

α -알루미나의 미세구조 및 기계적 성질에 미치는 성형방법의 영향

백정현^{1,2}, 이성갑², 전명표¹ 

¹ 한국세라믹기술원 나노소재공정센터

² 경상대학교 공학원 나노신소재융합공학과

Effect of Compaction Methods on the Microstructures and Mechanical Properties of α -Alumina

Jeong Hyun Baek^{1,2}, Sung gap Lee², and Myoung Pyo Chun¹

¹ Nano Convergence Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

² Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received March 22, 2019; Revised April 29, 2019; Accepted May 9, 2019)

Abstract: The effects of compaction methods on the sintering density, microstructures, and mechanical properties were investigated in α -alumina ceramics. α -Alumina powders were granulated with a 10% aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA). Uniaxially pressed (UAP) and cold isostatic-pressed (CIP) samples were prepared by pressing uniaxially at a pressure of 1 ton for 1 min, and isostatically at 200 MPa for 15 min, respectively. Subsequently, both types of samples were sintered at 1,200°C, 1,300°C, 1,400°C, 1,450°C, 1,500°C, 1,550°C, and 1,600°C at a rate of 5°C/min for 2 h. The CIP samples were better than the UAP samples for all properties measured, such as the sintering density, Vicker's hardness, and toughness. The CIP sample sintered at 1,400°C showed the maximum Vicker's hardness and toughness; this may be attributed to the competing effects of a decrease in porosity and the growth of grains with increasing sintering temperature.

Keywords: α -Alumina, Uniaxial press, Cold isostatical press, Hardness, Fracture toughness

1. 서론

α -알루미나(α -Al₂O₃)는 기계적 특성, 화학적 안정성, 전기 절연성, 내열성, 유전 특성, 경도, 값싼 원료 등으로 인해 널리 사용되는 파인세라믹이다 [1,2]. 알루미나는 제조 방법에 따라서 다양한 상이 얻어지며 [3], 가장 일반적인 알루미나는 커런덤(corundum)이

라고 불리며, 거의 육방정계(hexagonal) 구조의 안정적인 형태인 α -Al₂O₃이다 [4]. α -Al₂O₃에 대한 연구로는 소결조제로써 Mg, Si, Ca, Y 등의 도펀트 첨가의 영향 연구 [5-8], Graphene [9], Carbon nanotube [10,11] 및 SiC [12-13] 첨가제에 의한 기계적 특성 향상 등의 연구가 진행되어 왔다. 또한, 기계적 특성을 향상시키기 위하여 spark plasma sintering (SPS) [8,14], hot isostatic pressing (HIP) [15]와 같은 가압소결에 대한 연구들도 진행되어 왔다.

세라믹 제조 공정 중에서 분말압축공정은 저비용, 대량 생산, 생산 속도 등으로 인해 일반적인 방법으로 널리 사용되고 있으며, 대표적으로 일축 압축 성형법

✉ Myoung Pyo Chun; myoungpyo@kicet.re.kr

(uniaxial press)과 냉간 등압성형(isostatical press) 등이 있다 [16].

일축 압축 성형법(uniaxial press, UAP)은 2개의 펀치 사이에 배치된 분말에 일축 압력을 인가하여 분말을 성형하는 전통적인 성형기술이다. 하지만 성형 중 몰드 내벽과 분말 간 마찰의 문제점과 성형체의 위치에 따른 압력 분포의 불균형 문제가 발생하게 되며, 이로 인하여 성형밀도(green density)의 불균형이 성형체 내에서 존재하게 되어 crack이 발생하고 springback으로 인한 결함의 원인이 된다. 이러한 낮은 성형밀도 및 결함은 소결 후의 특성을 저하시키는 요인이 된다 [17].

냉간 등압성형(cold isostatical press, CIP)은 등방 압축 성형방법 중 하나이며 Blaise Pascal이 제안한 원리를 응용한 것으로 성형 몰드 안에서 정수압을 가하면 성형체 모든 표면에 압력이 균일하게 가해지도록 하는 성형방법이며, UAP에 비하여 최대인가 압력을 증가시켜 성형밀도를 높일 수 있으며 또한, 압축 불균형을 현저하게 낮출 수 있는 장점을 갖는다 [18].

세라믹을 제조함에 있어서 이론밀도에 근접한 치밀한 소결이 되면 더 향상된 특성을 얻을 수 있을 것이며, 고밀도의 세라믹을 제조하기 위해서는 성형밀도를 높이는 것이 중요하다 [19]. 성형밀도가 낮거나 불균형하게 되면 소결 중 결함이 발생하거나 낮은 밀도를 가지게 되고, 기계적 특성과 미세구조에서 서로 다른 거동을 보이게 된다 [20].

한편, 세라믹의 경도 및 파괴인성과 같은 기계적 특성은 성형 및 소결밀도뿐만 아니라 결정립 크기에 영향을 받는다. 일반적으로 소결온도가 올라가면 소결밀도와 결정립 크기는 증가하며 기계적 특성이 향상될 것으로 예상되나, 소결온도가 특정온도 이상으로 증가하게 되면 과소결에 의해, 즉 결정립 크기의 과성장기에 의해 기계적 특성이 저하될 것으로 예상된다 [21].

본 연구에서는 일축 압축 성형법(UAP)과 냉간 등압 성형법(CIP)으로 제조된 α -Al₂O₃의 소결온도에 따른 소결밀도와 결정립 크기가 Vickers 경도 및 파괴인성과 같은 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 α -Al₂O₃ 세라믹 제조공정도를 나타내었다. α -Al₂O₃에 바인더 polyvinyl alcohol (PVA)를 10 wt% 첨가하여 유발하고 혼합분말을 10 Φ mold에 넣어 UAP로 1 ton/m²의 압력으로 1분 동안 성형하고 UAP

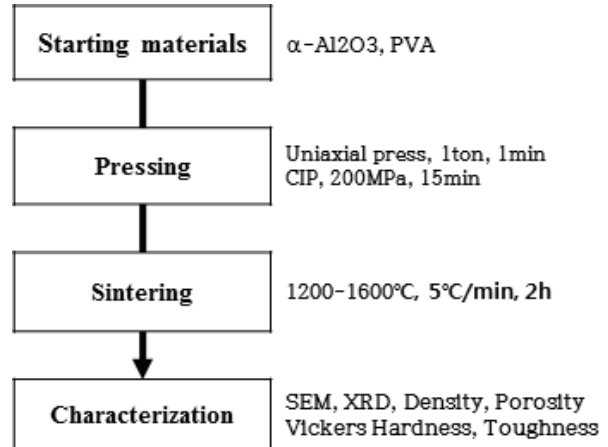


Fig. 1. Fabrication process of α -Al₂O₃ ceramics.

성형체를 CIP를 이용하여 200 MPa의 압력으로 15분 동안 한 번 더 압축하였다. 제조된 UAP와 CIP 성형체를 박스전기로(electric box furnace, Hantech, Korea)를 이용하여 승온 속도 5°C/min으로 700°C에서 4시간 동안 bake-out한 후 1,200°C, 1,300°C, 1,400°C, 1,450°C, 1,500°C, 1,550°C, 그리고 1,600°C까지 2시간 동안 유지하고 자연 냉각함으로써 최종 측정용 샘플을 제조하였다.

출발 원료인 α -Al₂O₃ 분말은 XRD (D/MAX-2500V, RIGAKU, Japan)를 이용하여 상 분석을 실시하였다. 측정조건은 $2\theta = 20$ -80°의 범위에서 인가전압 40 KV, 전류 20 mA, scanning speed 5°/min으로 유지하였다. 또한, α -Al₂O₃ 분말의 입도 및 입도 분포는 PSA (Horiba LA-950 V2, BECKMAN, United States of America)를 이용하여 분석하였다.

각 온도별로 열처리한 시편의 소결 전 두께, 지름과 소결 후 두께, 지름을 측정하여 수축률을 계산하였다. 밀도 및 기공률은 증류수를 용매로 아르키메데스법 공식을 이용하여 3회 이상 측정하여 그 평균값을 취하였다. 그리고 표면을 연마하여 경도시험기(ZHU 0.2/Z2.5, Zwick Roell GmbH, Germany)로 압자압입하여 vickers hardness (비커스 경도)를 측정하였다. 이때 압입 시험조건은 loading time 10 sec이었으며 압입 하중은 98 N으로 일정하게 유지하였다. 비커스 경도는 시편별로 5회 이상 측정하여 그 평균값을 취하였다. 비커스 경도(Hv), 압자 압입 후의 균열길이(c)와 대각선 길이의 반(a)의 비(c/a)가 2.5 이상인 조건을 만족하는 범위에서 Evance와 Charles에 의하여 제시된 다음 식 (1)에 의하여 fracture toughness (파괴인성)을 계산하였다 [22].

$$K_{IC} = 0.16 H v \sqrt{a} \frac{1}{(c/a)^3} \quad (1)$$

표면 연마한 샘플을 이용하여 각 소결온도보다 150°C 낮은 온도에서 30분 동안 열에칭 한 후 FE-SEM (JSM-6700F, 지올코리아, Korea)으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분말 특성

그림 2는 Al₂O₃ 분말의 XRD 회절 패턴을 보여준다. 결정구조는 육방정계(hexagonal)이며 α-Al₂O₃의 XRD 패턴과 잘 일치하는 것으로 JCPDS 카드(10-0173)로 확인하였다.

그림 3은 α-Al₂O₃ 분말을 10,000배로 확대하여 관찰한 SEM 사진을 나타내며, 분말은 구형이고 입도는 약 0.3 μm의 전후의 매우 균일한 입도를 보여주며,

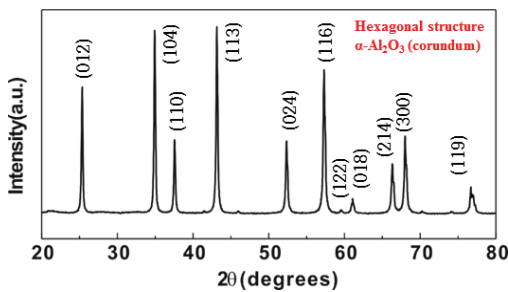


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of α-Alumina powder.

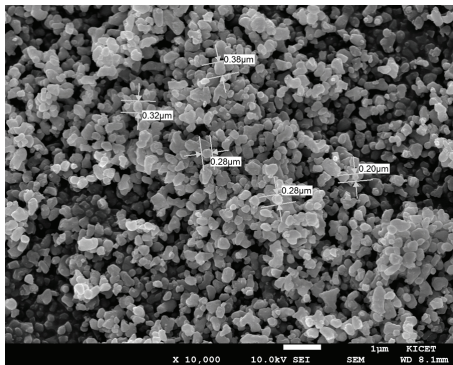


Fig. 3. The scanning electron microscopy (SEM) ×10,000 images of α-Alumina powders.

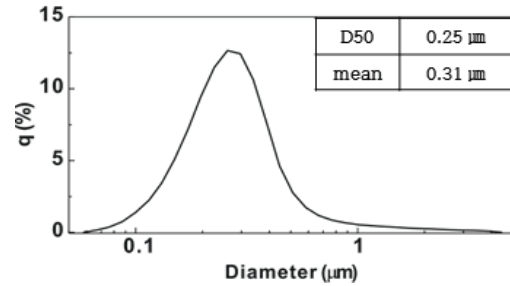


Fig. 4. Particle size distribution of alumina powder were taken by the particle size analyzer (PSA).

그림 4의 PSA 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

그림 4는 PSA (particle size analyzer)를 이용하여 분석된 입도 및 입도 분포 그래프를 나타낸다. 평균입도(D50)는 0.31 μm를 보여준다.

3.2 소결 특성

그림 5는 소결온도 1,200~1,600°C에 따른 소결 전후의 UAP 시편과 CIP 시편의 수축률을 나타내었다. 소결온도가 증가할수록 수축률은 증가하는 경향을 나타내고 있으며 더 치밀한 소결이 된 것으로 예상된다. UAP 시편과 CIP 시편을 비교해 보았을 때 지름 수축률은 비슷한 수준을 보이고 있으며 두께 수축률은 1,200°C에서 1% 이상의 차이를 보이고 있으며 1,600°C에는 약 0.5%의 차이를 보이고 있음을 알 수 있다.

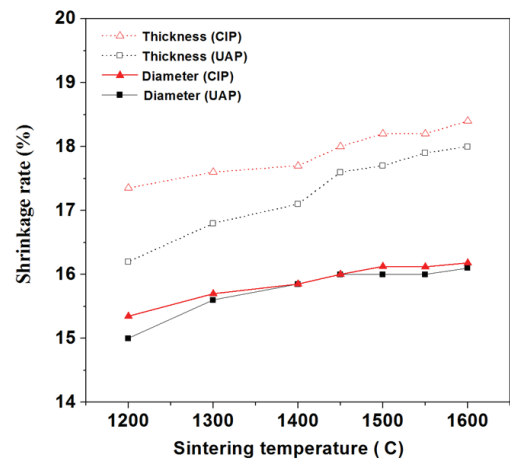


Fig. 5. Variations of their shrinkage rate as a function of sintering temperature for the disk samples which were pressed uni-axially and isostatically, respectively.

표 1은 UAP 시편과 CIP 시편의 성형밀도, 소결밀도 및 기공률을 나타낸 표이다. CIP 시편의 성형밀도는 UAP 시편에 7.3% 증가하였으며, 1,200°C 및 1,600°C 에서 소결된 CIP 시편은 UAP 시편에 비하여 소결밀도는 각각 2.7%, 0.5%로 소폭 증가하였으나, 기공률은 각각 -77.8%, -71.4%로 크게 감소함을 알 수 있다. 그림 7의 소결밀도 및 기공률 그래프를 통해 확인할 수 있듯이 CIP 시편이 더 높은 밀도와 낮은 기공률을 가지는 것을 확인할 수 있다.

그림 6에는 각각 소결온도 1,200~1,600°C에 따른 UAP 시편과 CIP 시편의 미세구조를 나타내었다. 1,200°C에서는 소결온도가 낮아 아직 소결이 잘 이루어지지 않았고 기공이 많이 관찰되고 입자 크기가 작아 밀도는 낮고 기공률은 높은 것을 알 수 있다. 소결온도가 증가할수록 입자는 점차 성장하게 되고 기공이 적어지는 것을 확인할 수 있다. 1,600°C에서는 낮은 소결온도와 비교해 입자의 성장이 가장 크게 이루어졌고 기공이 거의 관찰되지 않으며 치밀한 소결이 된 것을 알 수 있다.

그림 7은 아르키메데스법으로 측정한 소결온도(1,200~1,600°C)에 따른 UAP와 CIP 시편의 소결밀도 및 기공률 변화를 나타낸다. 그림 7(a)에서의 소결밀도는 소결온도가 증가할수록 소결밀도는 점차 증가하여 1,500°C 이상에서 최댓값을 보여주고 있다. 일축성형 시편(UAP)에 비하여 냉간 등압성형 시편(CIP)은 1,450°C에서 이론 밀도인 3.96 g/cm³에 근접하였지만 UAP는 1,550°C의 소결온도까지 올라가서야 이론밀도에 근접하였고 CIP는 UAP와 비교해 압축성형밀도의 증가로 인해 더 치밀한 소결이 되었다고 할 수 있다.

그림 7(b)는 소결온도 1,200~1,600°C에 따른 UAP 시편과 CIP 시편의 기공률 변화를 보여준다. UAP 시

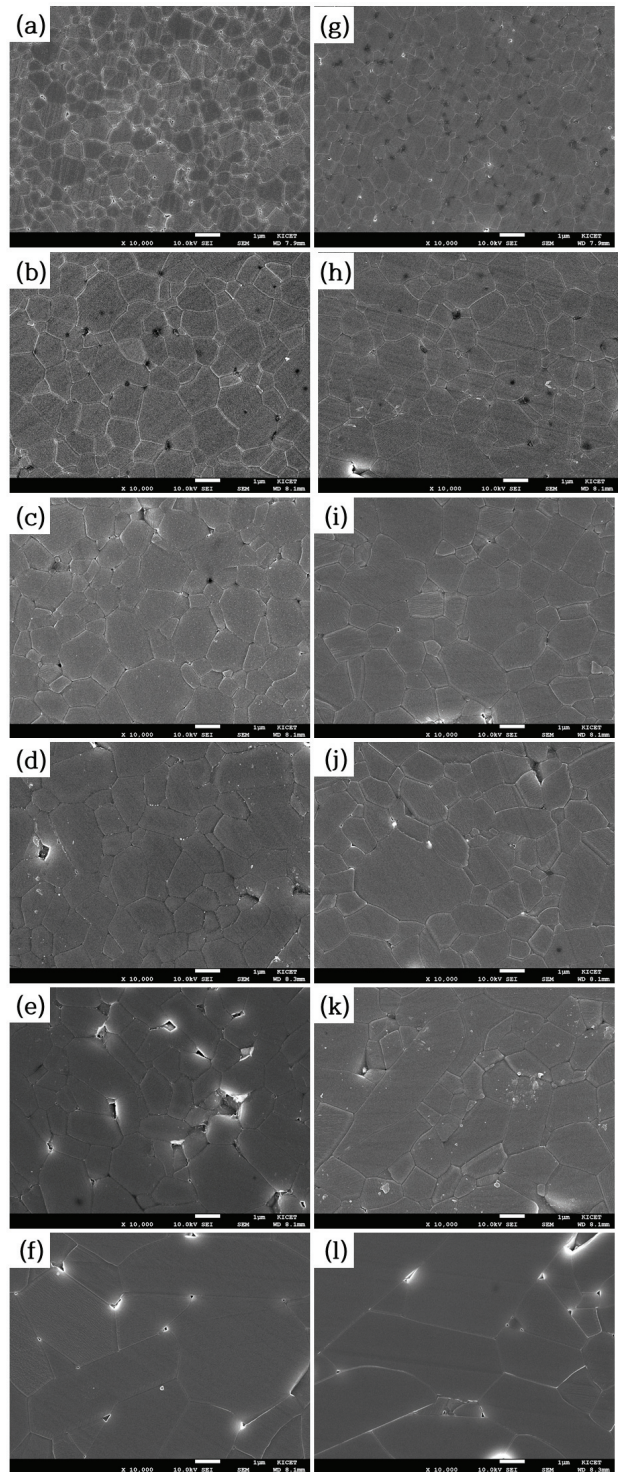


Fig. 6. The scanning electron microscopy (SEM) ×10,000 images of samples uniaxial pressed and sintered at (a) 1,200°C, (b) 1,300°C, (c) 1,400°C, (d) 1,450°C, (e) 1,500°C, and (f) 1,600°C and isostatically pressed and sintered at (g) 1,200°C, (h) 1,300°C, (i) 1,400°C, (j) 1,450°C, (k) 1,500°C, and (l) 1,600°C for 2 h.

Table 1. Variations of their green density, and sintered density and porosity as a function of sintering temperature for the disk samples which were pressed uniaxially and isostatically, respectively.

Compact	Green density	Sintering temperature			
		1,200°C		1,600°C	
Type	(g/cm ³)	Density (g/cm ³)	Porosity (%)	Density (g/cm ³)	Porosity (%)
UAP	2.18	3.66	5.10	3.93	0.49
CIP	2.34	3.76	1.13	3.95	0.14
Rate of change* (%)	7.3	2.7	-77.8	0.5	-71.4

* Rate of change (%)=(CIP-UAP)/UAP * 100

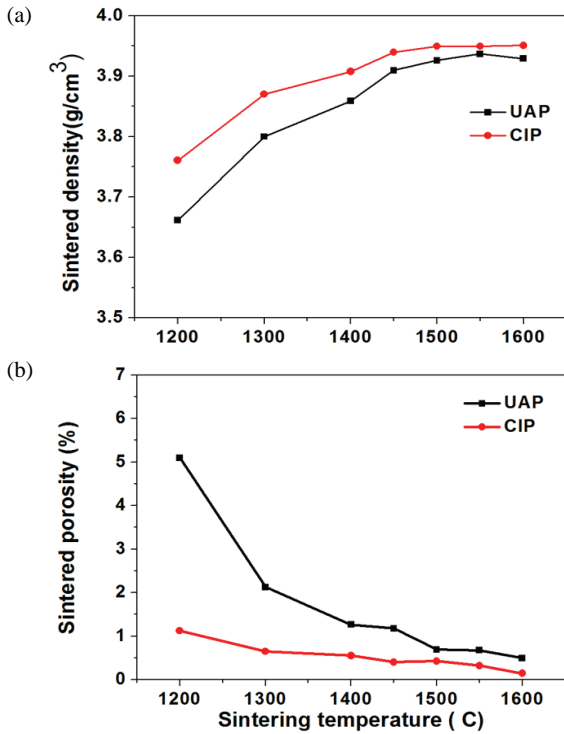


Fig. 7. Variations of their sintered (a) densities, and (b) porosity as a function of sintering temperature for the disk samples which were pressed uniaxially and isostatically, respectively.

편은 1,200°C의 소결온도에서 기공률이 5%인 것에 비해서 CIP 시편은 1,200°C의 소결온도에서 기공률이 1% 정도로 나타나고 있다. 1,600°C 소결온도에서 CIP 시편은 기공률이 거의 0%에 가깝지만 UAP 시편은 0.5% 정도의 기공률을 가지고 있다. 즉, CIP 시편은 UAP 시편에 비하여 소결밀도가 크고, 기공률이 낮은 것을 알 수 있다. 따라서 압축성형밀도는 소결 후의 시편의 기공률과 소결밀도에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

3.3 기계적 특성

그림 8(a)와 (b)는 각각 소결온도에 따른 비커스 경도(vickers hardness)와 파괴인성(fracture toughness) 거동을 나타내고 있다. 그림 8(a)의 비커스 경도는 소결온도 1,200°C부터 소결온도가 증가함에 따라 경도(HV)는 연속적으로 증가하여 1,400°C에서 UIP 시편은 1,877, CIP 시편은 1,895로 최대치를 가지고 그 후에는 점차 감소하여 1,600°C에는 최소치를 가지는 경향을 보여주고 있다. 이러한 경향은 소결된 시편의 결정립 크기에 따른 기계적 성질의 변화로 보인다. Hall-

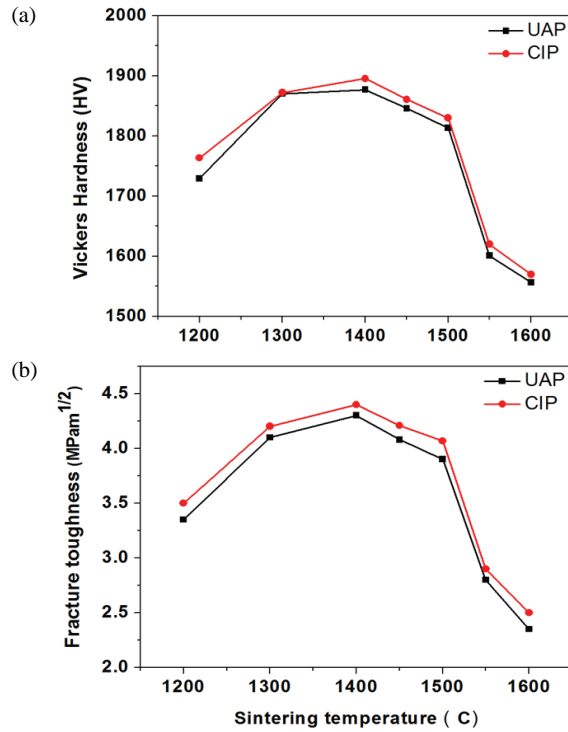


Fig. 8. Variations of their (a) vickers hardness and (b) fracture toughness as a function of sintering temperature for the disk samples which were pressed uni-axially and isostatically, respectively.

Petch에 의하여 제시된 식에 따르면 다결정(polycrystal) 세라믹의 입자 크기는 항복강도, 경도, 인성 등의 기계적 특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 항복강도(σ_r)와 마찰응력(σ_0), 재료 상수(K), 그리고 입자 크기(d)는 다음 식 (2)를 따른다 [23].

$$\sigma_r = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (2)$$

경도는 소성 변형(deformation)에 대한 저항성을 나타내며 응력(stress)이 발생하여 변형을 일으키기 위해서는 전위(dislocation)가 이동해야 하는데 결정립계(grain boundary)는 이러한 전위의 이동을 방해하게 된다. 즉, 입자의 크기가 줄어들수록 많은 결정립계가 존재하게 되며 전위의 이동이 감소하고 재료의 경도가 증가하게 된다. 이것은 다결정 물질의 평균 결정립 크기를 감소시켜 재료를 강화시킬 수 있음을 의미하며 입자 크기의 미세화는 기계적 성질을 개선할 수 있는 방법 중 하나이다 [24].

그림 8(b)의 파괴인성은 그림 9의 비커스 경도 시험시에 형성된 압입자의 크기(대각선 길이)와 균열의 크

기를 통하여 식 (1)의 공식에 의해서 얻어졌다. 그림 8(b)에서 보여주듯이 소결온도가 증가함에 따라 파괴인

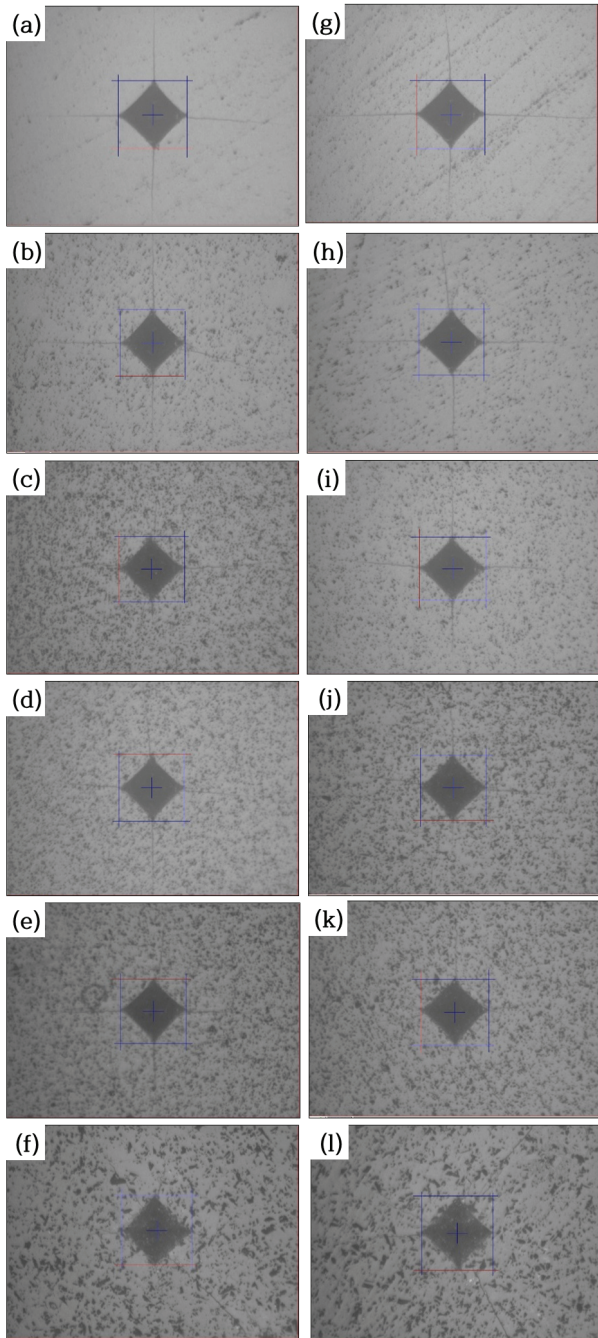


Fig. 9. Indentations of vicker's hardness tester of samples uniaxially pressed and sintered at (a) 1,200°C, (a) 1,300°C, (c) 1,400°C, (d) 1,450°C, (e) 1,500°C, and (f) 1,600°C and uniaxially pressed and sintered at (g) 1,200°C, (g) 1,300°C, (g) 1,400°C, (g) 1,450°C, (g) 1,500°C, and (g) 1,600°C.

성은 연속적으로 증가하며 1,400°C에서 UAP 시편은 4.08 MPam^{1/2}, CIP 시편은 4.21 MPam^{1/2}으로 최대치를 가지며 그 이상의 온도에서는 점차 감소하여 1,600°C에서 최소치를 나타내며 그림 8(a)의 비커스 경도와 유사한 거동을 보임을 알 수 있다.

한편, 파괴인성은 비커스 경도와 마찬가지로 UAP 시편에 비해 CIP 시편이 전체의 소결온도 범위에 있어서 더 높은 값을 가짐을 알 수 있다.

그림 9는 소결온도 1,200~1,600°C에서 소결된 UAP와 CIP 시편의 다이아몬드 압자의 압입에 의해 생성된 압흔 및 균열 이미지를 나타내며, 그림에서 보이듯이 균열의 길이는 1,400°C 소결 시편에서 가장 작음을 알 수 있다.

그림 10은 UAP와 CIP 시편의 평균 결정립 크기에 따른 비커스 경도의 변화를 나타낸다. 여기서, 평균 결정립 크기는 SEM 사진에 임의의 선을 여러 개 그어서 접점의 개수를 구하고 접점 개수의 평균값을 이용하여 평균 입자 크기를 구하는 average grain line intercept method 방법을 이용하였다.

1,200°C의 소결온도에서 소결된 UAP와 CIP 시편의 결정립 크기는 각각 0.62 μm, 0.57 μm이며, 소결이 불충분하나, 소결온도가 증가할수록 결정립 크기도 증가하며 1,400°C에서 소결된 시편의 비커스 경도는 최대치를 나타내었다. 이때 결정립 크기는 각각 1.21 μm, 1.35 μm으로 결정립 크기가 1~1.5 μm일 때 최고치의 기계적 특성을 갖는 것을 알 수 있다. 또한 UAP 시편에 비해 CIP 시편은 조금 더 큰 결정립 크기를 가지지만 경도는 더 높은 것을 알 수 있다.

1,550°C 이상의 온도에서는 결정립 크기가 지속적으

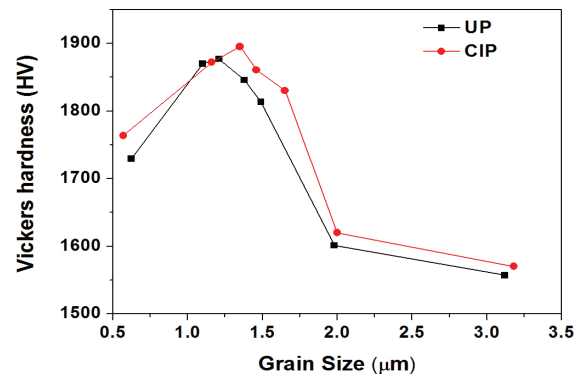


Fig. 10. Relationship between grain size and vickers hardness of Al₂O₃ sintered at various temperatures which were pressed uniaxially and isostatically, respectively.

로 증가하여 2 μm 이상으로 커지면서 경도가 급감하는 것을 알 수 있다. 1,400°C에서 소결된 시편의 비커스 경도 및 파괴인성이 최대치를 나타내는 것은 서로 다른 2종류의 인자온도에 따른 소결밀도의 향상 및 온도에 따른 결정립 크기의 증가로 설명될 수 있다.

그림 6(a)에서 알 수 있듯이 소결온도가 증가하면 시편의 소결밀도는 지속적으로 증가함을 알 수 있다. 이러한 소결밀도의 증가는 비커스 경도와 파괴인성을 향상시킬 것으로 예상된다. 다른 한편으로 소결온도가 증가하면 결정립 크기는 증가하며, Hall-Petch 관계식에서 알 수 있듯이 결정립 크기가 증가하면 강도는 감소함을 예상할 수 있다. 소결온도 증가에 따른 소결밀도 향상과 결정립 크기의 증가는 서로 기계적 특성에 상반되는 영향을 미치므로 이들 두 영향에 의하여 1,400°C에서 소결된 시편의 비커스 경도 및 파괴인성이 최대치를 나타낸다고 설명할 수 있다. 즉, 낮은 소결온도에서는 소결밀도의 증가에 의한 영향이 결정립 크기의 증가에 의한 영향보다 기계적 특성 향상에 크게 기여하나, 높은 소결온도에서는 결정립 크기 증가에 의한 기계적 특성의 저하가 소결밀도 증가보다 기계적 특성에 더 크게 영향을 미치기 때문에 사료된다.

4. 결론

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 세라믹 분말을 일축압축법(UAP)과 냉간 등압법(CIP)으로 각각 성형하여 1,200~1,600°C에서 소결하고 미세구조 및 기계적 특성을 조사하였다. 그 결과 CIP 시편이 UAP 시편보다 향상된 기계적 특성을 보였으며, 이는 CIP 시편의 소결 수축률, 소결밀도가 UAP 시편에 비해 높은 값을 가졌으며, 상대적으로 기공률은 낮은 보다 치밀한 소결구조를 나타내기 때문으로 사료된다. 또한, CIP 시편은 UAP 시편에 비하여 더 낮은 소결온도에서도 이론밀도에 근접하였다.

비커스 경도 및 파괴인성은 처음에는 소결온도가 증가함에 따라 증가하고, 1,400°C에서 최대치를 가지며, 그 이후에는 다시 감소하는 경향을 보여준다. 1,400°C에서 소결된 UAP와 CIP 시편의 비커스 경도(HV)는 각각 1,877와 1,895이었으며, 또한, 파괴인성은 각각 4.08 MPam^{1/2}와 4.21 MPam^{1/2}으로 CIP 시편이 UAP 시편에 비해 향상된 값을 보여주었다. 소결체의 경도 및 파괴인성이 1,400°C에서 최고치를 가지며 보다 높은 소결온도에서 감소하는 원인은 본 실험 결과에서 알 수 있듯이 소결온도 증가에 따른 소결밀도 증가와

결정립 크기 증가의 상호작용에 의한 결과로 사료된다. 즉, Hall-Petch 공식에서 다결정 물질의 경도는 결정립 크기에 반비례하며 소결온도가 증가하면 결정립 크기는 지속적으로 증가하므로 소결온도에 따라 경도는 감소하는 경향을 보이며, 이와 반대로 소결밀도는 지속적으로 증가하게 된다. 낮은 소결온도에서는 소결 치밀화에 의한 소결밀도 증가가 기계적 특성 향상에 보다 큰 영향을 미치며, 높은 온도에서 결정립 크기 증가에 의한 기계적 특성 저하가 더 중요해지기 때문이다. 소결시편의 경도는 결정립 크기가 1~1.5 μm 일 때 1,800 HV 이상을 나타내었다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 CIP로 성형하여 1,400°C에서 소결 시에 가장 우수한 기계적 특성을 얻을 수 있었다.

ORCID

Myoung Pyo Chun

<https://orcid.org/0000-0001-8857-6837>

REFERENCES

- [1] B. An, W. Wang, G. Ji, S. Gan, G. Gao, J. Xu, and G. Li, *Energy*, **35**, 45 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.08.027>]
- [2] R. G. Munro, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1919 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03074.x>]
- [3] W. L. Suchanek, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 399 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03399.x>]
- [4] Y. Yoshizawa, K. Hirao, and S. Kanzaki, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 325 (2004). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00226-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00226-7)]
- [5] S. van der Gijp, J. E. ten Elshof, O. Steigelmann, and H. Verweij, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2610 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01597.x>]
- [6] H. L. Marcus and M. E. Fine, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 568 (1972). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb13438.x>]
- [7] M. L. Gall, A. M. Huntz, B. Lesage, C. Monty, and J. Bernardini, *J. Mater. Sci.*, **30**, 201 (1995). [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00352151>]
- [8] D. Chakravarty, S. Bysakh, K. Muraleedharan, T. N. Rao, and R. Sundaresan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 203 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02094.x>]
- [9] J. Liu, H. Yan, and K. Jiang, *Ceram. Int.*, **39**, 6215 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.041>]
- [10] J. Sun, L. Gao, and W. Li, *Chem. Mater.*, **14**, 5169 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cm020736q>]
- [11] I. Ahmad, H. Cao, H. Chen, H. Zhao, A. Kennedy, and Y.

- Q. Zhu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 865 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.09.032>]
- [12] L. Gao, H. Z. Wang, J. S. Hong, H. Miyamoto, K. Miyamoto, Y. Nishikawa, and S.D.D.L. Torre, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 609 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00232-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00232-5)]
- [13] A. R. Yazdi, H. Baharvandi, H. Abdizadeh, J. Purasad, A. Fathi, and H. Ahmadi, *Mater. Des.*, **37**, 251 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.12.038>]
- [14] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, and M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1921 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00381.x>]
- [15] H. Mizuta, K. Oda, Y. Shibasaki, M. Maeda, M. Machida, and K. Ohshima, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 469 (1992). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb08203.x>]
- [16] D. E. Niesz, *KONA Powder Part. J.*, **14**, 44 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.14356/kona.1996009>]
- [17] N. Özkan and B. J. Briscoe, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 697 (1997). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00090-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00090-8)]
- [18] A. Eksi and M. K. Kulekci, *Metallurgija*, **43**, 129 (2004). [DOI: <http://hrcak.srce.hr/128360>]
- [19] M.L.V. Mahesh, V.V.B. Prasad, and A. R. James, *Eur. Phys. J. B*, **89**, 108 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1140/epjb/e2016-60390-6>]
- [20] D. W. Shin, D. H. Yoon, C. J. Kim, Y. S. Chung, and K. H. Auh, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **106**, 363 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj.106.363>]
- [21] R. Armstrong, I. Codd, R. M. Douthwaite, and N. J. Petch, *Philos. Mag. A*, **7**, 45 (1962). [DOI: <https://doi.org/10.1080/14786436208201857>]
- [22] A. G. Evans and E. A. Charles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371 (1976). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x>]
- [23] E. O. Hall, *Proc. Phys. Soc., London, Sect. B*, **64**, 747 (1951). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/9/303>]
- [24] A. M. Glezer, N. A. Shurygina, E. N. Blinova, I. E. Permyakova, and S. A. Firstov, *J. Mater. Sci. Technol.*, **31**, 91 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.09.006>]