열차폐코팅용 $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ 산화물의 상형성과 열물성

김성원* · 이성민 · 오윤석 · 김형태 · 장병국^a
한국세라믹기술원 이천분원 엔지니어링세라믹센터,
“물질 · 재료연구기구 (NIMS) 선진고온재료유닛”

Phase Evolution and Thermo-physical Properties of $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ Oxides for Thermal Barrier Coatings

Seongwon Kim*, Sung-Min Lee, Yoon-Suk Oh, Hyung-Tae Kim, and Byung-Koog Jang^a

Engineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,
Icheon, Gyeonggi-do 467-843, Korea

^aHigh Temperature Materials Unit, National Institute of Materials Science,
Tsukuba 305-0047, Japan

(Received September 29, 2011; Revised October 28, 2011; Accepted November 22, 2011)

Abstract As operating temperatures of engines or turbines continually increase for higher efficiency, significant amounts of researches have been focused on finding new materials, which would be alternatives to conventional yttria-stabilized zirconia (YSZ) for thermal barrier coatings (TBCs). In this study, phase evolution and thermo-physical properties of $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ pyrochlore systems are investigated for TBC applications. $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ systems are comprised by selecting La^{3+} as A-site ions and $\text{Zr}^{4+}/\text{Hf}^{4+}$ as B-site ions in $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore structures. For the developed phases in $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ compositions, thermo-physical properties such as thermal conductivity, thermal expansion coefficient are examined. The potential of these $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ compositions for TBC application is also discussed.

Keywords: Thermal barrier coatings, Rare-earth oxides, Pyrochlore, Thermo-physical properties

1. 서 론

지난 수십 년간, 열차폐코팅(thermal barrier coatings)은 발전용 혹은 항공기용 가스터빈의 작동온도를 높이는 역할을 해왔다[1]. 가스터빈 작동온도의 증가는 향상된 에너지 효율과 성능을 제공한다. 현재 열차폐코팅용 소재로 가장 널리 쓰이는 소재는 YSZ (yttria-stabilized zirconia)로 낮은 열전도와 높은 열팽창 특성을 지녔으나[2] 고온에서의 상변태로 인하여 적용될 수 있는 작동온도가 $\sim 1200^\circ\text{C}$ 정도로 제한된다[3].

1300°C 이상의 고온에서 작동할 수 있는 가스터빈을 위한 차세대 열차폐코팅용 소재로서 갖추어야 할

요구조건으로는 (1) 높은 녹는점, (2) 낮은 열전도도, (3) 금속 모재와의 변형적응성(strain compliance)을 위한 높은 열팽창계수, (4) 가스터빈 작동온도까지 상변태가 없고, (5) 가스터빈 분위기에서 유입되는 여러 산화물과의 화학적 안정성, (6) 기공상태가 고온에서 유지되도록 하는 낮은 소결성 등[3, 4]이 있다. 이러한 요구조건에 만족하는 fluorite 혹은 pyrochlore 구조의 zirconate계 산화물에 대한 연구[5-8]가 활발히 이루어지고 있다.

Pyrochlore 구조는 fluorite 구조와 유사한 결정구조로 pyrochlore와 fluorite 상은 각각 $F_{d\bar{3}m}$ (#227)과 $F_{m\bar{3}m}$ (#225) 공간군을 지니는 입방정구조이며 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, AO_2 의 화학일반식으로 표현된다[9-11]. 그림 1에

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-645-1452; E-mail : woods3@kicet.re.kr]

unoccupied 8a

Fig. 1. One-eighth of the unit cell of the pyrochlore, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ structure, where the largest spheres are oxygen ions and the others are rare-earth cations[12].

pyrochlore의 결정구조의 개략도를 보였다[12]. Fluorite 구조의 경우 단위포 내에 금속 양이온으로 이루어진 8개의 사면체 위치(tetrahedral site, 8a 위치)가 모두 산소 이온으로 채워져 있는 반면, pyrochlore 구조에서는 그 중 하나가 빈 산소공극(oxygen vacancy)이 존재한다. 이러한 구조의 산화물이 낮은 열전도도를 지니는 것은 결정구조 내의 점결함(point defect)에 의한 포논산란(phonon scattering)에 의한 것으로 알려져 있다[5, 13]. $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 의 화학식으로 표현되는 산화물의 경우에 A, B 위치에 존재하는 금속 양이온의 상대적인 이온 반경에 의하여 pyrochlore나 fluorite로 안정한 상이 결정되므로, 상당히 광범위한 조성영역에 대해서 pyrochlore 구조를 지니는 산화물을 발견할 수 있다[9, 12].

본 연구에서는 $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ ($x=0.0, 0.5, 1.0$) 산화물의 상형성과 열물리 특성을 살펴보았다. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 Zr을 Hf로 치환한 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ), $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_2\text{O}_7$ (LZH), $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (LH)의 세 조성의 시편에 대해서 열처리 후의 상형성과 미세구조를 관찰하였다. 또한, 열팽창계수, 비열, 열확산도, 열전도도 등의 고온 열

물리특성을 평가하여 열차폐코팅용 소재로서의 가능성을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 La_2O_3 (High Purity Chemicals, 99.9%, 11 μm), ZrO_2 (Aldrich, 99%, 5 μm), HfO_2 (Aldrich, 98%, 5 μm) 3종의 산화물을 이용하여 $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ ($x=0.0, 0.5, 1.0$) 복합산화물을 합성하였다. 고상합성을 위하여 표 1의 조성이 되도록 칭량하여 지르코니아 볼과 IPA(isopropyl alcohol)를 혼합매질로 사용한 볼밀(ball mill)로 20시간 동안 습식혼합 후 교반하면서 가열하여 용매를 증발시켰다. 용매가 증발된 혼합물을 80°C의 오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말은 유발로 분쇄한 후, 전기로에서 분당 5°C로 승온하여 1400°C에서 2시간 동안 하소처리한 후 냉각하였다. 하소한 분말을 유발로 분쇄하고 체거름하여 조립화한 후 50 MPa로 일축가압성형하고 150 MPa에서 정수압성형(cold isostatic pressing) 하였다. 성형체는 산화분위기의 전기로에서 분당 5°C로 승온하여 1600°C에서 4시간 동안 소결한 후 냉각하였다.

소결시편에 대하여 겉보기밀도, 상형성, 미세구조, 고온열물성을 살폈다. 겉보기 밀도 (ρ)는 증류수를 이용하여 아르키메데스 법으로 구하였다. X-선회절(X-ray diffractometer, D/MAX-2500/PC, Rigaku, Japan)을 통하여 하소 후 분말과 추가 열처리한 소결체의 상형성을 살폈다. 특히 소결체의 경우에는 4개의 주요 회절피크를 가지고 Nelson-Riley 법[14]을 이용하여 격자상수를 구하였다. 소결시편의 단면을 연마하고 1400°C에서 10 분동안 에칭한 후 주사전자현미경(scanning electron microscope, JSM-6390, JEOL, Japan)을 통하여 미세구조를 관찰하였다.

고온열물성으로는 열팽창계수, 비열, 열확산도를 측정하고 열전도도를 구하였다. 열팽창계수를 고온열팽

Table 1. Compositions of $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ oxides used in this study

#	ID	Weight percent for a batch (%)			Target composition	Apparent density after heat treatment (g/cm^3)
		La_2O_3	ZrO_2	HfO_2		
1	LZ	56.9	43.1	-	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	6.00
2	LZH	49.4	18.7	31.9	$\text{La}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_2\text{O}_7$	6.89
3	LH	43.6	-	56.4	$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	7.74

창계수측정기(high-temperature dilatometer, DIL 402 PC, Netzsch, Germany)로 산화분위기에서 분당 10°C로 승온하면서 1300°C까지 측정하였다. 열확산도와 비열은 고온열확산측정기(laser flash analysis, LFA 457 Micro Flash, Netzsch, Germany)을 이용하여 1000°C까지 가열된 시편의 온도에 따라 측정하였다. 열확산도 측정시편에 조사되는 레이저가 투과없이 흡수되고 광원 반대편의 적외선 검출기로 흑체 복사가 되도록 연마된 시편 양쪽에 흑연 코팅을 하였다. 비열(C_p)은 알루미나와 같이 비열이 알려져 있는 표준시편과 LFA 측정시의 온도상승을 비교하여 구하였다. 시편의 열전도도(K)는 측정된 겉보기 밀도(ρ), 비열(C_p), 열확산

도(λ)를 통하여 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$K = \rho \cdot C_p \cdot \lambda \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{O}_7$ 산화물의 상형성과 미세구조

그림 1은 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 의 화학식으로 표현되는 pyrochlore 산화물 상의 결정구조이다[12]. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 를 예로 들어 설명하면, La^{3+} 양이온은 결정학적 특정위치, 16d 자리(1/2, 1/2, 1/2)(A 자리)를, Zr^{4+} 양이온은 16c 자리(0, 0, 0)(B 자리)를 차지한다. 즉 (001) 면에서

Fig. 2. Phase diagrams of (a) ZrO_2 - La_2O_3 system, (b) HfO_2 - La_2O_3 system, and (c) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ system [15, 16].

[110] 방향과 [-110] 방향으로 번갈아 가면서 A, B의 양이온이 일렬로 배열되어 있는 ordered structure 이다[9]. 산소이온의 경우에는 두 개의 48f 자리(x , 1/8, 1/8)와 8b 자리(3/8, 3/8, 3/8)를 차지한다. 48f 자리의 산소 음이온의 위치는 원래 위치 $x=0.375$ 에서 B 자리 양이온이 완벽한 팔면체를 이루는 경우에 $x=0.3125$ 로 이동하게 된다. 이러한 산소 음이온 위치와 격자상수는 A, B 양이온의 상대적인 크기로 결정되며 특히 비어있는 산소 음이온 자리인 8a 자리에 의하여 결정내부에 점결함(point defect)이 존재한다.

그림 2는 본 연구에서 사용된 ZrO_2 - La_2O_3 , HfO_2 - La_2O_3 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 계의 상평형도[15, 16]이다. 그림에서 알 수 있듯이 ZrO_2 - La_2O_3 계나 HfO_2 - La_2O_3 계에서 pyrochlore 상을 형성하는 조성영역은 비교적 좁지만 해당 조성 영역의 경우 상온에서 녹는점까지 단일상으로 존재한다. 이는 앞에서 언급한 열차폐코팅용 소재의 요구조건[3] 중의 하나를 충족하는 것으로 대부분의 pyrochlore 상인 산화물의 경우 녹는점까지 단일상으로 존재하여 상전이에 의한 극심한 부피변화 등이 나타나지 않아서 열사이클(thermal cycle)에 노출되었을 때 소재자체의 내구성 향상에 기여한다. 또한, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 계의 경우에는 전 용고용체(complete solid solution)를 이루는데 이는 Zr과 Hf가 IV족으로 원자가 등의 화학적 주기성이 유사하고 이온반경의 경우에도 Zr^{4+} 이온이 0.72 Å, Hf^{4+} 이온이 0.71 Å로[17] 매우 유사하여 상호간의 치환이 자유로운 것[18]으로 사료된다.

그림 3은 3종의 $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ 산화물에 대한 하소처리 후와 열처리 후의 X-선 회절 패턴 결과이다. Pyrochlore 구조는 fluorite 구조와 비교하여 양이온의 ordering 등에 의한 초격자(superlattice)로 X-선 회절에서 부가적인 회절 피크들이 나타난다. 그림 3에서 보는 바와 같이 (400)과 (440) 회절 피크 사이에 나타나는 (331), (422), (511) 등의 회절피크가 fluorite 상과 비교하여 pyrochlore 상에만 나타나는 초격자 피크들[19]이다. X-선 회절 결과를 통하여 1400°C에서 2시간 동안의 하소처리를 통하여서도 미반응이 나타나지 않으며 출발원료가 $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ 조성이 pyrochlore 상으로 합성되었음을 확인할 수 있었다. 조성별로는 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 경우에 초격자에 의한 회절피크가 가장 강하게 나타났으며 하소처리와 소결 후의 회절패턴을 비교하면 소결 후에 초격자 피

Fig. 3. Comparison of XRD patterns between calcined and sintered samples for (a) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ), (b) $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_2\text{O}_7$ (LZH), and (c) $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (LH).

Table 2. Compositions of $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ oxides and lattice parameters (XRD patterns from sintered oxides were used for this calculation)

#	ID	Target composition	Reported lattice parameter[9] (nm)	XRD-measured lattice parameter (nm)
1	LZ	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.0805	1.0775
2	LZH	$\text{La}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_2\text{O}_7$	1.0791	1.0799
3	LH	$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	1.0776	1.0775

크가 감소하는 경향이 두드러져서 1600°C 고온에서의 열처리는 양이온의 ordering 경향을 감소시키는 것으로 나타났다. 이러한 결정구조의 변화는 포논산란의 원인이 되는 결정구조 내부의 점결함 등에 변화를 주어 각 $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ 산화물의 열전도 특성에도 영향을 미치게 된다. 소결시편의 XRD 패턴에서 (222), (400), (440), (622)의 주회절피크로부터 구한 격자상수의 2θ 의존성을 제거한 Nelson-Riley 법[14]을 사용하여 계산한 $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ 의 격자상수를 표 2에 보였다. $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ 의 격자에서 Zr^{4+} 이온이 반경이 약간 작은 Hf^{4+} 이온으로 치환되면 전체 결정의 격자상수는 감소하여야 하지만 측정된 격자상수에서는 그 경향이 두드러지지 않았다.

그림 4는 LZ, LZH, LH 조성을 1600°C에서 4 시간 동안 소결한 시편의 단면 미세구조이다. 조성에 관계없이 완전치밀화된 미세구조로 HfO_2 가 첨가된 경우에 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 와 비교하여 입성장이 두드러졌는데 미세구조로부터 계산한 입자크기는 LZ의 경우 ~5

Fig. 4. SEM micrographs of (a) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ), (b) $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_2\text{O}_7$ (LZH), and (c) $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (LH) sintered at 1600°C for 4 hrs.

μm 이고 LZH, LH의 경우 ~30 μm 로 나타났다. 결정구조에서 오는 점결함 외에 미세구조상에 나타나는 기공과 입계(grain boundary)도 포논산란의 원인 혹은 열전도에 저항(thermal resistance)으로 작용[20, 21]하며 입계의 영향은 아래 식과 같이 표현된다.

$$K_{poly} = \left(\frac{1}{K_{single}} + \frac{n_l}{l} R_{gb} \right)^{-1} \quad (2)$$

(여기서 K_{poly} 는 다결정의 열전도도, K_{single} 는 단결정의 열전도도, R_{gb} 는 입계 단면적당 열저항, n_l 은 1 길이 내에 존재하는 입계의 개수)

식 (2)에서와 알 수 있는 바와 같이 동일한 결정 구조의 경우에도 소결 후에 입성장이 둔화되어 입계가 많을수록 입계에 의한 열전도도의 감소가 두드러질 것이며 상대적으로 입성장이 둔화된 LZ조성의 경우에 열전도도에 있어 입계에 의한 영향이 클 것으로 사료된다.

3.2. $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ 산화물의 고온 열물리 특성

열차폐코팅용 소재의 선택에 있어서 가장 중요한 열물리 특성 두 가지가 열팽창과 열전도 특성이다. 이 중, 열팽창계수는 열차폐코팅의 수명을 결정하는 요소 중의 하나인 열싸이클링 동안의 열변형적응성(thermal strain compliance)[1]에 영향을 준다. 열차폐코팅은 모재와 함께 가스터빈의 작동 중에 고온에 노출되므로 열팽창이 다른 금속모재와 세라믹 열차폐코팅간의 열변형에 적응해야 한다. 열차폐코팅의 열변형적응성은 열차폐코팅 소재의 열팽창을 모재와 근사하게 만들거나 탄성계수를 줄여 발생하는 열응력을 감소시키거나 기공 등의 구조적 결함을 내부에 분포시켜서 향상시킬 수 있다. 그림 5는 $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ 산화물을 1600°C에서 4 시간동안 열처리한 소결체의 고온에서의 열팽창계수이다. 상온에서 1000°C까지의 온도 범위에서 금속 모재(IN737 superalloy)와 본드 코트소재(NiCoCrAlY계)의 문헌[3]에 보고된 열팽창계수는 각각 $\sim 16 \times 10^{-6}$, $\sim 17.5 \times 10^{-6}$ /K이고 열차폐코팅으로 널리 상용되는 8YSZ의 열팽창계수는 $\sim 11 \times 10^{-6}$ /K이다. $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ 조성의 경우 다소 낮은 값을 나타내었으나 3 종의 희토류 산화물의 열팽창은 YSZ 대비 근사한 거동을 보였다.

그림 6은 $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ 산화물을 1600°C에서 4 시간동안 열처리한 소결체의 비열, 열확산도, 열전도도이다. 본 연구에서는 비열과 열확산도를 모

Fig. 5. Coefficients of thermal expansion of sintered $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ pyrochlore oxides at high temperature.

두 LFA(laser flash analysis)를 이용하여 측정하였는데 비열은 알루미늄과 같이 비열이 알려져 있는 표준시편과 LFA측정시의 온도상승을 비교하여 구하였고 열확산도의 경우 특정 두께의 시편을 통한 열의 전달 시간으로부터 측정하였다. 측정된 겉보기 밀도, 비열, 열확산도를 이용하여 열전도도를 계산하였다. LZ 조성의 경우에 온도에 관계없이 $\sim 1.0 \text{ W/mK}$ 정도의 열전도도를 보이는 반면에 LZH, LH 조성의 경우에는 $1.5 \sim 4.0 \text{ W/mK}$ 정도의 열전도도를 보이며 $1/T$ 에 근사하는 온도의존성을 나타냈다. 특히 이러한 열전도도의 온도의존성은 포논산란의 기여가 다름을 보여주는데 $1/T$ 의존성은 음클랩 과정(Umklapp process)[22]으로 알려져 있는 비조화 포논산란(anharmonic phonon scattering)을 나타내며, 온도의존성이 거의 없는 경우에는 결정구조 내의 결함에 의한 포논산란을 드러낸다[4]. 문헌에 알려진 치밀화된 YSZ의 상온에서 1000°C 까지의 열전도도가 $2.0 \sim 2.5 \text{ W/mK}$ 인 것을 감안하면 [13] 본 연구에서 살펴본 $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ 산화물 소재의 열전도도가 YSZ 대비 근사하거나 낮은 값을 나타내어 열차폐 효과가 우수할 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 La_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 3종의 산화물을 이용하여 $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ ($x=0.0, 0.5, 1.0$) 복합

Fig. 6. Thermo-physical properties of sintered $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{O}_7$ pyrochlore oxides with temperature; (a) specific heat capacity (C_p), (b) thermal diffusivity(λ), and (c) thermal conductivity(K).

산화물을 합성하고 상형성과 고온 열물리적 특성을 살펴보았다. 1400°C 하소처리에 의해서 pyrochlore 상이 형성되었으며 1600°C 소결 열처리 후에는 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

조성 외에는 pyrochlore 상의 초격자 피크가 감소하였다. 제조된 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 경우에 $9 \sim 10 \times 10^{-6}/\text{K}$ 의 열팽창계수와 $\sim 1.0 \text{ W/mK}$ 의 열전도도를 나타내어 YSZ를 대체하는 열차폐코팅 소재로서의 응용이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] D. R. Clarke and C. G. Levi: Annu. Rev. Mater. Res., **33** (2003) 383.
- [2] G. Carlos and C. G. Levi: Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., **8** (2004) 77.
- [3] X. Q. Cao, R. Vassen and D. Stoeber: J. Euro. Ceram. Soc., **24** (2004) 1.
- [4] D. R. Clarke: Surf. Coat. Technol., **163-164** (2003) 67.
- [5] J. Wu, X. Z. Wei, N. P. Padture, P. G. Klemens, M. Gell, E. Garcia, P. Miranzo and M. I. Osendi: J. Am. Ceram. Soc., **85** (2002) 3031.
- [6] P. K. Schelling, S. R. Phillpot and R. W. Grimes: Philos. Mag. Lett., **84** (2004) 127.
- [7] B.-C. Shim, K.-H. Kwak, S.-M. Lee, Y.-S. Oh, H.-T. Kim, B.-K. Jang and S. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **17** (2010) 148 (Korean).
- [8] Q. Xu, W. Pan, J. D. Wang, C. L. Wan, L. H. Qi, H. Z. Miao, K. Mori and T. Torigoe: J. Am. Ceram. Soc., **89** (2006) 340.
- [9] M. A. Subramanian, G. Aravamudan and G. V. Subba Rao: Prog. Solid St. Chem., **15** (1983) 55.
- [10] L. Minervini and R. W. Grimes: J. Am. Ceram. Soc., **83** (2000) 1873.
- [11] A. Chartier, C. Meis, J. P. Crocombette, L. R. Corrales and W. J. Weber: Phys. Rev. B, **67** (2003) 174102.
- [12] D. R. Clarke and S. R. Phillpot: Mater. Today, **8** (2005) 25.
- [13] M. R. Winter and D. R. Clarke: J. Am. Ceram. Soc., **90** (2007) 533.
- [14] J. B. Nelson and D. P. Riley: Proc. Phys. Soc., **57** (1945) 160.
- [15] Y. Du, M. Yashima, T. Koura, M. Kakihana and M. Yoshimura: J. Eur. Ceram. Soc., **15** (1995) 503.
- [16] A. V. Shevchenko, L. M. Lopato and Z. A. Zaitseva: Inorg. Mater. (Engl. Transl.), **20** (1984) 1316.
- [17] C. R. Stanek and R. W. Grimes: J. Am. Ceram. Soc., **85** (2002) 2139.
- [18] Y.-M. Chiang, D. Birnie III and W. D. Kingery: Physical Ceramics, John Wiley & Sons, Inc. (1997) 13.
- [19] B. P. Mandal, N. Garg, S. M. Sharma and A. K. Tyagi: J. Solid St. Chem., **179** (2006) 1990.
- [20] D. S. Smith, S. Fayette, S. Grandjean and C. Martin: J. Am. Ceram. Soc., **86** (2003) 105.
- [21] P. G. Klemens: High Temp. High Press., **23** (1991) 241.
- [22] C. Kittel: Introduction to Solid State Physics, 8th Ed., John Wiley & Sons, Inc. (2005) 125.