

슬립주입에 의한 Y-TZP/Ce-TZP 다층 복합체의 제조(II)

김민주 · 이운복 · 김영우* · 전병세** · 박홍채

부산대학교 재료공학부
*포항산업과학기술연구원
**경남대학교 신소재공학부

Fabrication of Y-TZP/Ce-TZP Multilayer Composites Using Slip Casting(II)

M. J. Kim, Y. B. Lee, Y. W. Kim*, B. S. Jun** and H. C. Park

Division of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

*Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang 790-600

**Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701

(2000년 5월 23일 받음, 2000년 8월 18일 최종수정본 받음)

초 록 3Y-TZP/12Ce-TZP의 3층 및 5층 복합체를 슬립주입법으로 제조하고, 그 기계적 성질을 검토하였다. 지름-원반압축시험법으로 구한 다층복합체의 파괴강도는 327~534MPa이었다. Vickers압입하중의 증가(~300N)와 더불어 압입강도는 전반적으로는 감소하였으나, 다층물질은 단상물질에 비하여 우수한 손상저항을 나타내었다. 49N의 하중으로 압입후 다층물질의 4점 꺾임강도는 620~674MPa인데 반하여 단상 물질의 경우는 129~339MPa를 나타내었다. 압자압입에 의한 다층물질의 인성은 7.7~13.1 MPa · m^{1/2}정도를 나타내었다.

Abstract Three- and five-layer 3Y-TZP/12Ce-TZP composites prepared by a slip casting method have been characterized in terms of mechanical properties. The fracture strength of multilayer composites determined in a diametral compression test was 327~534 MPa. Although the indentation strength of the materials was generally reduced with increasing Vickers indentation load up to 300 N, the damage resistance of multilayer composites was superior compared to monolithic layer TZP material. The four-point bend strength of the layered material remained at the values of 620~674 MPa after indentation with a load of 49 N, while that of the monolithic TZP material was 129~339 MPa. The microindentation toughness of the multilayer material was 7.7~13.1 MPa · m^{1/2}.

Key words : casting, composites, mechanical properties

1. 서 론

세리아를 함유하는 정방정 지르코니아(Ce-TZP)는 우수한 인성 및 열적·화학적 안정성을 보유한다. 그러나 강도는 이트리아를 함유하는 지르코니아(Y-TZP)에 비하여 낮다.^{1,2)} 변태인성 세라믹스의 강도를 향상시키기 위한 잘 알려진 기술은 정방정(t)에서 단사정(m)으로의 상변태를 유도함으로써 표면에 미세구조적 규모의 잔류압축응력장을 생성시키는 것이다.^{3~6)} 변태인성 세라믹스에서 이러한 압축응력층을 만드는 방법으로는 연마, 충격, 정방정 ZrO₂의 화학적 탈안정화, 저온급냉, 표면코팅 등이 있다.⁷⁾

최근들어, 다층화를 통한 세라믹스의 기계적 성질의 향상에 많은 관심을 기울이고 있다. 적층 물질계의 선택은 강화 기구를 고려하여 여러 가지 관점에서 생각해 볼 수 있다. 예를 들면, i) 흠 허용 내부층을 갖는 흠에 민감한 표면층;⁸⁾ ii) 변태인성을 이용하는 적층화;^{9~13)} iii) 약한 계면을 고의로 다층복합체속에 삽입함으로써 균열의 편향유도;¹⁴⁾ iv) 고분자재료의 고인성, 흠 허용, 반면에 세라믹스

의 고강도, 견고성, 내마모성을 이용한 세라믹스-고분자의 적층화¹⁵⁾ 등이다. 다층화를 통한 거시적 규모의 잔류응력은 높은 표면압축과 적당한 내부인장이 생성되도록 설계되어야 한다. 일반적으로 두 개의 압축표면층과 하나의 인장내부층으로 구성된 대칭성 구조를 갖는 3층 복합체에 대한 연구가 널리 행하여지고 있다.^{16~19)} 표면압축응력의 존재는 이러한 적층물질의 균열저항과 표면 흠의 허용을 효과적으로 증가시키고 따라서 강도^{18,20)}, 인성¹⁷⁾, 신뢰성²⁰⁾, 접촉손상저항¹⁹⁾과 같은 기계적 성질을 증진시키는 것으로 보고되어 있다. 아울러 이러한 복합재료의 내열충격성과 내마모성은 단상물질에 비하여 우수하다.

다층복합체의 제조를 위한 TZP물질의 응용은 주로 지지상과(또는) 분산상으로, 알루미늄과 함께 사용되어 i) 소결온도로부터 냉각과정중 정방정에서 단사정(t→m)으로의 자발적인 변태시 수반되는 부피팽창에 따른 표면층에서의 높은 잔류압축과 내부층에서의 적당한 잔류인장응력을 유도¹⁷⁾, ii) 응력유기 t→m 변태를 통한 인성증진¹³⁾, iii) 지지상의 입성장억제를 통한 기계적 성질의 증진²¹⁾ 등이다.

본 연구에서는 동일한 물질계에 속하지만 다소 상이한 소결성, 열적거동, 입성장 및 기계적 성질을 나타내는 Y-TZP와 Ce-TZP를 이용하여 슬립주입법으로 비대칭성 3층 및 대칭성 5층 복합체를 제조하고 이들의 기계적 특성을 검토하였다.

2. 실험 방법

3mol% Y_2O_3 - ZrO_2 (HSY-3.0, 제일회원소, 일본, 이하 3Y-TZP라 칭함) 및 12mol% CeO_2 - ZrO_2 (TZ-12Ce, Tosoh, 일본, 이하 12Ce-TZP라 칭함)를 출발물질로 사용하였다. 3Y-TZP, 12Ce-TZP 및 동일한 부피분율을 갖는 이들의 혼합물 (3Y-TZP/12Ce-TZP)의 수 (H_2O)계 현탁액을 각각 제조하였다. 이들 현탁액 (0.04g/cc)의 등전점 (isoelectric point, iep)은 각각 pH_{iep} 7.9, 8, 8.6부근이었다. 적층을 위한 고형주입 (solid casting)용 슬립을 제조하기 위해서 15vol%의 고체함량을 갖는 현탁액에 분산제로서 0.3wt% DARVAN-C (R. T. Vanderbilt)를 첨가하고 3시간 불필링하였다. 3Y-TZP, 12Ce-TZP 및 3Y-TZP/12Ce-TZP를 함유하는 현탁액의 pH는 각각 8.4, 7.4, 7.7이었으며, 걸보기 점도 (Model DV-II+, Brookfield)는 각각 9~9.6, 1615~1627, 11.4~12cps (50rpm) 정도이었다. 12Ce-TZP현탁액의 경우는 슬립주입용으로 사용하기에 부적당할 정도로 점도가 너무 높았기 때문에 NH_4OH (28%, Yakuri Pure Chemicals Co., Japan)를 첨가하여 pH를 9.2부근으로 조절함으로써 점도를 9~9.2cps (50rpm) 정도로 낮추었다.

이렇게 하여 제조된 현탁액을 전단속도 50rpm하에서 점도를 정상치에 도달하게 한 후, 두 종류의 식고모ULD ($50 \times 50 \times 15mm^3$ 각재 및 지름 28mm 원형)에 층 'A' (12Ce-TZP), 층 'B' (3Y-TZP/12Ce-TZP), 층 'C' (3Y-TZP), 층 'B', 층 'A'의 순서로 비대칭성 3층 및 대칭성 5층이 생성되게끔 주입하였다. 탈형 후 대기중에서 기물을 1주일정도 건조시킨 뒤 건조기를 사용하여 40°C에서 3일간, 이어서 100°C에서 무게의 변화가 없을 때까지 건조시킴으로써 여분의 수분을 제거하였다. 건조물을 공기중에서 분당 3°C의 승온속도로 1400~1600°C 범위의 소정의 온도에서 2시간동안 소성한 후 동일한 속도로 냉각하였다. 아울러 부분적인 비교 데이터를 얻기 위해서 개개의 조성의 단일 층에 대해서도 다층에서와 동일한 방법으로 시편을 제작하였다.

물을 매체로하여 아르키메데스법으로 소결체의 부피밀도를 구하였다. 실체현미경 (WILD M10, Leica)을 사용하여 적층구조를 관찰하였고, 주사전자현미경 (SEM, JSM-500, Jeol)을 이용하여 파단면의 미세구조를 관찰하였다. X-선 회절장치 (XRD, D/max-IIA, Rigaku)로 상분석을 행하였다. 파괴강도의 측정은 5개의 원형시편에 대하여 만능시험기 (Model 6025, Instron)를 사용하여 일정한 cross-head속도 (0.5mm/min)로 지름-압축원반시험법²²⁾을 이용하여 행하여졌다. 이때 파괴강도값은 식 $\sigma_r = 2P/\pi dt$ (여기서, σ_r 는 파괴강도 (MPa), P는 파괴시의 하중, d와 t는 각각 시편의 지름과 두께)에 의해서 계산되었다. 소결된 다층

물질의 손상저항을 평가하기 위하여 Vickers압자를 사용하여 9~300N 범위의 하중으로, 표면을 연삭 및 연마한 약 0.8mm의 표면층의 두께를 갖는 시편 (두께 3mm×폭 4mm×길이 40mm)의 장력면의 중심에 압입균열이 발생할 수 있도록 유의하면서 압입하였다. 압입은 공기중에서 행하여졌으며 시편표면과의 접촉시간은 25초로 하였다. 압입 후 곧바로 outer span 20mm, inner span 10mm, cross-head speed 0.5mm/min의 조건으로 만능시험기를 사용하여 동일한 하중으로 압입한 3개의 시편에 대하여 4점 꺾임강도를 측정하고, 그 평균값을 구하였다. 단일층의 소결체에 대해서도 동일한 방법으로 손상저항을 평가하였다. 미세경도기 (Model DVK-1, Matsuzawa Seiki)를 이용하여 압자압입법 (136° Vickers indenter, 196N, 10초)으로 다층복합체의 표면층 'A' 또는 'C' 및 내부층 'B'의 파괴인성²³⁾을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 다층복합체의 적층구조를 그림 1에 나타내었다. 1.0~1.4mm 범위의 층의 두께를 갖는 다층이 형성되었다. 1500°C 소결체에 대한 X-선 회절분석결과 주상인 정방정 이외에 입방정과 단사정의 존재가 일부 확인되었다. 회절강도의 미소한 변화를 제외하고는 소결온도에 관계없이 거의 유사한 회절패턴을 나타내었다. 소성온도의 증가와 더불어 복합체의 상대소결밀도 (12Ce-TZP의 이론밀도 6.2g/cm³ 기준)는 94.7% (1400°C)에서 98.7% (1500°C)로 증가하다가 1600°C (98.1%)에서는 다소간 감소하였다. 1600°C에서의 소결밀도의 감소는 입성장으로 인하여 냉각시 입계 크기 이상의 보다 많은 정방정입자가 단사정으로서의 자발적인 상변태 및 정방정보다 밀도가 낮은²⁴⁾ 입방정상의 분율이

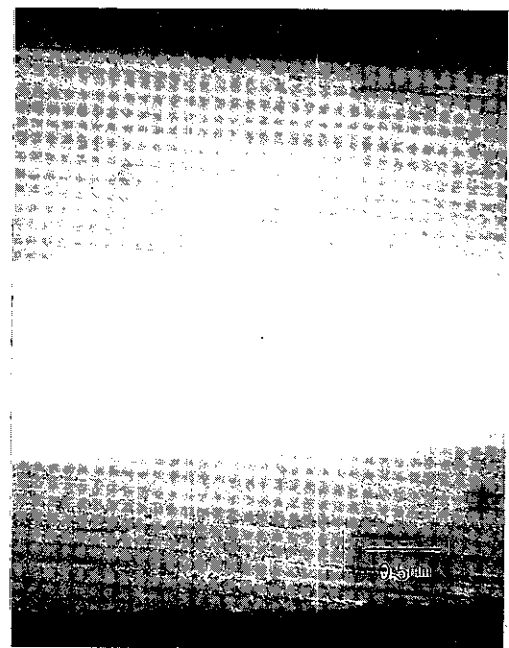


Fig. 1. Optical micrograph showing three-layered structure of 3Y-TZP/12Ce-TZP sintered at 1500°C.

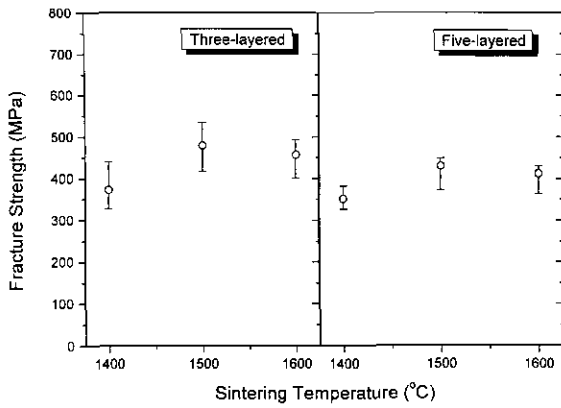


Fig. 2. Fracture strength determined in a diametral compression test for multilayered 3Y-TZP/12Ce-TZP composites.

증가하였기 때문이라 생각된다.

지름-압축원반시험법으로 구한 다층 복합체의 파괴강도 값을 그림 2에 나타내었다. 제조된 소결체는 327~534MPa 범위의 강도값을 나타내었다. 동일한 소결온도에서는 3층 복합체의 강도가 5층 복합체의 그것보다 높게 (20~50MPa) 나타났으며 또한 동일한 층수의 경우는 1500°C 소결체가 1400°C 및 1600°C의 소결체 보다 높은 강도를 나타내었다. 본 실험에서 사용한 두 종류의 3Y-TZP 및 12Ce-TZP 분말의 단상 및 혼합분말의 전식가압한 압분체의 경우 1500°C 상압소결시가 일반적으로 우수한 기계적 성질을 나타낸다.²⁵⁾ 다층화에 따른 강도에 미치는 다른 인자의 영향이 동일하다고 가정할 수는 없지만 5층 복합체의 상대적으로 낮은 강도값은 보다 많은 공정결함의 함유가 한 요인으로 작용하는 것 같다.

원반압축시험과 결부되는 문제중의 하나는 인장파괴가 일어나는지의 여부를 확인하여야만 하는 것이다. 파괴되어

진 원반시편을 조사함으로써 파괴양상(전단, 압축 혹은 인장)을 구별할 수 있다. Rudnick 등²⁶⁾은 파괴의 일반적인 양상을 압축 및 전단파괴, 수직인장파괴, "triple-cleft" 파괴로 구분하였다. 바람직한 양상인 수직인장파괴는 하중을 받는 지름을 따라서 간단히 2등분되는 것이다. triple-cleft 파괴는 수직인장파괴의 변형이며 시편이 하중을 받는 지름에 대해서 4개의 대칭적인 부분으로 균일하게 절단되는 듯한 양상을 나타낸다. 그림 3에 다층 복합체의 파단시의 균열의 생성양상을 나타내었다. triple-cleft 파괴와 유사한 거동을 나타내었다. 이때 균열의 생성은 전형적인 인장파괴에서 나타나는 2등분으로 갈라지는 시편위에서 발생하였기 때문에 이러한 결과는 인장파괴로서의 triple-cleft 파괴의 타당성을 반영한다.

하중을 달리하여 압입한 1500°C 단층 및 다층 물질의 꺾임강도를 그림 4와 그림 5에 각각 나타내었다. 압입하중(압입균열)이 증가함에 따라서 강도는 전반적으로 감소하였으나 균열저항의 정도는 물질의 조성 및 다층화의 정도에 따라서 다소 상이하였다. 단층 물질의 압입강도는 낮은 압입하중(9.8N) 하에서는 강도가 높은 층 'C' 물질의 경우가 가장 높았고(531MPa), 층 'A' 물질의 경우가 가장 낮았다(343MPa). 그러나 압입하중의 증가에 따른 강도감소의 정도는 층 'B' 물질의 경우가 가장 작았다. 일례로, 압입하중이 9.8N으로부터 98N으로 10배정도 증가시 층 'A' 및 층 'C' 물질의 강도의 감소가 각각 66% 및 55%인데 반하여 층 'B' 물질의 경우는 29% 정도 이었다. 다층화로 인하여 물질의 압입강도는 크게 향상되었다. 49N의 하중으로 압입 후 단층 물질은 129~339MPa의 강도를 나타내는데 반하여 다층 물질의 강도는 이 보다 훨씬 높은 620~674MPa를 나타내었다. 압입하중이 증가함에 따라서 강도가 저하하는 정도도 단층 물질에 비하여 다층 물질의 경우가 전반적으로

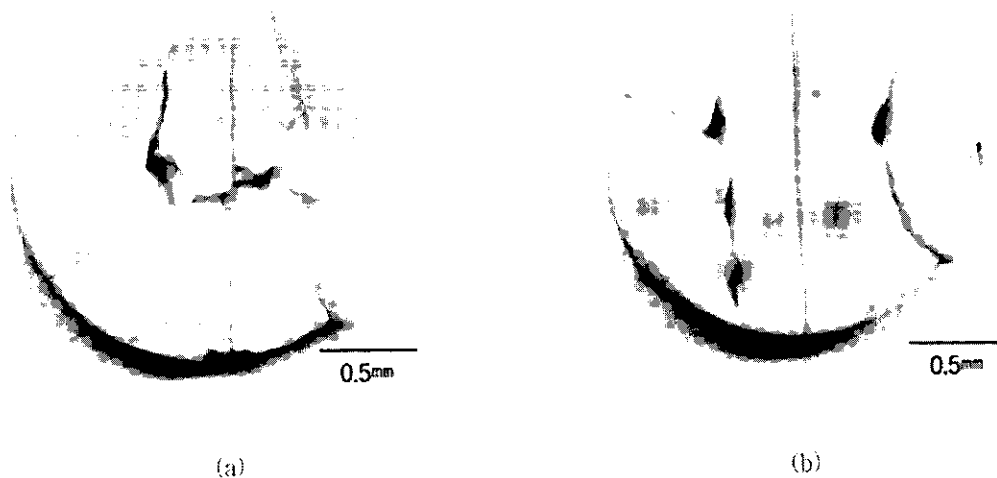


Fig. 3. Fractures observed in (a) five-layered 3Y-TZP/12Ce-TZP composite sintered at 1400°C and (b) three-layered sintered at 1500°C.

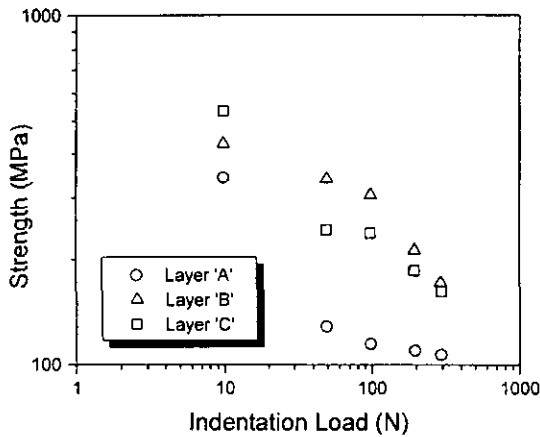


Fig. 4. Bend strength of monolithic layer material sintered at 1500°C after indentation at different loads.

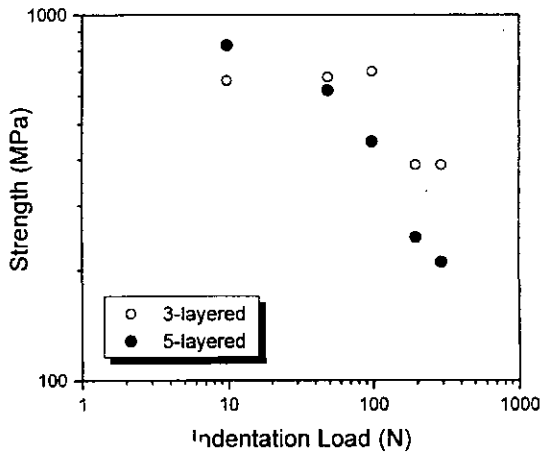


Fig. 5. Bend strength of layered 3Y-TZP/12Ce-TZP composites sintered at 1500°C after indentation at different loads.

작았다. 그러나 강도의 감소는 다층화의 정도에 따라서 다소 상이 하였다. 낮은 하중(9.8N) 하에서는 3층(661MPa)에 비하여 5층 물질의 강도가 166MPa정도 높은 것으로 나타났으나 압입하중이 98N까지 증가시 3층 물질에 있어서는 강도의 저하가 일어나지 않았는데 반하여 5층의 경우에는 46%정도 감소하였다. 294N으로 압입한 물질의 잔류강도에 있어서도 3층(388MPa)의 경우가 5층(221MPa)에 비하여 높았다. 단층 물질의 경우에서 나타난 압입하중의 증가에 따른 강도의 지속적인 감소는 압입균열이 파괴의 원인이라는 것을 의미한다. 그러나 다층화된 물질, 특히 3층 물질에 있어서 나타난 압입하중의 크기가 어느 일정치(98N)에 도달할때까지 강도의 감소를 나타내지 않는다면, 5층의 경우 비교적 높은 강도의 유지는 파괴의 주된 요인이 도입된 압입균열이외의 다른 흡일 가능성을 배제할 수 없다.

압입한 시편의 파괴후 파단면의 미세구조를 그림 6에 나타내었다. 주로 입계파괴가 모든 시편의 파단면에서 확인되었다. 그러나 소결온도의 증가와 더불어 입성장이 과다하게 일어나고 입자간의 결합력이 강한 1600°C 소결체(그림 6

-2(c))의 경우에는 부분적으로 입내파괴의 흔적 및 입자들의 탈락도 관찰되었다. 이 경우 비교적 높은 하중(294N)으로 균열의 도입은 다층 복합체의 강도를 230MPa정도까지 저하시켰다. 1400°C 3층 소결체(그림 6-1)는 12Ce-TZP로 구성되어 있는 층 'A'는 입성장으로 인하여 어느정도 치밀화된 반면에 3Y-TZP의 층 'C'에서는 다량의 기공이 확인되었다. 9.8N의 하중으로 압입한 이 복합체의 강도는 450MPa정도 이었으며 각 층에서의 파단면의 성상은 개개의 단상 물질의 그것과 유사하였다.

3층 복합체의 개개의 층 'A', 'B' 및 'C'의 중심부근에서 만들어진 압흔의 광학현미경사진을 그림 7에 나타내었다. 층 'B'에서 계면층 'B/A'로의 수직균열의 전파가 어느정도 억제되었는데 반하여 계면층 'B/C'의 수직방향으로는 오히려 미소량 증가하였다. 소결 및 냉각과정중 층 'A'에서는 Ce-TZP입자의 과다한 입성장으로 인하여 다른 층에 비하여 보다 많은 정방정 입자가 입방정 및 단사정으로 변태하고 이로 인하여 상대적으로 많은 량의 미세구조적 잔류압축응력이 생성되었을 것으로 생각된다. 다른 한편으로는 각 층의 소결수축의 정도의 차이에 의해서 발생하는 잔류응력을 생각해 볼 수 있는 데 그 세기의 차이는 층간에 그렇게 커지는 않을 것으로 예상된다. 본 실험에서 사용한 3Y-TZP 및 12Ce-TZP분말의 경우 실질적으로 소결이 완료되는 1350°C 이하에서 12Ce-TZP를 함유하는 압분체가 3Y-TZP 압분체에 비하여 외견상 낮은 온도에서 빠른 속도로 치밀화된다.²⁵⁾ 이러한 경향은 보다 작은 이온 크기를 갖는 Ce⁴⁺(0.97Å)가 Y³⁺(1.015Å)에 비하여 확산속도가 크고, 또한 이 온도범위내에서는 확산을 저해할 수 있을 정도로 입계에 세라움이 편석되지 않기 때문이다.²⁷⁾ 그러나 분말의 종류에 따른 이러한 차이는 작으며, 1600°C까지 소결시 최종 수축율(~22%)과 최대 수축속도(0.84~0.93%/min, 1280~1320°C)는 비슷하다. 이 결과 각 층의 계면에서 생성된 작은 크기의 압축응력은 그림 5에서 볼 수 있는 바와 같이 보다 큰 하중(≥196N)으로 균열의 도입시는 다층구조에 있어서도 균열의 성장을 효과적으로 억제시키지 못한 것 같다.

SENB법에 의한 변태인성 세라믹의 파괴인성은 과대평가될 수 있으므로²⁸⁾ 본 실험에서는 Vickers압입에 의한 다층 복합체의 각 층의 파괴인성을 측정하고, 그 결과를 그림 8에 나타내었다. 7.7~13.1MPa·m^{1/2}정도의 인성을 나타내었다. 예상한 바와같이 12Ce-TZP로 구성된 층 'A'의 인성이 제일 높았고 3Y-TZP로 구성된 층 'C'의 인성이 가장 낮았다.

4. 결 론

조성경사층을 갖는 비대칭 3층 및 대칭성 5층 3Y-TZP/12Ce-TZP 복합체를 슬립주입법으로 제조하고, 그 소결체의 기계적 성질을 검토하였다.

지름-원반압축시험시 다층 복합체는 주로 triple-cleft 파괴거동을 나타내었으며 이로부터 구한 강도는 327~

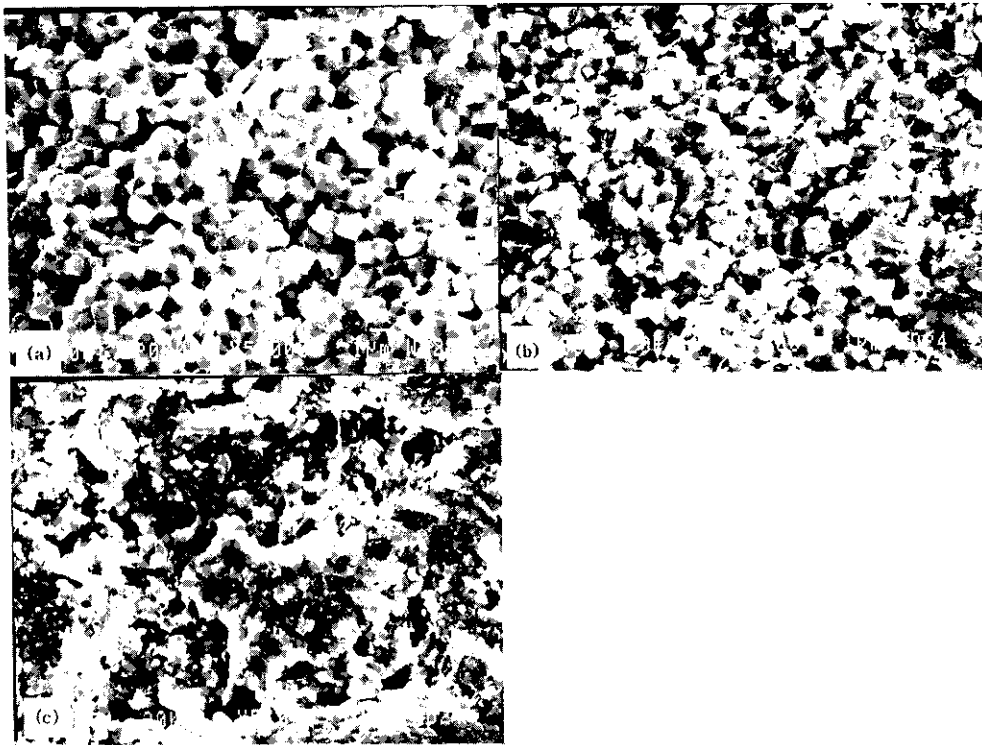


Fig. 6-1. Fracture surfaces of three-layered TZP composite(9.8-N indentation load) sintered at 1400°C for 2h : (a) layer 'A', (b) layer 'B' and (c) layer 'C'

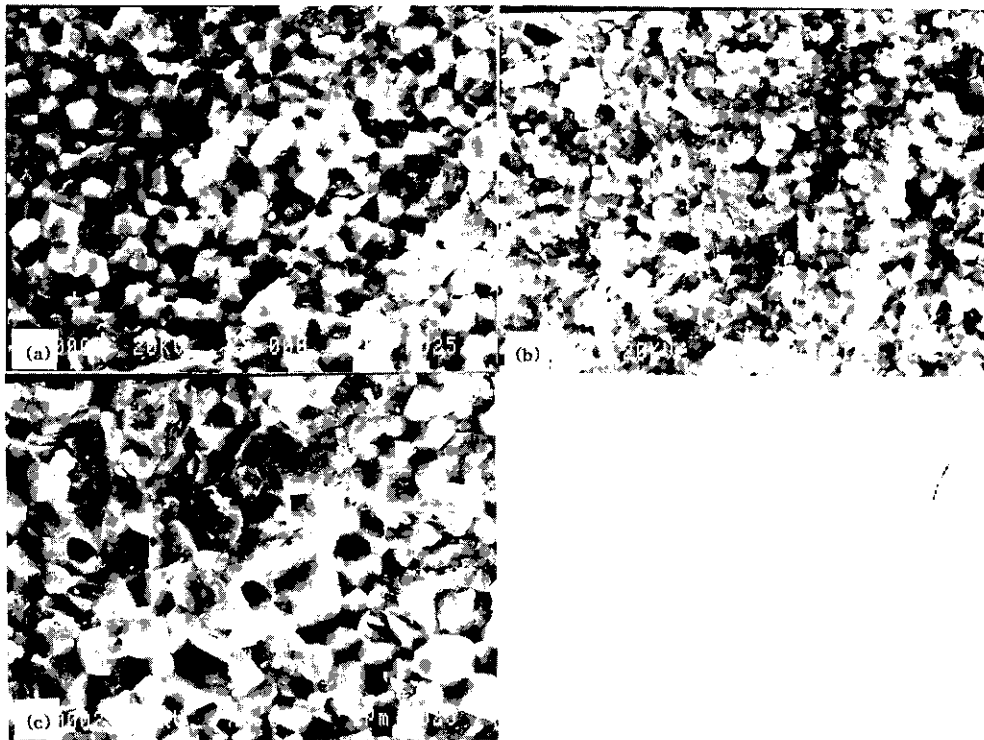


Fig. 6-2. Fracture surfaces of multilayered TZP composites : (a) layer 'A' in three-layered(49-N indentation load) after sintering at 1500°C for 2h, (b) layer 'C' in five-layered(294-N load) after sintering at 1500°C for 2, (c) layer 'B' in five-layered(196-N load) after sintering at 1600°C for 2h.

534MPa이었다. 압입하중의 증가와 더불어 압입강도는 전반적으로 감소하였으나 다층화는 단상 물질에 비하여 강도의 감소정도를 저하시켰다. 49N의 하중으로 압입후 단상

물질의 강도는 129~339MPa인데 반하여 다층물질의 경우는 620~674MPa를 나타내었다. 다층 복합체는 주로 입계파괴를 나타내었으나 높은 소결온도하에서 Ce-TZP의

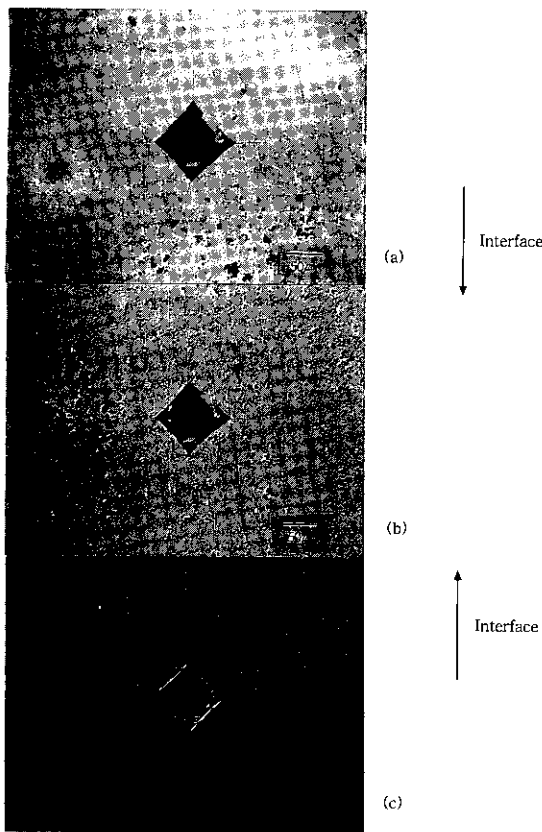


Fig. 7. Vickers indentation(98N) cracks in asymmetry three-layered 3Y-TZP/12Ce-TZP composite sintered at 1500°C for 2h: (a) layer 'C', (b) layer 'B' and (c) layer 'A'.

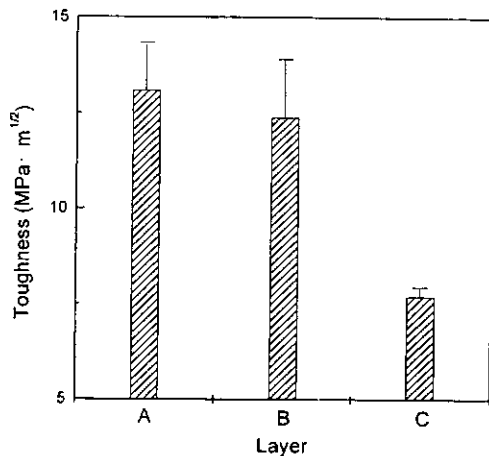


Fig. 8. Fracture toughness for the each layer of multilayered 3Y-TZP/12Ce-TZP composite sintered at 1500°C for 2h.

과다한 입성장은 국부적인 입내파괴 및 입자들의 탈락을 초래하였고, 이것이 강도감소의 요인으로 작용하였다. 층내부의 미세구조적 압축응력 및 층간의 수축정도의 차이로 인하여 잔류응력이 발생하였다. 압자압입에 의한 소결체의 인성은 7.7~13.1MPa · m^{1/2}정도를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 (1998)년 한국학술진흥재단의 학술연구비

(과제번호: 1998-017-E00144)에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드린다.

참고문헌

1. R.C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, **82** (2), 218 (1978).
2. K. Tsukuma, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1386 (1986).
3. T.K. Gupa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** (1-2), 117 (1980).
4. M.V. Swain, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15** (6), 1577 (1980).
5. D.J. Green, F.F. Lange and M.R. James, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (9), 623 (1983).
6. A.V. Virkar, J.L. Huang and R.A. Culter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (3), 164 (1987).
7. N. Claussen and M. Ruhle, *Science and Technology in Zirconia*, pp. 137-163, Edited by A.H. Heuer and L. W. Hobbs, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1981.
8. C.J. Russo, M.P. Harmer, H.M. Chan and G.A. Miller, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (12), 3396 (1992).
9. R.M.J. Hannink and M.V. Swain, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 90 (1989).
10. C.S. Yu and D.K. Shetty, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 921 (1989).
11. D.B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3119 (1990).
12. K.E. Tsukuma and M. Shimada, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1178 (1985).
13. D.B. Marshall, J.J. Ratto and F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2979 (1991).
14. W.J. Clegg, K. Kendall, N. McN Alford, T.W. Button and J.D. Birchall, *Nature (London)*, **347**, 455 (1990).
15. C.A. Folsom, F.W. Zok and F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (8), 2081 (1994).
16. C.J. Russo, M.P. Hammer, H.M. Chan and G.A. Miller, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (12), 3396 (1992).
17. R. Lakshminarayanan, D.K. Shetty and R.A. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1), 79 (1996).
18. O. Sbaizero and E. Lucchini, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16** (8), 813 (1996).
19. H. Wang and X. Hu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (2), 553 (1996).
20. R.A. Cutler, J.D. Bright, A.V. Virkar and D.K. Shetty, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (10), 714 (1987).
21. J. She, S. Scheppokat, R. Janssen and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (5), 1374 (1998).
22. J.E.O. Ovri and T.J. Davies, *J. Mater. Sci.*, **23**, 1817-1824 (1988).

23. K. Niihara, R. Morena and D.P.H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 13-16 (1982).
24. D.J. Green, R.H.J. Hannink and M.V. Swain, *Transformation Toughened Ceramics*, pp. 220-221, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1989).
25. 이종현, 이윤복, 김영우, 오기동, 박홍채, *요업학회지*, **33** (10), 1177 (1996).
26. A. Rudinck, A.R. Hunter and F.C. Holden, *Mater. Res. Stand.*, **3** (4), 283-289 (1963).
27. G.S.A.M. Theunissen, A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, *J. Mater. Sci.*, **27**, 5057 (1992).
28. J. Wang, M. Rainforth and R. Stevens, *Br. Ceram. Trans. J.*, **88**, 1 (1989).