CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOSITE $Y_2Ti_2O_7$/SiC GIAO DIỆN LỒI-LÕM VỚI CÁC ĐẶC TÍNH CƠ HỌC ƯU VIỆT HƠN BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐÚC TRƯỢT CÓ TỪ TÍNH HỖ TRỢ

FABRICATION OF CONVEX-CONCAVE $Y_2Ti_2O_7$/SiC COMPOSITES WITH ENHANCED MECHANICAL PROPERTIES BY MAGNETICALLY ASSISTED SLIP CASTING

Nguyễn Thanh Sơn[1,2]*, Nguyễn Thị Thanh Xuân[3], Trần Thị Trà Vinh[4], Thân Hồng Phúc[4]

[1]Viện Công nghệ Quốc gia - Cao đẳng Kushiro
[2]Viện Khoa học và Công nghệ Tiên tiến - Đại học Đà Nẵng
[3]Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng
[4]Trường Đại học Công nghệ Thông tin và Truyền thông Việt-Hàn - Đại học Đà Nẵng

*Tác giả liên hệ: son@kushiro-ct.ac.jp

(Nhận bài: 27/4/2022; Chấp nhận đăng: 01/8/2022)

Tóm tắt - Trong bài báo này, nhóm tác giả giới thiệu một phương pháp mới để chế tạo composite $Y_2Ti_2O_7$/SiC với giao diện lồi-lõm giữa hai lớp. Các sợi nano SiC được phủ các hạt nano Ni bằng phương pháp dung dịch hóa học, sau đó các sợi nano Ni-SiC được phân tán vào trong bùn $Y_2Ti_2O_7$. Tiếp theo, bùn $Y_2Ti_2O_7$ được rót vào khuôn Polyetylen và đặt trong từ trường. Sau khi được đuổi dung môi, mẫu ceramic được thiêu kết không áp trong khí argon. Phương pháp này đơn giản và tiết kiệm chi phí, nhưng rất hiệu quả trong việc chế tạo vật liệu phân lớp chức năng, do đó rất có tiềm năng. Ngoài ra, không có vết nứt trên bề mặt giao diện giữa SiC và $Y_2Ti_2O_7$, và độ bền đứt gãy ở vùng giao diện của vật liệu tổng hợp, cho thấy rằng cấu trúc này có khả năng chống tách lớp hiệu quả.

Từ khóa - SiC; $Y_2Ti_2O_7$; đúc trượt; giao diện lồi-lõm; độ bền đứt gãy

Abstract - In this paper, a novel method to fabricate $Y_2Ti_2O_7$/SiC composite with the convex-concave interface between the two layers was introduced. SiC nanofibers were coated with Ni nanoparticles using solution chemistry method, then the Ni-SiC nanofibers were dispersed into $Y_2Ti_2O_7$ slurry. The slurry was then cast into a polyethylene mold and subjected to a magnetic field. After consolidation, the green body was pressure-less sintered in argon atmosphere. The processing method is simple and cost saving, but very effective in fabricating functionally graded materials, thus is highly potential. In addition, the fact that there was no crack in the interface between SiC and $Y_2Ti_2O_7$ layers, and the fracture toughness at the interface region of the composites indicates that this structure has superior delamination resistance.

Key words - SiC; $Y_2Ti_2O_7$; slip casting; convex-concave interface; fracture toughness

1. Đặt vấn đề

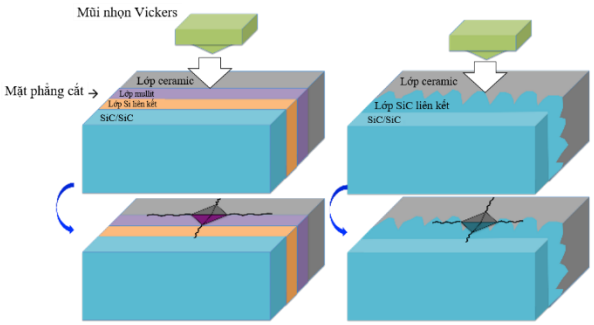
Silic cacbua (SiC) với khả năng chịu ăn mòn cao, độ bền mỏi (fatigue resistance), độ dẫn nhiệt tốt, và sự ổn định ở nhiệt độ cao [1, 2], vì vậy SiC được xem là vật liệu cấu trúc lý tưởng cho các ứng dụng nhiệt độ cao trong thời gian dài như thiết bị bán dẫn, hệ thống phanh của ô tô, vỏ lò phản ứng hạt nhân v.v., và đặc biệt là lưỡi động cơ tuabin khí dưới dạng composite của ma trận gốm SiC và sợi SiC gia cường (SiC_f/SiC_m) [1, 3, 4].

Vật liệu composite đa lớp (multilayer composite material) với nhiều ưu điểm bao gồm độ bền cao, khả năng chịu nhiệt tốt, đặc tính linh hoạt… ngày càng được quan tâm. Một trong những ứng dụng tiêu biểu của chúng là làm lớp phủ cách nhiệt (thermal barrier coating: TBC) cho lưỡi tuabin của động cơ [3]. Tuy nhiên, hệ số giãn nở nhiệt (Coefficient of Thermal Expansion: CTE) không tương đồng giữa các lớp (lớp liên kết Si bond coat, lớp mullite, và lớp trên cùng ceramic top coat) sẽ tạo ra ứng suất trên mặt phân cách (giao diện) của chúng và dẫn đến sự xuất hiện của các vết nứt [5]. Hậu quả trực tiếp là sự phân tách (delamination), một trong những thách thức chính của vật liệu composite đa lớp. Hiện tượng phân tách xảy ra trong một hệ thống nhiều lớp, trong đó các lớp bên trên dần dần bị bong ra khỏi lớp bên dưới (lớp nền, lớp liên kết, v.v.) do các vết nứt mở rộng tại mặt phân cách của hai lớp. Giải pháp truyền thống để tránh hiện tượng này là thêm nhiều lớp trung gian hơn, có giá trị CTE thay đổi dần để giảm bớt sự sai biệt [6]. Tuy nhiên, việc bổ sung các lớp mới dẫn đến sự gia tăng khối lượng của vật liệu composite, và sự phức tạp hóa trong khâu chế tạo. Ngoài ra, sự tách lớp vẫn xảy ra do sự không tương đồng về CTE là không thể tránh khỏi hoàn toàn khi cấu trúc đa lớp tồn tại. Tuy nhiên, khả năng chống phân tách có thể được cải thiện nếu giao diện kết dính giữa hai lớp được tăng cường. Một giao diện lồi-lõm có khả năng chống tách lớp tốt hơn giao diện bằng phẳng. Hình 1 đề xuất một cấu trúc lồi-lõm của vật liệu composite có thể cải thiện độ kết dính ở giao diện của hai lớp, được kiểm chứng bằng máy đo độ cứng Vickers. Để ý rằng vết nứt trên phương ngang của composite có giao diện lồi-lõm (hình phải) sẽ ngắn hơn vết nứt của composite cấu trúc đa lớp thông thường (hình trái).

$Y_2Ti_2O_7$ là một trong những thành viên nổi tiếng nhất đã được tổng hợp của họ vật liệu $A_2B_2O_7$ (với A^{3+} và B^{4+} lần lượt là các cation của kim loại chuyển tiếp) có cấu trúc

[1] National Institute of Technology-Kushiro College (Nguyen Thanh Son)
[2] The University of Danang - Advanced Institute of Science and Technology (Nguyen Thanh Son)
[3] The University of Danang - University of Science and Technology (Nguyen Thi Thanh Xuan)
[4] The University of Danang - Vietnam-Korea University of Information and Communication Technology (Tran Thi Tra Vinh, Than Hong Phuc)

pyrochlore. Năm 1978, nhóm nghiên cứu của Uematsu đã khảo sát và báo cáo độ dẫn điện của $Y_2Ti_2O_7$ lần đầu tiên [7]. Kể từ đó đã có nhiều nghiên cứu về tính chất nhiệt học [8, 9] và cơ học [10] của oxit gốm này. Ngoài ra, $Y_2Ti_2O_7$ đã được chứng minh là có độ chống ăn mòn cực tốt ở nhiệt độ cao [11], và có độ dẫn nhiệt tương đối thấp [12], hai tính chất cực kỳ quan trọng đối với lớp phủ cách nhiệt trong động cơ tuabin khí. Vì vậy, $Y_2Ti_2O_7$/SiC được xem là vật liệu rất hứa hẹn làm TBC cho lưỡi tua bin của động cơ máy bay, rocket… [12].



Hình 1. *Phương pháp kiểm tra, so sánh khả năng chống tách lớp của composite cấu trúc đa lớp thông thường (hình trái) và composite giao diện lồi-lõm (hình phải)*

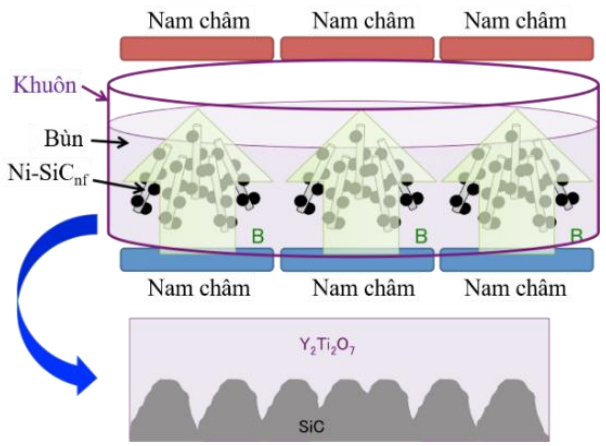
Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả phát triển một quy trình đơn giản để chế tạo vật liệu composite có giao diện lồi-lõm, dựa trên phương pháp đúc trượt có từ tính hỗ trợ (magnetically assisted slip casting) [13]. Về nguyên tắc, một vật liệu có thành phần được phân bố gradient, tức là nồng độ của thành phần thay đổi dần theo một hướng (ví dụ từ-trên-xuống hoặc từ-dưới-lên…) được gọi là vật liệu phân lớp chức năng (functionally graded material). Trong thiết kế giao diện lồi-lõm của composite $Y_2Ti_2O_7$/SiC, sự phân bố của hai vật liệu trong từng khu vực của giao diện cũng có phân bố gradient, nên về tổng thể chúng ta có thể xem composite có giao diện lồi-lõm là một vật liệu phân lớp chức năng. Bài báo này chủ yếu đề cập đến trường hợp đặc biệt này của vật liệu composite phân lớp chức năng.

2. Phương pháp thí nghiệm

2.1. Chuẩn bị bùn và đặt từ trường

Dung dịch $Y_2Ti_2O_7$ có hàm lượng chất rắn 20% được điều chế bằng cách nghiền bi ướt ở 150 vòng/phút trong 6 giờ. Nước khử ion (de-ionized: DI), ethanol, hoặc 2-propanol (IPA) được sử dụng làm dung môi. Polyethylenimine (PEI) (khối lượng phân tử trung bình khoảng 10000) (Wako Pure Chemical Industries) và bi ZrO_2 (1 mm) lần lượt được sử dụng làm chất phân tán và phương tiện nghiền. Nồng độ chất phân tán là 0~2% khối lượng của $Y_2Ti_2O_7$ rắn. Bùn có độ nhớt thấp nhất và ổn định (chất lưu Newton) sẽ được gạn sạch để chuẩn bị cho quá trình đúc.

Vì SiC là vật liệu thuận từ, chúng không thể tự sắp xếp (phối hướng) trong từ trường. Do đó, trong nghiên cứu này, bề mặt của sợi nano SiC (Sigma Aldrich) được phủ một lớp nano Ni bằng phương pháp dung dịch hóa học (solution chemistry route) đã được mô tả chi tiết trong nghiên cứu của Sekino cùng cộng sự [14]. Đầu tiên, cho một lượng muối nicken nitrat $Ni(NO_3)_2\,6H_2O$ (tương ứng với 15 vol% Ni trong sản phẩm cuối cùng) vào dung dịch ethanol tinh khiết (99,5%) và trộn với sợi nano SiC bằng bi nghiền trong 24 giờ. Sau khi được đuổi dung môi qua đêm ở 80°C, hỗn hợp bột khô được tán nhỏ bằng cối và chày trước khi được nung trong không khí ở 400°C trong 2 giờ để khử muối thành ô xít, sau đó ô xít lại được khử thành Ni kim loại trong hỗn hợp khí 97% Ar + 3% H_2 ở 800°C trong 2 giờ. Kết quả là bề mặt của sợi SiC được đính các hạt Ni có kích thước nano.



Hình 2. *Minh họa thí nghiệm đúc trượt composite $Y_2Ti_2O_7$/SiC với SiC được phối hướng trong từ trường*

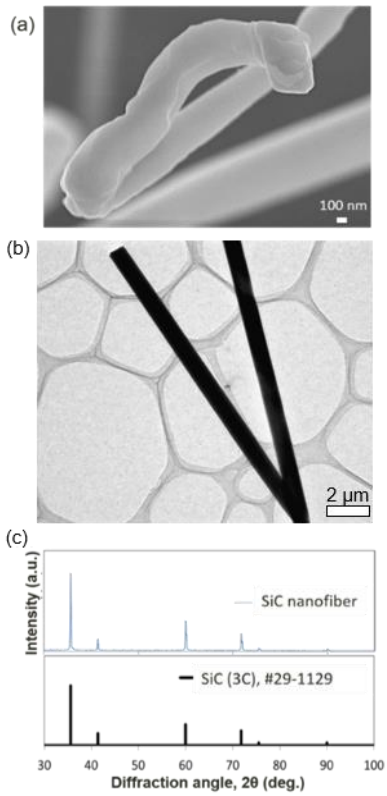
Các sợi nano SiC đã đính Ni (Ni-SiC_{nf}) được cho vào bùn đã được gạn sạch (hàm lượng SiC chiếm 10 vol%). Hỗn hợp sau đó được khuấy bằng sóng siêu âm trong 15 phút để các sợi nano Ni-SiC_{nf} phân tán một cách đồng nhất. Sau đó, bùn được đổ vào các khuôn polyetylen hình trụ (Ø = 25 mm), được đuổi dung môi bằng cách gia nhiệt trong lò ủ, và trở thành các mẫu ceramic chưa thiêu kết. Trong quá trình bùn khô dần, từ trường đặt lên khuôn (0,1 T hoặc 0,44 T) tạo ra sự sắp xếp của các sợi Ni-SiC_{nf}. Ngoài ra, để so sánh, bùn cũng được đổ vào một khuôn khác và được đuổi dung môi trong lò ủ mà không có sự tác dụng của từ trường. Sau đó, các mẫu ceramic chưa thiêu kết được lấy ra khỏi khuôn và được gia áp ở 150 MPa trong 5 phút bằng phương pháp ép lạnh đẳng áp (cold isostatic pressing - CIP). Cuối cùng, các mẫu ceramic được thiêu kết ở 1340°C trong 4 giờ trong khí Ar. Hình 2 minh họa thí nghiệm đúc trượt trong từ trường.

2.2. Phân tích và đánh giá đặc trưng sản phẩm

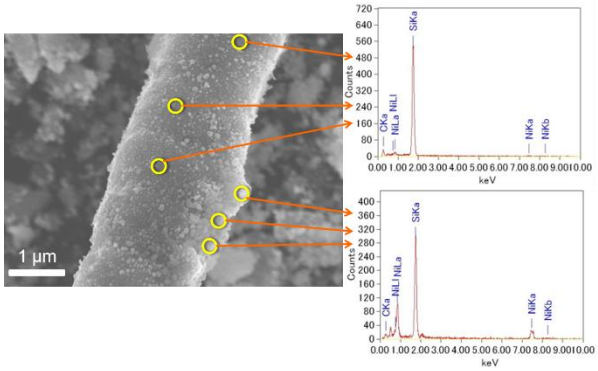
Độ nhớt của bùn đã chuẩn bị được đo ở nhiệt độ phòng bằng máy đo lưu biến (Physica MCR301; Anton-Paar GmbH). Tốc độ trượt được thay đổi trong khoảng 10^{-1} đến 10^2 s^{-1}. Vật liệu tổng hợp đã chế tạo được cắt thành các mẫu nhỏ để quan sát. Các sợi nano SiC cũng như giao diện lồi-lõm của $Y_2Ti_2O_7$ và SiC được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope - SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscope - TEM). Thành phần của mỗi lớp đã được khảo sát bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy – EDS). Các mẫu thử được thụt vào bằng máy đo độ cứng Vickers (MVK-H3, Akashi) với các tải trọng 50 và 200 gf ở các vị trí khác nhau để đánh giá khả năng chống tách lớp của vật liệu tổng hợp.

3. Kết quả và thảo luận

Ảnh chụp bằng SEM và TEM được trình bày trên Hình 3a và 3b cho thấy các sợi nano có tỷ lệ L/D lớn và đường kính khoảng 0,5~2 µm. Kết quả phân tích XRD (Hình 3c) giúp xác định được các sợi nano này là β-SiC (3C, cấu trúc lập phương). Sau khi xử lý, sợi SiC đã được được phủ các hạt nhỏ màu trắng (Ni-SiC_{nf}), như thể hiện ở Hình 4. Phân tích EDS cho thấy, vùng không được phủ Ni có tỷ lệ phần trăm nguyên tử (at%) của Ni rất thấp (khoảng 0,6%), trong khi các vùng được phủ thể hiện tỷ lệ Ni cao hơn nhiều (khoảng 11%). Những kết quả này xác nhận việc phủ các hạt nano Ni lên SiC đã thành công.

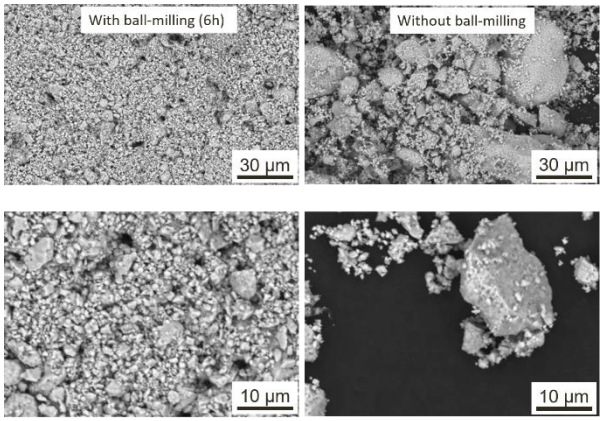


Hình 3. *(a) Ảnh SEM (scale bar: 100 nm); (b) ảnh TEM (scale bar: 2 µm); (c) phân tích XRD của các sợi nano SiC*



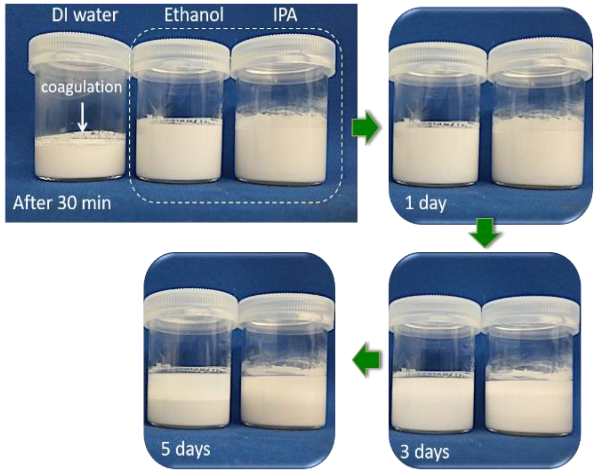
Hình 4. *Ảnh SEM sợi Ni-SiC_{nf} (scale bar: 1 µm) và kết quả phân tích EDS vùng được phủ và vùng không được phủ Ni*

Trong kỹ thuật đúc trượt, lúc đầu cần tối ưu hóa tính lưu động (lưu biến) của bùn. Việc tối ưu hóa có thể được thực hiện bằng cách tăng khối lượng chất phân tán, lựa chọn dung môi, và giảm kích thước hạt. Quá trình nghiền bi thường được sử dụng để giảm kích thước hạt của bột rắn. Như trong Hình 5, sau 6 giờ nghiền bi, kích thước hạt của $Y_2Ti_2O_7$ giảm đáng kể và có rất ít kết tụ $Y_2Ti_2O_7$.



Hình 5. *Ảnh SEM của bột $Y_2Ti_2O_7$ được (cột trái) và không được (cột phải) nghiền bi, ở các độ phóng đại khác nhau (hàng trên: scale bar = 30 µm; hàng dưới: scale bar = 10 µm)*

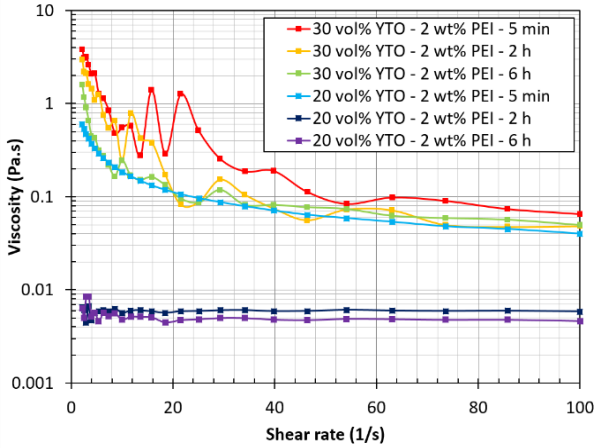
Trong nghiên cứu này, bùn $Y_2Ti_2O_7$ được điều chế với nước DI, ethanol, hoặc IPA, là những dung môi phổ biến trong kỹ thuật đúc trượt. Trong trường hợp bùn được pha chế bằng nước DI, quá trình đông tụ (coagulation) sớm xảy ra, chỉ 30 phút sau khi kết thúc nghiền bi (Hình 6), có nghĩa là nước DI không thích hợp làm dung môi phân tán $Y_2Ti_2O_7$. Mặt khác, cả hai dung môi IPA và ethanol đều cho thấy, khả năng phân tán tốt $Y_2Ti_2O_7$ vì hiện tượng đông tụ không xảy ra. Tuy nhiên, chất rắn $Y_2Ti_2O_7$ lắng đọng trong ethanol nhanh hơn trong IPA. Do đó, IPA là dung môi thích hợp nhất cho quá trình đúc trượt $Y_2Ti_2O_7$. Một nghiên cứu khác về phương pháp đúc trượt cũng đã chỉ ra rằng mặc dù IPA có độ nhớt cao hơn các dung môi khác, nhưng nó giúp phân tán các hạt nano và ngăn chúng tái kết tụ tốt hơn [15, 16].



Hình 6. *Tốc độ lắng của bùn $Y_2Ti_2O_7$ được chuẩn bị với các dung môi khác nhau. IPA là dung môi ngăn tái kết tụ tốt nhất*

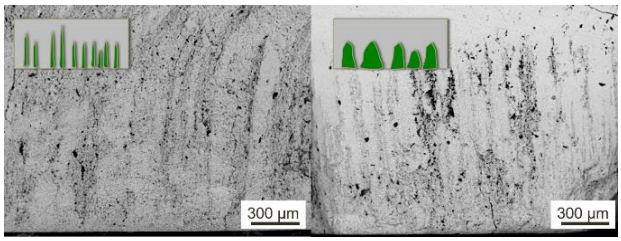
Ảnh hưởng của khối lượng chất rắn, chất phân tán và thời gian nghiền bi lên độ nhớt của bùn được tóm tắt trong Hình 7. Độ nhớt của bùn giảm khi tăng hàm lượng chất phân tán. Việc tăng thời gian nghiền bi (từ 5 phút lên 6 giờ) và giảm hàm lượng chất rắn (từ 30 vol% xuống 20 vol%) cũng giúp giảm độ nhớt. Hầu hết các trường hợp đều có độ nhớt lớn, không ổn định, thể hiện đặc tính cắt mỏng (shear thinning). Chỉ có hai loại bùn được chuẩn bị với 20 wt%

chất rắn, 2 wt% chất phân tán, được nghiền bi trong 2 giờ và trong 6 giờ thể hiện đặc tính Newton. Bùn được nghiền bi trong 6 giờ có độ nhớt thấp hơn nên được chọn để đúc.

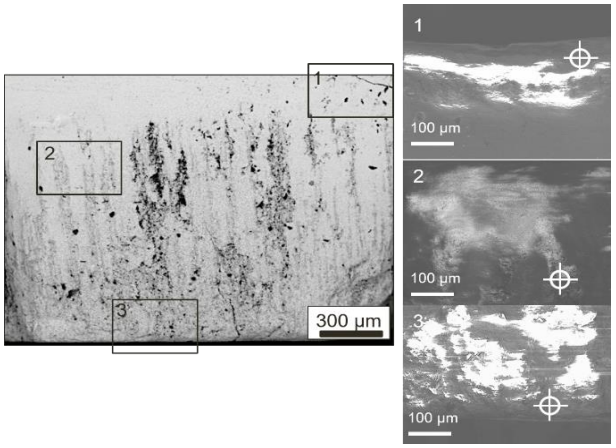


Hình 7. *Quan hệ giữa độ nhớt (viscosity) và tốc độ cắt (shear rate)*

Hình 8 cho thấy, ảnh SEM mặt cắt của vật liệu composite đã chế tạo, được đặt trong từ trường 0,1 T và 0,44 T. Vật liệu composite được đặt trong 0,1 T có các cột SiC mỏng hơn và dài hơn sắp xếp dọc theo hướng từ trường, trong khi composite được đặt trong 0,44 T có các cột SiC dày và ngắn hơn. Mật độ từ thông lớn hơn trong trường hợp 0,44 T được xem là nguyên nhân của việc hình thành các cột SiC thẳng và dày hơn này.



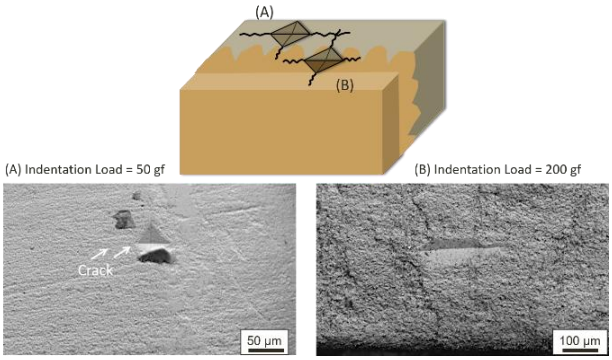
Hình 8. *Ảnh SEM của mặt cắt composite, thể hiện các cột SiC được phối hướng theo chiều dọc bằng từ trường 0,1 T (hình trái) và 0,44 T (hình phải)*



Hình 9. *Phân tích EDS tiến hành trên mặt cắt của composite được chế tạo. Bên phải là ảnh SEM phóng đại của các miền được khoanh vùng trong hình phía bên trái. Vùng khoanh tròn đánh dấu khu vực được phân tích EDS*

Phân tích EDS được thực hiện để xác định thành phần của mỗi lớp. Trong Hình 9, ở vùng trên cùng (1), pha chiếm ưu thế là $Y_2Ti_2O_7$ (tỉ lệ phần trăm nguyên tử C: Y: Ti: O = 10,2: 13,3: 10: 67,5). Tuy có tín hiệu của C nhưng không có của Si, do đó vùng này không có sự xuất hiện của SiC (tín hiệu của C có thể đến từ băng dính cacbon để cố định mẫu). Ở vùng trung tâm (2) có sự xuất hiện của cả $Y_2Ti_2O_7$ và SiC (Si: C: Y: Ti: O = 3,6: 38,5: 5,6: 4,3: 48). Ở vùng đáy (3) hầu như chỉ có sự xuất hiện của pha SiC và một ít Ni (Ni: Si: C = 1,4: 26: 72,6). Những kết quả này xác nhận rằng, các sợi nano SiC đã được sắp xếp để tạo thành các cấu trúc lồi lõm (mật độ SiC lớn hơn ở phía dưới, giảm dần và nhỏ hơn ở phía trên), và chỉ cần một lượng nhỏ các hạt nano Ni (10 vol%) đính lên các sợi SiC là đủ để phối hướng chúng trong từ trường.

Mặt cắt ngang của vật liệu composite được ấn bằng mũi nhọn kim cương của máy đo độ cứng Vickers (tại các vị trí khác nhau với tải trọng khác nhau), để khảo sát khả năng chống tách lớp và chống nứt của chúng. Kết quả là trong trường hợp (A) - tương ứng vùng (1) trong hình trên, mặc dù bề mặt bị lõm ít hơn khi chịu tải trọng nhỏ 50 gf, nhưng có một số vết nứt dài xuất hiện (Hình 10). Trong trường hợp (B) - tương ứng vùng (2) - (3) trong hình trên, bề mặt bị lõm vào nhiều hơn khi chịu tải trọng lớn 200 gf, nhưng vẫn không xuất hiện bất kỳ vết nứt nào. Điều này có nghĩa là độ bền đứt gãy đã được cải thiện trong trường hợp (B), nhờ tác dụng của các cột SiC được phối hướng dọc theo từ trường như trong ảnh hiển vi SEM.



Hình 10. *Vết lõm và vết nứt gây bởi mũi nhọn Vickers ở các vị trí (A) và (B)*

4. Kết luận

Các kết luận sau được rút ra từ kết quả nghiên cứu thu được:

(1) Vật liệu composite có cấu trúc lớp $Y_2Ti_2O_7$/SiC đã được chế tạo thành công bằng phương pháp đúc trượt có từ tính hỗ trợ. Phương pháp này được coi là có thể sắp xếp các sợi Ni-SiC_{nf} dọc theo từ trường để tạo thành mặt phân cách lồi-lõm giữa hai lớp. Kỹ thuật xử lý này dễ thực hiện nhưng đã được chứng minh là hiệu quả trong việc chế tạo các vật liệu phân lớp chức năng, do đó tiềm năng ứng dụng phương pháp này rất cao.

(2) Không có vết nứt ở mặt phân cách giữa các lớp SiC và $Y_2Ti_2O_7$. Điều này cho thấy rằng vật liệu có khả năng chống tách lớp cao. Đáng chú ý là các cấu trúc được phối hướng dường như giúp cải thiện đáng kể độ bền đứt gãy của vật liệu composite. Các nghiên cứu tiếp theo sẽ thực hiện đo đạc chính xác độ bền đứt gãy của vật liệu để làm rõ vấn đề này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Naslain R, Christin F, "SiC-Matrix Composite Materials for Advanced Jet Engines", *MRS Bull*, 28(09), 2003, 654–658.

[2] Taguchi T, Igawa N, Yamada R, Jitsukawa S, "Effect of thick SiC interphase layers on microstructure, mechanical and thermal properties of reaction-bonded SiC/SiC composites", *J Phys Chem Solids*, 66, 2005, 576–580.

[3] Richards BT, Wadley HNG, "Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings", *J Eur Ceram Soc*, 34(12), 2014, 3069–3083.

[4] Kim WJ, Kim D, Park JY, "Fabrication and material issues for the application of SiC composites to LWR fuel cladding", *Nucl Eng Technol*, 45(4), 2013, 565–572.

[5] Evans AG, Hutchinson JW, "The mechanics of coating delamination in thermal gradients", *Surf Coatings Technol*, 201(18), 2007, 7905–7916.

[6] Spitsberg I, Steibel J, "Thermal and Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC CMCs in Aircraft Engine Applications", *Int J Appl Ceram Technol*, 1, 2004, 291–301.

[7] Uematsu K, Shinozaki K, Sakurai O, Mizutani N, "Electrical Conductivity of the System Y_2O_3-TiO_2", *J Am Ceram Soc*, 62, 1979, 219–221.

[8] Johnson MB, James DD, Bourque A, Dabkowska HA, Gaulin BD, White MA. "Thermal properties of the pyrochlore, $Y_2Ti_2O_7$", *J Solid State Chem*, 182, 2009, 725–729.

[9] Nguyen ST, Okawa A, Iwasawa H, Nakayama T, Hashimoto H, Sekino T, Suematsu H, Niihara K, "Titanium Nitride and Yttrium Titanate Nanocomposites, Endowed with Renewable Self-Healing Ability", *Adv Mater Interfaces*, 8(22), 2021, 2100979.

[10] He LF, Shirahata J, Nakayama T, Suzuki T, Suematsu H, Ihara I, Bao YW, Komatsu T, Niihara K, "Mechanical properties of $Y_2Ti_2O_7$", *Scr Mater*, 64, 2011, 548-551.

[11] Nguyen ST, Nakayama T, Suematsu H, Suzuki T, Nanko M, Cho H-B, Huynh MTT, Jiang W, Niihara K, "Synthesis of molten-metal corrosion resistant yttria-based refractory by hot-pressing and densification", *J Eur Ceram Soc*, 35(9), 2015, 2651–2662.

[12] Nguyen ST, Nakayama T, Suematsu H, Suzuki T, Takeda M, Niihara K, "Low thermal conductivity $Y_2Ti_2O_7$ as a candidate material for thermal/environmental barrier coating", *Ceram Int*, 42(9), 2016, 11314–11323.

[13] Le Ferrand H, Bouville F, Niebel TP, Studart AR, "Magnetically assisted slip casting of bioinspired heterogeneous composites", *Nat Mater*, 14(11), 2015, 1172–1179.

[14] Sekino T, Nakajima T, Ueda S, Niihara K, "Reduction and Sintering of a Nickel–Dispersed-Alumina Composite and Its Properties", *J Am Ceram Soc*, 80(5), 1997, 1139–1148.

[15] Hu C, Sakka Y, Tanaka H, Nishimura T, Grasso S, "Fabrication of Textured Nb_4AlC_3 Ceramic by Slip Casting in a Strong Magnetic Field and Spark Plasma Sintering", *J Am Ceram Soc*, 94(2), 2011, 410–415.

[16] Lee MK, Young RU, Chang KR, Yong BL, "Organic Suspension Behavior of Rutile TiO_2 Nanoparticles with High Specific Surface Area", *Mater Trans*, 51(12), 2010, 2157–2161.