

SHS법에 의한 ZrB_2 합성과 반응소결된 ZrB_2 -ZrC계 복합체의 제조

이윤복 · 김정섭 · 김상배* · 박홍채 · 오기동

부산대학교 무기재료공학과

*한국내화(주) 기술연구소

Fabrication of ZrB_2 by SHS Process and Reaction-bonded ZrB_2 -ZrC Composite

Y. B. Lee, J. S. Kim, S. B. Kim*, H. C. Park and K. D. Oh

Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan National University, Pusan 609-73

*R&D center, Korea Refractories Co., Ltd, 621-800

(1998년 8월 31일 받음, 1998년 11월 10일 최종수정본 받음)

초 독 ZrO_2 , B_2O_3 및 환원제로 Mg를 사용하여 SHS법으로 ZrB_2 를 합성하였다. 지르코니아와 산화붕소의 환원반응과 동시에 Zr과 B의 붕화반응에 의한 ZrB_2 를 생성하기 위한 최적의 조합비는 지르코니아 1몰에 대하여 산화붕소 2.0몰, 마그네슘 8.5몰이었다. 부생성물인 MgO는 1.0M 염산용액으로 90°C, 10시간 산처리시, Mg의 침출율은 92.7%이고, 침출후의 합성분말의 평균 입경은 23.6 μ m이었다. 아크-용융에 의한 ZrB_2 -ZrC계 복합체를 제조하기 위한 최적의 조성비는 ZrB_2 합성분말 1.0몰에 대하여 C/Zr의 몰비 1.2이었다. 과량의 지르코늄(x)을 첨가시 치밀화는 증가하였고, 부피밀도는 x=0일때 6.17g/cm³인 반면에, x=4일때 6.37g/cm³이었다. 경도는 x=0일때가 1290Kg/mm²으로 가장 높았고, 파괴인성은 x=0일때가 3.4MPa · m^{1/2}이었지만, 과량으로 첨가시 증가하여 x=4일때 4.2MPa · m^{1/2}이었다.

Abstract ZrB_2 was prepared from a mixture of ZrO_2 , B_2O_3 and Mg by SHS method. The combustion products were successfully obtained from a mixture of ZrO_2 : B_2O_3 : Mg = 1 : 2.0 : 8.5 (molar ratio). MgO, by-product, was removed to 92.7% by leaching with 1M HCl solution at 90°C, for 10 hours. After leaching, the mean particle size of the resultant ZrB_2 powders was 23.6 μ m. ZrB_2 -ZrC composite was suitably obtained from a mixture of C/Zr = 1.2 molar ratio by arc-melting method. The density of arc-melted specimen increased by adding excess zirconium content(x). The bulk density was 6.17g/cm³ for x=0, and 6.37g/cm³ for x=4. Vickers hardness of arc-melted specimen was 1290kg/mm² for x=0, and fracture toughness increased to 4.2MPa · m^{1/2} for x=4 compared to 3.4MPa · m^{1/2} for x=0.

1. 서 론

붕화지르코늄(ZrB_2)은 천연에서 거의 산출되지 않는 인조광물로 TiB_2 와 마찬가지로 고용점(3040°C), 고강도, 고경도, 금속에 가까운 전기전도성($10^{-5}\Omega \cdot cm$) 등의 우수한 특성을 갖고 있어 절삭공구, 내마모재, 내열재 및 전극 재료로서 사용된다. 특히, 이것은 용융금속에 대한 우수한 침식저항성을 갖고 있어 철강산업공정에서 용융금속과 접촉되는 부위에 효과적으로 이용될 것으로 기대된다.¹⁻³⁾

고온자전연소합성(self propagating high temperature synthesis : SHS)법은 금속분말의 자기전과 발열반응으로 고온로 등의 외부가열을 필요하지 않고 단시간에 원하는 화합물을 얻을 수 있는 것으로, 고순도의 분체합성이 가능하고 결정성장이 억제되어 미립분말을 제조할 수 있는 특징이 있어 고용점을 갖는 질화물, 탄화물, 규화물 이외에 붕화물과 같은 비산화물 및 금속산화합물등의 합성에 다양하게 응용되고 있다. 최근, SHS법에 있어서 구성원소들간의 직접 합성보다는 가격면에서 훨씬 저렴한 산화물을 사용하여, 산화물에 금속환원제를 첨가하여 그 금속의 반응열을 이용하는 방법이 연구되고 있다. 그러나 이와같은 테르밋형의 연

소반응에 의한 생성물은 최소한 2개이상의 복합상으로 구성되며 MgO나 Al_2O_3 와 같은 부산물을 갖는다. 이러한 부산물을 효과적으로 상분리한다면 원소들간의 반응시 보다 단가나 공정에 있어 훨씬 유리한 분말의 제조가 가능할 것이다.⁴⁻⁶⁾

한편, ZrB_2 는 다른 전이금속 붕화물과 마찬가지로 난소결성으로, 치밀한 소결체를 제조하기 곤란하여 각종 소결조제를 이용한 가압소결법이 이용되어 왔다. 그러나 이러한 소결법은 치밀한 소결체를 얻을 수 있다는 장점을 갖고 있지만 복잡한 대형제품을 제조하기 곤란하여 사용분야가 극히 제한된다. 최근, 미국 Lanxide Co.,에서는 Lanxide 공정으로 용융지르코늄(Zr)과 탄화붕소(B_4C)의 직접반응에 의해 ZrB_2 -ZrC 세라믹 복합재료를 개발하고 그 실용화를 검토^{7,8)}하였다. 이것은 종래의 세라믹 복합재료의 제조방법과는 달리 대형 및 복잡한 형상을 갖는 제품을 용이하게 제조할 수 있고, 또한 제조된 복합재료에는 기본적으로 금속이 약 5~15vol% 정도 존재하므로 세라믹스의 파괴인성을 증진시킬 수 있다.

본 연구에서는 Zr과 B대신에 ZrO_2 , B_2O_3 및 환원제로 Mg를 사용하여 SHS법으로 ZrB_2 를 합성하고 산처리에 따

른 부생성물인 MgO의 침출효과를 조사하였으며, 또한 정제회수된 합성분말을 사용하여 지르코늄의 아크 용융에 의해 반응소결된 ZrB₂-ZrC-Zr계 복합체를 제조하였다.

2. 실험 방법

SHS법에 의한 ZrB₂ 분말을 합성하기 위하여 ZrO₂ (Daiichi Kigenso Co., 순도 99.0%, 평균입경 1 μ m), B₂O₃ 분말 (Fluka Co., 순도 98%)을 출발물질로 하고, 환원제로는 환원성이 우수하고 환원에 따른 부생성물을 용이하게 산처리하여 제거할 수 있는 금속 Mg분말 (Fluka Co., 순도 99.8%, -50mesh)을 사용하였다. 반응물의 균일한 혼합을 위하여 산화방지용 용매인 n-hexane과 ZrO₂ ball을 사용하여 24시간 동안 혼합후, 건조하였다. 탭(tapping)에 의해서 30×55mm ϕ 크기의 압분체를 만든 후, 이를 흑연도가니에 넣고 Varma 등⁹⁾이 제안한 합성장치를 보완하여 자체 제작한 연소합성장치를 이용하여 열폭발법에 의한 붕화 지르코늄을 합성하였다. 소정의 압분체를 반응기에 넣고 우선 진공처리 한 후, 아르곤기체가 2atm이 되도록 주입하고 15 $^{\circ}$ C/min로 승온하여 자발적인 반응이 일어나도록 600 $^{\circ}$ C~700 $^{\circ}$ C 온도범위로 가열하였다. 이때 예열시 반응기의 내부온도를 Pt-Pt 13%Rh 열전대를 사용하여 측정하였다.

연소합성물중에 존재하는 부생성물인 MgO를 정제하기 위하여 마노유발을 사용하여 분쇄하고 체가름(-270mesh)하여 통과된 합성분말을 산처리하였다. 합성분말의 산화를 억제하기 위하여 용기내부에 미리 질소를 주입하여 용존산소를 제거시킨 후 0.1~1.0M 염산용액을 사용하여 질소분위기 하에서 90 $^{\circ}$ C, 1~10시간 가열 산처리하였다. 침출용액의 농도 및 시간에 따른 Mg성분의 침출효과를 조사하기 위하여 합성분말 10g에 대하여 200ml 용액으로 산처리한 후, 그 여액을 3차 증류수로 물린 다음, 일정량을 분취하여 원자흡광분석기(A.A)를 사용하여 Mg의 양을 분석하였다. 정제 회수된 합성분말은 증류수와 아세톤으로 세정후 건조하였다.

한편, 반응소결된 ZrB₂-ZrC-Zr계 복합체는 정제 회수된 ZrB₂ 합성분말, 흑연분말 (Junsei Chemical Co., 평균입경 20 μ m) 및 금속 지르코늄 (Strem Chemical Co., 순도 98%, -50mesh) 분말을 사용하여 앞의 경우와 동일한 방법으로 혼합, 건조처리한 후, 250kg/cm²으로 일축가압성형하였다. 이때 성형체의 크기는 20×14mm ϕ 이었다. 반응소결은 진공 Arc-Melting Furnace (Samhan Vacuum Co., SAMF 303)를 이용하여 5×10⁻⁵torr하에서 성형체의 표면을 순간적으로 아크-방전시켜 용융지르코늄과 탄소와의 직접반응을 유도하였다.

침출전·후 합성분말 및 아크-용융된 시편의 결정상은 XRD로, 부피밀도는 밀도측정기를 사용하였다. Vickers 경도 및 파괴인성은 동일한 연마 시험편에 대하여 50kgf하

중하에서 10초간 유지하여 압자압입법 (Indentation technique)으로 3회 측정하여 Niihara 식¹⁰⁾에 의하여 계산으로 구한 값을 평균하였다. 또한 미세조직은 광학현미경과 SEM을 사용하여 다이아몬드 페이스트로 최종 연마된 표면에 대하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성물의 특성

마그네슘을 환원제로 사용하여 테르밋법을 이용하여 붕화지르코늄을 합성하기 위해서는 화학양론적으로 1몰의 지르코니아에 대하여 1몰의 산화붕소와 5몰이 마그네슘이 필요하다. 그러나 예비실험결과에 따르면, 양론조성비보다 과량의 산소붕소와 마그네슘이 필요한 것으로 나타났다. 그림 1은 지르코니아에 대한 산화붕소의 몰비를 2.0으로 하고 마그네슘의 몰비를 6.5에서 8.5까지 변화시켜 얻은 합성물에 대한 XRD 분석결과이다. 마그네슘 6.5몰 첨가시에도 미반응 m-ZrO₂가 존재하였다. 마그네슘을 6.5에서 7.5몰로 증가함에 따라 m-ZrO₂상이 감소하였으며 8.5일때는 그

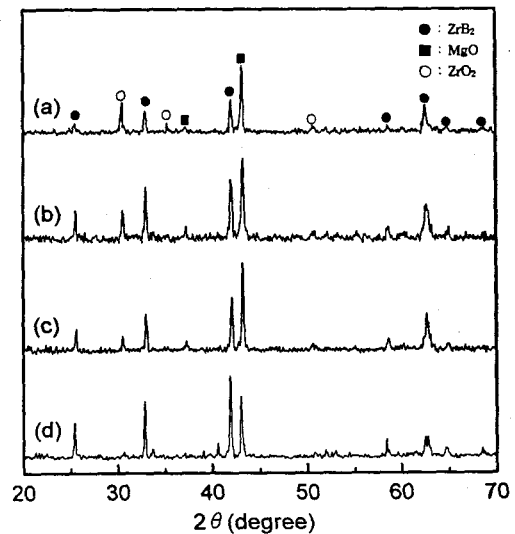


Fig. 1. XRD patterns of the combustion products with different Mg contents in ZrO₂ : B₂O₃ = 1 : 2 (molar ratio) (a) 6.5 (b) 7.0 (c) 7.5 (d) 8.5

존재량이 거의 미미함으로부터 ZrO₂가 대부분 환원되었음을 알 수 있다. 따라서 지르코니아와 산화붕소의 환원반응과 동시에 Zr과 B의 붕화반응에 의한 ZrB₂를 생성하기 위한 최적의 몰비는 지르코니아 1몰에 대하여 산화붕소 2.0몰, 마그네슘이 8.5몰이 필요함을 추정할 수 있다. 과량의 산화붕소와 마그네슘이 필요한 것은 반응물중에 마그네슘 (b.p=1107 $^{\circ}$ C) 뿐만 아니라 산화붕소 (b.p= 2032 $^{\circ}$ C)의 휘발온도가 연소전파시 반응온도 (T_{ad}=2832 $^{\circ}$ C) 보다 낮기 때문에 반응기체 등과 함께 성형체 외부로 일부 유출되었기

Table 1. Chemical composition of impurities in combustion products.

Composition (wt%)	Si	Al	Mg	Ca	Na	Fe	P	K	Ti
	0.35	0.95	63.03	-	2.81	0.3	1.02	0.06	-

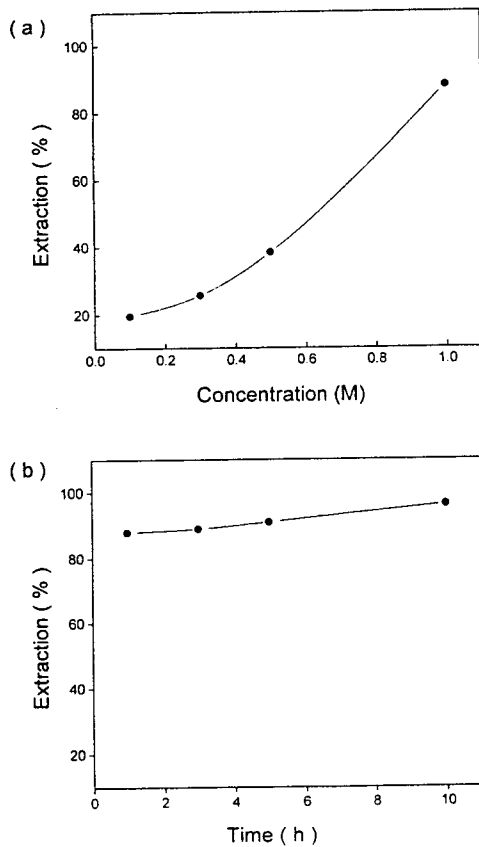


Fig. 2. Variation of Mg extraction with (a) the concentration of HCl solution and (b) leaching time

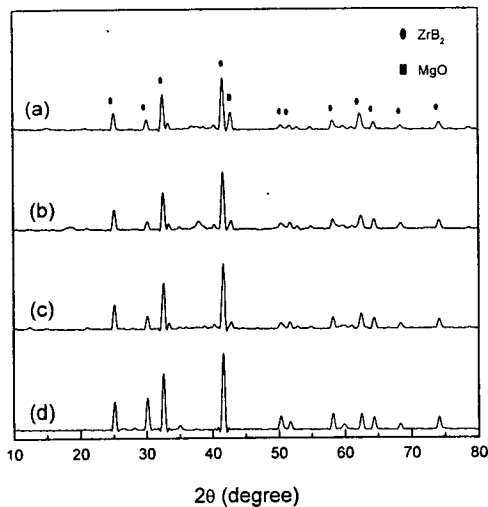


Fig. 3. XRD patterns for ZrB_2 powder after leaching with various concentration of HCl solution. (a) 0.1M (b) 0.3M (c) 0.5M (d) 1.0M

때문으로 생각된다.

연소합성물중에서 존재하는 부생성물인 MgO 의 정제에 산에 대하여 각 생성물의 용해도차를 이용한 산처리에 의한 침출법이 주로 사용된다. 그러나 ZrB_2 분말은 산성용액 또는 반응용기내부에 존재하는 용존산소로 인하여 산처리 과정에서 쉽게 산화되는 경향이 있어, 이를 억제하기 위하여 산성용액을 먼저 탈산소처리를 하고 질소분위기하에서 산처

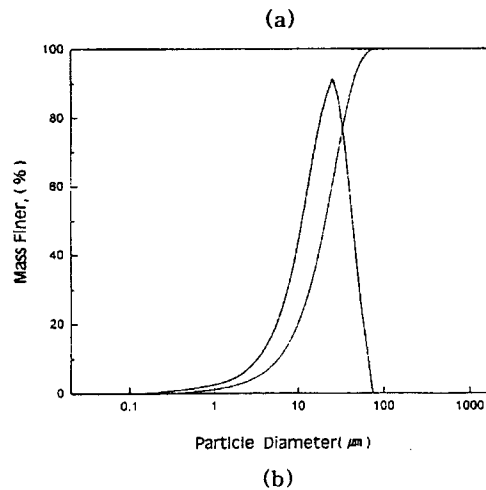
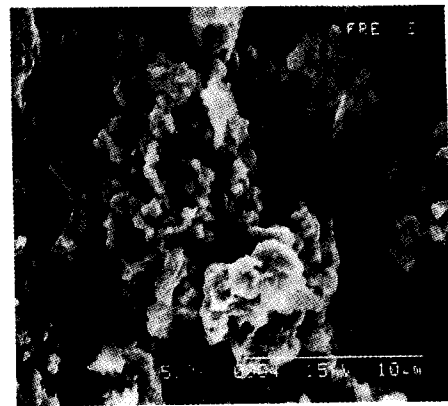


Fig. 4. Morphology and particle size distribution of the resultant ZrB_2 powder

리를 행하는 방법이 알려져 있다.¹¹⁾ 따라서 본 실험에서는 최적의 물비(지르코니아:산화붕소:마그네슘 = 1:2.0:8.5)를 갖는 연소합성물을 마노유발로 분쇄하고 -270mesh 통과된 합성분말을 사용하여 먼저 염산용액을 탈산소처리한 다음, 질소분위기 하에서 90°C, 1~10시간 가열 산처리하였다. 산처리시 침출용액의 농도 및 시간에 따른 Mg성분의 침출율을 구하기 위하여 먼저, 침출전의 합성분말중에 존재하는 불순물 성분에 대하여 X-선 형광분석기를 사용하여 정량분석(표 1)하였다. Si, Al, Mg, Na, Fe, P, K 성분이 불순물의 성분으로 확인되었고, Mg의 존재량은 63.0wt%이었다. 그림 2는 침출용액의 농도 및 시간에 따른 Mg성분의 침출율(%)을 나타낸 것이다. 이때 Mg성분의 침출율(%)은 침출전의 합성분말에 존재하는 Mg의 양에 대한 침출후의 여액중에 함유된 Mg의 양에 대한 상대적 비를 무게 백분율로 구한 것이다. 침출용액의 농도가 증가함에 따라서 Mg 침출율은 증가하였으며, 18%에서 86%의 Mg가 제거됨을 알 수 있다. 또한 1.0M 염산용액으로 산처리시, 침출시간이 증가함에 따라서 Mg 침출율이 다소 증가하여 10시간 처리를 행하였을 경우 침출율은 92.7%이었다.

그림 3은 0.1M~1.0M 염산용액으로 90°C, 10시간 침출한 후, 증류수 및 아세톤으로 정제처리한 합성분말에 대

한 XRD분석 결과이다. 침출용액의 농도가 증가함에 따라 Mg 침출율의 증가로 인하여 MgO 회절강도는 감소하였으며, 1.0 M에 대해서는 대부분이 ZrB₂ 상으로 MgO 이외에 기타 불순물은 거의 확인되지 않았다. 따라서 합성분말에 존재하는 부생성물인 MgO는 1.0M 염산용액으로 90°C, 10시간 산처리시 92.7%까지 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있다. 그림 4는 이들 합성분말에 대한 SEM 사진과 입도분포를 나타낸 것이다. 판상형태의 크고 작은 입자들이 서로 뒤섞인 형태로 관찰되었으며 입경은 92%에서 48.0 μm 이하, 5%에서는 3.6 μm 이하이며, 평균입경은 23.6 μm 이었다.

3.2 반응소결체의 특성

Zr-C계 상태^{12,13)}에 의하면 ZrC는 매우 넓은 안정 영역을 갖는 비화학양적 화합물로서 ZrCX로 표시할 수 있으며, 이때 X값은 0.6~1.0인 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서는 ZrB₂ 합성분말로 부터 지르코늄과 탄소과 반응에 의해서 안정한 ZrC를 생성시키기 위하여 먼저, ZrB₂ 합성분말 1.0몰에 대하여 C/Zr의 몰비를 각각 0.6, 0.8, 1.0, 1.2로 달리하여 진공하에서 아크-용융시켜 시편을 제조하

였다. 아크-방전시, 시편은 피상의 덩어리 상태로서 반응 전에 비하여 금속성분인 지르코늄의 용융으로 인한 상당한 수축변화가 관찰되었다. 그림 5는 C/Zr의 몰비가 서로 다른 아크-용융된 시편에 대하여 XRD분석한 결과이다. 각 시편에서는 ZrB₂ 이외에 ZrC 및 Zr상이 존재하였다. C/Zr의 몰비가 증가함에 따라 Zr 회절강도는 감소하였으며, 특히 몰비가 1.2일때 Zr상이 거의 미미한 상태로 존재하였다. 따라서 ZrB₂-ZrC 복합체를 제조하기 위한 최적의 C/Zr의 몰비는 1.2임을 알 수 있다. 그림 6은 C/Zr의 몰비가 1.2에 해당하는 시편을 최종 연마한 후, 그 표면의 미세조직을 관찰한 것이다. 기지(matrix) 부분에 판상의 큰 골격 입자가 불규칙한 형태로 존재하였고, 입계에서는 불규칙한 큰 기공이, 골격입자 및 기지부분에서 구형을 갖는 미세기공이 다수 존재하였다. 일반적으로 기공의 발생 원인은 아크-용융과정시 기체의 포집에 의한 것과, 수축 또는 성형체의 잔류기공 등에 의한 것으로 먼저, 기공생성의 원인이 발생한 기체가 포집되어 발생한 것이라면 내부기체의 압력 때문에 기공은 구형의 형상을 가질 것이다. 따라서 골격입자 및 기지부분에 다수로 존재하는 구형의 미세기공은 반응물들 중에 존재하는 불순물들이 매우 높은 온도에서 흑연과의 산화-환원반응에 의해 일부 기체상으로 휘발한 것으로 생각된다. 또한 입계에 존재하는 불규칙한 큰 기공은 내부기체의 압력에 의해서 생성되기 보다는 지르코늄의 용융과정시 수축 또는 성형체의 잔류기공에 의해서 발생한 것 같다.

아크 용융된 시편에서 생성된 이러한 기공을 제거하고 치밀화를 증진시키기 위하여 C/Zr의 몰비 1.2에 대하여 과량의 지르코늄을 각각 0, 1, 2, 4몰 첨가한 후, 아크-용융하였다. 과량의 지르코늄을 첨가함으로써 불순물의 휘발로 인한 작은 구형의 기공은 산소와의 친화력이 강한 금속 지르코늄이 산화물을 형성하여 구형기공 발생을 억제할 수 있고, 또한 불규칙한 큰 기공은 매우 높은 온도에서 용융지르코늄의 점성유동에 따른 골격입자들의 재배열에 의한 치밀화의 촉진이 기대된다. 그림 7은 과량의 지르코늄을 각각 0, 1, 2, 4몰을 첨가한 시편의 부피밀도값이다. 과량의 지

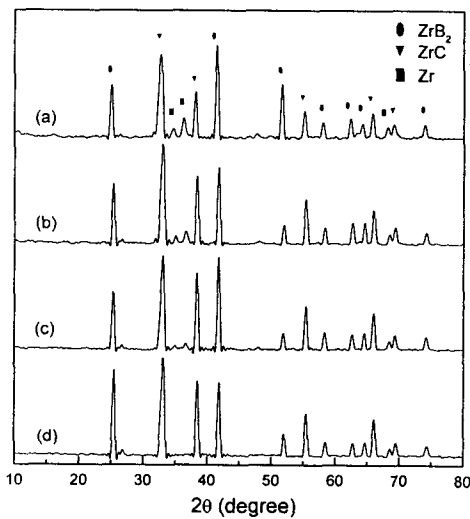


Fig. 5. XRD patterns of arc-melted specimens as a function of C/Zr molar ratio (a) 0.6 (b) 0.8 (c) 1.0 (d) 1.2



Fig. 6. Optical microscopy photograph of polished surface of arc-melted specimens.

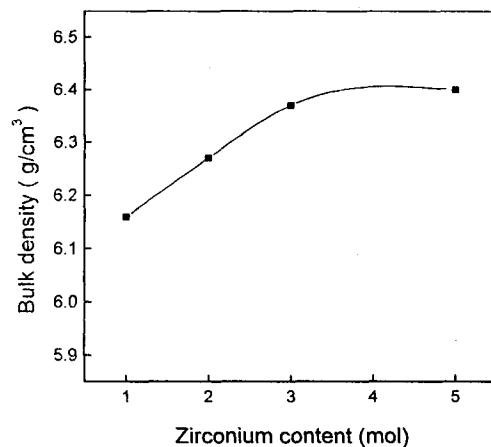


Fig. 7. Bulk density of arc-melted specimens as a function of zirconium content.

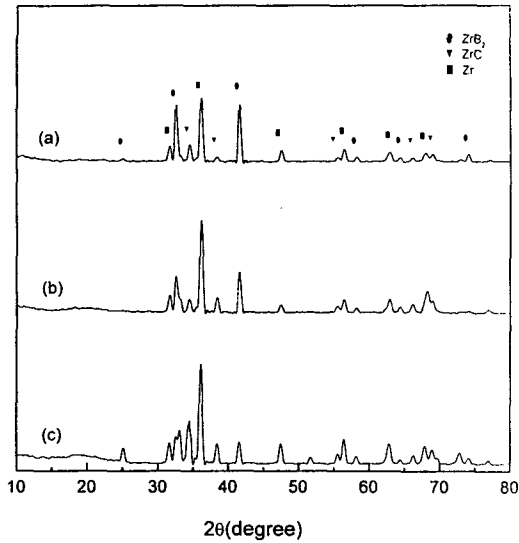


Fig. 8. XRD patterns of arc-melted specimens with excess zirconium amount. (a) 1.0 (b) 2.0 (c) 4.0

르코늄 (x), 즉 x=0일 때 부피밀도는 6.17g/cm³인 반면에 지르코늄의 양이 증가함에 따라서 부피밀도는 증가하여, x=4.0몰에서 6.37g/cm³로 가장 높았다. 따라서 과량의 지르코늄을 첨가하지 않은 경우에 비하여 과량의 지르코늄을 갖는 경우가 그 첨가량이 증가함에 따라서 아크-방전시 생성되는액상량의 증가로 인하여 치밀화가 증가되었을 것으로 생각된다.

그림 8은 과량의 지르코늄이 첨가된 시편에 대한 XRD

분석 결과이다. 과량의 지르코늄을 첨가하지 않은 경우(그림 5(d))와 비교시 현저한 차이가 있었다. 각 시편에서 ZrB₂ 이외에 ZrC 및 Zr상이 관찰되었고, 그 지르코늄의 첨가량이 증가함에 따라 ZrB₂ 및 ZrC 회절강도는 감소한 반면에 상대적으로 Zr 회절강도는 크게 증가하였다. 금속 지르코늄은 용점이 1800℃부근으로 아크-방전시 지르코늄은 용융상태에서 점성유동을 갖고 고상인 흑연입자사이로 확산하여 ZrC를 생성한다. 이러한 생성반응은 발열반응이며, 이 반응열에 의해서 용해지역에서 국부적으로 온도상승이 유발되고 이 온도상승에 의해서 흑연의 용해도가 증가하게 되어 과포화되며, 적절한 조건이 만족되면 흑연으로부터 새로운 ZrC가 석출할 것이다. 이러한 석출과정과 입자생장은 액상이 소모될 때까지 계속된다. 그러나 지르코늄을 과량으로 증가시 반응면에 전달되는 냉각효과가 상대적으로 과량을 첨가하지 않은 경우에 비하여 매우 빠르기 때문에 용융지르코늄과 흑연의 확산반응이 완결되기에 충분한 시간을 갖지 못할 것이다. 따라서 지르코늄을 과량으로 첨가시 그 첨가량에 따라 ZrC가 일부 생성되지만 미반응의 Zr이 상대적으로 크게 증가할 것이다.

그림 9는 과량의 지르코늄이 첨가된 시편의 표면에 대한 미세조직 사진이다. 검게 보이는 판상형의 큰 입자는 ZrB₂, 밝게 보이는 부분은 Zr상이며, 지르코늄의 양이 과량으로 증가함에 따라 액상량의 증가로 인하여 입계상의 명확한 구분이 어렵고 금속조직의 특징을 나타내었다. 한편, ZrC입자는 사진상에서 명확하게 구분하는 어렵지만 금속냉각효과로 인하여 미세입자가 기지속에 속박된 것으로 추정된

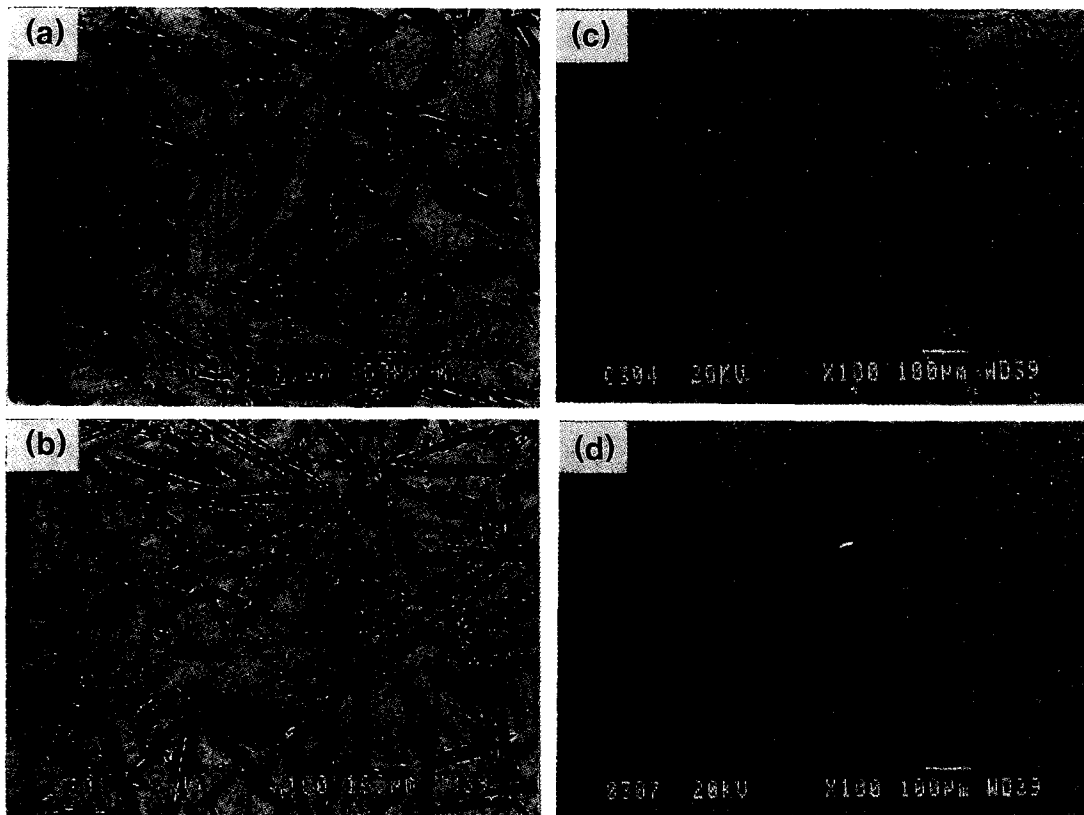


Fig. 9. Back scattered images of arc-melted specimen as a function of zirconium content (a) 0.0 (b) 1.0 (c) 2.0 (d) 4.0

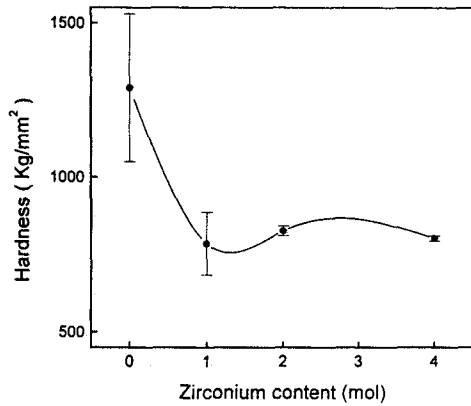


Fig. 10. Vickers hardness of arc-melted specimens as a function of zirconium content.

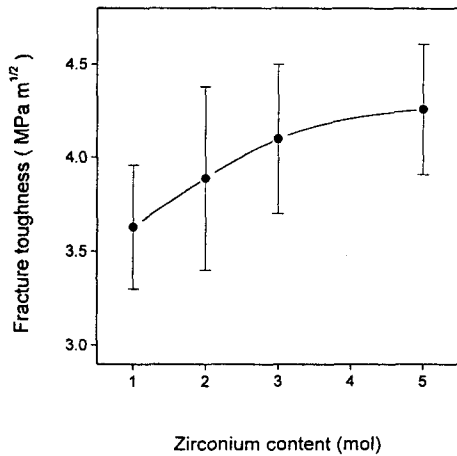


Fig. 11. Fracture toughness of arc-melted specimens as a function of zirconium content.

다. 그림 10과 그림 11은 이들 시편에 대한 경도 및 파괴인성값이다. 경도는 과량의 지르코늄을 함유하지 않은 경우가 1290Kg/mm²으로 가장 높았으며, 과량의 지르코늄이 첨가된 경우는 약 800~830Kg/mm²으로 첨가량에 관계없이 거의 유사하였다. 또한 파괴인성은 과량의 지르코늄을 함유하지 않은 경우 3.4MPa · m^{1/2}인 반면에 과량으로 그 첨가량을 증가시 다소 증가하였으며 4.0몰일때 4.2MPa · m^{1/2}이었다.

4. 결 론

ZrO₂, B₂O₃ 및 환원제로 Mg를 사용하여 SHS법으로 ZrB₂를 합성하고 산처리에 따른 부생성물인 MgO의 침출 효과를 조사하였으며, 또한 지르코늄의 아크 용융에 의해 반응소결된 ZrB₂-ZrC-Zr계 복합체를 제조하였다.

1) 지르코니아와 산화붕소의 환원반응과 동시에 Zr과 B의 붕화반응에 의한 ZrB₂를 생성하기 위한 최적의 몰비는

지르코니아 1몰에 대하여 산화붕소 2.0몰, 마그네슘이 8.5몰이었다.

2) -140mesh-270meh 통과된 합성분말을 1.0M 염산 용액으로 90°C, 10시간 산처리, Mg성분의 침출율은 92.7%이었으며, 침출후 합성분말의 평균입경은 23.6μm이었다.

3) 아크-용융에 의한 ZrB₂-ZrC계 복합체를 제조하기 위한 최적의 몰조성비는 ZrB₂ 합성분말 1.0에 대하여 C/Zr의 몰비 1.2가 적합하였다.

4) 과량의 지르코늄을 첨가시 치밀화는 증가하여 4.0몰로 첨가한 경우 부피밀도는 6.37g/cm³이었다. 경도값은 과량의 지르코늄을 함유하지 않은 경우 1290Kg/mm²으로 가장 높았으며, 파괴인성은 과량의 지르코늄을 함유하지 않은 경우 3.4MPa · m^{1/2}인 반면에 과량으로 그 첨가량을 증가시 다소 증가하여 4.0몰일때 4.2MPa · m^{1/2}이었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 산학협동 학술연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Hisamoto, *Ceramics*, **21** [8], p676-682 (1986)
2. K. Sakai, *Ceramics*, **24** [6], p526-532 (1989)
3. S. Tamura, M. Ikeda, H. Taira and S. Hanagiri, *Nippon Steel Technical Report*, No.41, p.43-51 (1989)
4. O. Odawara, *Ceramics*, **24** (6), p509-514 (1989)
5. Z. A. Muir, *Ceram. Soc. Bull.*, **67** (2), p342-346 (1988)
6. 김도경, 이형직, 이형복, *요업재료의 과학과 기술*, **8** (3), p279-289 (1993)
7. W. B. Jonson et al., *Ceram. Eng. Sci. Pro.*, **10** (7-8), p588-598 (1989)
8. W. B. Jonson et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (9), p2093-2101 (1991)
9. A. Varma et al., *J. SHS*, **1** (2), p228-283 (1992)
10. K. Niihara, R. Morea and D. P. H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, p.13-16 (1982)
11. H. Kobayashi, M. Katoh, Y. Kamiyama and T. Mitamura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** (2), p.154-158 (1993)
12. E. K. Storms, *The Refractory Materials*, Academic press ; New York and London, p.18-27 (1967)
13. R. V. Sara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (234), p125-129 (1965)