

SHS 공정에 의해 제조된 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체의 열화메커니즘

이동원¹, 이상현¹, 김용남¹, 이성철², 구상모³, 오종민^{3,a}

¹ 한국산업기술시험원 재료기술센터

² (주)위너테크놀로지

³ 광운대학교 전자재료공학과

Degradation Mechanism of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ Heating Elements Fabricated by SHS Process

Dong-Won Lee¹, Sang-Hun Lee¹, Yong-Nam Kim¹, Sung-Chul Lee², Sang-Mo Koo³, and Jong-Min Oh^{3,a}

¹ Material Technology Center, Korea Testing Laboratory, Seoul 08389, Korea

² Production Development Headquarter, Winner Technology, Pyeongtaek 17817, Korea

³ Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01897, Korea

(Received February 13, 2017; Revised July 24, 2017; Accepted August 12, 2017)

Abstract: The degradation mechanism of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ ultrahigh-temperature heating elements fabricated by self-propagating high-temperature synthesis was investigated. The $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ specimens (with and without post-annealing) were subjected to ADTs (accelerated degradation tests) at temperatures up to 1,700°C at heating rates of 3, 4, 5, 7, and 14°C/min. The surface loads of all the specimen heaters were increased with the increase in the target temperature. For the $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ specimens without annealing, many pores and secondary-phase particles were observed in the microstructure; the surface load increased to 23.9 W/cm² at 1,700°C, while the bending strength drastically reduced to 242 MPa. In contrast, the $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ specimens after post-annealing retained single- $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ phases and showed superior durability after the ADT. Consequently, it is thought that the formation of microcracks and coarse secondary phases during the ADT are the main causes for the degraded performance of the $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heating elements without post-annealing.

Keywords: MoWSi₂, Heater, SHS, Post annealing, Degradation

1. 서론

MoSi₂는 고온에서의 내 산화성 및 강도가 뛰어나고 여러 분위기에서도 안정한 특성을 갖고 있어 초고온 발열체로서 유망한 물질이다. 또한 MoSi₂는 높은 열전도도, 낮은 열팽창계수, 높은 용점, 높은 강도 등 제반

특성이 우수할 뿐만 아니라 우수한 전기적 특성 때문에 그 수요가 점차 증가하고 있다 [1,2]. 최근에는 MoSi₂의 내고온 특성을 향상시키기 위해 MoSi₂의 Mo 중 일부를 W으로 치환하여 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 세라믹 발열체를 제조하는 연구가 진행되고 있다 [3,4].

$\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 의 제조하는 방법으로는 전통적인 분말야금법 [5,6], 기계적 합금화법 [7,8], 반응 소결법, 스프레이 성형법 [9], 고온자전합성법 [10,11] 등이 있다. 이들 중 고온자전합성법(self-propagating high-temperature synthesis, SHS)은 반응 물질 간 반응열을 소성에 이용하는 효율적인 제조법이라 할 수 있다.

a. Corresponding author; jmOH@kw.ac.kr

일반적으로 SHS 공정에서 알려져 있는 주요 공정 변수는 실험 조성, 예열 온도, 성형체의 밀도, 분말 크기, 후속 열처리 등이 있고, SHS 공정에 의해 제조된 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 는 일반적으로 Mo, W 및 Si 분말 합성과 정에서 생성된 기공, $\text{Mo}(\text{W})\text{O}_3$ 와 SiO_2 와 같은 산화물 및 $\text{Mo}(\text{W})_5\text{Si}_3$ 와 같은 이차상들을 포함하게 된다. 한편 발열체의 내구성 및 신뢰성을 향상시키기 위해서는 가급적 기공, 결함 및 이차상이 억제된 최종 재료를 만들 필요가 있다.

기존의 연구에 따르면 SiO_2 피막이 형성된 금속은 산소의 확산을 방해하여 물질의 산화를 막아주는 역할을 하는 것으로 알려져 있다 [12,13]. MoSi_2 발열체도 표면에 SiO_2 피막이 형성되면 SiO_2 피막에 의한 산화 저항성을 가지며, 내산화 저항성으로 인하여 전기 전도성의 변화가 일어나지 않고 우수한 전기적 특성 및 기계적 특성을 가지게 된다고 보고되고 있다 [14]. 또한 MoSi_2 발열체의 열화현상은 공정변수로 인한 micro-crack, 기공률 등의 미세조직의 결함과 이차상인 Mo_5Si_3 가 열화현상을 촉진한다고 보고되고 있으나 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체의 열화메커니즘에 대한 연구는 아직 부족한 단계이다.

따라서, 본 연구에서는 SHS법으로 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 를 합성하고 성형 및 소결 공정을 통해 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체를 제조하였고, 발열체 표면에 SiO_2 산화피막을 충분히 형성시키기 위해 후속 열처리 공정을 진행하였다. $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체의 열화메커니즘을 규명하기 위해 후속 열처리 전과 후의 초고온용 발열체를 대상으로 가속열화시험을 수행하였으며, 발열체의 열화메커니즘은 전기적, 구조적 및 기계적 특성 변화와 미세구조 관찰을 연계하여 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

Mo (Chengdu Hongbo Industrial Co., Ltd., HM011), W (Ganzhou Grand Sea W & Mo Group Co., Ltd, HW Series) 및 Si (Fuzhou Hokin Chemical Technology Co., Ltd, HJ Series) 분말 원료를 정량비로 칭량한 후 ball mill에서 혼합 분쇄하여 2~3 μm 의 평균입자크기를 갖도록 조절하였다. 이렇게 분쇄한 분말을 일축 가압 성형하여 성형체를 만든 후 H_2 분위기 그리고 상온 및 550°C의 예열 조건에서 SHS법으로 합성하였다. 합성체는 Al_2O_3 ball mill 및 attrition mill을 이용하여 다시 분쇄하여 평균입자크기가 2~3 μm 를 갖게 하였다. 재분쇄한 시료 분말에 유기물첨가제를

무기물첨가제 및 용매를 첨가하여 봉 형태의 압출 성형물을 제작하였다. 제작된 봉 형태의 성형물을 1,200~1,800°C 사이의 온도에서 소결 및 1,500~1,600°C에서 후속 열처리를 진행하여 초고온용 발열체를 제작하였다.

후속 열처리된 발열체의 신뢰성 향상을 확인하기 위해 후속 열처리 전과 후 발열체의 가속열화시험을 동시에 진행하였다. 내부 크기가 165 mm (W) × 125 mm (D) × 125 mm (H)인 전기로에 U-type 형상의 발열체 4개를 장착하고 상온에서 1,700°C까지 승온 속도를 3~20°C/min으로 증가시키면서 발열체의 전기적 특성과 발열체 표면에 버블 발생 유무를 확인하였다. 열처리 전과 후 발열체를 대상으로 하여 가속열화시험 전과 후 미세구조 관찰, 구조적 특성 및 기계적 특성을 평가하였다. 발열체의 미세구조와 EDS 성분 분석은 FE-SEM (MIRA3 XMU, TESCAN)을 이용하여 분석하였고, XRD (X'pert PRO, panalytical)를 사용하여 발열체의 결정구조 변화를 분석하였다. 발열체의 굽힘강도는 3점 굽힘시험용 지그가 장착된 압축시험기 (E1000, INSTRON)를 이용하여 0.5 mm/min의 속도로 압축하여 시험품이 파괴될 때의 최대 하중을 측정하여 굽힘강도를 산출하였다. 또한 발열체의 밀도 및 기공률은 아르키메데스법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

고온자전 합성 공정(SHS)으로 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 분말을 합성한 후에 압출 성형 공정 및 소결 공정을 통해 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체를 제조하였다. 또한 발열체 표면에 유리질의 산화 피막을 형성시켜 내부의 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 성분이 대기 중의 산소와 직접 반응하는 것을 차단시키기 위해 소결 공정 이후에 후속 열처리 공정을 진행하였다.

그림 1은 후속 열처리 전과 후의 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체 내부 단면의 XRD 분석 결과이다. 후속 열처리 전 발열체는 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 상 이외에 이차상인 $\text{Mo}(\text{W})_5\text{Si}_3$ 및 SiO_2 상이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이는 합성 공정 중에 미반응 물질 및 중간 생성물이 합성되었거나 발열체 표면에 산화 피막이 충분히 형성되지 않아 $\text{Mo}(\text{W})_5\text{Si}_3$ 및 SiO_2 상이 형성된 것으로 추정된다. 반면 후속 열처리 후 발열체는 이차상들이 후열처리 과정에서 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 의 합성 반응으로 소모되고 산화 피막이 충분히 형성되어 이차상이 없는 단일상의 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체를 형성함을 알 수 있다. 일반적으로 MoSi_2 계 발열체의 경우에는 승온 시에 다음과 같은 화학식을

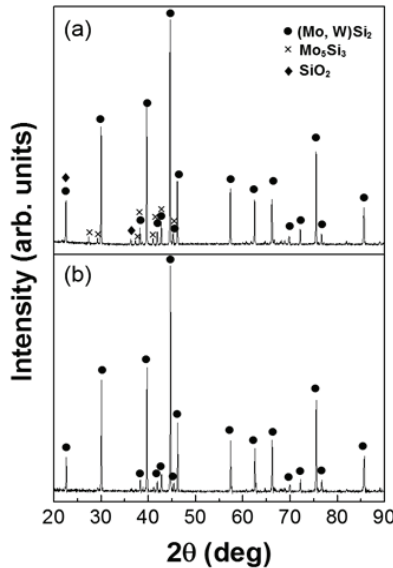


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the cross section of Mo_xW_{1-x}Si₂ rods (a) before and (b) after post annealing.

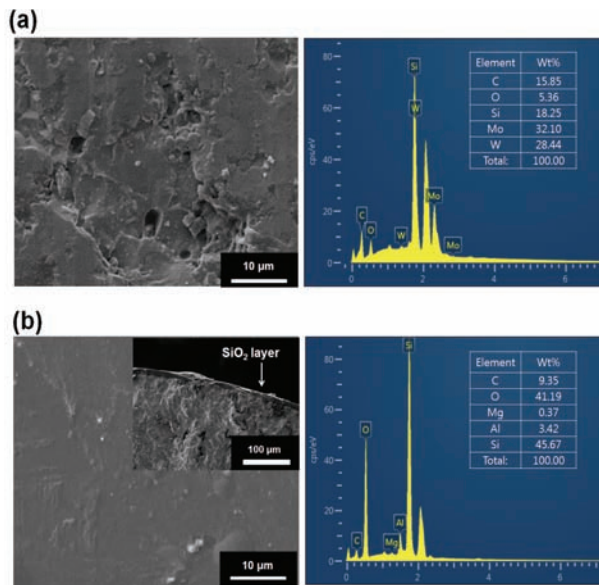


Fig. 2. SEM micrographs and EDS analysis results of surface layers of Mo_xW_{1-x}Si₂ heaters (a) before and (b) post annealing. Inset SEM image shows cross-sectional microstructure of Mo_xW_{1-x}Si₂ heaters after post annealing.

따르는 반응이 지배적인 것으로 알려져 있다 [15].

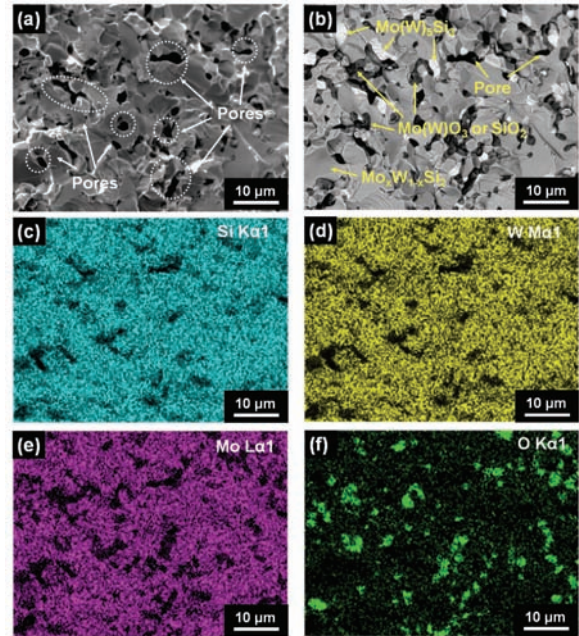


Fig. 3. (a) SE image, (b) BSE image, and (c)~(f) EDS mapping images of fracture surface of Mo_xW_{1-x}Si₂ heaters before post annealing.

MoSi₂계 발열체는 승온 시에 반응식 (1)이 발열체의 표면에서 일어나며, 이렇게 생성된 MoO₃는 휘발성이 있어 날아가게 되고 MoSi₂계 발열체 표면에는 SiO₂층만이 남아 있게 된다 [15]. 표면에 형성된 안정한 SiO₂ 피막은 MoSi₂계 발열체의 산화를 방지하는 barrier로 작용하게 된다고 알려져 있다.

그림 2는 후속 열처리 전과 후 발열체 표면의 SEM 이미지와 EDS 성분 분석 결과를 보여준다. 후속 열처리 전 발열체의 표면은 다수의 기공들이 존재하는 것을 확인할 수 있으며, Mo, W, Si 성분이 많이 검출되는 것으로 보아 발열체 표면은 주로 Mo_xW_{1-x}Si₂로 형성되어 있음을 확인할 수 있다(그림 2(a)). 한편, 그림 2(b)에서 볼 수 있듯이 후속 열처리 후 발열체는 기공이 없는 매끄러운 표면이 관찰되며, Si, O 성분이 주로 검출되는 것으로 보아 Mo_xW_{1-x}Si₂ 발열체 표면에 SiO₂층이 형성된 것으로 판단된다. 또한, 열처리 후 Mo_xW_{1-x}Si₂ 발열체의 단면을 관찰한 결과 발열체 표면에 수 μm의 SiO₂층이 형성됨을 확인할 수 있다.

그림 3은 이차전자(secondary electron, SE) 및 후방산란전자(back scattering electron, BSE) 검출기를 이용하여 후속 열처리 전 발열체의 단면 미세구조와 EDS Mapping 분석 결과를 보여준다. SE 모드로 확

인한 SEM 이미지에서 후속 열처리 전 발열체에는 다수의 기공(pore)이 존재하는 것을 확인 할 수 있다. 또한, BSE 모드로 분석한 단면 미세구조와 EDS mapping 성분별 분석을 통해 결정상의 분포를 확인하였으며, 가장 어둡게 나타나는 부분은 기공, 그 다음 어둡게 나타나는 부분은 Mo(W)O_3 또는 SiO_2 결정상, 중간 정도의 콘트라스트로 나타나는 부분은 주상인 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 결정상, 그리고 밝게 나타나는 부분은 이차상인 $\text{Mo(W)}_5\text{Si}_3$ 결정상으로 추정된다. 따라서 후속 열처리 전 발열체는 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 결정상 이외에 이차상인 $\text{Mo(W)}_5\text{Si}_3$, Mo(W)O_3 또는 SiO_2 결정상을 발열체 내에 다수 포함하고 있음을 알 수 있다.

그림 4는 후속 열처리 후 발열체의 단면의 SE와 BSE 이미지를 보여준다. 열처리 후 발열체는 BSE 이미지에서 밝은 부분인 $\text{Mo(W)}_5\text{Si}_3$ 이차결정상이 급격히 줄어든 것을 확인할 수 있다. 이는 후열처리과정에서 $\text{Mo(W)}_5\text{Si}_3$ 결정상이 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 의 합성반응으로 소모된 것으로 추정된다.

상기의 결과들로부터 후속 열처리한 발열체는 기공, 이차상인 $\text{Mo(W)}_5\text{Si}_3$ 결정상이 억제된 단일상의 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체임을 알 수 있다. 또한 후속 열처리 전과 후 물성을 평가하기 위해 아르키메데스법을 이용하여 밀도 및 기공률을 측정하였다. 열처리 전 발열체의 밀도는 6.38 g/cm^3 이고 기공률은 1.42%를 보인 반면 열처리 후 발열체의 밀도는 6.85 g/cm^3 까지 증가하였고 기공률은 1.16%로 감소하였다.

$\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체의 신뢰성 및 내구성을 평가하기 위해 다수의 기공과 이차상을 포함하고 있는 발열체와 후속 열처리를 통해 물리적 특성이 개선된 발열체를 대상으로 상온에서 $1,700^\circ\text{C}$ 까지 승온 속도를 증가시키면서 가속열화 시험을 진행하였다.

그림 5는 가속열화시험 과정에서의 두 발열체의 전기적 특성을 보여준다. 다수의 기공 및 이차상과 같은

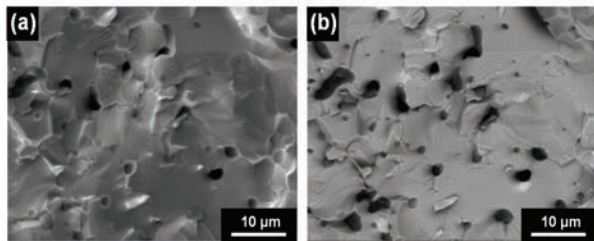


Fig. 4. (a) SE and (b) BSE image of fracture surface of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heaters after post annealing.

내부 결함을 포함하고 있는 후속 열처리 전 발열체의 전기저항 값이 열처리 후 발열체의 전기저항 값보다 높게 측정됨을 확인할 수 있다. 하지만, 두 발열체 모두 표면 SiO_2 층이 존재하므로 승온 속도에 따른 저항 변화가 거의 없었으며, 최종 $1,700^\circ\text{C}$ 의 온도에서도 저항 변화량이 0.01Ω 이하로 큰 변화가 없었다. 한편, 두 발열체 모두 승온 속도 및 온도가 증가함에 따라 발열체의 표면부하밀도는 증가함을 알 수 있다. 다수의 기공 및 이차상을 포함한 발열체의 부하밀도는 $1,700^\circ\text{C}$ 에서 23.9 W/cm^2 까지 증가한 반면 후속 열처리를 통해 기공 및 이차상이 억제된 발열체의 부하밀도는 $1,700^\circ\text{C}$ 에서 16.5 W/cm^2 로 낮은 값을 보였다.

그림 6은 가속열화시험 전과 후 발열체 표면의 광학 이미지를 보여준다. 다수의 기공 및 이차상을 포함한 후속 열처리를 하지 않은 발열체는 14°C/min 의 높은 승온 속도로 $1,700^\circ\text{C}$ 까지 승온시켰을 때 표면에 버블이 발생하였고 유리질의 산화막이 부분적으로 파괴되었다. 이는 높은 승온 속도로 승온 후 냉각하는 과정에서 열팽창 계수 차이로 인해 유리질의 산화막이 파괴된 것으로 추정된다. 반면에 후속 열처리 후 기공 및 이차상이 억제된 발열체는 14°C/min 의 높은 승온 속도에서도 유리질의 산화 피막이 파괴되는 현상은 관찰되지 않았다.

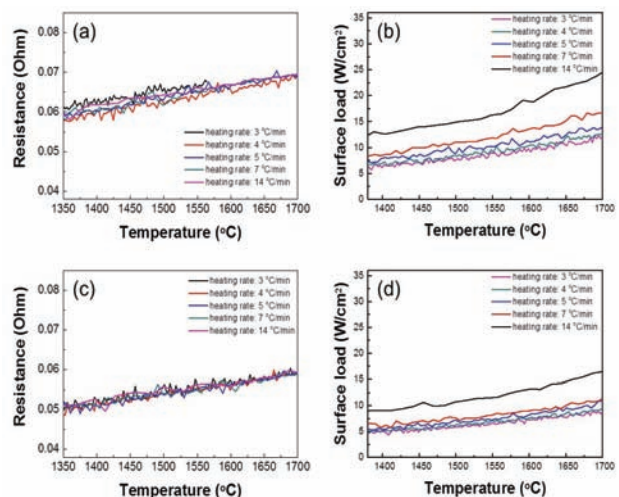


Fig. 5. Changes in (a) resistance and (b) surface loading of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heaters with increasing heating rate before post annealing. Changes in (c) resistance and (d) surface loading of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heaters with increasing heating rate after post annealing.

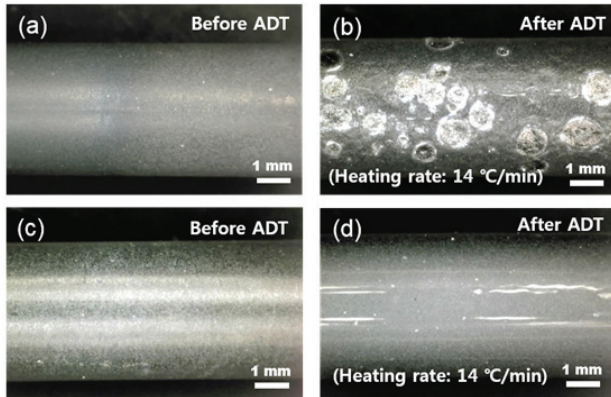


Fig. 6. Optical image of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heaters before annealing: (a) $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heater before ADT and (b) after ADT. Optical image of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heaters after post annealing: (c) $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heater before ADT and (d) after ADT.

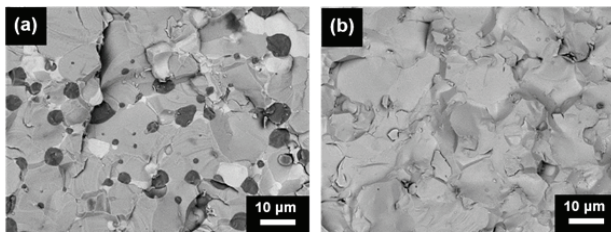


Fig. 7. BSE image of fracture surface of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heaters after accelerated degradation test: (a) before post annealing and (b) after post annealing.

그림 7은 BSE 검출기를 이용하여 관찰한 가속열화 시험 전과 후 발열체의 내부 단면의 미세구조를 보여 준다. 다수의 기공 및 이차상을 포함하고 있는 발열체, 즉 후속 열처리 전 발열체는 가속열화시험 후 grain 성장으로 인해 기공이 억제되는 것을 알 수 있다. 가속열화시험 후 발열체의 기공률은 1.05%로 열화시험 전보다 26% 이상 감소하였다. 그러나 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 의 grain 성장과 함께 $\text{Mo(W)}_5\text{Si}_3$ 결정상으로 추정되는 밝은 부분과 $\text{Mo(W)}\text{O}_3$ 또는 SiO_2 상으로 추정되는 어두운 부분의 grain 성장도 동시에 일어났음을 알 수 있고, 발열체 내에 crack이 발생했음을 확인할 수 있다. 기존의 연구에서 Mo_5Si_3 의 밀도는 MoSi_2 의 밀도에 비하여 30% 가량 낮기 때문에 조직 내부에서 팽창하면서 crack을 발생시키고, crack을 통하여 산소의 이동이 쉽게 일어나면서 열화현상을 촉진시킨다고 알려져 있다 [15].

따라서 발열체 내에 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 결정상보다 상대적

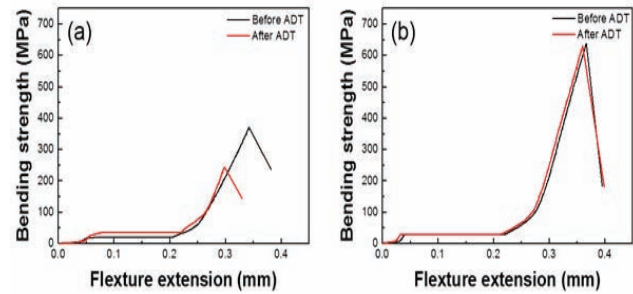


Fig. 8. Bending strength before and after accelerated degradation test (ADT) of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heaters (a) before and (b) after post annealing.

으로 밀도가 낮은 $\text{Mo(W)}_5\text{Si}_3$ 결정상의 grain 성장으로 인해 crack이 발생하여 발열체 표면에 버블이 형성된 것으로 판단된다. 후속 열처리 후 발열체는 가속열화시험 후 발열체 내에 이차상 없이 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 의 grain 성장만 일어났음을 확인할 수 있고, 기공률은 0.78%로 가속열화시험 전보다 32% 이상 감소하였다. 이는 후속 열처리 후 발열체 표면에 유리질의 산화 피막이 충분히 형성되어 내부의 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 성분이 산화로부터 충분히 보호받은 것으로 판단된다.

그림 8은 열화시험 전과 후 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체의 굽힘강도를 나타내었다. 다수의 기공 및 이차상을 포함하고 있는 발열체, 즉 후속 열처리 전 발열체의 굽힘강도는 370 MPa였고 열화시험 후 발열체의 굽힘강도는 242 MPa로 감소하였다. 열화시험 후 기계적 특성이 저하된 원인은 발열체 표면에 유리질 산화막 박리, 이차상의 입성장 및 발열체 내부의 균열 등이 종합적으로 작용한 것으로 판단된다. 후속 열처리 후 기공 및 이차상이 억제된 발열체의 굽힘 강도는 637 MPa로 다수의 기공 및 이차상을 포함하고 있는 발열체보다 40% 이상 증가하였으며, 열화시험 후에도 630 MPa로 열화시험 전과 크게 변화가 없었다.

이상의 결과로부터 다수의 기공 및 이차상이 포함되어 있는 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체의 경우 가속열화 시험 후 발열체 표면에 버블이 형성되면서 전기적 및 기계적 특성이 저하되는 것을 알 수 있었다. 따라서 발열체 내에 기공 및 이차상의 존재는 발열체의 열화를 촉진시켜 발열체의 수명을 단축시킬 것으로 판단된다. 또한 발열체의 내구성 및 신뢰성을 향상시키기 위해 공정 최적화를 통해 가급적 기공 및 이차상이 적은 형태의 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체를 제조하여야 하며, 충분한 산화 피막을 형성시켜야 한다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 SHS 합성법으로 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 를 합성한 후에 소결 및 후속 열처리 공정을 통해 초고온용 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체 제조하였으며, 스트레스 인자를 온도 및 승온 속도로 하여 가속열화시험을 진행하였다. 발열체의 열화메커니즘을 규명하기 위해, 기공 및 이차상을 포함하고 있는 발열체와 후속 열처리 후 단일상을 가진 발열체를 대상으로 분석하였다. 열처리를 하지 않은 발열체는 가속열화시험 후 저항 및 표면 부하밀도 증가와 함께 발열체 표면에 버블이 형성되었다. 또한 가속열화시험 후 발열체의 굽힘강도는 급격하게 감소하였는데, 이것은 발열체 내에 밀도가 낮은 $\text{Mo}(\text{W})_5\text{Si}_3$ 결정상의 grain 성장으로 인해 crack이 발생하여 기계적 특성이 열화된 것으로 추정된다. 한편, 후속 열처리 후의 발열체는 표면에 산화 피막이 형성되어 우수한 물리적 특성을 보였으며, $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 성분이 산화로부터 보호를 받아 발열체 내 이차상이 존재하지 않았으며, 굽힘 강도는 열화시험 전과 비교하여 크게 변화가 없었다.

감사의 글

이 성과는 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호: 2015K1A3A1A59074209, 2015R1D1A1A01056596, 2017R1C1B5017013).

REFERENCES

- [1] P. La, Q. Xue, and W. Liu, *Intermetallics*, **11**, 541 (2003). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0966-9795\(03\)00041-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0966-9795(03)00041-4)]
- [2] C. Gras, D. Vrel, E. Gaffet, and F. Bernard, *J. Alloys Compd.*, **314**, 240 (2001). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01221-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01221-4)]
- [3] J. Xu, H. Wu, and B. Li, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **28**, 217 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.10.001>]
- [4] S. Zamani, H. R. Bakhsheshi-Rad, M.R.A. Kadir, and M.R.M. Shafiee, *J. Alloys Compd.*, **540**, 248 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.072>]
- [5] L. Sun and J. Pan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 791 (2002). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00378-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00378-8)]
- [6] T. Dasgupta, A. K. Bhattacharya, and A. M. Umarji, *Solid State Commun.*, **126**, 573 (2003). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(03\)00300-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(03)00300-4)]
- [7] H. Zhang and X. Liu, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **19**, 203 (2001). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00050-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00050-6)]
- [8] B. K. Yen, T. Aizawa, and J. Kihara, *Mater. Sci. Eng., A*, **220**, 8 (1996). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10430-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10430-5)]
- [9] Y. L. Jeng and E. J. Lavernia, *J. Mater. Sci.*, **29**, 2557 (1994). [DOI: <https://doi.org/10.1007/bf00356804>]
- [10] S. W. Jo, G. W. Lee, J. T. Moon, and Y. S. Kim, *Acta Mater.*, **44**, 4317 (1996). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/1359-6454\(96\)00106-1](http://dx.doi.org/10.1016/1359-6454(96)00106-1)]
- [11] S. Zhang and Z. A. Munir, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3685 (1994). [DOI: <https://doi.org/10.1007/bf00557164>]
- [12] S. Paswan, R. Mirta, and S. K. Roy, *Mater. Sci. Eng., A*, **424**, 251 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.03.014>]
- [13] S. X. Hou, Z. D. Liu, D. Y. Liu, B. R. Li, and N. Q. Zhang, *Mater. Sci. Eng., A*, **518**, 108 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2009.04.026>]
- [14] C. G. Mckamey, P. F. Tortorelli, J. H. DeVan, and C. A. Carmichael, *J. Mater. Res.*, **7**, 2747 (1992). [DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.2747>]
- [15] K. Hasson, M. Halvarsson, J. E. Tang, R. Pompe, M. Sundberg, and J. E. Svensson, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 3559 (2004). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.11.024>]