

# 가스압 반응소결로 제조된 SiAlON 세라믹스의 상형성과 물리적 특성

이소율 · 최재형 · 한윤수 · 이성민 · 김성원\*

한국세라믹기술원 이천분원 엔지니어링세라믹센터

## Phase Formation and Physical Properties of SiAlON Ceramics Fabricated by Gas-Pressure Reactive Sintering

Soyul Lee, Jae-Hyeong Choi, Yoonsoo Han, Sung-Min Lee, and Seongwon Kim\*

Engineering Ceramics Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon, Gyeonggi-do 17303, Republic of Korea

(Received November 30, 2017; Revised December 19, 2017; Accepted December 22, 2017)

**Abstract** SiAlON-based ceramics are some of the most typical oxynitride ceramic materials, which can be used as cutting tools for heat-resistant super-alloys (HRSA). SiAlON can be fabricated by using gas-pressure reactive sintering from the raw materials, nitrides and oxides such as  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . In this study, we fabricate  $\text{Yb}_{m/3}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$  ( $m=0.3, n=1.9, 2.3, 2.7$ ) ceramics by using gas-pressure sintering at different sintering temperatures. Then, the densification behavior, phase formation, microstructure, and hardness of the sintered specimens are characterized. We obtain a fully densified specimen with  $\beta$ -SiAlON after gas-pressure sintering at  $1820^\circ\text{C}$  for 90 min. under 10 atm  $\text{N}_2$  pressure. These SiAlON ceramic materials exhibited hardness values of  $\sim 92.9$  HRA. The potential of these SiAlON ceramics for cutting tool application is also discussed.

**Keywords:** SiAlON, Gas-pressure sintering, Phase formation, Densification, Hardness

### 1. 서 론

최근 국내 관련산업에서 가스터빈의 국산화를 위한 개발이 진행되면서 관련부품에 사용되는 금속소재를 가공하기 위한 절삭공구의 개발수요도 증가하고 있다. 항공용 혹은 발전용 가스터빈의 부품으로 Ti-계와 Ni-계 금속이 사용되는데 특히 고온부에 적용되는 Ni-계 내열초합금(HRSA, Heat Resistant Super-Alloy)은 고용점, 고경도, 고온 내식성 등의 우수한 특성을 지니며 고온 구조소재로 널리 사용된다[1]. 내열초합금은 고경도, 저열전도도 등의 물리적 특성으로 인해 일반적인 금속 소재에 비해 절삭가공이 어려운 난삭재로 분류되며[2] 이 소재를 절삭가공하기 위해 코팅초경, 세라믹스, cBN 등 다양한 소재의 절삭공구가 산업적으로 이용되고 있다. 특히 내열초합금 절삭용으로 사용되는 세라믹스 소재로는 SiAlON,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiCw

복합체 등이 있다[1, 3, 4]. 이 중 SiAlON 세라믹스의 경우에는  $\beta$ -SiAlON,  $\alpha$ -SiAlON의 상비를 조정하여 파괴인성과 경도 등의 물성을 제어하거나 TiN, SiC 등 경질상을 분산시켜 내마모 특성 등을 향상시키는 방법이 산업에 적용되고 있다[4, 5].

SiAlON은 Si-Al-O-N 계의 질화물-산화물 간의 고용상으로 1970년대  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 소결을 위해  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등의 산화물을 소결조제로 고용화하여 제조하면서 개발된 세라믹스 소재이다[6-8].  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 Si-N 결합을 Al-O 결합으로 치환한 것이  $\beta$ -SiAlON으로 알려져 있으며 일반식  $\text{Si}_6-z\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 으로 표현된다.  $\beta$ -SiAlON에서 Si-N 결합이 Al-O결합에 의해 치환되는 정도를 의미하는 z 값이 커질수록 SiAlON에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 특성인 고온에서의 화학적 안정성이 증가하는 것으로 알려져 있다[4].  $\alpha$ -SiAlON은 Me-Si-Al-O-N 계에서 금속 Me 이온으로 안정화된 SiAlON의 또 다

\*Corresponding Author: Seongwon Kim, TEL: +82-31-645-1452, FAX: +82-31-645-1492, E-mail: woods3@kicet.re.kr

른 상으로 Me 이온으로는 Li, Mg, Ca와 Y, Yb와 같은 희토류(RE, Rare-Earth) 이온 등이 알려져 있다[7].  $\alpha$ -SiAlON은  $Me^{p+}$  이온으로 안정화되는 경우에 일반식을  $Me_mSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ 과 같이 쓸 수 있으며  $n(Si+N)$ 이  $n(Al+O)$ 로 치환됨과 동시에  $pmSi^{4+}$ 가  $pmAl^{3+}$ 와  $mMe^{p+}$ 로 치환되는 두 가지 기구가 존재한다.

SiAlON 세라믹스의 경우  $Si_3N_4$ , AlN과 같은 질화물과 소결조제로  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ 의 산화물 및 희토류 산화물 등을 혼합하여 임시액상소결(Transient liquid sintering)을 통해 치밀화되는데 반응가스압소결(Reactive gas-pressure sintering)이 대표적인 치밀화방법 중 하나이다[9, 10]. 반응소결을 통해 치밀화된 SiAlON 세라믹스의 미세구조 내에는  $\beta$ -SiAlON,  $\alpha$ -SiAlON, 입계상(IGP, Inter-granular phases)이 존재하는데 각 상의 비율이나 입자형상, IGP 내의 비정질상, 결정상의 비율 등이 SiAlON 세라믹스의 기계적, 화학적, 열적 특성을 결정하는 것으로 알려져 있다[8, 11].

본 연구에서는 희토류 산화물  $Yb_2O_3$ 를 소결조제로 사용하여 반응소결을 통해  $\beta$ -SiAlON이 주요 구성상을 이루는 SiAlON 세라믹스를 제조하고 소결온도에 따른 치밀화거동과 상형성, 미세구조 등을 고찰하고 기계적 특성으로 경도를 평가하여 본 소재의 공구로서의 적용가능성을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 내열초합금 절삭공구용 SiAlON 세라믹스 소재개발을 위해  $Si_3N_4$ -AlN- $Al_2O_3$  계에 희토류 산화물  $Yb_2O_3$ 를 소결조제로 첨가하고 소결온도를 달리한 가스압소결을 통해 소결체를 제조하고 치밀화거동, 상형성, 미세구조와 기계적 물성을 평가하였다.

$Yb_{m/3}Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$  ( $m=0.3, n=1.9, 2.3, 2.7$ )의 세 조성을 지니도록  $Si_3N_4$ (SN-E10, UBE Ind., Japan, 0.5  $\mu m$ ),  $Yb_2O_3$ (YBO01PB, Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., Japan, 99.9%(3N)),  $Al_2O_3$ (AES-11, Sumitomo Co., Japan, 0.5  $\mu m$ ), AlN(H grade, Tokuyama, Japan, 1.07 ~ 1.17  $\mu m$ )를 원료로 사용하여 표 1의 조성에 따라 칭량하였다. 본 연구에서 사용된 세 조성은 소결조제로 사용된  $Yb_2O_3$ 의 첨가량을 동일하게 하면서 원료조성의 Si/Al 비

혹은 O/N 비를 변경한 조성으로 택하였다. 칭량한 혼합분말에 분산제로  $NH_4OH$ 와 triethylamine를 용매에 대하여 2 vol.%, 4 wt.%씩 첨가하고 유기결합제로 PEG #4000을 원료 대비 4 wt.%씩 첨가하였다. 용매로는 비수계 무수에탄올(Anhydrous ethanol, Daejung Chem. & Metals, Korea, 99.9%)을 사용하고 직경 10 mm 알루미늄 불을 사용하여 24 시간동안 불밀링하였다. 원료 중  $Si_3N_4$ , AlN 등의 질화물 분말은 혼합공정에서 물을 사용하면 가수분해될 가능성이 있으므로 무수에탄올을 사용하였다[1, 3]. 혼합공정 후 슬러리를 건조시키기 위한 방법으로 구형의 분말과립을 얻어 프레스 시 성형밀도를 높임으로써 소결밀도까지 향상시키기 위해 분무건조 공정(Mini spray dryer, B-290, BUCHI, Switzerland)을 사용하였다. 분무건조 공정의 조건변수로는 아토마이징 가스(Atomizing gas)의 종류와 유속, 슬러리의 조성, 슬러리 주입 속도, 챔버 내 온도 등이 있다. 이 중에서 입도에 직접적으로 영향을 주는 요인은 아토마이징 가스의 유속과 슬러리의 조성 및 주입 속도로 알려져 있어 세 변수의 제어를 통해 진행한 예비실험의 결과에 따라 분산제와 바인더를 앞서 언급한 것과 같이 정하였다. 아토마이징 가스는 질화물의 산화를 방지하기 위해 고순도 질소가스를 사용하고 유속은 40 mL/min, 슬러리의 주입속도는 9 mL/min로 하여 분무건조를 진행하였다. 성형시편은 1.3 tonf/cm<sup>2</sup>의 성형압력으로 일축기압성형하여 제조하고 450°C에서 30 분동안 열처리하여 유기바인더를 제거하였다. 치밀화는 가스압소결(GPS, Gas pressure sintering)를 이용하여 10 atm의  $N_2$  가압분위기에 서 분당 5°C의 속도로 승온하고 1780/1800/1820°C의 세 소결온도에서 90 분동안 유지하여 진행하였다.

소결을 마친 시편의 두께와 직경에 대하여 성형체의 그것과 비교하여 아래 식을 이용하여 수축률을 계산하고 치밀화정도를 평가하였다.

$$\text{수축률(\%)} = \frac{L_0 - L}{L_0}$$

( $L_0$ : 초기 길이,  $L$ : 소결 후 길이)

제조한 SiAlON 세라믹스의 상분석을 위해 XRD(X-ray diffractometer, D/MAX-2500/PCP, Rigaku, Japan)로 40 kV, 100 mA의 조건에서 분당 5°의 스캔속도로 결정구조를 분석하고 단면연마한 시편으로 주사전자현미경(Scanning

Table 1. Compositions of SiAlON ceramics used in this study

	m	n	x (=m/3)	Compositions ( $Yb_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ )	wt.%				Total
					$Yb_2O_3$	$Si_3N_4$	AlN	$Al_2O_3$	
A	0.30	1.90	0.10	$Yb_{0.1}Si_{9.8}Al_{2.2}O_{1.9}N_{14.1}$	3.40	79.04	7.31	10.26	100
B	0.30	2.30	0.10	$Yb_{0.1}Si_{9.4}Al_{2.6}O_{2.3}N_{13.7}$	3.40	75.76	8.24	12.60	100
C	0.30	2.70	0.10	$Yb_{0.1}Si_9Al_3O_{2.7}N_{13.3}$	3.39	72.49	9.18	14.93	100

Electron Microscope, JSM-6390, JEOL, Japan)의 BSE (Back-scattered electron) mode를 이용하여 단면 미세구조를 관찰하였다. SiAlON 소결시편의 기계적 특성으로는 로크웰 경도계(HR-521, Mitutoyo, Japan)를 HRA scale로 설정하여 KS M ISO 6508의 규격에 규정된 절차에 따라 경도를 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$  계에 소결조제로 희토류 산화물인  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 를 소량첨가하고 소결온도를 달리한 가스압소결을 통해 SiAlON 소결체시편을 제조하고 치밀화거동, 상형성, 미세구조와 기계적 물성을 평가하였다.

그림 1에는 가스압소결 온도에 따른 시편의 두께와 직경의 수축률 대비 수축률 데이터와 아르키메데스법으로 측정된 겉보기 밀도 값의 그래프를 보였다. 질화물 세라믹스의 경우에 가스압소결로 제조하더라도 소결과정 중에 형성된 액상의 이동이나 로분위기와 평형질소압에 의한 질소의 출입으로 표면층이 내부와 다른 미세구조를 보일 수 있다. 이를 방지하기 위해서 탈지한 성형시편을 로내에 질화구소 분말에 묻어서 가스압소결을 진행하였다. 원료 조성에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  등의 산화물이  $1700^\circ\text{C}$  이상에서 액상을 형성하는 것으로 알려져 있고[11] 본 연구에서는  $1780/1800/1820^\circ\text{C}$ 의 세 소결온도에서 90 분동안 소결을 진행하였다. 그림 1의 (a), (b)에서 확인할 수 있듯이 소결온도가 증가함에 따라 수축률이 증가하는 경향을 보였으며 치밀화 또한 소결온도가 높아질수록 향상된 것으로 나타났다. 일반적인 완전 치밀화된  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 나 SiAlON 소결체의 수축률은 20% 정도로 알려져 세 가지 온도에서 소결한 시편 중  $1820^\circ\text{C}$  소결시편에서 대략 ~20%의 가장 높은 수축률 결과를 얻었다. 그림 1(c)는 소결온도에 따라 측정된 겉보기 밀도 값으로  $1820^\circ\text{C}$  소결체의 밀도가  $3.0\sim 3.15\text{ g/cm}^3$ 으로 가장 높은 값을 나타냈다. SiAlON의 경우 각 원료분말이 반응소결을 통해  $\beta\text{-SiAlON}$ ,  $\alpha\text{-SiAlON}$ , 입계상의 복합체 조직을 이루므로 이론밀도를 계산하는 것이 어려워 겉보기 밀도로부터 상대밀도를 구하는 것은 불가능하고 수축률과 겉보기 밀도로부터 치밀화 정도를 추정할 수 있다. 수축률과 겉보기 밀도의 측정결과로 미루어 볼 때 치밀한 구조를 가져 절삭공구로써의 기능을 할 것으로 예상되는  $1820^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편에 대해서 기공상태를 관찰하기 위한 미세구조 분석을 진행하였다. 그림 2에  $1820^\circ\text{C}$ 에서 90 분동안 가스압소결을 진행한  $\text{Yb}_{m/3}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$  ( $m=0.3, n=1.9, 2.3, 2.7$ )의 소결체 단면미세구조를 보였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 소결체 단면미세구조에서 기공은 거의 관찰되지 않았으며 본 연구에서 사용

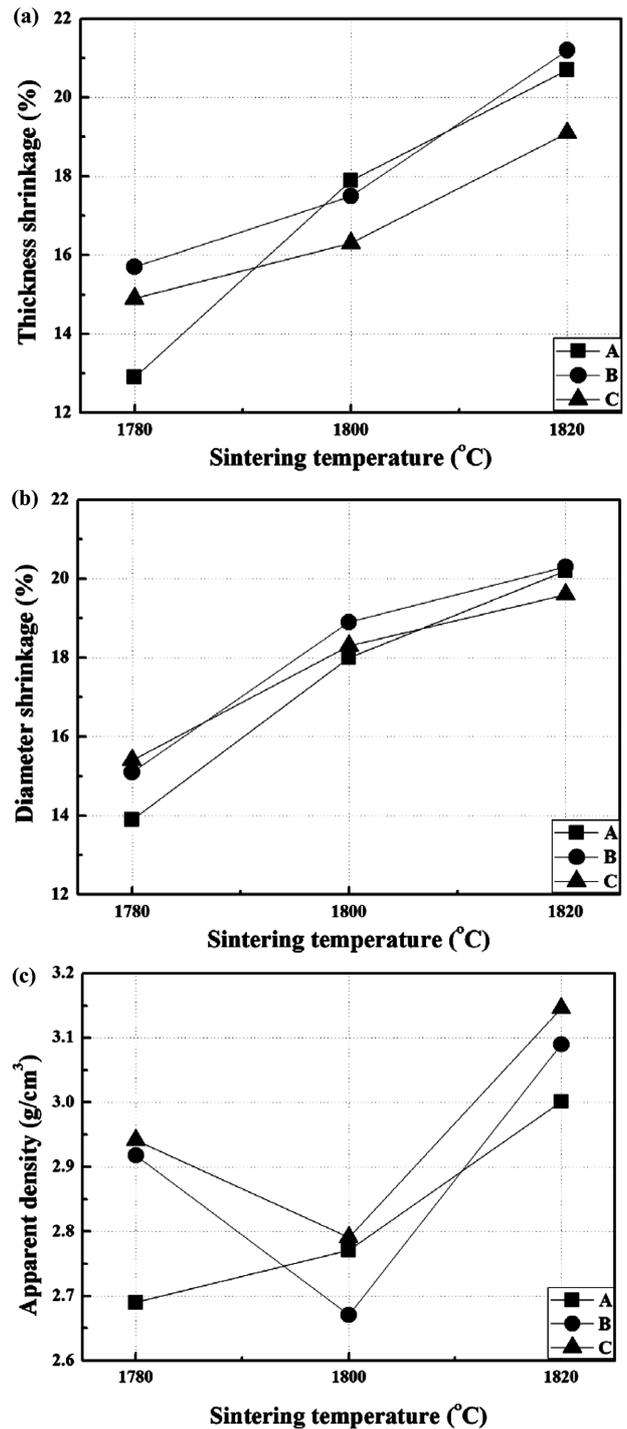


Fig. 1. Shrinkage data and apparent density of gas-pressure-sintered SiAlON ceramics with sintering temperature; (a) thickness shrinkage, (b) diameter shrinkage and (c) apparent density.

한 조성의 경우, 10 atm의  $\text{N}_2$  가압분위기에서 분당  $5^\circ\text{C}$ 의 속도로 승온하여  $1820^\circ\text{C}$ 에서 90 분동안의 가스압소결을 통해 완전 치밀화된 SiAlON 세라믹스를 제조할 수 있었음을 확인하였다.

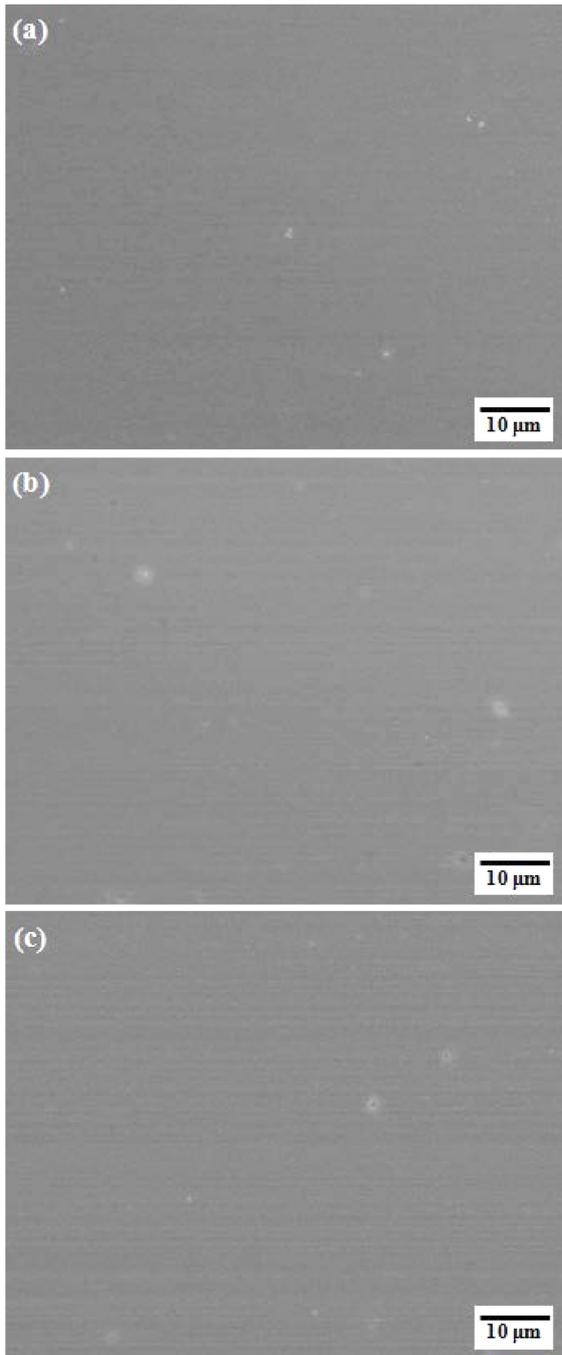


Fig. 2. SEM micrographs of SiAlON ceramics sintered by gas-pressure sintering at 1820°C for 90 min. under 10 atm of N<sub>2</sub>; (a) A, (b) B and (c) C.

그림 3에 희토류를 포함한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 세라믹스의 Janecke prism 상의 α-, β-SiAlON의 상형성 영역을 표시하였다[11]. 그림 3에서 나타난 바와 같이 첨가된 희토류의 종류에 따라 REN-AlN과 AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비율과 Al-O, Al-N의 결합 비율이 달라져 α-SiAlON의 상형성이 달라지는 것을 알 수 있다. 특히 소결조제로 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가

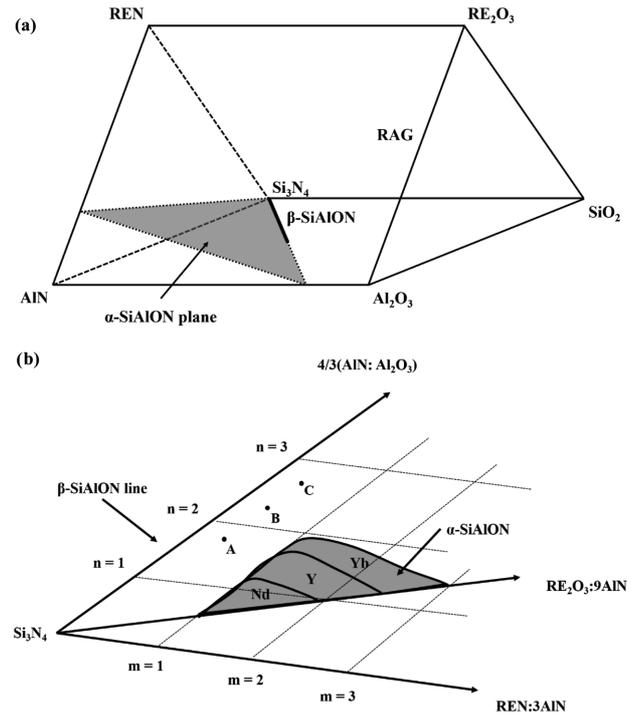


Fig. 3. (a) Janecke prism with α-SiAlON plane β-SiAlON line highlighted[11] and (b) α-SiAlON single phase region highlighted at 1950°C (m: the rare earth amount or the number of Al-N bonding, n: the oxygen amount or the number of Al-O bonding)[12].

첨가된 경우에는 1950°C 결과에서 다른 종류의 희토류 산화물인 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비해서 α-SiAlON의 상형성이 보다 넓은 것을 알 수 있다. 이를 그림 3(b)에 표시된 조성 A-C의 위치와 함께 고려해 보면 본 연구에서 사용된 조성이 α-SiAlON의 조성영역과는 벗어난 조성영역임을 알 수 있다. 반응소결을 통해 제조되는 SiAlON은 원료조성이 Janecke prism 상의 한 점으로 나타나지만 소결조건을 통해 설정되는 열역학적으로 안정한 β-SiAlON, α-SiAlON, 입계상의 비율로 나타나게 된다. 또한 입계상의 경우에도 결정상과 비정질상으로 나타나 열역학적으로 안정한 상비율을 계산하는 것이 상당히 어려운 것으로 알려져 있다[12].

그림 4는 소결온도에 따른 Yb<sub>m/3</sub>Si<sub>12-(m+n)</sub>Al<sub>m+n</sub>O<sub>n</sub>N<sub>16-n</sub> (m=0.3, n=1.9, 2.3, 2.7) 세라믹스 소결체의 X-선 회절 분석결과이다. 앞서 그림 3에서 확인한 바와 유사하게 본 연구에서 사용한 세 조성 모두 α-SiAlON 상은 거의 존재하지 않고 β-SiAlON 상이 주를 이루며 설계조성에 Si 양이 상대적으로 많은 조성에서만 약간의 α-SiAlON 상이 나타났다. α-SiAlON 경우에도 1780°C 소결체에서만 α-/β-SiAlON 이 동시에 존재하였는데 Al 첨가량 혹은 설계조성에서의 n 값이 증가할수록 소결체에서 α-SiAlON의 양이 감소하는 경향을 보였다. 또한, 1800°C, 1820°C에서 소

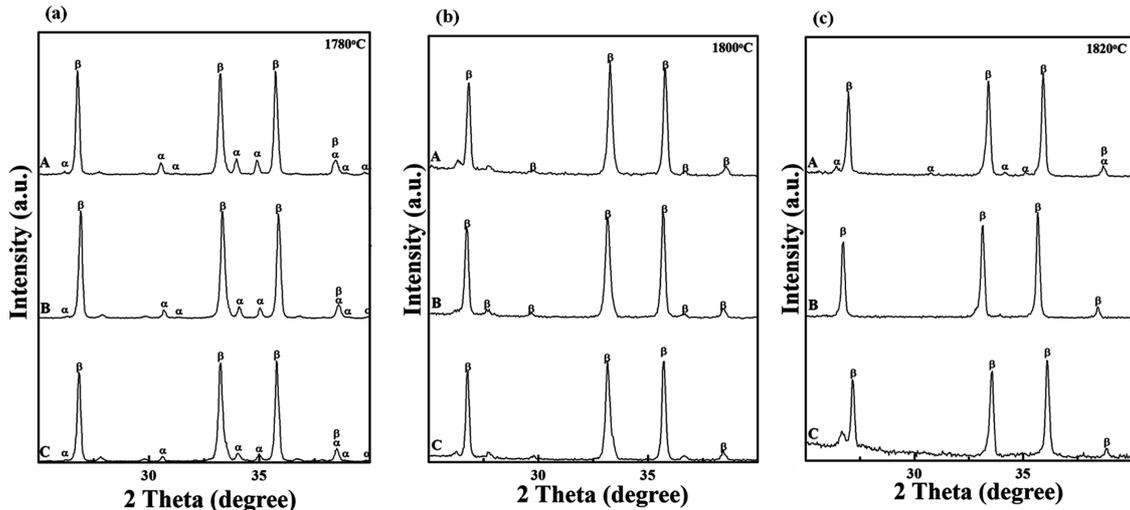


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of SiAlON ceramics sintered by gas-pressure sintering at; (a) 1780°C, (b) 1800°C and (c) 1820°C.

결한 시편은 1780°C에 비해  $\alpha$ -SiAlON 상이 확연히 감소한 것이 관찰되며 조성에 관계없이  $\beta$ -SiAlON이 주로 나타나는 상형성거동을 보였다.

그림 5는 주사전자현미경의 BSE(Back-scattered electron) 모드로 관찰한 1820°C에서 완전치밀화된 SiAlON 세라믹스의 단면미세구조를 보였다. SEM/BSE 모드에서 이미지 상의 콘트라스트는 해당 미세영역의 평균원자량에 비례하므로 밝은 콘트라스트일수록 중원소가 분포하는 것을 알 수 있다. 그림 5에 보인 미세구조는 조성에 관계없이 검은 콘트라스트의 분산입자와 흰 콘트라스트의 기지상이 분포되어 있으며 그림 4의 XRD 결과와 함께 고려하면 검은  $\beta$ -SiAlON과 흰 입계상으로 이루어진 것으로 사료되며  $\beta$ -SiAlON이 주된 결정상임을 재차 확인할 수 있었다[4]. 또한,  $\beta$ -SiAlON 혹은  $\alpha$ -SiAlON의 형상이 이방입성장을 일으킨 입자형태인 경우 소재의 파괴인성 향상에 기여하는 것으로 알려져 있으나[12] 본 미세구조 분석결과에서는  $\beta$ -SiAlON의 이방입성장을 확인할 수 없었다.

공구소재에서 주로 사용하는 경도측정법인 로크웰 경도

스케일 A로 측정된 1800°C와 1820°C에서 제조한 소결체의 경도 값을 그림 6에 보였다. 우선 1780°C 로크웰경도 값 측정 시에 시편이 파손되어 경도의 측정이 불가능했으므로 1780°C 소결체의 경도 값은 그림 6의 그래프에 나타나 있지 않으며 1800°C와 1820°C에서 소결한 시편의 경우 각각 78.8~83.6 HRA, 92.8~92.9 HRA의 경도값을 나타내었다. 스케일 A로 측정된 소결시편의 로크웰 경도는 소결온도가 높아질수록 증가하는 경향을 보였다. 이는 소결체의 수축률이 소결온도에 따라 증가하는 것과 연관되며 특히, 1780°C 소결체의 경우 수축률이 가장 작게 나타났으므로 기공이 세 온도의 소결체보다 많을 것으로 예상되고, 이는 곧 측정이 불가할 정도로 낮은 경도를 갖고 있으므로 드러났다. 즉, 치밀화가 완료되지 않아 내부에 기공이 상당히 존재하는 1780°C와 1800°C 소결체로부터의 경도값은 소재의 기계적 물성이라기 보다는 기공도의 반영으로 사료된다. 1820°C 소결체는 세 온도 중에서 가장 높은 경도 값을 가지는 것으로 나타났으며 기공이 없는 미세구조와 가장 높은 수축률을 갖는 결과와 부합하는 것으

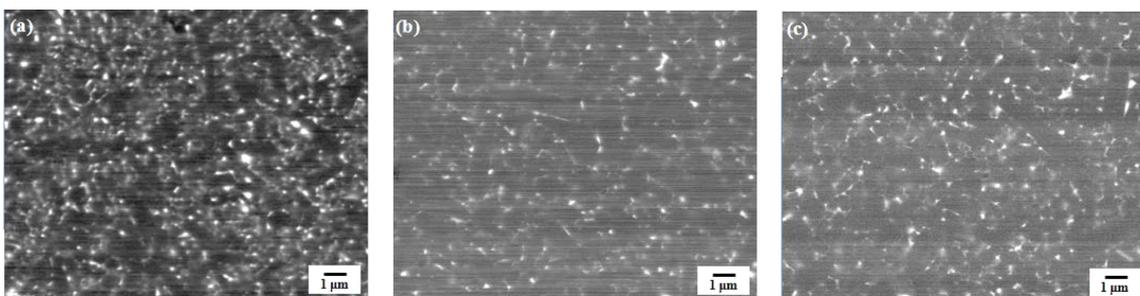


Fig. 5. SEM micrographs in BSE (back scattered electron) mode of SiAlON ceramics sintered by gas-pressure sintering at 1820°C for 90 min. under 10 atm of N<sub>2</sub>; (a) A, (b) B and (c) C.

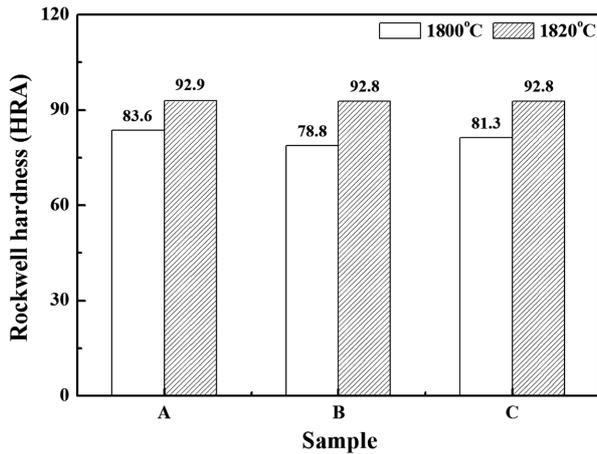


Fig. 6. Rockwell hardness values in HRA scale of SiAlON ceramics sintered by gas-pressure sintering at 1800°C and 1820°C for 90 min. under 10 atm of N<sub>2</sub>.

로 보여진다. 또한, 본 연구에서 사용된 조성 중 치밀화된 소결체의 경도값은 조성에 따른 차이를 구분할 수 없었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $Yb_{m/3}Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$  ( $m=0.3, n=1.9, 2.3, 2.7$ )의 세 조성을 지니도록  $Si_3N_4$ -AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계에 희토류 산화물 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 소결조제로 첨가하고 소결온도를 달리한 가스압소결을 통해 소결체 시편을 제조하고 소결 거동, 상형성, 미세구조와 기계적 물성을 평가하였다. 직경과 두께 수축률이 성형체와 비교하여 ~20%에 이르는 값을 지니며 미세구조상에 기공이 거의 사라진 치밀화된 소재를 1820°C의 가스압소결을 통해서 얻을 수 있었다. 상형성의 경우 1780°C 소결체에서만 α-/β-SiAlON 이 동시에 존재하였는데 Al 첨가량 혹은 설계조성에서의 n값이 증가할수록 α-SiAlON 의 양이 감소하는 경향을 보였다. 완전 치밀화된 1820°C 소결체에서는 조성에 관계없이 β-

SiAlON 과 입계상으로만 이루어진 미세구조를 보였으며 92.8~92.9 HRA의 경도값을 나타내었다. 본 연구를 통해 Yb-SiAlON 계에서 β-SiAlON 만 존재하는 소결체를 제조하여 내열초합금 절삭공구용 사이알론 세라믹스 소재에 대한 기초정보를 확보하였다고 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 미래성장동력 기술개발사업의 첨단공구고도화(과제번호 10067065)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### References

- [1] E. O. Ezugwu, J. Bonney and Y. Yamane: J. Mater. Process. Technol., **134** (2003) 233.
- [2] E. O. Ezugwu: Int. J. Mach. Tool. Manuf., **45** (2005) 1353.
- [3] N. C. Acikbas, H. Yurdakul, H. Mandal, F. Kara, S. Turan, A. Kara and B. Bitterlich: J. Eur. Ceram. Soc., **32** (2012) 1321.
- [4] N. C. Acikbas and O. Demir: Ceram. Inter., **39** (2013) 3249.
- [5] B. Bitterlich, S. Bitsch and K. Friederich: J. Eur. Ceram. Soc., **28** (2008) 989.
- [6] Y. M. Chiang, D. Birnie III and W. D. Kingery: Physical Ceramics- Principles for Ceramic Science and Engineering, John Wiley & Sons, (1997) 69.
- [7] V. Izhevskiy, L. Genova, J. Bressiani and F. Aldinger: J. Eur. Ceram. Soc., **20** (2000) 2275.
- [8] A. Rosenflanz: Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., **4** (1999) 453.
- [9] H. Mandal: J. Eur. Ceram. Soc., **19** (1999) 2349.
- [10] M. Mitomo, R. J. Xie and N. Hirosaki: J. Korean Ceram. Soc., **43** (2006) 451.
- [11] A. Rosenflanz and I. W. Chen: J. Eur. Ceram. Soc., **19** (1999) 2325.
- [12] I. W. Chen and A. Rosenflanz: Nature, **389** (1997) 701.