

## 소결 분위기와 조성이 TiB<sub>2</sub>-AlN-BN 복합체의 반응 가압 소결에 미치는 영향

이기민 · 김형종 · 최헌진 · 이준근  
한국과학기술연구원 복합기능세라믹스센터  
(2000년 3월 11일 접수)

### Effect of Atmosphere and Composition on the Fabrication of TiB<sub>2</sub>-AlN-BN Composites by Reactive Hot Pressing

Ki-Min Lee, Hyung-Jong Kim, Heon-Jin Choi and June-Gunn Lee

Multifunctional Ceramics Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea  
(Received March 11, 2000)

#### 초 록

Ti, Al, BN 혼합체의 가압 반응 소결에 의한 TiB<sub>2</sub>-AlN-BN 복합체 제조시 분위기와 출발원료의 조성에 따른 반응 생성물과 복합체의 물성 변화를 조사하였다. 질소 분위기에서 소결시 출발원료의 Ti는 N<sub>2</sub>와 반응하여 TiN이 형성되었으며, 이러한 질화 반응은 치밀화를 억제하여 복합체의 기계적 특성과 전기적 특성을 저하시켰다. 반면 아르곤 분위기에서 소결시 TiN 생성반응은 일어나지 않았으며, 따라서 치밀화 증기에 따라 향상된 특성을 갖는 복합체를 제조할 수 있었다. 또한 BN 첨가량이 증가할수록 치밀화가 억제되어 기계적 특성과 전기적 특성이 저하되었다. 아르곤 분위기에서 출발원료로 Ti, Al, BN 몰비를 1:2:1.6인 혼합체를 사용할때 곡강도 318 MPa, 파괴인성 3.5 MPa·m<sup>1/2</sup>, 전기 전도도 276 μΩ·cm를 갖는 TiB<sub>2</sub>-AlN-BN 복합체를 제조할 수 있었다.

#### ABSTRACT

Effects of the chemical composition and sintering atmosphere on the formation of reaction phases and physical properties of reactive hot-pressed TiB<sub>2</sub>-AlN-BN composites were investigated. At N<sub>2</sub> atmosphere, TiN was formed by the reaction between Ti and N<sub>2</sub>, which inhibited the densification and results in inferior mechanical- and electrical properties of the composites. However, at Ar atmosphere, enhanced densification and physical properties of composites were obtained due to that the TiN formation reaction was excluded. Densification of the composites was also hindered by BN, therefore, inferior mechanical- and electrical properties of composites were obtained with amount of BN in the starting materials. At Ar atmosphere, TiB<sub>2</sub>-AlN-BN composites having 318 MPa of flexural strength, 3.5 MPa·m<sup>1/2</sup> of fracture toughness and 276 μΩ·cm of electrical resistivity were fabricated from mole ratio 1:2:1.6 of Ti-Al-BN mixtures.

**Key words :** Titanium diboride, Composites, Reactive hot pressing, Properties

#### 1. 서 론

TiB<sub>2</sub> 또는 TiB<sub>2</sub>-계 복합체는 고융점, 고경도등 우수한 기계적 특성과 함께 높은 전기 전도도와 내화학성으로 인해 전극과 진공 배탈 라이징 용융 재료로 관심을 받고 있다. 특히 TiB<sub>2</sub>-AlN-BN 복합체의 경우, Pb-electrobaths의 양극이나 증발 증착을 위한 치구로 많이 이용되고 있다.<sup>1,3)</sup>

TiB<sub>2</sub>-계 복합체는 그 동안 TiB<sub>2</sub> 분말을 출발원료로 하여 가압 소결법으로 주로 제조하였다.<sup>4,5)</sup> 그러나 이 방법은 TiB<sub>2</sub> 원료가 고가라는 점과 소결 과정에서 높은 소결 온도, 그리고 물성을 열화시키는 소결 첨가제를 필요하다는 점이 단점으로 지적되었다.

소결 과정 중에 화학반응으로 인해 발생하는 반응열을 이용하는 반응 소결법은 다양한 조성의 세라믹스를 소결하는

데 응용되었다.<sup>6-8)</sup> 이 방법은 외부에서 열을 가하는 것 외에 자체 발열 반응으로 인해 소결에 요구되는 열을 공급할 수 있다는 점에서 큰 장점을 지니고 있다. 따라서 소결성이 우수하고, 기존의 소결법에 비해 첨가제로 인한 불순물의 영향을 줄일 수가 있다. 또한 소결 전·후의 수치 변화가 거의 없기 때문에 소결 후 가공이 불필요한 장점을 지니고 있다. 여기서 반응 가압 소결이란 반응 소결을 바탕으로 보다 높은 밀도를 얻기 위해 반응 중, 압력을 가하는 것을 말한다.

본 연구에서는 일반적으로 원료가 고가이고 난소결성인 TiB<sub>2</sub>-계 복합체를 Ti, Al, 그리고 BN 혼합물을 사용하여 반응 가압 소결 하므로써 원료의 가격이나 난소결성의 문제를 해결하고자 하였다. 이에 따라 Ti, Al, BN 혼합물을 반응 가압 소결 하여 TiB<sub>2</sub>-계 복합체를 제조할 때 중요한 공정 변수인 혼합물의 조성과 분위기가 소결시 생성되는 화합물

이나 복합체의 전기적, 기계적 물성에 주는 영향을 조사 하였다.

## 2. 실험 방법

출발 원료로 Ti(99.8%, -200 mesh, CERAC, USA), Al (99.9%, -325 mesh, High Purity Chem., Japan). BN (grade A01, H. C. STARK, Germany) 분말을 사용하였다. Table 1에 나타낸 조성의 분말을 WC 볼과 에탄올을 사용하여 4 시간동안 습식 혼합 하였다. 혼합한 분말은 약 70 °C의 oven에서 24 시간 건조하였으며, 100 mesh 체로 체 가름을 하였다. 준비된 분말을 BN으로 도포한 직경 30 mm 흑연 몰드에 넣고, 약 15°C/min의 속도로 1950°C 까지 승온시킨 후, 30 분간 유지시킨 후 로냉하였다. 가압은 질소 또는 아르곤 분위기에서 1000°C부터 3 kg/min(0.4 MPa/min)정도로 주어 180 kg<sub>f</sub> (25 MPa)로 소결 하였다.

소결체의 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였으며, 이론 밀도는 반응이 완전히 이루어진 것을 가정하여 예측되는 반응 생성물과 미반응물 비로부터 구하였으며, 이를 근거로 상대밀도를 계산하였다. X-ray 회절법을 이용하여 반응 생성물을 분석하였으며, 주사전자현미경 (SEM)으로 복합체의 미세 구조를 관찰하였다. 비저항은 시편을 10×10×0.5 mm<sup>3</sup>로 절단. 양면을 1 μm까지 미세 연마한 후 resistivity tester (Napson RT-8A-8, Japan)를 사용하여 4-point probe 방법으로 측정하였다. 강도 측정은 시편을 1.5×2×25 mm<sup>3</sup>로 절단한 후, 다이아몬드 휠 600 번으로 표면을 가공하여 4점 격임법으로 측정하였다. 파괴인성은 Vicker's indenter를 이용한 압흔법으로 10 kg<sub>f</sub>의 하중을 가하면서 측정하였다.<sup>7)</sup>

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 질소 분위기에서 반응 가압 소결한 시편의 X-ray 회절결과를 나타낸 것이다. 질소 분위기에서 반응 가압 소결한 경우 모든 조성에서 TiB<sub>2</sub>와 AlN이 주된 상으로 관찰되었으며, TiN과 BN은 소량 존재하는 것으로 관찰 되었다. 따라서 Ti와 Al을 출발물질로 하여 반응 가압 소결을 할 때 다음과 같은 반응에 의해 TiB<sub>2</sub>와 AlN이 형성되는 것으로 판단된다.

Table 1. Compositions of the Starting Powders (wt %)

	TAB2	TAB3	TAB4	TAB5	TAB6
Ti	33.8	32.7	31.6	30.6	29.7
Al	38.1	36.8	35.6	34.5	33.4
BN	28.1	30.5	32.8	34.9	36.9
mole ratio (Ti:Al:BN)	1:2:1.6	1:2:1.8	1:2:2	1:2:2.2	1:2:2.2

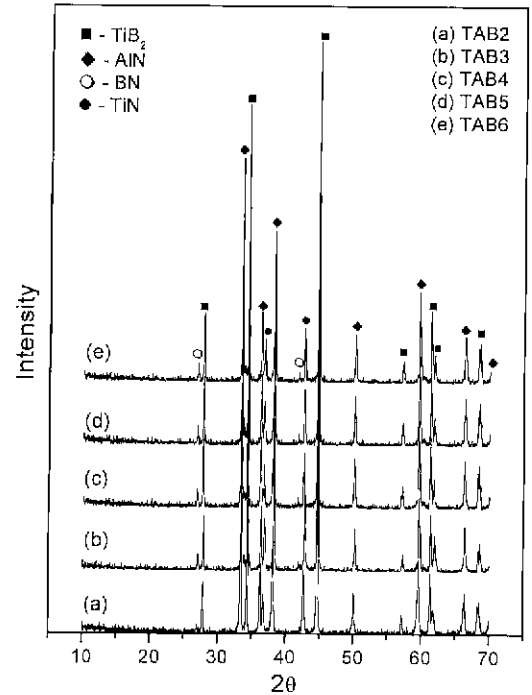


Fig. 1. XRD patterns of specimens reactive hot-pressed at 1950°C, 25 MPa in N<sub>2</sub>.



열역학 자료<sup>10)</sup>에 의한 반응 (1)의 반응열은 108.8 Kcal/mole 으로 반응 가압 소결 중 TiB<sub>2</sub>와 AlN을 형성하는 동안에 발열 반응이 일어나 치밀화에 기여 할 것으로 예상된다.

Fig. 1은 질소 분위기에서 반응 가압 소결한 각 시편의 X-ray 회절결과를 나타낸 것이다. 질소 분위기에서 반응 가압 소결한 복합체에서는 TiN과 BN이 소량 존재하는 것으로 관찰되었다. BN이 관찰되는 것은 출발원료에 포함된 BN이 완전히 반응하지 못하였기 때문이며, 이는 출발조성에서 BN 양이 증가함에 따라 복합체에 BN이 더욱 다량 존재하는 결과로부터 예측 할수 있다. 반면 복합체에 존재하는 TiN은 다음과 같은 반응에 의해 형성된 것으로 추측 된다.



또는



열역학 자료<sup>10)</sup>를 근거로 질소 분압과 반응 온도에 따른 반응 (2)와 반응 (3)의 진행 가능성을 계산하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 각 반응 경계선의 오른쪽에 해당하는 조건에서는 반응 자유 에너지가 0 보다 크므로 정반응으로의 진행이 불가능하다. 질소 분압을 1 기압이라 가정 하면, 소결이 진행되는 온도 (2123 K)에서는 반응 (1) 보

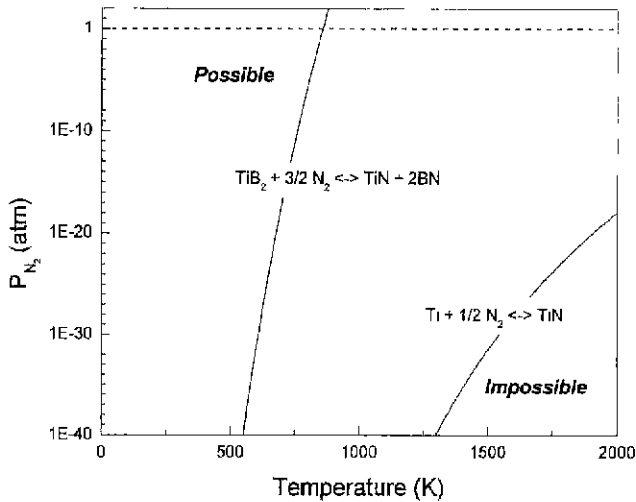


Fig. 2. Partial pressure of nitrogen in equilibrium with two systems versus temperature. At partial pressure below the curve for any substance the inverse reaction is possible, while above the curve the forward reaction is possible.

다는 반응 (3)의 진행이 가능한 것으로 나타났다. 따라서 질소 분위기에서 Ti-Al-BN 복합체를 반응 가압 소결 할 경우 Ti이 질소와 반응하여 TiN이 형성된다는 것을 알 수 있다.

한편 TiN의 형성에 참여하는 질소 성분은 원료 (즉, BN 에 포함된 질소), 또는 질소 분위기에서 유입될 수 있다. Fig. 3은 질소 분위기에서 반응 가압 소결한 시편의 내부와 외부를 각각 나누어 X선 회절 분석한 결과이다. 이 결과에서 외부에서는 많은 양의 TiN이 형성되지만, 내부에서는 상대적으로 적은 양의 TiN이 형성된다는 것을 알 수 있다. 이는 출발원료중의 Ti이 분위기 질소와 직접적으로 반응한다는 것을 의미한다. 따라서 반응 (3)에 참여하는 질소 성분은 소결 분위기에서 유입되었을 것으로 판단된다. 그리고, Fig. 3에서 X-선의 상대강도로 볼 때 외부보다는 내부에서 TiB<sub>2</sub>가 많이 생성되었다. 이는 TiN이 형성되면서 Ti와 BN 반응에 참여할 수 있는 Ti량이 감소하기 때문으로, 결국 TiN 생성이 TiB<sub>2</sub> 생성을 억제하는 역할을 하기 때문이다. 따라서 이는 Ti과 N<sub>2</sub> 사이의 반응이 Ti와 BN 사이의 반응과 경쟁 관계에 있다는 것을 의미한다.

Fig. 4는 아르곤 분위기에서 반응 가압 소결한 각 시편의 X-ray 회절결과를 나타낸 것이다. 아르곤 분위기에서 반응 가압 소결한 경우 각 조성에서 TiB<sub>2</sub>와 AlN이 주된 상으로 나타났으며, BN은 반응 (1)에 의한 화학양론조성보다 과잉으로 첨가된 경우에만 부상으로 나타난 반면 TiN은 생성되지 않았다. 이 결과를 질소 분위기 소결 결과와 비교하면, 반응 (2)에 의해 TiN이 형성되며, 이 반응은 반응 (1)과 경쟁 관계에 있다는 것을 확인할 수 있다. 따라서 Ti와 Al의 반응 가압 소결에서 질소 분위기 보다는 아르곤 분위기를

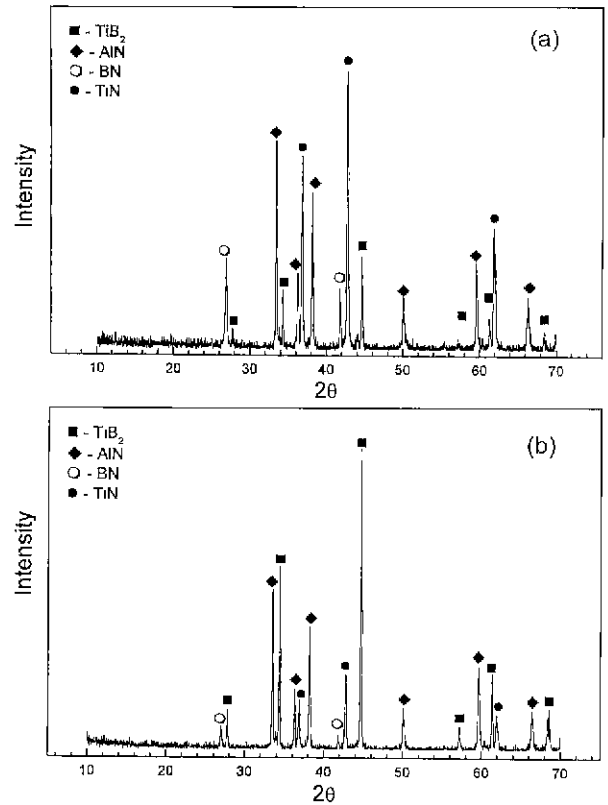


Fig. 3. XRD patterns of the outer (a) and the interior (b) region of specimen reactive hot-pressed at 1950°C, 25 MPa in N<sub>2</sub>.

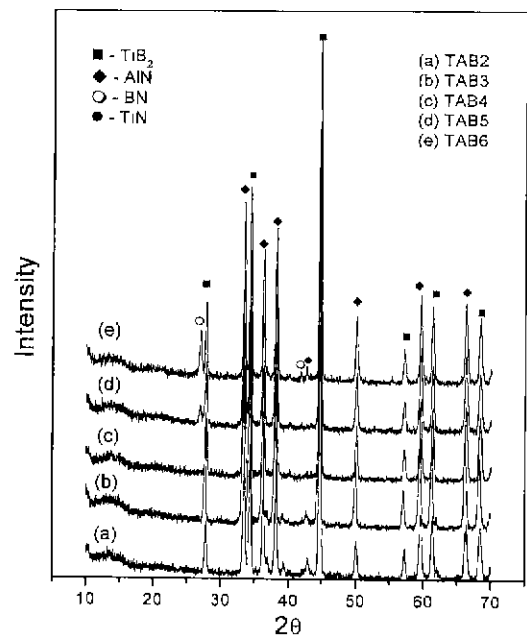


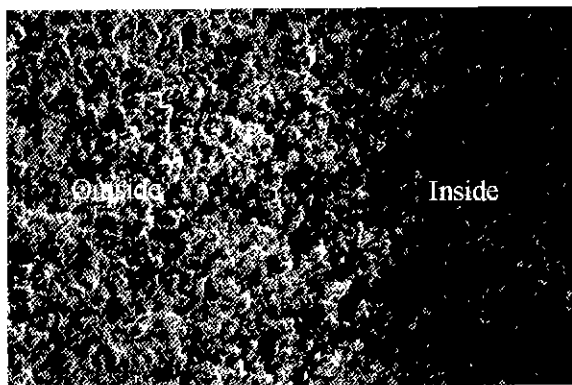
Fig. 4. XRD patterns of specimens reactive hot-pressed at 1950°C, 25 MPa in Ar.

사용하는 것이 발열 반응열 이용과 치밀화의 관점에서 보다 유리할 것으로 판단된다.

**Table 2.** Characteristics of Reactive Hot-Pressed Specimens

	Relative Density (%)	Electrical Resistivity ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	Mechanical Properties	
			$\sigma_f$ (MPa)	$K_{IC}$ (MPa $m^{1/2}$ )
N <sub>2</sub> Atmosphere				
TAB2	98.15	291.5	210 ± 7	3.2 ± 0.2
TAB3	96.82	441.5	199 ± 14	2.9 ± 0.6
TAB4	97.33	443.5	189 ± 5	3.0 ± 0.1
TAB5	89.16	649.2	-	-
TAB6	87.23	686.1	-	-
Ar Atmosphere				
TAB2	98.74	276.3	318 ± 59	3.5 ± 0.4
TAB3	98.67	292.6	261 ± 13	3.0 ± 0.1
TAB4	99.22	304.2	246 ± 17	3.8 ± 0.2
TAB5	98.73	306.1	227 ± 17	3.5 ± 0.5
TAB6	97.32	306.6	218 ± 13	2.8 ± 0.1

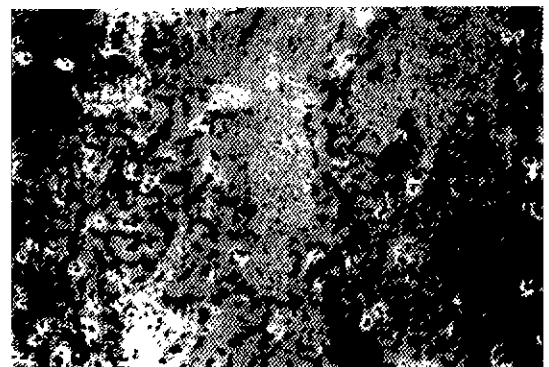
각 분위기에서 반응 가압 소결한 시편의 상대밀도를 Table 2에 나타내었다. 전반적으로 아르곤 분위기에서 소결한 경우가 질소 분위기에서 소결한 경우에 비해 더 높은 밀도를 얻을 수 있었고, 분위기와 무관하게 BN 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 감소하였다. 또한 질소 분위기에서는 BN 첨가량에 따라 밀도감소가 크지만, 아르곤 분위기에서는 별반 크지 않았다. 질소 분위기에서 전체적으로 밀도가 낮은 것은, TiN 생성으로 인하여, TiB<sub>2</sub> 형성에 소모되는 Ti 양을 줄이고, TiB<sub>2</sub>의 치밀화 구동력으로 작용할 수 있는 반응열을 소모하기 때문이다. 또한 TiN이 생성된다는 것은 치밀화에 방해되는 새로운 상이 형성됨으로, 이것도 질소 분위기에서 밀도가 낮은 원인으로 될 수 있다. 이것은 질소분위기에서 소결한 TAB4와 TAB5의 경우 내부는 치밀한 조직이 관찰되는데 비해 외부는 기공이 많은 미세구조가 관찰된 것으로부터 알 수 있다(Fig. 5). 반면 아르곤 분위기의 경우 TiB<sub>2</sub>를 형성하는데 참여하는 Ti의 손실이나, 반응열의

**Fig. 5.** Micrograph of the outer and interior region of specimen reactive hot-pressed at 1950°C, 25 MPa in N<sub>2</sub>.

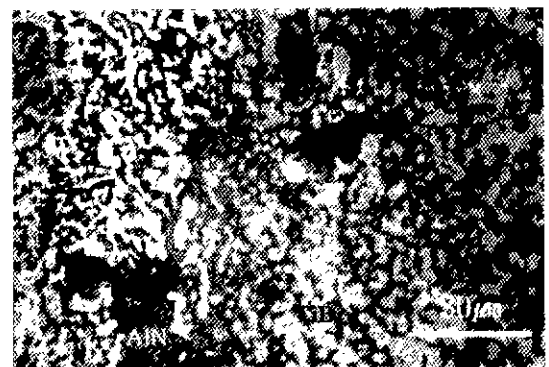
손실이나, 치밀화에 방해되는 추가 상이 없기 때문에 높은 밀도를 얻을 수 있었다. BN 첨가량이 증가함에 따라 모든 소결 분위기에서 밀도가 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 BN은 매우 안정한 화합물이기 때문에 BN이 반응 (1)로 완전히 소모되지 않고 잔류할 경우 치밀화를 방해하기 때문이다. 본 연구에서 반응 가압 소결을 이용할 경우 소결 첨가제를 첨가하지 않아도 97% 이상의 높은 밀도를 얻을 수 있었고, 이는 반응 가압 소결이 TiB<sub>2</sub> 복합체 제조에 유용한 방법이 될 수 있다는 것을 의미한다.

Fig. 6은 각 분위기에서 반응 가압 소결한 시편의 미세구조이다. 질소 분위기에서 소결된 시편은 기공이 많으며, TiB<sub>2</sub> 또는 TiN(흰 부분)이 불균일하게 생성되었다. 반면 아르곤 분위기에서 소결된 시편은 TiB<sub>2</sub>(흰 부분)와 AlN(검은 부분)이 비교적 균일하게 분포되었으며, 잔류 기공도 적었다. 각 시편에서 TiB<sub>2</sub> 입자의 크기는 약 5  $\mu\text{m}$  이하로 (Fig. 7 참조), 작은 TiB<sub>2</sub> 입자들로 구성된 복합체의 미세구조를 얻을 수 있었다.

Table 2에 각 분위기에서 반응 가압 소결한 시편의 강도와 파괴인성 값을 정리하였다. Table 2에서 질소 분위기에서 반응 가압 소결한 TAB4와 TAB5 조성은 밀도가 너무 낮아 강도와 인성 값을 측정하는 것이 무의미하다고 판단하여 결과를 표시하지 않았다. 강도 값은 아르곤 분위기에서



(a)



(b)

**Fig. 6.** Microstructures of reactive hot-pressed specimens : TAB4 in N<sub>2</sub> (a) and TAB4 in Ar (b).

소결된 시편에서 높은 값이 나타났으며, BN 첨가량의 증가에 따라 감소하였다. 가장 높은 강도 값은 아르곤 분위기에서 소결한 TAB<sub>2</sub> 조성에서 나타났다(320 MPa). 파괴인성 값은 전체적으로 2.8~3.8 MPa·m<sup>1/2</sup>의 범위에서 나타났으며, 아르곤 분위기에서 소결한 TAB<sub>4</sub> 조성에서 가장 높은 인성 값이 나타났다.

Fig. 7은 각 분위기에서 반응 기압 소결한 시편의 파단면으로 질소 분위기에서 소결한 경우 아르곤 분위기보다 큰 입자들이 형성되었으며, 이는 아르곤 분위기에서 소결한 시편에 비해 낮은 강도를 갖는 원인이 된 것으로 추측된다. 한편 Fig. 7에서 보는 바와 같이 균열진행은 TiB<sub>2</sub> 입자에서 굴절되는 것으로 나타나 복합체의 TiB<sub>2</sub> 입자가 파괴 인성을 향상시키는데 기여한 것으로 판단된다.

TiB<sub>2</sub>계 복합체 응용을 위해 고려해야 할 중요한 특성 중 하나는 전기전도도이다. Table 2에 각 분위기에서 반응 기압 소결한 시편의 전기 저항 값을 정리하였다. 전기 저항 값은 질소 분위기에서 반응 기압 소결한 경우 높게 나타났고, BN 함량이 증가함에 따라 높아지는 경향이 나타났다. 또 아르곤 분위기인 경우 변화값이 작은 반면 질소분위기에서 큰 것으로 나타났다. 일반적으로 전기전도도는 시편에 존재하는 기공과 전도성을 가진 상의 연속성에 크게 영향을 받는다.<sup>11)</sup> 따라서 질소 분위기에서 반응 기압 소결한 시편

의 전기 저항 값이 높게 나타나는 것은 앞서 설명한 결과에서 알 수 있듯이 기공이 많고, 전도상인 TiB<sub>2</sub>가 연속적으로 분포되지 못한데 가장 큰 원인이 있는 것으로 보인다(Fig. 5). 또한 TiN의 생성도 높은 저항 값이 나타난 원인으로 보인다. TiN은 비록 낮은 전기 저항 값을 갖지만(25 μΩ·cm), TiB<sub>2</sub>(15 μΩ·cm)에 비해 높은 값을 갖는다. 또한 TiN이 생성되면 TiB<sub>2</sub>나 AlN과 열팽창 계수 차이가 크기 때문에 (TiN, TiB<sub>2</sub>, AlN의 열팽창 계수는 각각 9.4, 4.6~6.4, 5.6 × 10<sup>-6</sup>/°C이다) 치밀화 된후 냉각시 잔류응력이 크게 발생하면서 미세균열(microcracking)을 일으킬 가능성이 있으며,<sup>11,12)</sup> 이는 높은 저항 값을 나타내는 원인으로 작용할 가능성이 있다. 반면 아르곤 분위기에서 반응 기압 소결한 경우 낮은 전기 저항 값이 나타났으며, 조성에도 큰 영향을 받지 않았다. 한편 본 연구에서 얻은 복합체의 전기 저항 값은 전기 전도성을 응용한 제품에서 일반적으로 요구하는 전기저항 값 (700 μΩ·cm) 보다 낮은 값을 갖는 것으로 나타났다. 실제 응용에 문제가 없는 전기적 특성을 갖춘 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

1. Ti, Al 그리고 BN을 출발원료로 하여 반응 기압 소결

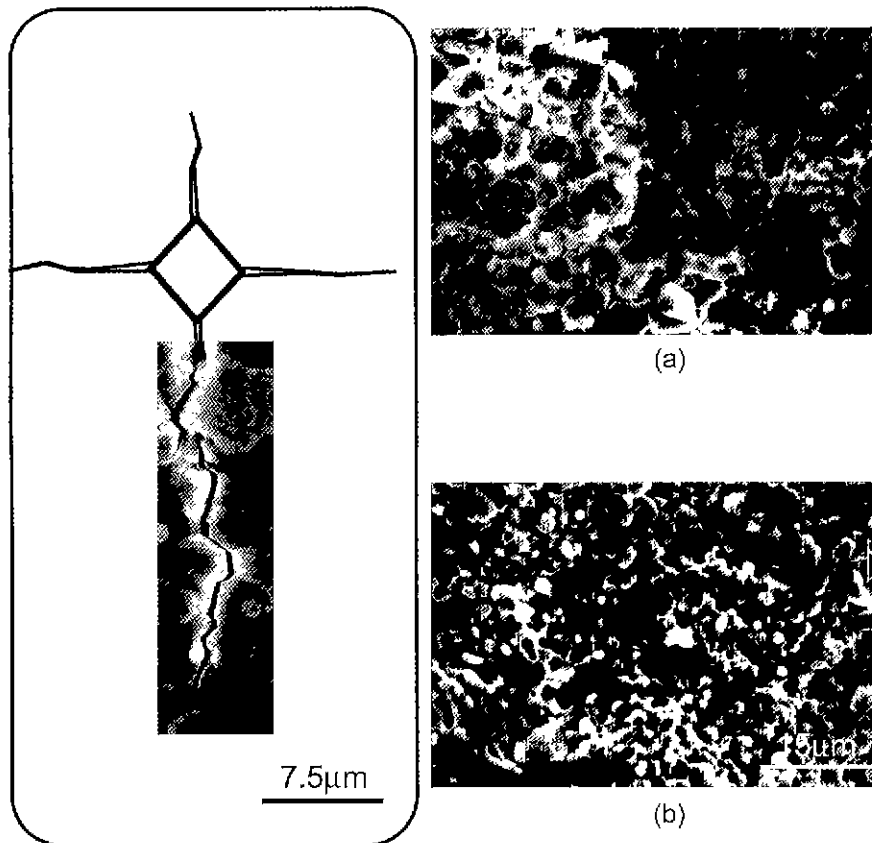


Fig. 7. Crack path and fracture surfaces of TAB<sub>4</sub> in N<sub>2</sub> (a) and TAB<sub>4</sub> in Ar (b); showing crack deflection at TiB<sub>2</sub> grains.

에 의해  $TiB_2$ 계 복합체를 제조할 수 있었다.

2. 질소 분위기에서 반응 가압 소결하는 경우 Ti이 분위기의  $N_2$ 와 반응하여  $TiN$ 이 형성되었다. 그리고  $TiN$ 의 형성은 소결 구동력을 저하시키고 치밀화를 방해하며, 복합체의 기계적, 전기적 특성을 열화 시키는 가장 큰 원인이 되었다.

3. 소결한 복합체는 질소 분위기에서 보다는 아르곤 분위기에서 전체적으로 치밀화가 우수하였으며, 이는 가압 소결시  $Ti+2Al+2BN \rightarrow TiB_2+2AlN$  반응 과정에서 발생하는 반응열이 치밀화에 기여했기 때문인 것으로 추측된다.

4. 아르곤 분위기에서 몰비가 1:2:1.6인 Ti, Al, BN의 혼합물을 반응 가압 소결하여 강도 318 MPa, 파괴인성  $3.5 MPa \cdot m^{1/2}$ , 전기전도도  $276 \mu\Omega \cdot cm$ 를 갖는  $TiB_2-AlN-BN$  복합체를 얻을 수 있었다.

## REFERENCES

1. D. A. Hoke, D. K. Kim, J. C. LaSalvia and M. A. Meyers, "Combustion Synthesis/Dynamic Densification of  $TiB_2-SiC$  Composite." *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(1), 177-182 (1996).
2. H. R. Baumgartner, "Mechanical Properties of Densely Sintered High Purity Titanium Diboride in Molten Aluminium Environments," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(7), 490-497 (1984).
3. W. A. Zdaniewski, "Role of Microstructure and Intergranular Phase in Corrosion of  $TiB_2$  Exposed to Liquid Aluminium," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(11), C309-C312 (1985).
4. V. C. Kokabi, K. Shobu and T. Watanabe, "Studies of the Mechanical Properties of  $TiB_2-6\%TaB_2-1\%CoB-x\%mZrO_2$ ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 885-890 (1997).
5. J. T. Guo and Z. P. Xing, "Investigation of NiAl- $TiB_2$  In situ Composites," *J. Mater. Res.*, **12**, 1083-1090 (1997).
6. W. B. Johnson, T. D. Claar and G. H. Schiroky, "Preparation and Processing of Platelet-Reinforced Ceramics by the Directed Reaction of Zirconium with Boron Carbide." *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**(7), 588-598 (1989).
7. W. B. Johnson, T. D. Claar and G. H. Schiroky, "Microstructure and Properties of Platelet-Reinforced Ceramics Formed by the Directed Reaction of Zirconium with Boron Carbide." *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**(7), 599-609 (1989).
8. K. Matsuura, T. Kitamura and M. Kudoh, "Microstructure and Mechanical Properties of NiAl Intermetallic Compound Synthesized by Reactive Sintering under Pressure," *J. Mater. Proc. Tech.*, **63**, 298-302 (1997).
9. B. R. Lawn and E. R. Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mater. Sci.*, **10**, 2016-2024 (1975).
10. M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. Mc Donald and A. N. Syverud, JANEF Thermochemical Tables 3rd Ed., American Chemical Society and the American Institute Physics for the National Bureau of Standard. New York, 1985.
11. A. Malliaris and D. T. Turner, "Influence of Particle Size on the Electrical Resistivity of Compacted Mixtures of Polymeric and Metallic Powders." *J. Applied Phys.*, **42**, 614-618 (1971).
12. K. T. Faber and A. G. Evans, "Crack Deflection Processes-I. Theory," *Acta Metall.*, **31**, 565-576 (1983).
13. K. T. Faber and A. G. Evans, "Crack Deflection Processes-II. Experiment," *Acta Metall.*, **31**, 577-584 (1983).