

소결분위기 제어에 의한 $Al_2O_3/Fe-Ni$ 나노복합재료의 제조 및 특성

이홍재 · 정영근[†] · 오승탁* · 이재성* · Tohru Sekino**

요업기술원 나노세라믹센터

*한양대학교 금속재료공학과

**오사카대학교 산업과학연구소

(2001년 11월 28일 접수; 2001년 12월 26일 승인)

Fabrication of $Al_2O_3/Fe-Ni$ Nanocomposites by Atmosphere-controlled Sintering and their Properties

Hong-Jae Lee, Young-Keun Jeong[†], Sung-Tag Oh*, Jai-Sung Lee* and Tohru Sekino**

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

*Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

**Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Osaka 567-0047, Japan

(Received November 28, 2001; Accepted December 26, 2001)

초 록

소결 분위기가 금속입자분산 세라믹스기 복합체의 미세 조직 및 물성에 미치는 영향에 대하여 조사하고자 화학적 방법으로 합성한 $Al_2O_3/Fe-Ni$ 나노복합분말을 수소 및 아르곤 가스 분위기, 또한 소결온도 등으로 제어하여 열간가압 소결하였다. 수소 분위기에서 소결한 복합체는 아르곤분위기의 경우보다 반응상 $FeAl_2O_4$ 의 형성이 억제되었으며, 증가된 파괴강도 및 인성 값을 나타내었다. 또한, 소결 온도를 낮추었을 경우 기지상 및 금속 분산상의 미세화와 향상된 기계적 성질을 얻을 수 있었다. 소결 조건에 따른 기계적 특성의 변화는 주로 반응상의 형성과 관련된 미세조직 특성에 의존하는 것으로 해석하였다.

ABSTRACT

To investigate an effect of sintering atmosphere on microstructure and properties of metallic particle dispersed ceramic based composites, the powder mixtures of $Al_2O_3/Fe-Ni$, synthesized by chemical solution process, were hot-pressed under different atmospheres such as hydrogen or argon gas and different sintering temperature. Hot-pressed composite in a hydrogen atmosphere exhibited less reaction phase of $FeAl_2O_4$ and enhanced mechanical properties than that in an argon atmosphere. Furthermore, decreasing hot-pressing temperature produced a refinement of ceramic matrix and metallic dispersion particles as well as improvement of mechanical properties. The change of mechanical properties in the composites with different sintering conditions was explained by microstructural characteristics relating to reaction phase formation.

Key words : Al_2O_3 -based Fe-Ni Nanocomposites, Hot-pressing, Sintering atmosphere, Microstructure, Mechanical property

1. 서 론

일반적으로 세라믹 재료는 높은 강도, 내식성, 내마모성 등의 우수한 기계적 특성을 가지고 있어 구조용 재료로 널리 사용되고 있지만, 낮은 파괴 인성과 가공성으로 인해 응용 분야가 제한되어 왔다. 따라서, 이러한 취약점을 보완하기 위하여 세라믹 기지에 제2상을 첨가하여 세라믹 재료의 기계적 특성을 향상시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 특히 세라믹 기지에 나노미터 크기의 미세한 금속입자를 분산시킨 나노복합재료의 설계가 제안되어 세라믹 재료의 기계적 특성 향상은 물론 새로운 기능성 재료로의 응용이 가능

하게 되었다.^{4,6)} 예를 들어 Al_2O_3/W ,⁷⁾ Al_2O_3/Ni ,⁸⁾ $Al_2O_3/Ni-Co$ ⁹⁾ 등의 Al_2O_3 /금속 나노복합재료는 1 GPa 이상의 높은 파괴 강도와 증가된 파괴 인성 값을 나타내며, 나노미터 크기의 Ni 또는 Ni-Co상을 첨가한 경우 독특한 자기적 특성을 보여준다.

일반적으로 Al_2O_3 /금속 나노복합재료의 제조는 화학적인 방법으로 복합분말을 합성하고, 열간가압 소결로에서 환원 과정과 치밀화 하는 과정을 연속적으로 수행하는 공정으로 이루어지고 있다.⁸⁾ 따라서 요구되는 복합체의 미세조직 및 특성을 구현하기 위해서는 소결공정 변수의 적절한 조절이 중요하다. 특히, 철합금 등이 포함된 Al_2O_3 기 복합체에서는 기지상과의 반응으로 $FeAl_2O_4$ 상이 형성되기 때문에 정확한 소결공정의 제어가 요구된다.¹⁰⁾ 소결 공정 변수로서 소

[†] Corresponding author : ykjeong@kicet.re.kr

결온도, 시간, 소결 분위기, 소결 압력, 소결시 가열/냉각 속도 등이 있다. 그러나 소결 온도와 시간의 영향에 대한 연구에 비하여 소결 분위기에 대한 연구는 많이 이루어지지 못하였다. 소결 분위기는 치밀화 및 산화물 반응상의 형성에 커다란 영향을 미친다. 특히, 환원성인 수소가스를 소결 분위기로 사용할 경우는 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$ 계의 소결중 FeAl_2O_4 반응상의 형성을 억제할 수 있으며, 비확산가스인 아르곤 및 질소와는 달리, 소결 후기 단계에서 기공 내에 포획된 분위기 가스의 용이한 외부확산으로 소결체의 완전 치밀화를 가능하게 한다.^{11,12)}

본 연구에서는 대표적 연자성 재료인 Fe-50 wt%Ni 합금¹³⁾을 분산상으로 선택하여 Al_2O_3 기지에 나노크기로 분산시킨 나노복합재료를 제조하고자 하였다. 특히, 반응상을 제어하여 건전한 미세조직 및 향상된 기계적 특성을 얻고자 확산성 가스인 수소와 비확산성 가스인 아르곤을 소결분위기로 각각 사용하여 분위기 가스가 최종 소결체의 기계적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 이러한 결과를 바탕으로 요구되는 미세조직 및 특성을 만족하는 나노복합재료의 제조에 필요한 최적의 소결공정을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

금속 합금 분말의 최종 조성이 Fe-50 wt%Ni가 되도록 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (High Purity Chemetals Lab., Japan)를 에탄올 용액에 용해시킨 후, 소결체의 최종 조성이 $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ wt}\% \text{Fe-Ni}$ 이 되도록 계산하여 $0.2 \mu\text{m}$ 크기의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AKP-53, Sumitomo Chemical Co., Japan)를 첨가하였다. 혼합분말들을 polyethylene pot에 직경 5 mm의 고순도 Al_2O_3 볼과 함께 넣어, 에탄올 용액 내에서 24시간동안 습식밀링 하였다. 밀링한 분말들을 증류기를 이용하여 40°C 에서 건조한 후, 400°C 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소 후 형성된 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$ 산화물 혼합체는 다시 Al_2O_3 볼과 함께 24시간 습식밀링과 건조를 실시하였고, 균질한 혼합분말을 얻기 위해 직경 10 mm의 Al_2O_3 볼을 사용하여 24시간 동안 건식밀링 하였다.

제조된 혼합분말은 열간가압소결로 (hot-press)내에 장입하여 700°C 및 1100°C 에서 각각 1시간 및 30분 동안 수소분위에서 환원처리 후, 온도 및 소결분위를 달리 하여 치밀화 하였다. 소결조건은 각각, 1100°C 에서 아르곤 가스로 치환한 후 1450°C , 1시간 소결 (이하 1450°C-Ar), 소결전과정의 분위기를 수소가스로 유지하며 1450°C , 1시간 소결 (이하 1450°C-H_2) 및 1350°C , 1시간 소결 (이하 1350°C-H_2)이었다. 가압은 30 MPa의 압력으로 1차 수소환원이 끝나는 온도인 700°C 부터 행하였으며, 승온속도는 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 일정하게 유지하였고 소결이 끝난 후에는 노냉을 실시하였다.

열간가압한 소결체는 $3 \times 4 \times 36 \text{ mm}$ 크기의 bar 형태로

가공하여 각 조건에 대하여 시편을 5개씩 제작하였다. 밀도는 Archimedes법을 이용하여 측정하였고, X-선 회절분석(XRD) 및 주사전자현미경(SEM)을 통해 소결체의 미세구조 특성을 해석하였다. 기지상 Al_2O_3 크기는 소결체를 1350°C 에서 thermal etching 한 후 150개 이상의 입자크기를 측정하여 계산하였다. 파괴 강도는 cross head speed를 $0.5 \text{ mm}/\text{min}$, span length를 30 mm으로 하여 3점 꺾임강도법으로 측정하였고, 파괴 인성은 Indentation Fracture(IF) 방법(하중 98 N, 유지시간 15 s)으로 측정한 후 Antisik¹⁴⁾을 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결체의 미세조직

소결조건이 복합체의 조성, 밀도 및 입자크기 등 미세조직 변화에 미치는 영향을 분석하고자 소결온도 및 가스분위기를 변수로 치밀화 하였다. 앞선 실험결과에 의하면,¹⁰⁾ 금속질산염을 이용하여 합성한 분말혼합체를 700°C 에서 수소환원한 경우 순수한 Al_2O_3 와 $\gamma\text{-Fe-Ni}$ 의 나노복합분말로 형성된다고 보고 되었다. 그러나 Fig. 1의 XRD 분석결과와 같이 1350°C 및 1450°C 에서 가압소결한 모든 소결체는 Al_2O_3 및 $\gamma\text{-Fe-Ni}$ 상 이외에 반응상인 FeAl_2O_4 상이 형성되었으며, 소결분위기 및 온도에 따라 FeAl_2O_4 상의 intensity가 변화함을 알 수 있다. 즉, 저온에서 수소분위기를 사용하여 소결했을 경우 복합체는 상대적으로 낮은 FeAl_2O_4 의 intensity를 나타낸다. 이를 수치화하여 분석하고자 XRD 결과로부터 전체상의 peak intensity함에 대한 FeAl_2O_4 상 intensity의 비를 계산하였다.

Table 1은 각각의 공정조건에서 소결한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$ 복합체의 FeAl_2O_4 상에 대한 intensity 비를 나타낸 것이다. 1450°C , 아르곤 분위기(1450°C-Ar)에서 소결한 경우는

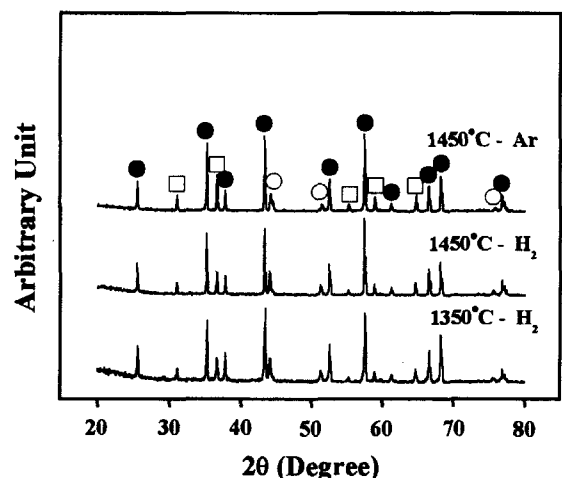


Fig. 1. XRD profiles of the composites with different hot-pressing condition (●: Al_2O_3 , ○: $\gamma\text{-Fe-Ni}$, □: FeAl_2O_4).

Table 1. Comparison of FeAl₂O₄ Intensity in Hot-pressed Composites with Different Sintering Atmosphere and Temperature

Specimen	$\frac{I_{\text{FeAl}_2\text{O}_4}}{I_{(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeNi} + \text{FeAl}_2\text{O}_4)}}$
1450°C-Ar	0.178
1450°C-H ₂	0.138
1350°C-H ₂	0.131

Table 2. Relative Density and Matrix Grain Size of Hot-pressed Composites with Different Conditions

Specimen	Relative density (%)	Matrix size (μm)
1450°C-Ar	96.5	3.16
1450°C-H ₂	97.5	2.08
1350°C-H ₂	97.5	1.64

0.178의 값을 나타내며, 수소분위기 (1450°C-H₂)에서는 0.138, 소결온도 1350°C(1350°C-H₂)에서는 0.131로 감소된 값을 보여준다. 즉, 아르곤 분위기 보다는 수소분위기에서, 또한 저온소결의 경우가 소결체 내에 형성되는 FeAl₂O₄ 반응상을 효과적으로 억제할 수 있음을 나타낸다. 이는 환원성 분위기인 수소가스의 영향으로 계 내에서의 산소분압을 낮추어주는 효과를 나타내기 때문에 산화물 반응상의 형성을 억제한 것으로 판단된다. 따라서 철계합금이 분산된 복합재료계에서, 소결중의 분위기제어는 반응상의 형성을 효과적으로 억제할 수 있기 때문에, 요구되는 미세조직을 갖는 복합재료의 제조에 유익한 공정으로 제시된다.

각 공정조건으로 열간가압 소결한 복합체의 상대밀도 및 미세조직 사진으로부터 측정된 기지상의 입자 크기 등을 Table 2에 제시하였다. 소결온도 1450°C에서 치밀화한 경우 수소가스 분위기에서 소결한 시편은 97.5%의 상대밀도로서 아르곤 분위기를 사용한 경우의 96.5% 보다 약간 증가된 상대밀도를 나타내었다. 또한, 1350°C, 수소분위기에서 소결한 시편의 경우 감소된 소결온도임에도 동일한 밀도 값을 나타내었다. 일반적으로, 분위기 가스는 소결후기 단계 중 기공이 고립될 때 그대로 기공 내에 포획되는데, 이때 분위기 가스가 수소와 같이 소결체 내에서 확산성일 경우 용이한 외부확산으로 소결체의 밀도를 증가시킬 수가 있다.¹¹⁾ 따라서 본 실험 계에서의 소결분위기에 따른 밀도차이는 이러한 확산성 및 비확산성 가스의 효과로 해석된다.

Fig. 2는 소결체의 파단면을 SEM으로 관찰한 미세조직 사진으로서, 약 600 nm 미만의 크기로 밝게 보이는 γ-Fe-Ni 분산입자들이 Al₂O₃ 기지상의 입계 또는 입내에 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다. 조직사진에서 명확히 보여주듯이 1450°C, 아르곤에서 소결한 복합체(Fig. 2a)는 수소분위기에서의 경우 (Fig. 2b) 보다 조대한 기지상 크기를 보

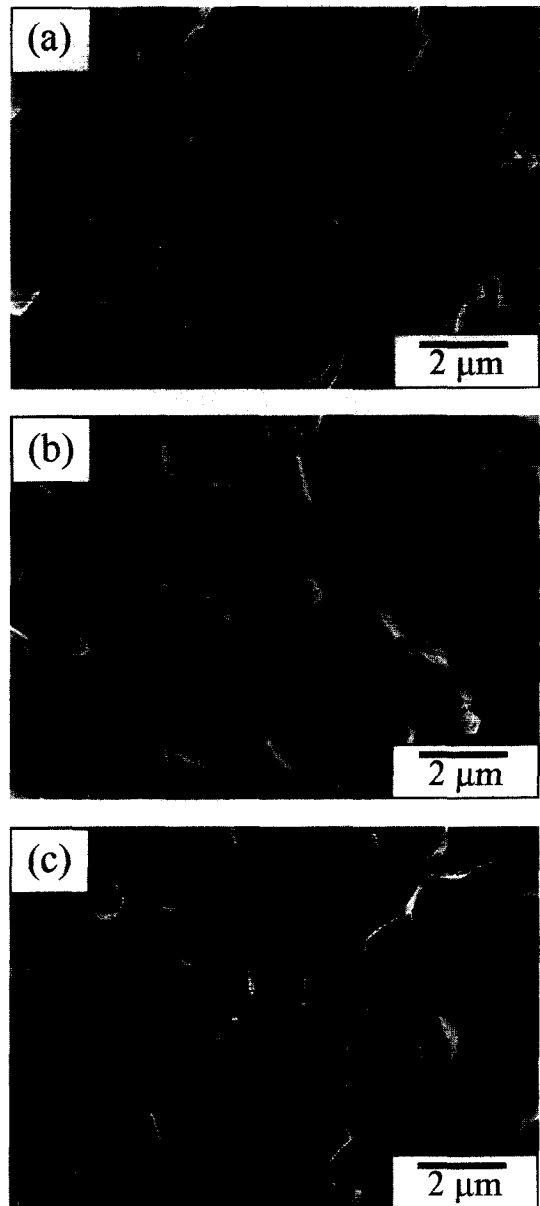


Fig. 2. Fracture surfaces of the hot-pressed specimens observed in SEM; (a) 1450°C in Ar, (b) 1450°C in H₂ and (c) 1350°C in H₂.

여주며, 1350°C, 수소분위기에서 소결한 시편(Fig. 2c)의 경우는 기지상과 분산상의 크기가 크게 감소하였다. 미세조직으로부터 측정된 기지상의 입도는 Table 2에 제시한 바와 같이, 1450°C-Ar 시편의 경우 3.16 μm에서 1450°C-H₂는 2.08 μm로 평균입도가 감소하였음을 알 수 있다.

본 실험계의 경우 동일한 소결온도에서 분위기에 따른 입도의 차이는 반응상 FeAl₂O₄의 형성과 관계가 있는 것으로 해석된다. Fig. 3은 1450°C-Ar 시편에서 반응상의 형상과 EDX 분석결과를 보여준다. Fig. 3에서 보여주듯이, 형성되는 반응상은 약 400 nm 크기를 갖으며, 이 입자는 Fe-Ni

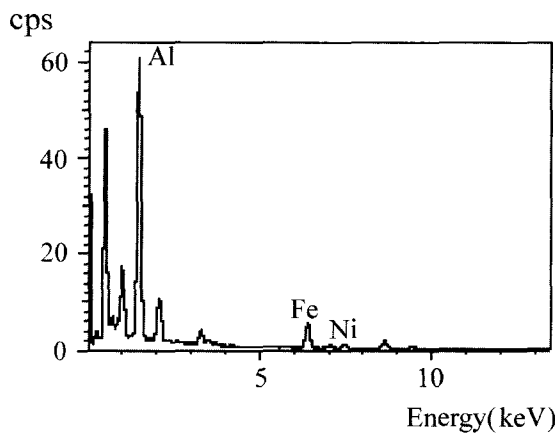


Fig. 3. SEM micrograph and EDX spectrum of the composite hot-pressed at 1450°C in Ar. Arrow indicates the FeAl_2O_4 phase.

입자에 비하여 많은 양의 Al이 검출되는 EDX 분석 결과로부터 FeAl_2O_4 상인 것을 알 수 있다. 또한 반응상은 Table 1의 결과에 따라 아르곤분위기에서 더 많은 양이 형성된다. 따라서 다량의 반응상 형성은 상대적으로 적은양의 Fe-Ni 입자를 복합체내에 존재하게 한다. 결과적으로 Fe-Ni 분산상의 입자고착(particle pinning)^{11,15}에 의한 Al_2O_3 기지상의 입자성장 억제효과는 감소하게 되어, 1450°C-Ar 시편의 경우와 같이 상대적으로 조대한 기지상이 형성되게 된다. 1350°C- H_2 시편의 경우 (Fig. 2c)는 더욱 감소된 기지상 크기를 나타내는데, 이는 낮은 소결온도와 앞의 설명과 같이 반응상의 억제 등에 기인한 입자고착효과의 증가 때문인 것으로 해석된다. 한편, 1350°C- H_2 시편은 평균크기 약 400 nm의 분산상이 기지상의 입계에 균일하게 분포하는 미세조직을 나타내어 전형적인 inter-type 나노복합체로 정의할 수 있다.⁴⁾

3.2. 기계적 특성

Fig. 4는 각 공정조건에 따라 열간가압소결한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$ 복합재료의 기계적 특성을 나타낸 것이다. 파괴강도 및

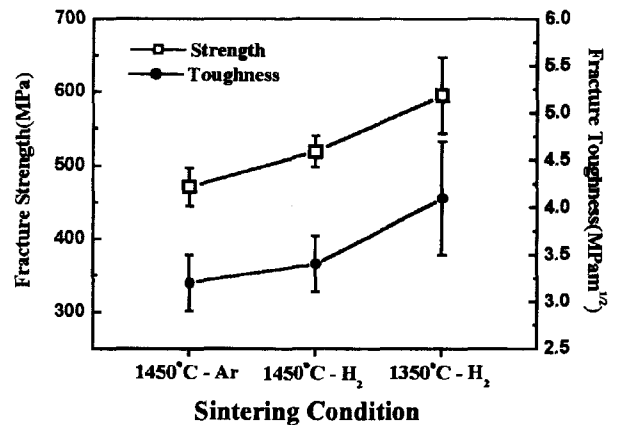


Fig. 4. Effect of sintering atmosphere and temperature on mechanical properties for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$ composites.

파괴인성 값은 소결조건에 따라 크게 의존하며, 1350°C- H_2 시편에서는 각각 595 MPa와 4.1 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 로서 최대 강도 및 인성 값을 나타내었다. 세라믹과 같은 취성재료에서의 이러한 파괴강도 값의 차이는 다음과 같은 식(1)을 고려하여 설명할 수 있다.¹⁶⁾

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \frac{K_{IC}}{\sqrt{c}} \quad (1)$$

식(1)에서, σ_f 는 파괴강도, Y 는 결합의 기하학적 상수, K_{IC} 는 파괴인성, c 는 파괴원 크기를 나타낸다. 일반적으로 세라믹재료에서 파괴원의 크기는 조밀한 다결정체의 입자크기와 비례하므로, 입자의 크기가 작을수록 파괴강도는 높은 값을 나타내게 된다. 따라서 공정조건에 따른 기지상 입도를 측정된 Table 2의 결과를 고려할 때, 1350°C- H_2 시편에서 최대강도 값을 나타내는 이유는 이러한 입자 미세화에 따른 영향으로 설명할 수 있다.

금속상이 첨가된 세라믹기 복합재료의 인성은 crack bridging에 의한 것이 주된 인성증가 기구로 보고되어 왔다.¹⁷⁾ Crack bridging에 의한 인성증가는 기지상과 금속분산상의 계면을 통과한 crack이 금속상의 소성변형 등을 야기해 자신의 에너지를 소모하는 과정으로 진행되기 때문에 두 상간의 건전한 계면유지가 필수적이다.¹⁸⁾ 따라서 반응상 형성이 관련된 본 실험 계에서는 이러한 계면특성이 파괴인성 변화에 커다란 영향을 미칠 것으로 판단된다. 이러한 관점에서 Fig. 4와 Table 1의 결과를 종합하면, 아르곤 분위기보다는 수소분위기 및 저온소결한 복합체에서 증가된 파괴인성을 나타내는 것은 감소된 반응상 양과 직접적으로 관련이 있음을 알 수 있다. 즉, 수소분위기의 저온소결이 전체적인 반응상 입자의 형성을 억제했을 뿐만 아니라 미시적으로는 Al_2O_3 와 Fe-Ni 상간의 건전계면을 유도하여 crack bridging 기구에 의한 효과적인 인성증가를 가능하게 한 것으로 해석된다. 구체적인 Al_2O_3 와 Fe-Ni 상간의 계면특성에 관해서는

투과전자현미경을 이용한 분석실험이 진행 중이다.

본 연구결과는 소결공정 제어를 통하여 세라믹/금속 나노복합분말의 치밀화시 형성되는 반응상을 억제하고 또한 건전한 미세조직 및 향상된 기계적 특성을 나타내는 복합체를 제조할 수 있다는 점에서 향후 다양한 철계 금속 분산 Al₂O₃ 나노복합재료의 제조에 중요한 합성공정으로 응용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 화학적 합성법으로 제조한 Al₂O₃/Fe-Ni 나노복합분말을 다양한 열간가압 소결조건에서 치밀화시켜 미세조직 및 기계적 특성을 조사하였다. 가압소결한 모든 소결체는 Al₂O₃ 및 γ -Fe-Ni상 이외에 반응상인 FeAl₂O₄상이 형성되었으나, 수소분위기 및 저온에서 소결했을 경우 상대적으로 적은양의 반응상이 관찰되었다. 1450°C, 아르곤에서 소결한 복합체의 기지상 평균크기는 3.16 μm 이었으나, 1350°C, 수소분위기의 조건에서는 1.64 μm 로 감소하였다. 복합체의 파괴강도 및 인성은 1350°C, 수소분위기에서 가압소결한 경우가 각각 595 MPa와 4.1 MPa $\sqrt{\text{m}}$ 로서 최대 값을 나타냈으며, 향상된 기계적 특성은 입자 미세화 및 반응상이 crack bridging 기구에 미치는 영향으로 해석하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 R01-2000-00229) 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

1. M. R. Hle, N. Claussen and A. H. Heuer, "Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in ZrO₂-toughened Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 195-197 (1986).
2. T. K. Kang, O. J. Kwon and K. L. Weisskopf, "Mechanical Properties of Al₂O₃-SiC Whisker Composite Materials," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **23**(3), 62-66 (1986).
3. K. Cho, S. Lee, S. G. Pyo and Y. W. Chang, "Dynamic and Quasi-static Fracture Toughness of Al₂O₃ and Al₂O₃ Ceramic Matrix Composite Reinforced with SiC Whiskers," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(4), 457-464 (1990).
4. K. Niihara, "New Design Concept of Structural Ceramics Ceramic Nanocomposites," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(10), 974-982 (1991).
5. T. Sekino and K. Niihara, "Microstructural Characteristics and Mechanical Properties for Al₂O₃/Metal Nanocomposites," *Nanostruct. Mater.*, **6**(5-8), 663-666 (1995).
6. T. Nakayama, T. Sekino, Y-H. Choa and K. Niihara, "Fabrication of Nano-sized Metal Dispersed Magnesia Based Composites and Related Mechanical and Magnetic Properties," *Kor. J. Ceram.*, **5**(4), 395-399 (1999).
7. T. Sekino and K. Niihara, "Fabrication and Mechanical Properties of Fine-tungsten-dispersed Alumina-based Nanocomposites," *J. Mater. Sci.*, **32**(15), 3943-3949 (1997).
8. T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara, "Reduction and Sintering of a Nickel-dispersed-alumina Composite and Its Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(5), 1139-1148 (1997).
9. S-T. Oh, M. Sando and K. Niihara, "Preparation and Properties of Alumina/Nickel-Cobalt Alloy Nanocomposites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(11), 3013-3015 (1998).
10. J. S. Lee, S-T. Oh and S. Namkung, "Processing and Magnetic Properties of Ni-Fe Alloy Dispersed Alumina Nanocomposites," in Synthesis, Functional Properties and Applications of Nanostructures, Vol. 676, MRS Conference Proceedings. Edited by H.W. Hahn *et al.*, MRS, Warrendale, in print.
11. R. L. Coble, "Sintering Alumina : Effect of Atmosphere," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(3), 123-127 (1988).
12. Y-K. Paek, K-Y. Eun and S-J. L. Kang, "Effect of Sintering Atmosphere on Densification of MgO-doped Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(8), C380-382 (1988).
13. E. P. Wohlfarth, Ferromagnetic Materials, Vol. 2, pp. 123, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1980.
14. G. R. Antis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(9), 539-543 (1981).
15. C. S. Smith, "Grains, Phase and Interphases: An Interpretation of the Microstructure," *Trans. Metall. Soc. AIME*, **175**, 15-51 (1948).
16. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, pp. 783-790, John Wiley and Sons, New York, 1976.
17. B. Budiansky, J. C. Amazigo and A. G. Evans, "Small-scale Crack Bridging and the Fracture Toughness of Particulate-reinforced Ceramics," *J. Mech. Phys. Solids*, **36**, 167-187 (1988).
18. T. Ohji, Y-K. Jeong, Y-H. Choa and K. Niihara, "Strengthening and Toughening Mechanisms of Ceramic Nanocomposites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(6), 1453-1460 (1998).