

급속소결에 의해 제조된 $Al_2O_3/Fe-Ni$ 나노복합재료의 미세조직 및 기계적 특성

이영인 · 이근재 · 장대환 · 양재교^a · 좌용호*

한양대학교 정밀화학공학과, ^a포항산업과학연구원 강원산업기술연구소

Microstructure and Mechanical Properties of $Al_2O_3/Fe-Ni$ Nanocomposite Prepared by Rapid Sintering

Young-In Lee, Kun-Jae Lee, Dae-Hwan Jang, Jae-Kyo Yang^a, and Yong-Ho Choa*

Department of Fine Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan, Korea

^aGangwon Industrial Technology Research Center, Research Institute of
Industrial Science & Technology, Gangneung, Korea

(Received April 2, 2010, Revised April 30, 2010, Accepted May 10, 2010)

Abstract A new High Frequency Induction Heating (HFH) process has been developed to fabricate dense Al_2O_3 reinforced with Fe-Ni magnetic metal dispersion particles. The process is based on the reduction of metal oxide particles immediately prior to sintering. The synthesized $Al_2O_3/Fe-Ni$ nanocomposite powders were formed directly from the selective reduction of metal oxide powders, such as NiO and Fe_2O_3 . Dense $Al_2O_3/Fe-Ni$ nanocomposite was fabricated using the HFH method with an extremely high heating rate of 2000°C/min. Phase identification and microstructure of nanocomposite powders and sintered specimens were determined by X-ray diffraction and SEM and TEM, respectively. Vickers hardness experiment were performed to investigate the mechanical properties of the $Al_2O_3/Fe-Ni$ nanocomposite.

Keywords : Nanocomposite, High frequency induction heating, Reduction, Fe-Ni dispersion particle, $FeAl_2O_4$ spinel, Mechanical properties

1. 서 론

나노 또는 마이크론 크기의 입도를 갖는 세라믹 기지상에 나노 크기의 금속 또는 세라믹 입자를 균일하게 분산시킨 나노복합재료는 세라믹 재료의 취약성을 극복하여 상온 및 고온에서 현저하게 향상된 기계적 특성을 구현할 수 있기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다[1-2]. 특히 세라믹/금속 나노복합재료는 나노크기 금속입자의 독특한 물리적 및 화학적 특성을 이용하여 전기적 및 자기적 성질 등의 기능성을 부여할 수 있기 때문에 다양한 공업적 응용 가능성을 보여주고 있다.

다양한 세라믹 재료 중 Al_2O_3 는 금속에 비하여 비

중이 낮고, 내마모성, 고온특성, 내식성이 우수하여 구조용 재료로 널리 사용되고 있으나, 단일상의 Al_2O_3 는 상대적으로 낮은 파괴인성을 갖기 때문에 극한 환경에서의 응용이 제한되고 있다. 최근 파괴인성의 향상을 통한 단일상 Al_2O_3 의 단점 극복과 촉매 및 자성 분야로의 응용 확대를 위해 Al_2O_3 에 다양한 금속나노입자를 분산시킨 $Al_2O_3/$ 금속 나노복합재료 (Al_2O_3/Ag , Al_2O_3/Cu , Al_2O_3/Ni , Al_2O_3/Co , Al_2O_3/Fe , $Al_2O_3/FeNi$, $Al_2O_3/FeCo$)가 활발히 연구되고 있다[3-11].

세라믹/금속 나노복합재료의 소결에 있어 중요하게 고려되어야 할 부분은 결정립 크기와 세라믹 기지상과 금속 분산상의 반응상이다. 일반적인 소결방법을

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-400-5650; E-mail : choa15@hanyang.ac.kr]

이용하여 세라믹/금속 나노복합재료를 소결하게 되면, 이론밀도에 근접하는 소결체 제작을 위해 높은 소결 온도와 긴 소결시간을 필요로 하기 때문에, 소결 시 결정립의 성장으로 인하여 결정립이 조대화된 미세 조직을 갖으며, 기지상과 분산상의 반응상이 형성되기 쉽다. 이러한 조대화된 미세조직과 반응상은 소결체의 기계적 특성에 많은 악영향을 미치게 된다. 따라서 우수한 기계적 특성을 갖는 세라믹/금속 나노복합재료를 제조하기 위해서는 결정립의 성장과 반응상의 형성을 억제하는 것이 필요하다.

고주파 유도가열 소결법(high-frequency induction heating method)은 기존 열간 가압 소결법(hot pressing method)과 같이 고압을 이용하여 소결하기 때문에 더욱 활성화된 확산 및 소성 유동을 통해 소결성을 증진시킬 수 있으며, 이와 동시에 분당 2000°C로 매우 빠른 승온이 가능하여 짧은 시간 내에 소결을 완료할 수 있으므로 더욱 미세한 결정립을 갖는 소결체를 제작할 수 있는 방법이다. 따라서 기존 소결방법의 단점인 결정립 성장과 반응상의 생성을 억제하여 우수한 기계적 특성을 발현하는 소결체를 제조할 수 있는 효과적인 소결방법이라 할 수 있다.

본 연구에서는 Al_2O_3 분말과 Fe 및 Ni 전구체를 원료분말로 선택하여 습식 밀링, 하소 및 환원 공정을 통해 $Al_2O_3/Fe-Ni$ 복합재료를 합성하고, 고주파 유도가열 소결로에서의 조밀화 시 소결온도와 분산상이 미세조직에 미치는 영향을 분석함으로써 최적화된 소결조건을 제시하고자 하였다. 또한 분산상의 첨가가 Al_2O_3 의 기계적 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 0.2 μm 크기의 $\alpha-Al_2O_3$ (99.99%, Sumitomo Chemical Co., Japan)를 복합재료의 기지재료로 사용하였고, Fe-nitrate ($Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, 99.9%)와 Ni-nitrate ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99.9%)를 각각 분산상인 Fe-Ni를 합성하기 위한 전구체로 사용하였다. Fe-nitrate와 Ni-nitrate를 최종 조성이 $Al_2O_3/10 wt\% Fe-Ni$ 이 되도록 칭량하여 40°C의 온도로 가열시킨 에탄올에 용해시킨 후, polyethylene pot에 Al_2O_3 분말과 함께 장입하여 고순도의 Al_2O_3

볼(직경: 5 mm) 및 에탄올 용액 내에서 300 rpm으로 24시간 동안 습식밀링을 실시하였다. 습식밀링을 통해 제조된 분말을 증류기를 이용하여 40°C에서 건조한 후, 400°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소 후에는 같은 조건으로 습식 밀링 및 건조를 반복하여 실시하였다. 분말들 간에 형성된 응집체를 제거하고 균질한 혼합분말을 얻기 위해 Al_2O_3 볼(직경: 10 mm)을 이용하여 300 rpm으로 24시간 동안 건식밀링을 추가적으로 실시하였다. 상기의 공정으로 합성된 $Al_2O_3(NiO \cdot Fe_2O_3)$ 분말혼합체를 $Al_2O_3/Fe-Ni$ 로 합성하기 위해 700°C에서 1시간 동안 H_2 분위기에서 선택적 환원을 실시하였다. $Al_2O_3(NiO \cdot Fe_2O_3)$ 의 환원 조건은 열질량분석(thermogravimetry, TG)를 이용하여 결정하였다.

합성된 $Al_2O_3/Fe-Ni$ 나노복합분말의 소결은 볼 밀링 및 수소환원을 통해 합성된 분말혼합체를 흑연 다이(높이 40 mm, 외경 45 mm, 내경 20 mm)에 넣고, 고주파 유도가열 소결장치를 이용하여 50 MPa의 일축압력을 인가하면서 1000°C~1400°C에서 5분간 실시하였다. 소결 시 승온 속도는 2000°C/min으로 제어하였다. 제조한 분말 및 각 온도에서 소결한 소결체의 결정구조는 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku, D/Max-2500)를 이용하여 분석하였고, 미세구조는 전계 방출주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi, S-4800)과 투과 전자현미경(TEM, JEOL JEM-2100F)으로 관찰하였다. 소결한 시편의 밀도는 아르키메데스(Archimedes)법을 사용하여 겉보기 밀도와 부피 밀도를 측정하여 계산하였다. 복합재료의 경도는 Vickers 경도계를 이용하여 10 kg의 하중을 인가하여 15초 동안 유지한 후, 발생되는 압흔 크기를 측정해 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $Al_2O_3/Fe-Ni$ 로 합성하기 위해 사용한 원료 분말과 하소 공정으로 생성된 분말 및 환원 공정에 의해 합성된 분말의 XRD 분석결과이다. 초기 원료 분말의 분석 결과(그림 1(a)) 기지재료인 Al_2O_3 상과 nitrate 상의 회절 피크가 관찰되었으며, 400°C에서 2시간 동안 하소한 후에 nitrate 상이 제거되고 Fe과 Ni의 산화물 상이 형성된 것을 확인하였다. 그림 2는 하소 공정을 통해 합성된 $Al_2O_3(NiO \cdot Fe_2O_3)$ 분말혼합체의 환원 거동을 확인하기 위해 실

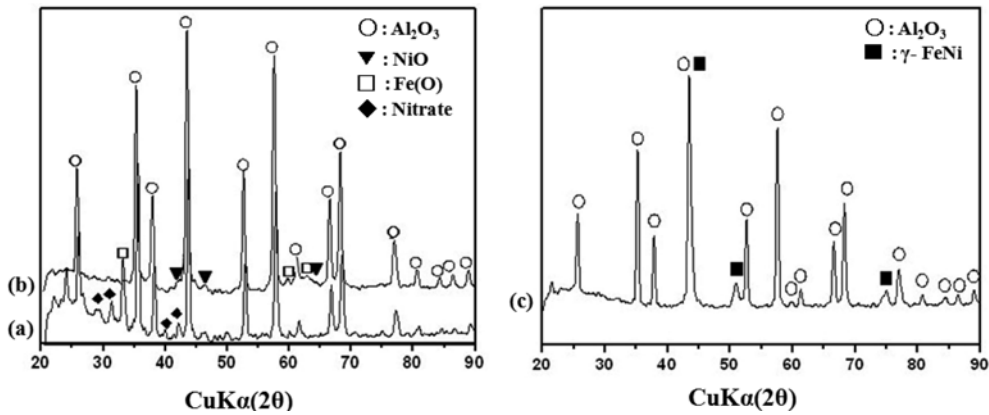


Fig. 1. XRD patterns of (a) the initial powder, (b) after calcinations and (c) after H_2 reduction at 700°C for 1h.

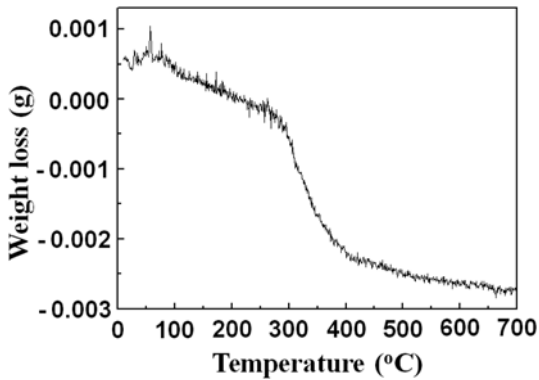


Fig. 2. Variation of weight loss during TG analysis for calcined powder mixture ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ for 1h in H_2 atmosphere.

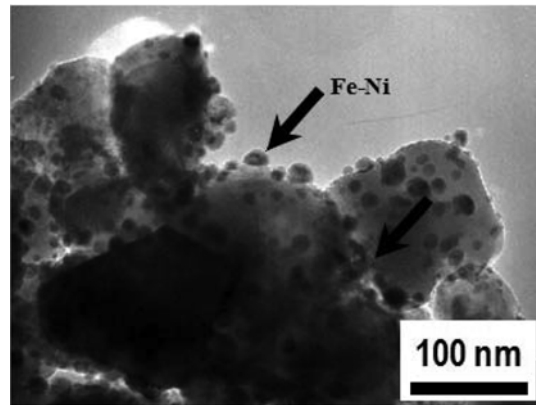


Fig. 3. TEM images of $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ wt}\% \text{ Fe-Ni}$ nanocomposite powder reduced at 700°C for 1h in H_2 atmosphere.

시한 TG 분석 결과이다. 분석 결과에서 알 수 있듯이, 초기에 온도가 증가함에 따라 서서히 무게가 감소하기 시작하였으며, 약 300°C 의 온도에서 급격한 무게 감소가 발생하기 시작하여 약 700°C 에서 종료되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 분석 결과를 통해 합성된 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 분말혼합체의 환원은 300°C 에서 시작되어 700°C 에서 완료되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 환원 거동을 기초로 하여 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$ 복합분말을 합성하기 위한 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 의 환원은 700°C (승온속도: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)에서 1시간 동안 실시하였고, 환원 후의 XRD 분석결과를 그림 1(c)에 나타내었다. 분석결과, 다른 2차상의 생성없이 Al_2O_3 상과 $\gamma\text{-FeNi}$ 상 만이 관찰되었으며, 흥미롭게도 환원 공정을 통해 Fe와 Ni의 산화물이 Fe와 Ni로 환원되었을 뿐만 아니라 동시에 Fe와 Ni가 합

금화 된 것을 확인할 수 있었다.

환원 공정을 통해 합성된 분말의 입자크기 및 미세조직을 확인하기 위해 실시한 TEM 분석결과를 그림 3에 나타내었다. 기지상과 분산상은 명암의 차이로 확연히 구분할 수 있었으며, 화살표로 표시한 $\gamma\text{-FeNi}$ 이 Al_2O_3 기지에 균일하게 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 합성된 나노복합분말의 $\gamma\text{-FeNi}$ 와 Al_2O_3 의 평균 입자크기는 각각 20 nm와 150 nm로 확인되었다.

기존 연구결과에서 보고한 바와 같이, 급속 소결은 열간 가압소결에 비해 많은 장점을 가지고 있다 [12-14]. 따라서 본 연구에서는 고주파 유도가열 소결법을 이용하여 $2000^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 소결온도까지 빠르게 온도를 증가시켜 단 시간의 소결을 통해 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$ 복합체를 조밀화 시키고, 이와 동시

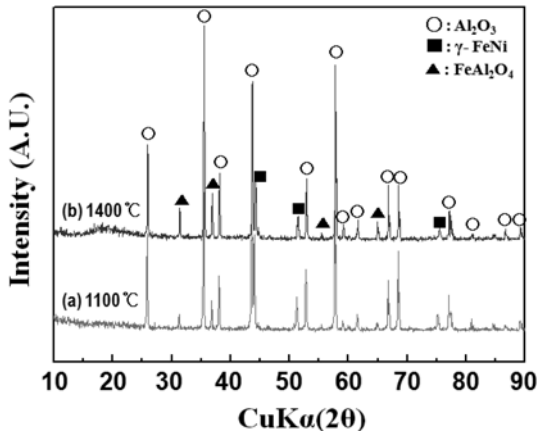


Fig. 4. XRD diffraction patterns of the $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ wt}\%$ Fe-Ni nanocomposites: (a) sintered by high frequency induction heating method at 1100°C for 5 min and (b) at 1400°C for 5 min with a heating rate of $2000^\circ\text{C}/\text{min}$.

에 Al_2O_3 와 Fe의 반응상인 FeAl_2O_4 의 생성을 억제하여 반응상이 유발하는 단점을 최소화하고자 하였다. 그림 4는 고주파 유도가열 소결법을 이용하여 $2000^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 1100°C 와 1400°C 에서 5분 동안 소결한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$ 소결체의 XRD 분석 결과

이다. Al_2O_3 와 $\gamma\text{-FeNi}$ 이 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$ 소결체의 주요한 상으로 관찰되었으며, Al_2O_3 와 Fe의 반응상인 FeAl_2O_4 의 회절피크도 존재함을 확인할 수 있었다. 매우 짧은 소결 시간에도 불구하고 Al_2O_3 와 Fe의 반응상인 FeAl_2O_4 의 생성되었지만, 각 소결온도에서의 $\gamma\text{-FeNi}$ 에 대한 FeAl_2O_4 의 상대적인 피크 강도를 계산한 결과($I_{\text{FeAl}_2\text{O}_4}/(I_{\text{FeNi}}+I_{\text{FeAl}_2\text{O}_4})$), 1100°C 에서 소결한 경우는 0.224, 1400°C 에서 소결한 경우는 0.418로 확인되어 낮은 소결온도와 짧은 시간의 소결을 통해 FeAl_2O_4 의 생성을 억제할 수 있음을 확인하였다. 따라서 열간가압소결과 비교하여 매우 빠른 승온이 가능한 고주파 유도가열 소결법을 통해 FeAl_2O_4 의 생성을 억제시킬 수 있음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

그림 5는 1100°C 와 1300°C 에서 1시간동안 고주파 유도가열 소결한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$ 복합체(그림 5(a-b))와 분산상에 의한 미세조직 변화를 관찰하기 위해 동일 조건으로 소결한 순수한 Al_2O_3 소결체(그림 5(c-d))의 파단면을 관찰한 미세조직 사진이다. 미세조직 사진에서 명확하게 알 수 있듯이, 소결온도의 증가에 따라 Al_2O_3 의 기지상의 평균 결정립 크기가 증가하는

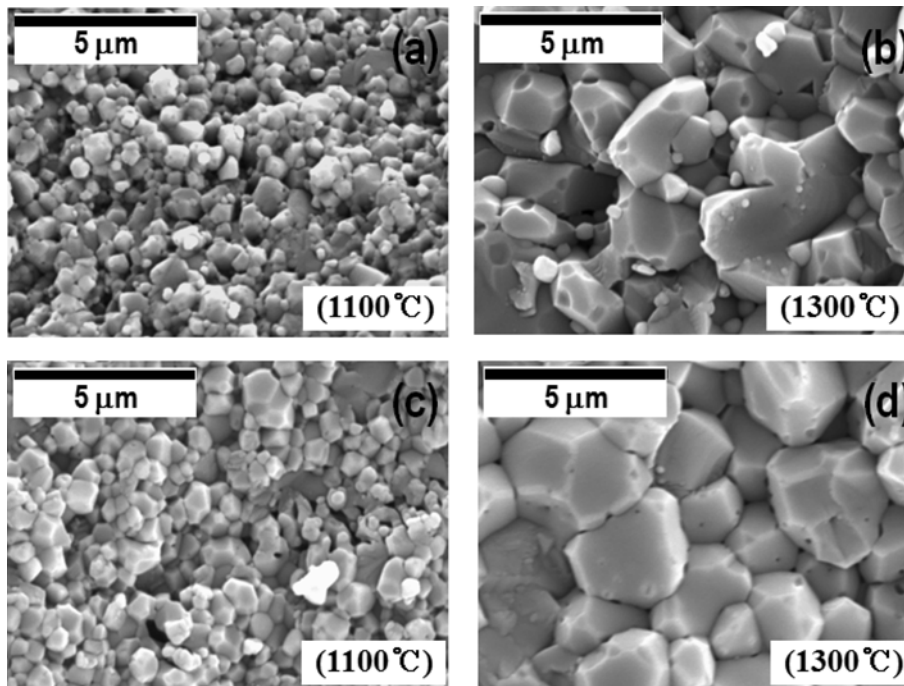


Fig. 5. FE-SEM micrographs of the fracture surface for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$ (a-b) and Al_2O_3 monolith (c-d) fabricated by high frequency induction heating method with a heating rate of $2000^\circ\text{C}/\text{min}$.

Table 1. Relative density and Vickers hardness of specimens sintered by high frequency induction heating

| Sintering temperature (°C) | Relative density (%) | | Vickers hardness (GPa) | |
|----------------------------|---|---|---|---|
| | Al ₂ O ₃ /Fe-Ni nanocomposite | Al ₂ O ₃ monolith | Al ₂ O ₃ /Fe-Ni nanocomposite | Al ₂ O ₃ monolith |
| 1100 | 97.6 | 98.9 | 21.3 | 19.2 |
| 1200 | 98.8 | 98.7 | 19.6 | 17.9 |
| 1300 | 98.0 | 98.4 | 18.7 | 15.6 |
| 1400 | 96.0 | 98.6 | 15.6 | 12.7 |

것으로 확인되었으며, Al₂O₃/Fe-Ni 복합체의 분산상인 Fe-Ni의 크기도 증가하는 것으로 관찰되었다. Al₂O₃/Fe-Ni 복합체 기지상의 평균 결정립 크기는 단일상의 Al₂O₃ 소결체의 평균 결정립 크기보다 약 50 nm(1100°C 소결 시편)에서 500 nm(1300°C 소결 시편)가 작은 것으로 확인되었다. 이러한 평균 결정립 크기의 차이는 분산상에 의한 기지상 입계의 pinning effect 즉, 소결 시 균일하게 분산된 Fe-Ni 상에 의해 결정립계의 이동이 억제되었기 때문이라고 사료된다[15]. 한편, 선 절단법(linear intercept method)을 이용하여 측정된 분산상의 입자 크기는 1100°C에서 약 100 nm, 1300°C에서 약 300 nm로 확인되었다. 소결온도 증가에 의한 분산상의 입자 크기 증가는 소결 후기 단계에서 기지상의 결정립 성장에 동반된 금속상 입자의 조대화에 의한 것이라고 설명할 수 있다. Al₂O₃/Fe-Ni 복합체의 미세조직 분석결과를 통해 결정립 성장 억제를 통한 미세조직의 개선과 분산상의 존재에 따른 크랙의 굴절 및 가교에 의해 향상된 기계적 특성을 나타낼 수 있을 것으로 사료된다.

미세조직 특성의 정량적인 분석과 그에 따른 기계적인 특성을 확인하기 위해서 소결체의 상대밀도 및 Vickers 경도를 측정하여 표 1에 나타내었다. Al₂O₃/Fe-Ni 복합체의 소결 밀도는 1200°C의 소결온도에서 최대값을 나타내었고, 소결온도가 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다. 이와는 상이하게 단일상의 Al₂O₃ 소결체의 경우에는 소결온도의 증가에 따른 소결밀도의 감소는 관찰되지 않았다. 따라서 Al₂O₃/Fe-Ni 복합체에서 발생하는 소결밀도의 감소는 그림 4의 설명에서 언급한 것과 같이 소결온도의 증가에 따라 상대적으로 낮은 이론밀도를 갖는 FeAl₂O₄ 반응상이 증가되기 때문이라고 설명할 수 있다. 소결밀도 분석에서 Al₂O₃/Fe-Ni 복합체의 최대 밀도를 갖는 소결온도는 1200°C로 단일상의 Al₂O₃ 소결체와 비교

하여 지연되는 것을 확인할 수 있었다. 금속 분산상이 결정입계에 위치한 경우, 분산상에 의해 입계 확산 거리가 증가되고, 계면을 따라 확산하는 원자/공공의 확산이 지연되기 때문에 물질이동의 가장 주요한 경로인 입계 확산 속도가 늦춰지게 된다[16,17]. 따라서 Al₂O₃/Fe-Ni 복합체에서 관찰된 치밀화의 지연은 Fe-Ni 분산상에 의한 입계 확산 속도의 감소로 설명할 수 있다.

Al₂O₃/Fe-Ni 복합체는 Fe-Ni 분산상에 의해 단일상의 Al₂O₃와 비교하여 치밀화가 지연되었지만, 고주파 유도가열 소결을 통한 향상된 소결성에 의해 1100°C의 온도에서 97% 이상의 높은 소결밀도를 갖는 소결체를 제작할 수 있었다. 열간가압소결법을 이용하여 Al₂O₃/10 wt% Fe-Ni 복합재료의 소결거동에 대한 기존 연구결과에서는 1450°C의 높은 온도에서 97% 이상의 상대밀도를 갖는 소결체를 제작하였다[18]. 이러한 소결성의 차이는 고주파 유도가열 소결이 갖는 장점인 빠른 승온속도를 통해 치밀화가 발생하지 않는 초기 소결 단계, 즉 표면 확산이 주된적인 저온에서의 소결을 배제하고, 입계 및 체 확산이 소결을 주도하는 중·후기 소결로 빠르게 진입함으로써 재료의 소결구동력을 치밀화에 최대한 이용하였기 때문이라고 설명할 수 있다. Al₂O₃/Fe-Ni 복합체의 경도 값은 1100°C의 온도에서 최대값인 21.3 GPa를 나타내었고, 소결온도의 증가에 의해 점차적으로 감소되는 것을 확인하였다. 이러한 감소는 소결온도의 증가에 따른 기지상 결정립 크기의 증가에 기인한 것으로 해석할 수 있다. 이러한 경도 값의 감소에도 불구하고, Al₂O₃/Fe-Ni 복합체의 경도 값은 모든 소결온도에서 단일상의 Al₂O₃보다 높은 것으로 확인되었으며, 상대적으로 작은 기지상의 결정립 크기와 Fe-Ni 분산 강화에 의한 것이라고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 금속 전구체 기반의 불필, 하소 및 환원 공정을 이용하여 합성한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$ 나노복합분말을 고주파 유도가열 소결을 이용하여 치밀화 시켜 미세조직 및 기계적 특성을 조사하였다. 하소를 통해 제조된 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 분말혼합체를 환원 공정을 이용하여 Fe와 Ni의 산화물을 Fe와 Ni로 환원함과 동시에 Fe와 Ni이 합금화를 유도하여 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$ 나노복합분말을 성공적으로 합성하였다. 고주파 유도가열 소결을 이용하여 $2000^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 빠른 승온속도로 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$ 나노복합분말을 소결한 결과, 기존 열간가압소결법에 비해 낮은 소결온도에서 98% 이상의 우수한 상대밀도를 나타내는 소결체를 제조하였으며, 이러한 급속 소결 및 낮은 온도에서의 소결을 통해 소결체의 미세조직 및 기계적 특성에 악영향을 미치는 FeAl_2O_4 반응상의 형성을 최소화할 수 있다는 것을 설명하였다. 또한 Fe-Ni을 Al_2O_3 기지상에 분산함으로써, 기지상의 결정립 성장을 억제하여 단일상의 Al_2O_3 소결체보다 미세한 결정립 크기를 갖는 소결체를 성공적으로 제조하였으며, 미세한 결정립 크기와 Fe-Ni의 분산강화를 통해 향상된 기계적 특성을 발현할 수 있다는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] K. Niihara: J. Ceram. Soc. Jpn., **99** (1991) 974.
- [2] Q. Liu, W. Han and P. Hu: Scr. Mater., **61** (2009) 690.
- [3] K. Niihara, T. Kusunose, T. Sekino and Y. H. Choa: Inter. Japan-Korea Semi. on Cera., **14** (1997) 161.
- [4] S. T. Oh, J. S. Lee, T. Sekino and K. Niihara: Scr. Mater., **44** (2001) 2117.
- [5] K. H. Min, S. T. Oh, Y. D. Kim and I. H. Moon: J. Alloys Compd., **1** (2003) 1.
- [6] B. S. Kim, J. S. Lee, T. Sekino, Y. H. Choa and K. Niihara: Scr. Mater., **44** (2001) 2121.
- [7] E. Menendez, G. Salazar-Alvarez, A. P. Zhilyaev, S. Surinach, M. D. Baro, J. Nogues and J. Sort: Adv. Funct. Mater., **18** (2008) 3298.
- [8] B. S. Kim, J. S. Lee, S. T. Oh, Y. H. Choa, T. Sekino and K. Niihara: J. Korean Powder Metall. Inst., **7** (2000) 237.
- [9] M. Lieberthal and W. D. Kaplan: Mater. Sci. Eng., A, **302** (2001) 83.
- [10] T. Sekino, J. H. Yu, Y. H. Choa, J. S. Lee and K. Niihara: J. Ceram. Soc. Jpn., **108** (2000) 541.
- [11] V. A. Romanova, R. R. Balokhonov and S. Schmauder: Acta Mater., **57** (2009) 97.
- [12] M. Yoshimura, M. Sando, Y. H. Choa, T. Sekino and K. Niihara: Key Eng. Mater., **161** (1999) 423.
- [13] J. Zhang, F. Meng, R. I. Todd and Z. Fu: Scripta Mater., **62** (2010) 658.
- [14] K. M. Reddy, N. Kumara and B. Basu: Scripta Mater., **62** (2010) 435.
- [15] C. S. Smith: Trans. Metal. Soc. AIME, **175** (1948) 15.
- [16] A. Niihara and K. Niihara: J. Ceram. Soc. Jpn., **100** (1992) 448.
- [17] J. E. Burke: J. Am. Ceram. Soc., **40** (1957) 80.
- [18] H. J. Lee, Y. K. Jeong, S. T. Oh, J. S. Lee and T. Sekino: J. Kor. Cera. Soc., **39** (2002) 199.