

تأثیر مخلوط پودری نانو ساختار آلومینا-تیتانیا بر ریزساختار و

خواص مکانیکی کامپوزیت $Al_2O_3-20\text{ wt}\%Al_2TiO_5$

شهرزاد محسنی میبیدی^۱، هادی برزگر بفرونی^{۱،۲،۳*} و تورج عبادزاده^۲

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد میبد

۲- پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

۳- دانشکده فنی، دانشگاه تربیت مدرس

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۰۳/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۹/۰۴/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۹/۰۶/۲۱

چکیده

در این تحقیق از مخلوط نانو پودرهای اکسید تیتانیوم و آلومینا جهت ساخت کامپوزیت $Al_2O_3-20\text{wt}\%Al_2TiO_5$ با استفاده از روش زینتر واکنشی استفاده شد. جهت سینتر واکنشی، نمونه‌ها در دماهای 1300°C ، 1400°C و 1500°C حرارت داده شدند. نتایج حاصل از الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد در هر سه دما فازهای اصلی Al_2TiO_5 و Al_2O_3 تشکیل شده است. با سینترینگ نمونه‌ها تا دمای 1500°C دانسیته نمونه تا ۹۶/۹ درصد دانسیته تئوری افزایش یافت. تصاویر SEM نشان داد که فصل مشترک مناسبی بین دانه‌های Al_2TiO_5 و Al_2O_3 ایجاد شده است. نتایج حاصل از سختی سنجی و چقرمگی نشان داد که با افزایش دما از 1300°C به 1500°C سختی و چقرمگی به ترتیب تا $8/5\text{ GPa}$ و $4/28\text{ MPan}^{1/2}$ افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: پودر نانو ساختار، آلومینا، آلومینیوم تیتانات، ریزساختار، خواص مکانیکی.

۱- مقدمه

اضافه کردن فازهای ثانویه مناسب به آلومینا یک راه موثر برای کاهش دمای زینترینگ، کنترل ریزساختار و در نتیجه بهبود خواص مکانیکی آن می‌باشد [۱-۶]. آلومینیوم تیتانات (Al_2TiO_5) یک سرامیک اکسیدی با ساختار مینرال پزئوپروکیت است که با خواصی همچون ضریب انبساط حرارتی پایین ($1 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ - $0/2 \times 10^{-6}$)، رسانایی حرارتی پایین ($0/9-1/5\text{ Wm}^{-1}\text{ K}^{-1}$) و مقاومت به شوک حرارتی عالی (حدود 500 Wm^{-1}) شناخته شده

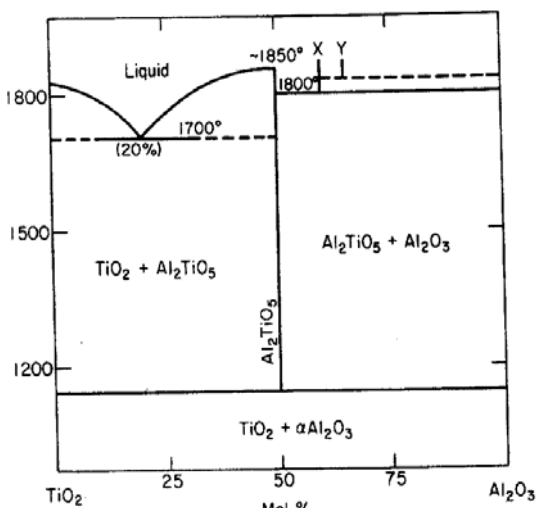
آلومینا به طور وسیع در بسیاری از زمینه‌ها به دلیل خواص عالی آن، مانند دمای ذوب بالا، استحکام، سختی، مقاومت به خوردگی و سایش مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. با این حال دمای زینترینگ نسبتاً بالا و چقرمگی شکست پایین، کاربردهای آن را در برخی از حوزه‌ها محدود کرده است. این امر اثبات شده است که

* عهده‌دار مکاتبات: هادی برزگر بفرونی

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۱۱-۴، ۰۲۶۱-۶۲۰۱۸۸۸-۶۲۱، پست الکترونیکی: hadi.merc@gmail.com

می‌توان به وسیله سنتز مستقیم از Al_2O_3 و Al_2TiO_5 یا واکنش حالت جامد Al_2O_3 و TiO_2 بدست آورد. مطابق با ارزیابی‌ها صورت گرفته، رفتار رشد دانه Al_2O_3 ، محدوده باریک توزیع اندازه ذرات و میانگین اندازه دانه‌های کوچکتر Al_2O_3 در کامپوزیت‌های $Al_2TiO_5 - Al_2O_3$ ، استفاده از Al_2O_3 و TiO_2 به عنوان پودر آغازین نسبت به استفاده از Al_2O_3 و Al_2TiO_5 مفیدتر خواهد بود [۲۹]. این نشان می‌دهد که انتخاب یا تولید پودرهای آغازین برای آماده سازی کامپوزیت‌های $Al_2TiO_5 - Al_2O_3$ با خواص بهبود یافته، مهم می‌باشد. با این حال گزارش‌های نادری روی تاثیر پودرهای آغازین، رفتار زینترینگ، ریزساختار و به طور خاص، خواص مکانیکی کامپوزیت‌های $Al_2TiO_5 - Al_2O_3$ وجود دارد [۳۱-۲۹]. فرآیند تشکیل کامپوزیت‌های $Al_2TiO_5 - Al_2O_3$ بر اساس سینتر واکنشی آلومینا و روتایل با مقدار آلومینای اضافی می‌باشد. در شکل (۱) دیاگرام فازی مربوطه نشان داده شده است.



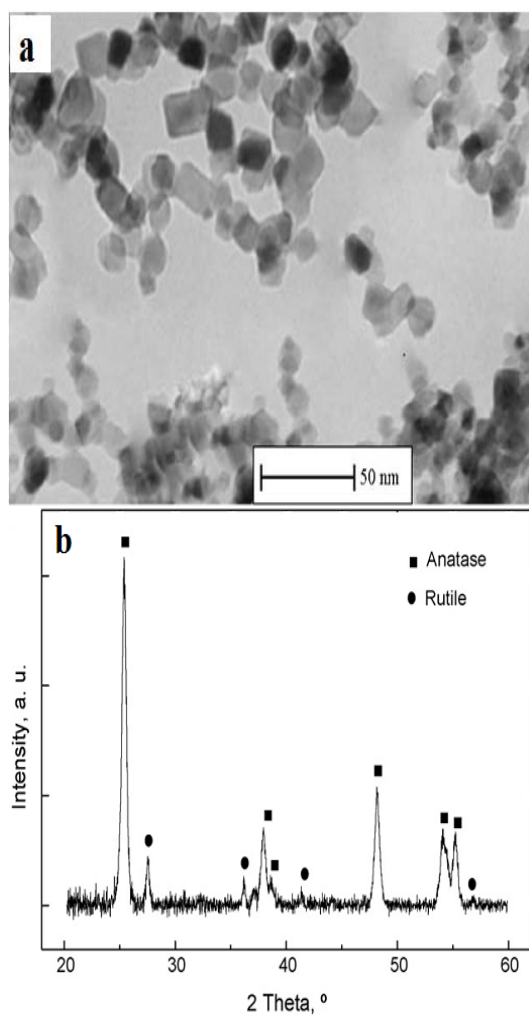
شکل ۱: دیاگرام فازی دوتایی $Al_2O_3 - TiO_2$.

آلومینا و آلومینیوم تیتانات موادی با ویژگی‌های مهندسی عالی می‌باشند. سرامیک‌های Al_2TiO_5 موادی با مقاومت به شوک حرارتی عالی می‌باشند ولی از نظر خواص مکانیکی ضعیف هستند. از طرف دیگر، آلومینا دارای ویژگی‌های مناسبی از قبیل مقاومت سایشی عالی می‌باشد ولی مقاومت به شوک حرارتی پایینی دارند. از این رو با کامپوزیت کردن آلومینا و آلومینیوم تیتانات با یکدیگر

است [۹-۷]. به عنوان مثال، Al_2TiO_5 کاندیدای خوبی برای کاربردهایی از قبیل قطعات دارای مقاومت به شوک و عایق حرارتی خوب، صنعت متالورژی، صنعت شیشه، صنعت اتومبیل، دیرگداز، اجزای موتور، نگه دارنده‌های حرارتی و غیره می‌باشد [۷، ۹، ۱۰]. Al_2TiO_5 یک افزودنی مناسب است که به عنوان فاز ثانویه می‌تواند خواص حرارتی کامپوزیت‌های ماتریس سرامیکی را بهبود بخشد. علاوه بر این Al_2TiO_5 می‌تواند به عنوان فاز ثانویه برای بهبود چقرمگی شکست Al_2O_3 ، ناشی از افزایش تنش‌های موضعی باقی‌مانده تحریک شده به دلیل عدم انطباق زیاد بین ضرایب انبساط حرارتی Al_2TiO_5 و Al_2O_3 به کار رود [۱۱-۱۶]. مشاهده شده است که افزودن Al_2TiO_5 به Al_2O_3 منجر به خواص بهتر تحمل عیوب می‌گردد [۱۱-۱۳]. کامپوزیت‌های سرامیکی $Al_2TiO_5 - Al_2O_3$ که شامل خواص مطلوب Al_2TiO_5 و Al_2O_3 بوده و خواص کاربردی همانند خواص ساختاری را نشان می‌دهد، کاربردهایی همچون پوشش نگه دارنده حرارتی، اجزای فیلتر آگروز موتورهای دیزل و زیرلایه‌های سرامیکی دما بالا پیدا کرده است [۱۱-۱۴].

از طرف دیگر محققان [۱۷] نشان دادند که استحکام مکانیکی و چقرمگی بالای صدف، یک نانوکامپوزیت سرامیکی طبیعی، به چرخش و تغییر شکل دانه‌های نانو نسبت داده می‌شود که به پراکندگی انرژی در صدف کمک می‌کند. چندین تحقیق نشان داده است که کاهش اندازه دانه در سرامیک‌های آلومینایی منجر به بهبود خواص مکانیکی می‌شود [۲۲-۵، ۱۸]. استحکام مکانیکی سرامیک‌های Al_2TiO_5 نیز با کاهش اندازه دانه افزایش می‌یابد [۲۳]. خواص سرامیک‌های پایه آلومینا به شدت به ریز ساختار نهایی آنها بستگی دارد که به طور غیر قابل مجزا از ویژگی‌های پودرهای آغازین (اندازه، شکل، شیمی و غیره) تاثیر می‌پذیرد [۲۴]. کامپوزیت $Al_2TiO_5 - Al_2O_3$ را می‌توان به وسیله فرآیند سل-زل، انجماد هدایت شده، سوزاندن، فرآیند متالورژی پودر، پرس گرم و غیره تولید کرد [۲۷-۲۵ و ۱۴]. در کل، Al_2TiO_5 با استفاده از واکنش حالت جامد بین TiO_2 و Al_2O_3 شکل می‌گیرد که این به طور ترمودینامیکی بالای دمای یوتکتوئید $1280^\circ C$ امکان پذیر است [۲۸]. بنابراین کامپوزیت $Al_2TiO_5 - Al_2O_3$ را

نانوپودر TiO_2 (P25, Degussa Co, Frankfurt Germany) با محدوده اندازه ذرات ۱۱-۲۷ nm و سطح ویژه $55/3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ جهت تهیه نانوکامپوزیت‌های Al_2O_3 -20wt% Al_2TiO_5 استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) پودرهای تیتانیا در شکل ۳a نشان داده شده است. نتایج XRD (Netherlands, Philips X'Pert) نانوپودر تیتانیا در شکل ۳b مشاهده می‌شود. با اندازه‌گیری نسبت شدت پیک‌های فاز آناتاز و روتایل [۳۲] مشاهده شد که پودر تیتانیا به ترتیب دارای ۷۷ و ۳۳ درصد فاز آناتاز و روتایل می‌باشد. اندازه کریستالیت‌های آناتاز و روتایل با استفاده از رابطه شرر محاسبه شد که به ترتیب برابر با ۲۲ nm و ۱۵ nm تعیین شد.



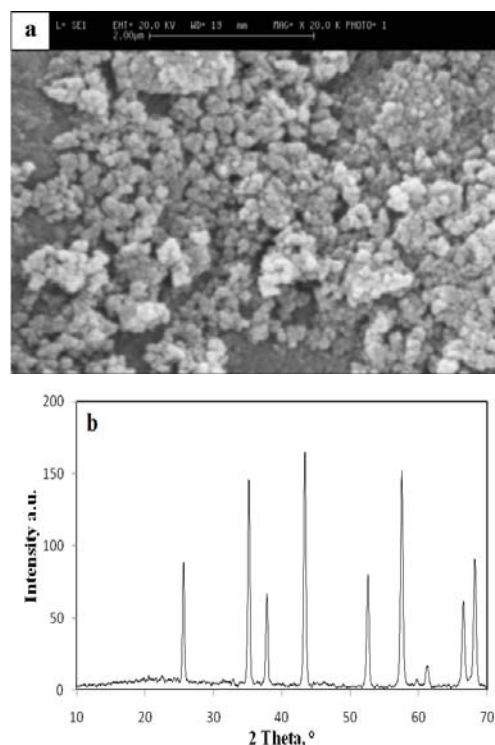
شکل ۳: TEM (a) و XRD نانوپودر TiO_2 (b).

امکان دستیابی به کامپوزیت‌هایی با خواص مکانیکی بهتر و مقاومت به شوک حرارتی مناسب فراهم می‌شود. کامپوزیت‌های آلومینا-آلومینیوم تیتانات را می‌توان با استفاده از سینترینگ حالت جامد و سینترینگ پودرهای به دست آمده از روش سل-ژل تهیه کرد. در این کار، تاثیر پودرهای نانوساختار بر ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های Al_2O_3 -20wt% Al_2TiO_5 مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۱-۲- مواد اولیه

نانوپودر آلفا آلومینا با محدوده اندازه ذرات ۵-۱۵۰ nm با سطح ویژه (PL-A-AIO, Plasmachem, Germany) $23 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (BET, Gemini2375, USA) با فاز آلفا در این کار استفاده شد که تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) در شکل (۲) مشاهده می‌شود.



شکل ۲: SEM (a) و XRD نانو پودر Al_2O_3 (b).

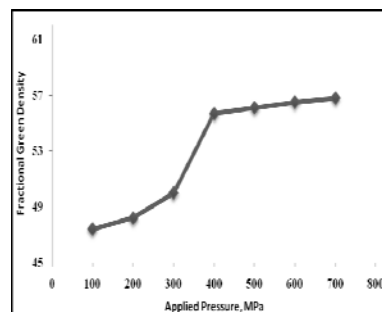
۲-۲- روش انجام کار

۲-۲-۱- آماده سازی پودر نانوکامپوزیت

جهت آماده سازی پودر نانوکامپوزیت، پودرهای آلومینا و تیتانیا با نسبت استوکیومتری درون کاپ‌های پلی اتیلنی با محیط ایزوپروپانول ریخته شدند و با استفاده از گلوله‌های آلومینایی به مدت ۲۴ ساعت بالمیل شدند. سپس پودرهای کامپوزیتی به مدت ۳۰ دقیقه آلتراسونیک و در نهایت بر روی صفحه داغ خشک شدند. در ادامه جهت متراکم سازی بهتر پودرها، گرانول‌هایی با استفاده از الک‌های مش ۳۰، ۵۰ و ۸۰ تهیه شدند.

۲-۲-۲- متراکم سازی

جهت آماده سازی نمونه، پودرهای نانوکامپوزیت با استفاده از پرس یک محوره با فشار پرس ۷۰۰-۱۰۰ MPa و به صورت قرص‌هایی با قطر ۱۰mm و ضخامت ۳mm پرس شدند. در شکل (۴) دانسیته نسبی پودرهای پرس شده در فشار پرس‌های مختلف مشاهده می‌شود. با افزایش فشار پرس از ۴۰۰-۱۰۰ MPa دانسیته نسبی نمونه‌ها با سرعت زیادی از ۴۷/۴ به ۵۵/۷ افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر فشار پرس تغییر زیادی در دانسیته مشاهده نمی‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که افزایش فشار پرس از MPa ۳۰۰ به ۴۰۰ MPa دانسیته به شدت افزایش می‌یابد که علت آن را می‌توان به شکسته شدن آگلومرها نسبت داد.

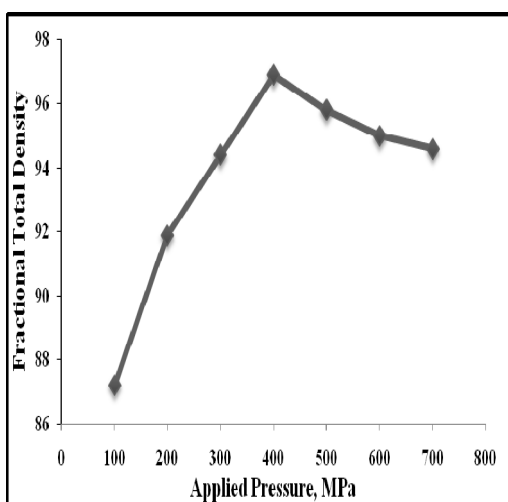


شکل ۴: دانسیته خام نمونه‌های پرس شده در فشار پرس‌های مختلف.

۲-۲-۳- سینترینگ

سینترینگ قطعات خام با استفاده از کوره های معمولی و در اتمسفر هوا و در دمای ۱۳۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰ درجه

سانتی‌گراد و با سرعت گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ صورت گرفت. شکل (۵) دانسیته نمونه‌های سینتر شده در دمای 1500°C در فشار پرس‌های مختلف نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش فشار پرس تا ۴۰۰MPa دانسیته نمونه‌ها افزایش و با افزایش بیشتر فشار پرس دانسیته کاهش می‌یابد. کاهش دانسیته با افزایش فشار پرس به علت ایجاد عیب لایه‌ای در حین شکل‌دهی نمونه‌ها می‌باشد. بنابراین فشار پرس بهینه جهت شکل‌دهی نمونه‌ها، ۴۰۰MPa می‌باشد.



شکل ۵: دانسیته نمونه‌های زینتر شده در دمای 1500°C در فشار پرس‌های مختلف.

۲-۲-۴- بررسی ریزساختار و استحکام

جهت بررسی ریزساختار، نمونه‌ها پس از پولیش و اچ حرارتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفتند. جهت اندازه‌گیری سختی و چقرمگی به ترتیب از فرمول‌های (۱) و (۲) استفاده شد.

$$H_v = 1.854P/d^2 \quad (1)$$

$$K_{IC} = 0.0016(E/H_v)^{1/2}(P/C^{3/2}) \quad (2)$$

در اینجا H_v ، P ، d ، E و K_{IC} و C به ترتیب سختی ویکرز، نیروی اعمالی، قطر اثر، مدول یانگ، چقرمگی و طول ترک است [۳۳].

۳- نتایج و بحث

جدول ۱: دانسیته نسبی، دانسیته ارشمیدس و تخلخل نمونه‌های زینتر شده در دماهای مختلف.

نمونه	تخلخل باز %	دانسیته ارشمیدس (g/cm^3)	دانسیته نسبی %
۱۳۰۰	۸/۳	۳/۴۱	۸۷/۳
۱۴۰۰	۵/۴	۳/۵۹	۹۲/۱
۱۵۰۰	۳/۱	۳/۷۸	۹۶/۹

در شکل ۶a-c تصاویر SEM نمونه‌ها در بزرگنمایی بالا مشاهده می‌شود. در اینجا مشاهده می‌شود که فصل مشترک مناسبی بین دانه‌ها ایجاد شده است که نشان دهنده زینترینگ مناسب می‌باشد که همین اتصال مناسب دانه‌ها منجر به افزایش خواص مکانیکی می‌گردد. نتایج حاصل از سختی سنجی و چقرمگی شکست نمونه‌های زینتر شده در دماهای مختلف در جدول (۲) مشاهده می‌شود. همانطور که دیده می‌شود با افزایش دما سختی و چقرمگی شکست افزایش می‌یابد که این ناشی از فصل مشترک مناسب بین دانه‌ها می‌باشد.

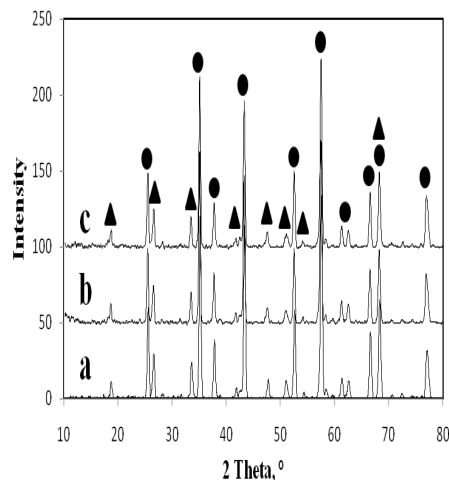
جدول ۲: سختی و چقرمگی نمونه‌های سینتر شده در دماهای مختلف.

نمونه	سختی Gpa	چقرمگی شکست $\text{MPam}^{1/2}$
۱۳۰۰	4.8 ± 0.18	2.68 ± 0.13
۱۴۰۰	6.2 ± 0.15	3.4 ± 0.1
۱۵۰۰	8.5 ± 0.9	4.28 ± 0.3

۴- نتیجه‌گیری

کامپوزیت Al_2O_3 -20wt% Al_2TiO_5 به صورت زینتر و واکنشی بین پودرهای نانو کاپوزیت Al_2O_3 و TiO_2 در دماهای مختلف تهیه شد. دانسیته و تخلخل نمونه‌ها با افزایش دما به ترتیب افزایش و کاهش یافت. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد که در تمام دماهای سینترینگ و TiO_2 به طور کامل با Al_2O_3 واکنش کرده و فازهای اصلی Al_2TiO_5 و Al_2O_3 می‌باشد. نتایج به دست آمده از خواص مکانیکی افزایش سختی و چقرمگی شکست نمونه‌ها با افزایش دما را نشان می‌دهد که ناشی از فصل مشترک مناسب بین دانه‌های نانو کامپوزیت می‌باشد.

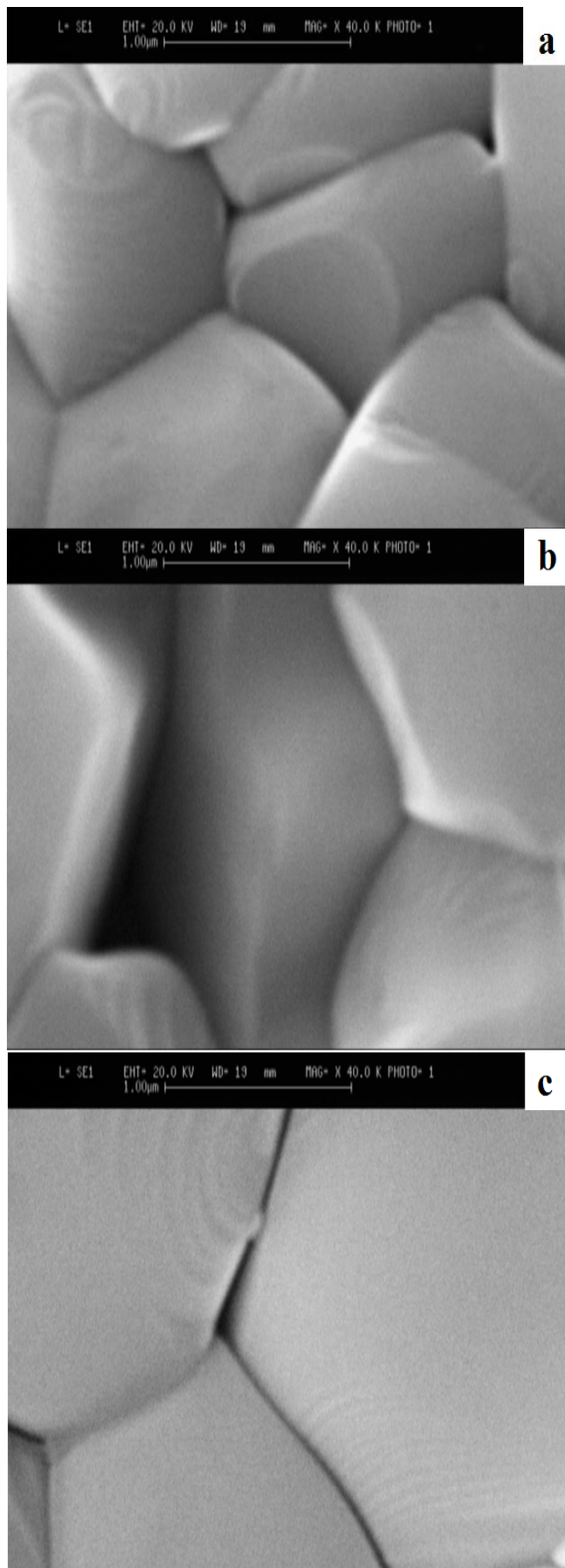
الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ زینتر شده در دماهای ۱۳۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۴) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با زینترینگ پودرها در دماهای مختلف، فازهای اصلی فقط Al_2O_3 و Al_2TiO_5 می‌باشد، که در نتیجه زینتر واکنشی بین Al_2O_3 و TiO_2 ایجاد شده است. همچنین در نتایج الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) پیک‌های TiO_2 دیده نمی‌شود که این نشان دهنده واکنش کامل TiO_2 با Al_2O_3 می‌باشد.



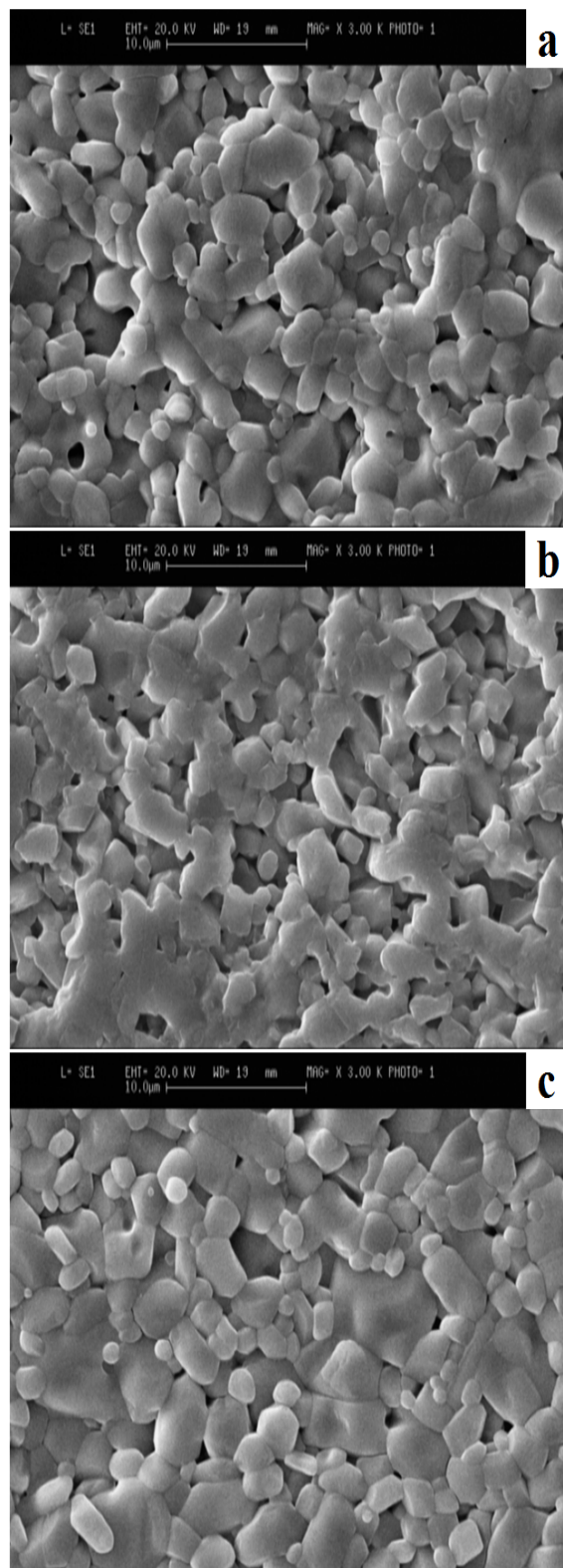
شکل ۶: الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های زینتر شده در دماهای ۱۳۰۰°C (a)، ۱۴۰۰°C (b) و ۱۵۰۰°C (c).
●: آلومینیوم تیتانات، ▲: آلفا آلومینا.

دانسیته نسبی، دانسیته ارشمیدس و تخلخل نمونه‌های زینتر شده در دماهای مختلف در جدول (۱) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دما از ۱۳۰۰-۱۵۰۰°C، دانسیته و تخلخل به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های زینتر شده در دماهای مختلف با بزرگنمایی پایین در شکل ۵a-c مشاهده می‌شود. همانطور که دیده می‌شود با افزایش دما اندازه دانه‌ها و میزان تخلخل نمونه‌ها به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد. از طرف دیگر با افزایش دما هندسه شکل دانه‌ها یکنواخت‌تر می‌شود.



شکل ۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های با بزرگنمایی بالا زینتر شده در دماهای ۱۳۰۰ °C (a)، ۱۴۰۰ °C (b) و ۱۵۰۰ °C (c).



شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های با بزرگنمایی پایین زینتر شده در دماهای ۱۳۰۰ °C (a)، ۱۴۰۰ °C (b) و ۱۵۰۰ °C (c).

مراجع

- [17] X.D. Li, Z.H. Xu, R.Z. Wang, *Nano Lett.*, **6**, 2006, 2301.
- [18] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, *Prog. Mater. Sci.*, **51**, 2006, 427.
- [19] A. Mukhopadhyay, B. Basu, *Int. Mater. Rev.*, **52**, 2007, 257.
- [20] V. Somani, S.J. Kalita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 2007, 2372.
- [21] V. Viswanathan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal, S. Seal, *Mater. Sci. Eng. R.*, **54**, 2006, 121.
- [22] M.G. Lines, *J. Alloys Compd.*, **449**, 2008, 242.
- [23] M. Nagano, S. Nagashima, H. Maeda, A. Kato, *Ceram. Int.*, **25**, 1999, 681.
- [24] J. Li, Y. Pan, F. Qiu, L. Huang, J. Guo, *Mater. Sci. Eng. A*, **435**, 2006, 611.
- [25] M. Jayasankar, S. Ananthakumar, P. Mukundan, K.G.K. Warriar, *Mater. Lett.*, **61**, 2007, 790.
- [26] M. Jayasankar, S. Ananthakumar, P. Mukundan, W. Wunderlich, K.G.K. Warriar, *J. Solid State Chem.*, **181**, 2008, 2748.
- [27] M.H. Berger, A. Sayir, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 2008, 2411.
- [28] I.M. Low, Z. Oo, *Mater. Chem. Phys.*, **111**, 2008, 9.
- [29] S.Y. Park, S.W. Jung, Y.B. Chung, *Ceram. Int.*, **29**, 2003, 707.
- [30] R.G. Duan, G.D. Zhan, J.D. Kuntz, B.H. Kear, A.K. Mukherjee, *Mater. Sci. Eng. A*, **373**, 2004, 180.
- [31] J. Mani, S. Ananthakumar, P. Mukundan, K.G. Warriar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 2007, 3091.
- [32] B.D. Cullity, 2nd, Addison Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1978, 100.
- [33] M. Mazaheri, M. Valefi, Z. Razavi Hesabi, S.K. Sadrnezhaad, *Ceram Int.*, **35**, 2009, 13.
- [1] L.A. Bendersky, A.J. Zambano, *Mater. Sci. Eng. B*, **142**, 2007, 139.
- [2] Q. Yan, Z. Huang, G.Y. Wang, D. Jiang, *J. Alloys Compd.*, **461**, 2008, 436.
- [3] Z. Xiu, J. Laeng, X. Sun, Q. Li, S.K. Hur, Y. Liu, *J. Alloys Compd.*, **458**, 2008, 398.
- [4] Q. Yan, G.Y. Wang, Z. Huang, D. Jiang, *J. Alloys Compd.*, **467**, 2009, 438.
- [5] J.F. Bartolome, C.F. Gutierrez-Gonzalez, R. Torrecillas, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 2008, 1392.
- [6] C.J. Wang, C.Y. Huang, *Mater. Sci. Eng. A*, **492**, 2008, 306.
- [7] C.H. Chen, H. Awaji, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 2007, 13.
- [8] R. Naghizadeh, H.R. Rezaie, F. Golestani-Fard, *Mater. Sci. Eng. B*, **157**, 2009, 20.
- [9] T. Ono, Y. Sawai, M. Ikimi, S. Obata, O. Sakurada, M. Hashiba, *Ceram. Int.*, **33**, 2007, 879.
- [10] R.D. Skala, D. Li, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 2009, 67.
- [11] N.P. Padture, S.J. Bennisson, H.M. Chan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1993, 2312.
- [12] J.L. Runyan, S.J. Bennisson, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **7**, 1991, 93.
- [13] I.M. Low, *Mater. Res. Bull.*, **33**, 1998, 1475.
- [14] C. Baudin, M.H. Berger, *Acta Mater.*, **54**, 2006, 3835.
- [15] S. Bueno, M.H. Berger, R. Moreno, C. Baudin, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 2008, 1961.
- [16] S. Bueno, M.G. Hernandez, T. Sanchez, J.J. Anaya, C. Baudin, *Ceram. Int.*, **34**, 2008, 181.