MgO와 ZrO₂가 첨가된 Al₂TiO₅ 세라믹의 열·기계적 물성

김다미^{a,b} · 김형태^a · 김형준^a · 김익진^c · 최성철^b · 김용찬^d · 남궁정^d · 류성수^{a,*}

^a한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터, ^b한양대학교 신소재공학부,
^c한서대학교 신소재공학과, ^d포항산업과학연구원

Thermo-Mechanical Properties of Al₂TiO₅ Ceramics Stabilized with MgO and ZrO₂ Additives

Da-Mi Kim^{a,b}, Hyung Tae Kim^a, Hyeong-Jun Kim^a, Ik-Jin Kim^c, Seong-Cheol Choi^b,
Yong-Chan Kim^d, Jung Namkung^d and Sung-Soo Ryu^{a,*}

^aEngineering Ceramics Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology Gyeonggi-do 153-801, Korea

^bDivision of Material Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^cDepartment of Materials Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea

^dNew Material Research Center, Research Institute of Industrial Science & Technology, Pohang, Korea

(Received June 1, 2012; Revised July 3, 2012; Accepted July 11, 2012)

Abstract The characteristics of Al₂TiO₅ ceramics were influenced by the additives and the heat treatment that controls the microcrack behavior at grain boundaries. The effect of additives on Al₂TiO₅ ceramics were investigated in terms of mechanical properties and thermal expansion at high temperature. The Al₂TiO₅ were synthesized at 1500°C, 1550°C and 1600°C for 2h by reaction sintering. The formation of Al₂TiO₅ phase was increased by additives that enhanced the volume of the microcrack that can lead to low thermal expansion. The mechanical properties of the stabilized Al₂TiO₅ ceramics were increased remarkably at 1100°C, 1200°C and 1300°C due to the onset of mechanical healing of grain-boundary microcracks at a high temperature. The amount of microcrack was decreased at lower sintering temperature that causes the increase of mechanical properties at high temperature.

Keywords: Al₂TiO₅, Thermal stability, Low thermal expansion, Grain-boundary microcrack, High temperature strength, Thermal hysteresis

1. 서 론

Al₂TiO₅는 높은 용융 온도(1860), 우수한 열충격 저항성과 내침식성, 그리고 낮은 열팽창계수와 낮은 탄성률 및 낮은 열전도도를 가지고 있어 고온구조재료로 쓰이고 있다[1-3]. 이와 같은 특성으로 자동차용 portliner와 turbocharger liners, 비금속용융체와 유리용융체용 내화물로 사용되고 있다.

Al₂TiO₅의 결정축 팽창계수는 $\alpha=1.4\times10^{-6}/\text{K}$, $\beta=9.8\times10^{-6}/\text{K}$, $\gamma=20.6\times10^{-6}/\text{K}$ [4]으로 높은 결정학적 이방성으로 인해 미세균열이 형성된다. 이와 같은 특성으로 Al₂TiO₅는 낮은

열팽창계수를 가지며 우수한 열충격 저항성을 보인다 [5, 6]. 그러나 Al₂TiO₅는 750~1300°C 온도영역에서 출발 물질 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 TiO₂(rutile)로 분해되어 낮은 기계적 강도와 열적 특성의 변화를 가져온다[7, 8]. 이와 같은 분해를 억제하기 위해 c축의 수축을 억제할 수 있는 이온을 단위 격자 내에 고용체를 분포시켜 구조적 변형을 완화하는 열역학적 안정제로 MgO가 연구되었다[9, 10]. 이때 Mg²⁺는 Al³⁺와 치환되어 구조적 변형을 완화시켜 열적 안정 효과를 나타내게 한다[11, 12].

또한 미세균열로 인한 낮은 기계적 강도의 향상을 위해 강도증진제로 ZrO₂가 사용된다. ZrO₂는 Al₂TiO₅의 결정립

*Corresponding Author : Sung-Soo Ryu, TEL: +82-31-645-1447, FAX: +82-31-645-1491, E-mail: ssryu@kicet.re.kr

계 사이에 이차상을 형성하여 미세균열의 전파를 방해하고, 1300°C 이상에서의 급격한 결정립 성장을 억제할 수 있다[13]. Al_2TiO_5 를 내화물로 사용하기 위한 고온 상분해 억제나 상온 강도향상에 대한 연구는 많이 다루어졌으나 실제 내화물로 사용되는 고온에서의 열적, 기계적 물성에 대한 연구가 거의 없었다. 본 연구에서는 열역학적 안정제인 MgO 와 강도증진제인 ZrO_2 를 동시에 첨가하고, 반응 소결 조건에 따른 고온 기계적 물성과 열팽창 특성에 미치는 영향에 대해 순수한 Al_2TiO_5 와 비교하여 고찰하였다.

2. 실험방법

출발 원료는 Al_2O_3 (99%, 5 μm , Suminoto, Japan), TiO_2 (99%, 0.5 μm , 코스모화학, 한국)을 사용하여 1:1 비율로 혼합하였다. 안정화 조제로는 열역학적 안정제인 MgO (99.9%, 1 μm , Kojundo chemical, Japan), 강도 증진제인 ZrO_2 (99.9%, 0.7 μm , Sinocera, China)를 혼합하여 에탄올 용매에 지르코니아 볼 직경 3 mm와 폴리에틸렌글리콜(PEG6000, 대정, 한국) 1 wt% 바인더, RE610 분산제 0.1 wt%를 사용하여 24 시간 혼합하였다. 배치는 밀링 후 80°C 오븐에서 24 시간 건조하여 200 mesh로 체거름 하였고 직경 17 mm 몰드로 44 MPa 압력으로 성형한 후 200 MPa로 냉간등압성형을 하였다. 성형된 시편은 유기 바인더 제거를 위해 600°C(5°C/min)에서 1시간 동안 유지시킨 후 각각 1500°C, 1550°C, 1600°C에서 2 시간 동안 대기분위기에서 반응 소결하였다.

소결체의 물리적 물성은 5 시간 동안 수중에 끓인 후에 아르키메데스 법을 이용하여 소결밀도와 기공율을 측정하였다. 곡강도를 측정하기 위하여 3×4×40 mm로 가공 후 강도 시험기(RB 302ML, 알앤비, 한국)로 상온강도를 측정하였고, 고온강도는 시험기(RB 301Unitech, 알앤비, 한국)로 1100°C, 1200°C, 1300°C에서 측정하였다. 소결체의 미세구조는 다이아몬드 현탁액을 이용하여 1 μm 이하로 연마 후, 소결온도보다 각각 100°C 낮은 온도에서 30분간 열에칭 한 후에 관찰하였다.

에칭이 완료된 소결체의 단면과 미세구조상의 구성원소를 확인하기 위하여 X-ray energy dispersive spectroscopy(EDS, 7421, Oxford Instruments, Bucks, UK)가 부착된 전계방사-주사전자현미경(FE-SEM, JSM6701F, Jeol, Japan)을 이용하였고, X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, D/max 2500, Rigaku, Japan)를 이용하여 상분석을 실시하였다. 소결체의 열팽창 특성은 dilatometer(DIL 402 PC, Netzsch, Germany)를 사용하여 10°C/min의 승온속도로 1300°C까지 가열 후 냉각하는 과정까지 측정된 결과를 hysteresis 곡선으로 나타내었다. 이 때, 열팽창계수는 50°C

에서 1000°C에서 승온중의 팽창값이다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 Al_2TiO_5 에 들어가는 첨가제의 양이다. Al_2O_3 와 TiO_2 을 1:1 몰비로 합성한 순수 Al_2TiO_5 와 열역학적, Kinetic 안정제가 첨가된 Al_2TiO_5 를 비교하여 안정제 첨가가 Al_2TiO_5 의 기계적 물성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

그림 1은 반응소결온도(이하 소결온도)에 따른 상대밀도와 기공율 측정결과이다. 순수 Al_2TiO_5 는 소결온도가 증가할수록 상대밀도가 증가하고 기공율은 감소했고, 순수 Al_2TiO_5 대비 안정화 Al_2TiO_5 는 소결온도가 증가할수록 밀도는 감소하였고 기공율은 증가하였다. 순수 Al_2TiO_5 는

Table 1. Compositions of Al_2TiO_5 ceramics mol%

Sample	Al_2O_3	TiO_2	MgO	ZrO_2
Pure Al_2TiO_5	50	50	0	0
Stabilized Al_2TiO_5	41.7	45.3	6.8	6.2

Fig. 1. (a) Sintered density and (b) porosity of Al_2TiO_5 ceramics sintered at different temperatures for 2h (■: pure Al_2TiO_5 , ●: stabilized- Al_2TiO_5).

Table 2. Thermal expansion coefficient of Al₂TiO₅ ceramics

Sintering Temperature (°C)	Pure Al ₂ TiO ₅ ($\times 10^{-6}/K$)	Stabilized Al ₂ TiO ₅ ($\times 10^{-6}/K$)
1500	4.08	1.61
1550	4.82	0.87
1600	3.75	0.58

미반응 Al₂O₃와 TiO₂로 인해 기공율이 높고 밀도가 낮으나 합성이 진행되면서 기공이 감소하고 밀도가 증가하였다. 그러나 순수 Al₂TiO₅의 상대밀도가 낮은 이유는 Al₂TiO₅의 결정립 성장과 높은 기공율에 기인한다. 이는 1:1 몰비의 Al₂O₃와 TiO₂의 혼합물의 이론밀도는 4.1 g/cm³에 비해 Al₂TiO₅의 이론밀도는 3.7 g/cm³으로 합성 시 약 11% 몰부피가 증가하기 때문에 상대밀도가 낮게 나오는 것을 의미한다[14]. 그러나, 안정화 Al₂TiO₅에서는 소결 온도가 증가할수록 상대밀도가 감소하고 기공율이 증가했는데 이는 순수 Al₂TiO₅와 비교하였을 때 미반응 Al₂O₃와 TiO₂의 양이 적은 Al₂TiO₅의 합성이 완료된 상태에서 표 2의 열팽창계수 측정 결과, 소결온도 증가에 따라 미세균열의 양이 많아지기 때문에 미세균열이 기공율에 영향을 주는 것으로 판단된다.

그림 2는 소결온도에 따른 상온, 1100°C, 1200°C, 1300°C에서 측정한 3점곡강도 시험 결과이다. 1500°C, 1550°C에서 소결된 순수 Al₂TiO₅는 상온강도는 약 7 MPa를 보였고, 1600°C에서는 강도가 약해 측정할 수 없었다. 이는 그림 3의 미세구조에서 볼 수 있듯이 소결온도 증가에 따른 결정립 성장과 미반응 Al₂O₃와 TiO₂이 남아 있는 상태로 소결성이 떨어져 기공율이 약 20%로 높기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 2. Flexural strength at room temperature and elevated temperatures of Al₂TiO₅ ceramics (■ : pure Al₂TiO₅ sintered at 1500°C, ● : pure Al₂TiO₅ sintered at 1550°C, ▲ : stabilized Al₂TiO₅ sintered at 1500°C, ▼ : stabilized Al₂TiO₅ sintered at 1550°C, ◄ : stabilized Al₂TiO₅ sintered at 1600°C).

고온강도의 경우에는 1500°C 소결된 순수 Al₂TiO₅는 온도가 증가할수록 점차 강도 증가를 보였고 1550°C, 1600°C에서 소결된 순수 Al₂TiO₅는 강도가 약해 측정할 수 없었다. 1500°C 소결된 순수 Al₂TiO₅의 고온강도가 향상된 것은 온도가 올라갈수록 미세균열이 닫히기 시작하면서 점차 강도향상을 보이는 것으로 판단된다. 그러나

(a)

(b)

(c)

Fig. 3. Microstructure of pure Al₂TiO₅ ceramics sintered at (a) 1500°C (b) 1550°C and (c) 1600°C for 2h.

1550°C, 1600°C에서 소결된 경우에는 소결온도 증가에 따른 Al_2TiO_5 결정립 성장과 낮은 열팽창계수로 인해 미세균열의 양이 많아 강도향상 효과가 적은 것으로 판단된다.

이에 비해 1500°C에서 소결된 안정화 Al_2TiO_5 는 상온강도가 순수 Al_2TiO_5 대비 최대 30 MPa 향상되었고 1100°C에서 가장 높은 고온강도를 보였으나 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 고온에서 결정상 성장에 따른 결합력이 저하로 강도가 감소한 것으로 판단된다. 또한 온도가 증가함에 따라 이차상인 ZrO_2 , Al_2O_3 와 Al_2TiO_5 결정립의 서로 상이한 열팽창계수로 인해 강도가 감소한다고 판단된다. 소결온도가 증가할수록 안정화 Al_2TiO_5 는 고온강도 향상 폭이 점차 감소하게 되는데 이는 소결온도의 증가로 인한 기공율의 증가와 미세균열의 양이 증가함에 따라 Al_2TiO_5 의 단하지 못한 열린 미세균열이 많아지므로 강도가 저하되는 것으로 판단된다.

그림 3은 소결온도에 따른 순수 Al_2TiO_5 의 주사전자현미경 BSE(back scattered electron) 모드로 측정된 미세구조이다. 이때 결정립 사이를 지나는 큰 균열들은 합성 중에 생긴 미세균열이 아니고 결정립 계면을 관찰하고자 수행한 열에칭에 의한 열충격을 받아 형성이 된 것으로 판단된다. 전체적으로 기공이 높게 분포하고 미세균열이 결정립계 사이에 존재하며 Al_2TiO_5 결정립 내외에 TiO_2 상이 남아 있는 관찰할 수 있었다. 그러나, 소결온도가 증가할수록 결정립 내에 분포하고 있던 TiO_2 상이 사라지고 결정립 외에 분포하고 있던 TiO_2 상은 입계 외에 응집되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 소결온도가 증가할수록 결정립 성장이 일어나며 1600°C 소결에서는 10-30 μm 결정립 성장이 관찰되었다.

이는 초기 원료분말인 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 의 혼합물에서 점차 Al_2TiO_5 합성이 일어나게 되는데 이때 저온영역에서는 Al^{3+} 과 Ti^{4+} 이온이 다음과 같이 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ [15]와 $\text{TiO}_2\text{-Al}$ [16]로 침입형 고용이 일어난다. 점차 온도가 증가할수록 Al_2TiO_5 의 합성이 진행되는데 이 때 순수 Al_2TiO_5 의 결정립 내외에 TiO_2 상이 남아있는 것은 Al_2TiO_5 합성을 위한 충분한 소결 시간이 부족한 것으로 판단된다. 또한 소결온도가 증가할수록 입계 외에 TiO_2 상이 남아 있게 되는데 이는 TiO_2 결정립이 계면에너지를 줄이기 위해 서로 응집되어 Al_2TiO_5 합성이 일어나지 않고 자체 소결이 일어나 입계 밖에 존재하고 있는 것으로 판단된다[17].

그림 4는 소결온도에 따른 X-선 회절 패턴 결과이다. 그림 4(a)는 순수 Al_2TiO_5 으로서 Al_2TiO_5 , Al_2O_3 , 그리고 TiO_2 피크를 관찰할 수 있었다. 소결온도가 증가할수록 Al_2O_3 와 TiO_2 피크 강도가 저하되고, Al_2TiO_5 합성량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그림 4(b)는 안정화 Al_2TiO_5 으로서 Al_2TiO_5 , Al_2O_3 , 그리고 ZrO_2 피크를 관찰할 수 있

Fig. 4. XRD pattern of the sintered Al_2TiO_5 ceramics at sintering temperature. (●: Al_2TiO_5 , ▲: TiO_2 , ■: Al_2O_3 , ◆: ZrO_2)

었다. 열역학적 안정제인 MgO 는 고용체를 이루어 XRD 상으로는 검출이 되지 않았고, 소결온도가 증가할수록 Al_2TiO_5 피크 강도가 증가하는 경향을 보였는데, 이는 소결온도가 증가할수록 Al_2TiO_5 결정성이 뚜렷해지는 것을 의미한다. 순수 Al_2TiO_5 에서는 소결온도가 증가할수록 합성량이 증가하는 것에 비해 안정화 Al_2TiO_5 는 1500°C에서 Al_2TiO_5 합성이 충분히 이루어 졌다고 판단된다.

그림 5는 소결온도에 따른 안정화 Al_2TiO_5 의 미세구조이다. EDS 분석 결과, 밝은 회색상은 Al_2TiO_5 상으로 소량의 Mg^{2+} 가 검출되었다. 이는 Mg^{2+} 는 Al_2TiO_5 내에 고용되었기 때문인 것으로 판단된다. 밝은 흰색 상은 ZrO_2 로서 높은 평균원자량을 지니기 때문에 가장 밝은 콘트라스트를 가지며 이차상으로서 결정립 내부와 사이에 분포하고 있고 진한 회색 상은 Al_2O_3 로 확인되었다. 순수 Al_2TiO_5 에 비해 Al_2O_3 가 남아 있는 것은 열역학적 안정제인 MgO 에 의한 것으로 판단된다. MgO 는 Al_2O_3 와 반응하여 스피넬(MgAl_2O_4)를 형성시키고 이로 인해 Al_2O_3 와 TiO_2 입계의 유동성을 향상시켜 Al_2TiO_5 의 핵형성을 증가시킨다[18-22]. 또

(a)

(b)

(c)

Fig. 5. Microstructure of stabilized Al₂TiO₅ ceramics sintered at (a) 1500°C (b) 1550°C and (c) 1600°C for 2h.

한 Mg²⁺(0.72Å) 이온은 Al₂TiO₅의 합성 온도인 1280°C [23]보다 낮은 온도에서 Al³⁺(0.54Å)을 치환하여 2Al³⁺ ← Mg²⁺ + Ti⁴⁺의 형태로 고용된다[24, 25]. 이로 인해 미반응 Al₂O₃ 상이 최종적으로 남은 것으로 판단된다. 또한 순수 Al₂TiO₅에 비해 결정립 성장이 억제되는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 ZrO₂ 이차상이 입계에서 Al₂TiO₅의 결정립

(a)

(b)

Fig. 6. Thermal hysteresis curves of Al₂TiO₅ ceramics as a function of sintering temperature for (a) pure Al₂TiO₅ and (b) stabilized Al₂TiO₅.

성장을 억제하는 것으로 판단된다.

그림 6은 소결온도에 따른 thermal hysteresis곡선이다. 그림 6(a)의 순수 Al₂TiO₅는 시험온도의 증가에 따라 열팽창거동을 보이고 냉각 과정 중에는 급격한 수축이 일어나 본래의 부피보다 감소한다. 이는 Al₂TiO₅의 전형적인 특성으로 가열 시에는 미세균열이 닫히면서 팽창이 일어나기 때문에 매우 낮은 열팽창 거동을 보인다. 그러나 냉각 시에는 미세균열이 닫힌 상태에서 급격한 수축이 일어나 본래의 부피보다 감소하였다가 잔류응력이 해소되면서 미세균열이 열리게 된다. 이로 인해 음(-)팽창률을 보이며 본래의 부피로 회귀한다[26]. 그러나, 소결온도 1500°C, 1550°C에서의 순수 Al₂TiO₅는 냉각 중 본래의 부피로 돌아가지 못하고 미세균열들이 모두 열리지 못하였다. 이에 비해 소결온도 1600°C에서는 본래의 부피보다도 0.1% 늘어난 것으로 관찰되었다.

그림 6(b)의 안정화 Al₂TiO₅는 순수 Al₂TiO₅에 비해 비교적 낮은 열팽창거동을 보이고 1500°C의 경우 약 798-873°C에서 수축거동을 보이다가 약 878°C에서 다시 팽창하기 시작한다. 1550°C와 1600°C에서는 각각 887°C, 888°C

이다. 약 870-890°C 사이에서 닫혀진 미세균열이 시험온도 1300°C까지 팽창하게 되는데 이로 인해 1100°C에서는 이미 미세균열이 모두 닫힌 상태가 되어 최대 고온강도를 보이는 것으로 판단된다. 그러나, 소결온도가 증가할수록 팽창하기 시작하는 온도는 같으나, 미세균열의 양이 많은 1600°C에서 소결된 Al_2TiO_5 이 고온에서 닫힌 미세균열의 양이 적기 때문에 낮은 고온강도를 보이는 것으로 판단된다. 또한 안정화 Al_2TiO_5 는 소결온도와 관계없이 냉각 중 본래의 부피로 회복하지 못하고 원래의 부피보다 0.2% 늘어난 것으로 측정되었다. 본래의 부피보다 0.1~0.2% 팽창한 것은 미세균열이 양이 초기의 양보다 증가한 것으로 판단된다.

표 2는 구간 50~1000°C의 열팽창계수 측정값을 나타낸다. 순수 Al_2TiO_5 는 1500°C의 소결온도에서는 $\alpha_{25-1000^\circ\text{C}}=4.08 \times 10^{-6}/\text{K}$ 의 높은 열팽창계수를 보였고 1550°C에서는 $\alpha_{25-1000^\circ\text{C}}=4.82 \times 10^{-6}/\text{K}$ 로 다소 증가하였다가 1600°C에서 $\alpha_{25-1000^\circ\text{C}}=3.75 \times 10^{-6}/\text{K}$ 로 감소하였다. 순수 Al_2TiO_5 가 일반적인 Al_2TiO_5 의 열팽창계수($0.5 \sim 1 \times 10^{-6}/\text{K}$)에 비해 높은 값을 보인 이유는 1500°C의 소결온도에서는 아직 Al_2TiO_5 의 합성이 완전하지 않아 미반응 Al_2O_3 와 TiO_2 때문으로 Al_2O_3 의 열팽창계수는 $\alpha_{25-1000^\circ\text{C}}=8.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ 이고, TiO_2 의 열팽창계수는 $\alpha_{25-1000^\circ\text{C}}=9 \times 10^{-6}/\text{K}$ 이다. 1550°C에서 열팽창계수가 증가하였다가 1600°C에서 감소하는 것은 추후 연구가 필요할 것으로 판단된다.

이에 비해 안정화 Al_2TiO_5 는 미세균열을 가지고 있는 Al_2TiO_5 상이 많이 형성되어 이상적인 열팽창계수에 가까운 값을 보였다. 또한 소결온도가 증가할수록 열팽창계수가 감소하는 경향을 보였는데 이는 미세균열의 양이 증가한 것에 기인하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 첨가제가 들어가지 않은 순수 Al_2TiO_5 와 열역학적 안정제인 MgO 와 강도 증진제인 ZrO_2 를 첨가하여 안정화 Al_2TiO_5 를 합성하고, 이를 비교하여 고온안정성과 고온 기계적 물성과 열팽창에 미치는 영향을 조사하였다.

순수 Al_2TiO_5 는 합성이 완료되지 않아 높은 기공을 및 낮은 상대밀도를 보였으며 남아 있는 Al_2O_3 와 TiO_2 로 인해 높은 열팽창계수를 보였다. 이로 인해 낮은 상온 강도를 보였으며 고온 강도의 향상은 미미하였다. 안정화 Al_2TiO_5 는 열역학적 안정제인 MgO 로 인해 Al_2TiO_5 합성이 촉진되어 상대밀도 증가와 기공을 감소를 보였고 ZrO_2 로 인해 상온강도 증가를 보였다. 그러나, 소결온도가 증가할수록 상대밀도 감소와 기공을 증가, 상온강도 감소를 보였다. 이는 소결온도 증가에 따라 Al_2TiO_5 의 합성이 촉진되어 미세균열의 양이 증가했기 때문으로 판단된다. 또

한 낮은 열팽창계수, 고온 강도의 향상을 보였는데 이는 고온에서 미세균열이 닫히면서 강도가 향상되는 것으로 판단된다. 그러나 소결온도가 증가할수록 미세균열의 양이 많아져 닫히지 못한 미세균열이 많기 때문에 점차 고온강도의 감소를 보였다.

참고문헌

- [1] H. A. Thomas and Stevens: Ceram. Trans. J., **88** (1989) 144.
- [2] M. Nagano, S. Nagashima, H. Maeda and A. Kato: Ceram. Int., **25** (1999) 681.
- [3] Kotsis, T. Korim and M. Enisz: Key Eng. Mater., **132** (1997) 840.
- [4] B. Morosin and R. W. Lynch: Acta Crystallogr., **B28** (1972) 1040.
- [5] V. Buscaglia, P. Nanni and M. Leoni: Key Eng. Mater., **132** (1997) 810.
- [6] V. Buscaglia and P. Nanni: J. Am. Ceram. Soc., **81** (1998) 2645.
- [7] D. S. Perera and D. J. Cassidy: J. Mater. Sci. Lett., **16** (1997) 699.
- [8] I. J. Kim and L.G. Gauckler: J. Ceram. Eng. Sci. Process, **3** (2012) 49.
- [9] J. Zabicky, G. Kimmel and E. Goncharov: Mater. Sci. Forum, **269** (1998) 613.
- [10] M. Zaharescu, M. Crisan, D. Crisan, N. Dragan, A. Jitianu and M. Preda: J. Eur. Ceram. Soc., **18** (1998) 1257.
- [11] I. J. Kim: J. Ceram. Process. Res., **1** (2000) 57.
- [12] I. J. Kim: J. Ceram. Process. Res., **11** (2010) 411.
- [13] H. Wohlfromm, P. Pena, J. S. Moya and J. Requena: J. Am. Ceram. Soc., **75** (1992) 3473.
- [14] I. J. Kim: J. Ceram. Process Res., **4** (2003) 1.
- [15] N. Thong, C. Carry and P. Moekli: J. Am. Ceram. Soc., **66** (1983) C225.
- [16] D. S. Phillips and A. H. Heuer: Philos. Mag., **A42** (1983) 385.
- [17] F. Bernhard and M. Alain: J. Am. Ceram. Soc., **70** (1987) 33.
- [18] V. Buscaglia, P. Nanni, G. Battilana, G. Aliprandi and C. Carry: J. Eur. Ceram. Soc., **13** (1994) 411.
- [19] V. Buscaglia, P. Nanni, G. Battilana, G. Aliprandi and C. Carry: J. Eur. Ceram. Soc., **13** (1994) 419.
- [20] V. Buscaglia, M. Alvazzi DelFrate, P. Nanni, M. Leoni and C. Bottino: Charting the Future, Proceedings of the 8th CIMTEC-World Ceramic Congress, ed. P. Vincenzini. Techna, Faenza, Italy, **3C** (1994) 1867.
- [21] V. Buscaglia, M. Alvazzi DelFrate, M. Leoni, C. Bottino and P. Nanni: J. Mater. Sci., **31** (1996) 1715.
- [22] G. Tilloca: J. Mater. Sci., **26** (1991) 2809.
- [23] E. Kato, K. Daimon and J. Takahashi: J. Am. Ceram. Soc., **64** (1980) 355.
- [24] W. Vogel and W. Holand: Adv. Ceram., **4** (1982) 125.
- [25] S. W. Kim: J. Kor. Ceram. Soc, **36** (1999) 425 (Korean).
- [26] Y. Ohya, Z. Nakagawa and K. Hamano: J. Am. Ceram. Soc., **70** (1987) C184.