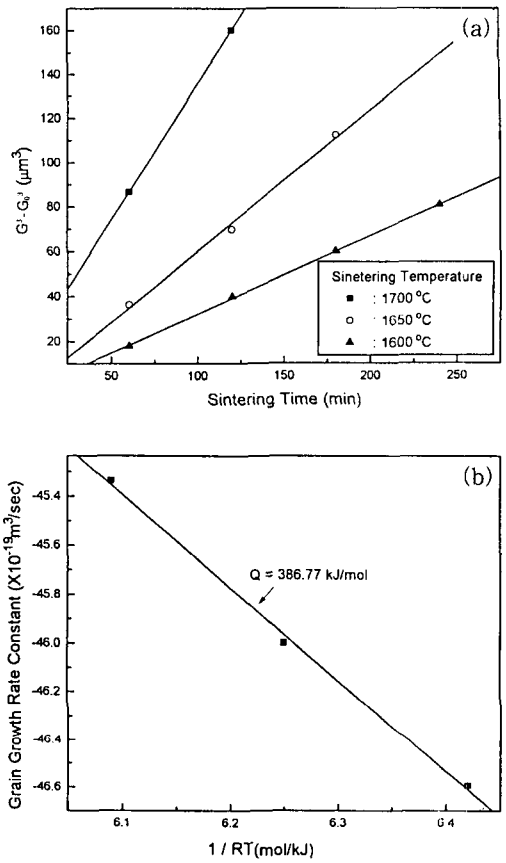

Fig. 6. (a) Grain growth kinetics of Al_2O_3 and (b) temperature dependence of the grain growth rate constant of Al_2O_3.

는 60과 120분에서 4.4와 5.4 μm이던 것이 180과 240분에서는 각각 198.3과 317.0 μm로 과대 입성장이 크게 진행된 것을 알 수 있다. 이로부터 1600℃에서는 240분까지, 1650℃에서는 180분까지, 그리고 1700℃에서는 120분까지 정상 입성장을 하고 그 이상에서는 비정상 입성장을 하는 것으로 판단된다.

Fig. 5의 (a)에서 점진적으로 증가하여 정상 입성장으로 판단되는 온도별, 유지 시간별 평균 결정립 크기를 로그 축으로 하여 (b)에 나타내었다. 각 온도에서 유지 시간에 따른 결정립의 성장은 로그 직선적(log linear)으로 변화되고 온도가 높을수록 성장률이 미소하게 증가하는 것을 알 수 있다.

일반적으로 다결정 알루미나의 소결시 정상 입성장에 대한 속도식은 다음 (1)식과 같이 표현할 수 있다.

$$G^n-G_0^n=Kt \qquad (1)$$

여기서, G는 t 시간에서의 평균 결정립 크기 (μm), G_0는 초기 평균 결정립 크기 (μm), K는 결정립 성장 속도 상수 (μm/min), t는 유지 시간 (min), n 은 결정립 크기 지수이다. Fig. 5 (b)에 나타난 온도별 결정립 크기 직선에 대한 기울기를 구하여 이의 역수를 취하면 결정립 크기 지수 n값을 구할 수 있는데, 이와 같이 해서 구한 기울기는 1600°, 1650° 및 1700℃에서 각각 0.30, 034 및 0.36이며, 이의 역수인 결정립 크기 지수 n 의 평균은 3.01로, 이 값은 일반적인 알루미나 정상 입성장 속도식에서 격자 확산이 지배적으로 작용할 때 알려진 3[33-36]과 거의 일치하는 결과이다.

n 값 3.0을 (3)식에 대입, 좌변 $G^3-G_0^3$을 종축으로 하고 우변의 유지 시간 t 를 횡축으로 하여 그린 입성장 동력학 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 여기에서 직선의 기울기로부터 각 온도별 결정립 성장 속도 상수 K를 구한 결과, 1600°, 1650° 및 1700℃의 온도에서 각각 0.35, 0.63 및 1.23 μm^3/min이며, 이는 2.01×10^{-19}, 3.78×10^{-19} 및 7.38×10^{-19} m^3/sec에 해당된다.

또한 K의 온도 의존성은 다음 (2)식과 같이 Arrhenius 식으로 표시할 수 있다.

$$K=K_o \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

여기서, Q는 결정립 성장 활성화 에너지 (kJ/mol), R은 기체 상수 (8.3144×10^{-3} kJ/degree·mol), T는 절대 온도 (K)이다. (2)식의 양변에 자연 로그를 취하면 다음 (3)식과 같다.

$$\ln K=-Q/RT+\ln K_o \quad (3)$$

이로부터 ln K 대 1/RT 의 그래프를 단위 변환하여 Fig. 6(b)에 나타내었고, 여기서 구한 기울기로부터 결정립 성장의 활성화 에너지 Q값을 결정하였는데, 구한 값은 386.77 kJ/mol이다. 이는 Ando[37]가 구한 235±30 kJ/mol 보다는 높은 값이며, Keski와 Cutler[38]의 587.8 kJ/mol, Johnson과 Cutler[39]의 628 kJ/mol, Young과 Cutler[40]의 481 kJ/mol 및 Coble[41]의 691 kJ/mol 값으로 발표된 것보다는 낮은 값이다.

4. 결 론

초음파 분무 열분해 알루미나 분체로부터 1600°~1700℃ 범위의 소정 온도에서 상대 밀도가 80~92 %의 갖고 있으며 기공을 많이 갖는 조직으로 소성 온도 및 유지 시간이 길어지면 과대 입성장을 일으킨 미세구조를 갖는다. 결정립 성장 동력학에 대한 연구로부터 초음파 분무 열분해 알루미나 분체의 소성시 정상 입성장 결정립 크기 지수는 약 3이며, 결정립 성장 활성화 에너지는 386.77 kJ/mol이다.

참 고 문 헌

[1] W.H. Gitzen, Alumina as a Ceramic Material (The Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville, 1970) p. 135.

[2] D.W. Richardson, Modern Ceramic Engineering, 2nd ed., (Marcel Dekker, Inc., New York, 1992) p. 374.

[3] S.I. Matsuda, Refractories, Japan, 38 (1986) 419.

[4] R.L. Coble, J. Appl. Phys. 32 (1961) 787.

[5] M.F. Ashby, Acta Metall. 22 (1974) 275.

[6] J.E. Burke et al., Sintering Process, G.C. Kuczynski, Ed. (Plenum Press, New York, 1980) p. 417.

[7] N.J. Shaw, Powder Metallurgy Int. 21 (1989) 16.

[8] H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mitutai and M. Kato, Yogyo-Kyokai-Shi 93 (1985) 382.

[9] H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, Am. Ceram. Soc. Bull. 65 (1986) 1399.

[10] T.Q. Liu, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, J. Mater. Sci. 21 (1986) 3698.

[11] O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, Yogyo-Kyokai-Shi 94 (1986) 813.

[12] T. Yano, K. Nonaka, K. Saito, N. Otsuka, Yogyo-Kyokai-Shi 95 (1987) 121.

[13] T.T. Kodas, E.M. Engler, V.Y. Lee, R. Jacowitz, T.H. Baum, K. Roche and S.S. Parkinson, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1622.

[14] B. Dubois, F. Cabannes, D. Ruffier and P. Odier, Euro-Ceramics, G. De With et al., Ed., Vol. 1 (Elsevier Applied Sci. Pub. Ltd., London, 1989) p. 431.

[15] B. Dubios, D. Ruffier and P. Odier, Ceramic Powder Processing Science, H. Hausner, G.L. Messing and S. Hirano, Ed., (Deutsche Keramische Gessellschaft, 1989) p. 229.

[16] R.J. Sullivan, T.T. Srinivasan and R. E. Newnham, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 3715.

[17] J.H. Lee, H.J. Cho and S.J. Park, Ceramic Transaction, Ceramic Powder Science Ⅳ, S. Hirano, G.L. Messing and H. Hausner, Ed., Vol. 22 (The Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville, 1991) p. 39.

[18] Jeong-Hyun Park and Kyeong-Sik Cho, Proceeding of 12 Japan-Korea Seminar on Ceramics, Tsukuba, Japan, (The Jpn. Ceram. Soc. Inc., 1995) p. 537.

[19] J.H. Park and K.S. Cho, J. Eng. Res. Instit. Yonsei Univ. 25 (1993) 37.

[20] G.L. Messing, S.-C. Zhang and G.V. Jayanthi, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2707.

[21] S. Sumita, J. Ceram. Soc. Jpn. 99 (1991) 538.

[22] S. Sumita and H.K. Bowen, Ceramic Powder Science, G.L. Messing, K.S. Mazdiyasni, J.W. McCalnley and R. A. Harber, Ed., (The Am. Ceram. Soc., Inc., Westerville, 1988) p. 840.

[23] S. Horiki, Fine Ceramic for Future Creation, (Japan Fine Ceramic Association, Tokyo, 1988) p. 23.

[24] R.R. Ciminelli, Synthesis of Alumina from $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ by the Evaporative Decomposition of Solution Process, M.S. Thesis, The Pennsylvania State University, (1983).

[25] W.A. Kaysser, M. Sprissler, C.A. Handwerker and J.E. Blendell, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 339.

[26] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S.T. Teicher and P. Vegron, Aerosol and Atmospheric Chemistry, G.M. Hidy, Ed., (Academic Press, New York, 1972) p. 45.

[27] C.A. Handwerker, P.A. Morris and R.L. Coble, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1987) 130.

[28] S.M. Mukhopadhyay, A.P. Jardine, J. M. Blakely and S. Baik, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 358.

[29] S.C. Hanssen and D.S. Philips, Phil. Mag. A47 (1983) 209.

[30] D.W. Susenitzky and C.G. Carter, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 2485.

[31] S. Baik and C.L. White, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 682.

[32] H.D. Kim, Microstructure Control in Alumina, Doktor-Ingenieurs Dissertation, Rheinish-Westfälischen Technischen Hachschule Aachen (1987).

[33] R.L. Coble, J. Appl. Phys. 32(1961) 793.

[34] C.A. Bruch, Am. Ceram. Soc. Bull. 41 (1962) 799.

[35] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman, Introduction to Ceramics, 2nd. ed. (Wiley-Interscience, New York, 1976) p. 469.

[36] M. Hillert, Acta Metall. 13 (1965) 227.

[37] Ken Ando, Advances in Ceramics, Nonstoichiometric Compounds, C.RA. Catlow and W.C. Mackrodt, Ed., Vol. 13 (The Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville, 1987) p. 149.

[38] J.R. Keski and I.B. Cutler, J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 653.

[39] D.L. Johnson and I.B. Cutler, J. Am. Ceram. Soc. 46 (1963) 545.

[40] W.S. Yong and I.B. Cutler, J. Am. Ceram. Soc. 53 (1970) 659.

[41] R.L. Coble, J. Am. Ceram. Soc. 41 (1958) 55.