Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 28, No. 7, PP. 549~555, 1991.

반응소결된 물라이트-지르코니아(이트리아) 복합체의 상변태와 기계적 성질에 관한 연구

오경영 · 장성도*
동신대학 무기재료공학과
*한국과학기술연구원
(1990년 11월 19일 접수)

Phase Transformation and Mechanical Properties of Reaction Sintered Mullite-Zirconia (Yttria) Composite

Kyung Young Oh and Sung Do Jang*
Dept. of Inorg. Mater. Eng., Dongshin Univ.
*Korea Institute Science & Technology
(Received November 19, 1990)

요 약

물라이트-지르코니아(0~4 mole% 이트리아)복합체를 지르콘과 알루미나 혼합물의 자체반응소결로부터 제조하였으며 이 복합체의 기계적 성질을 미세구조의 관찰과 함께 연구하였다. 물라이트 기지내에 분산된 지르코니아의 마르텐사이트 변태점(Ms)은 이트리아의 함량에 따라 감소하였고 4 mol% Y_2O_3가 첨가될 때는 약 600℃이었다. 냉각시에는 정방정에서 단사정으로의 상변태가 물라이트 기지의 입계에서 미세균열을 유발시키고 또 응력장내에서는 파괴에너지를 흡수하였다. 따라서 이복합체의 주된 강화기구는 미세균열의 생성 및 확장과 기지와 분산상의 열팽창 계수차이로부터 나타난 압축응력에 의한 균열 굴절효과로 판단되었다.

ABSTRACT

Mullite-zirconia (0~4 mol% yttria) composites were obtained by In-situ reactive sintering of zircon and alumina mixture, and their mechanical properties were studied in conjuction with microstructure observation. Martensitic transformation temperature (Ms) of zirconia dispersed in the mullite matrix decreased with Y_2O_3 contents and was about 600℃ for ZrO_2 containing 4 mol% Y_2O_3. On cooling of this composites, tetragonal to monoclinic phase transformation induced microcracks at the grain boundary of mullite matrix. The microcracks seemed to absorb the fracture energy in stress field during mechanical tests. Therefore, toughening mechanisms of this composite were considered to nucleation and extension of microcrack, and crack deflection mechanism due to the difference of thermal expansion coefficient between matrix and dispersed phase.

1. 서 론

일반적으로 파괴응력은 재료의 탄성율(Young's modulus)의 제곱근에 비례하고 재료 내부에 존재하는 균열 및 결함 크기의 제곱근에 반비례한다. 이중 탄성율은 재료 자체가 갖는 고유 물성으로 더이상 증가시키기가 어려우므로 파인 세라믹스의 제조방법 중 미세구조를 조절하고 균열의 크기를 감소시키는 방향으로 대부분의 연구가 수행되고 있다. 또 인성은 진행 중인 균열 첨단부(crack tip)의 응력장(stress field)내에서 파괴응력의 흡수, 분산 및 굴절(deflection) 등에 의한 여러가지 기구로 증가시킬 수가 있다[1,2].

탄성율이 높은 기지(matrix) 내부에 지르코니아를 분산시킨 복합체의 파괴인성 증진기구는 여러 연구자에 의해서 설명되어져 왔다[3,4]. 그 중에 알루미나 기지속에 이차상으로 지르코니아를 분산시킨 복합체의 인성(toughness) 강화기구는 응력유기상변태(stress-induced martensitic transformation)와 미세균열의 형성과 확장

(nucleation and extension of microcrack)기구로 알려져 있다[2].

그러나 알루미나 탄성율의 약 50%에 상당하는 물라이트 기지에 지르코니아를 분산시킨 경우는 상호 고용(solid solution)에 의한 복잡한 미세구조 형성으로 말미암아 파괴인성 증진기구가 아직 확립되어 있지 않은 실정이다[5-8].

본 연구에서는 지르콘($ZrSiO_4$)과 알루미나의 혼합물을 화학양론적 자체반응(In-situ reaction)[5,6]으로부터 물라이트 기지내에 22 vol%의 지르코니아를 분산시킨 물라이트-지르코니아 복합체를 제조하고 그 복합체의 강화기구, 미세구조 및 기계적 성질을 연구하였다. 또한 이 복합체에 2차상으로 분산된 지르코니아의 안정화제로서 이트리아를 각각 1과 4 mol%를 첨가 후 물라이트 기지 내부에서 나타나는 지르코니아의 열적 특성으로부터 마르텐사이트 변태온도(이하 Ms로 표기함)를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

본 연구에서 물라이트 기지내에 지르코니아를 분산시킨 복합체를 제조하기 위하여 Claussen 등[9,10]이 제안한 화학양론적 반응식을 기초로 지르콘과 알루미나를 주원료로 선택하였다.

$$2ZrSiO_4 + 3Al_2O_3 \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2ZrO_2$$

본 연구에서 사용한 원료의 제반특성을 표 1에 나타내었다.

이론적인 원료조합 비율은 54.52 wt% 지르콘과 45.48 wt% 알루미나로 구성되나 지르콘 내부에 5.14 wt%의 알루미나가 함유되어 있기 때문에 화학양론적 반응을 위하여 조합할 알루미나 양에서 그 무게만큼 빼고 조합하였다. 평량된 원료를 테프론 볼밀속에서 12시간 동안 혼합한 후, 회전식 건조기를 사용하여 완전히 건조하였다. 이 혼합물의 평균 입경은 1.2 μm이고 비표면적은 9.5 m^2/g이었다. 60 mesh 체를 통과한 혼합물 시료를 35×8 mm의 사각형 금속몰드를 써서 약 45 MPa의 압력으로 1차 건식예비 성형한 후 약 173 MPa의 압력으로 3분 동안 C.I.P(cold isostatic pressing)하여 성형시편을 얻었다.

본 연구에서는 상자형 전기로를 써서 Claussen 등[5]이 제안한 소결방법을 이용하여 시편을 소결하였다. 즉 지르콘이 해리(dissociation)하기 이전의 온도인 1450℃에서 우선 30분 소결한 후, 계속 승온하여 지르콘이 해리하고 반응생성물로 구성되는 최종 소결체를 얻을 수 있도록 1650℃에서 0~5시간 동안 소결하였다. 이때 승온속도는 약 600℃/h이며 최고 온도에서 상온까지 약 6시간에 걸쳐 냉각되었다. 얻어진 최종 복합체의 조성은 물라이트 기지내에 22 vol%의 지르코니아가 분산된 상태로 존재된다. 한편 지르콘으로부터 분해 생성된 지르코니아에 이트리아를 1 및 4 mol%가 되도록 원료 혼합과정에서 첨가하므로서 소결 후에 나타나는 지르코니아의 상(phase)변화를 조사하였다.

Table 1. Chemical Compositon of Starting Materials

wt%	ZrO_2+HfO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	TiO_2
Zircon	62.29	31.45	5.14	0.27	0.13	0.10	0.03	0.13

Raw materials	Manufacturing Co.	Purity	Remarks
Zircon	Nito Co. (Japan)		Aver. size 1.6 μm
Alumina	Reynold Metal Co. type, RC-172 DBM	99.7%	Aver. size 0.66 μm
Yttria	Rare Metallic Co.	99.99%	

2.2. 특성조사

복합체 내부에 분산된 지르코니아의 열간 상변태 현상은 열팽창 측정장치(dilatometer)를 이용하여 조사되었다. 1200℃까지는 4℃/min의 속도로 승온하였고 또 냉각시에는 약 550℃까지는 동일속도로 냉각하고 그 이하의 온도에서는 노냉시켜 열이력(thermal hysteresis) 특성곡선을 얻었다. 이 결과로부터 변태온도를 조사하였다. 이때 시편의 길이는 5 mmϕ×25 mmL의 사파이어 단결정 표준시료를 사용하여 보정하였다.

시편의 파괴강도는 7 mm×5 mm×30 mm의 직육면체 시편을 미세 연마한 후 500 kg load cell를 이용한 만능시험기에서 0.5 mm/min의 하중 하강속도(cross-head loading speed)로서 4-point M.O.R.값으로 측정하였다. 측정시 내부 받침 간격(span)은 8 mm, 외부 받침 간격은 24 mm이며 동일 시험조건에 대하여 5개 이상의 시편을 시험하였다.

임계응력 확대계수는 SENB(single edge notched beam)법으로 측정하였다. 또한 복합체 내부에 형성된 정방정과 단사정의 비율을 X-선 회절 시험 후 Garvie 등[12]에 의해 제안된 분석방법을 사용하여 결정하였다. 이때 X-선은 연마 전, 후의 지르코니아 상변화를 조사하기 위하여 소결시편 표면을 조사하였다. 연마조건은 grit 400번의 다이아몬드 연마 wheel에서 냉각수를 사용하면서 약 10분간 연마하였다.

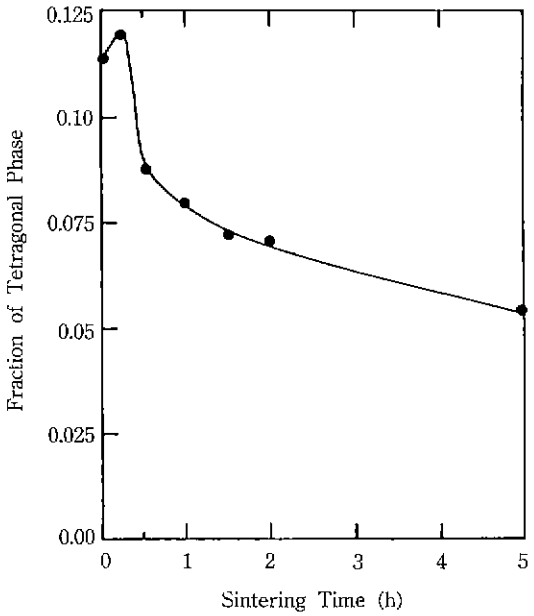

Fig. 1. Retained fraction of tetragonal zirconia in mullite-zirconia composites prepared by In-Situ reaction at 1650℃ for various sintering time.

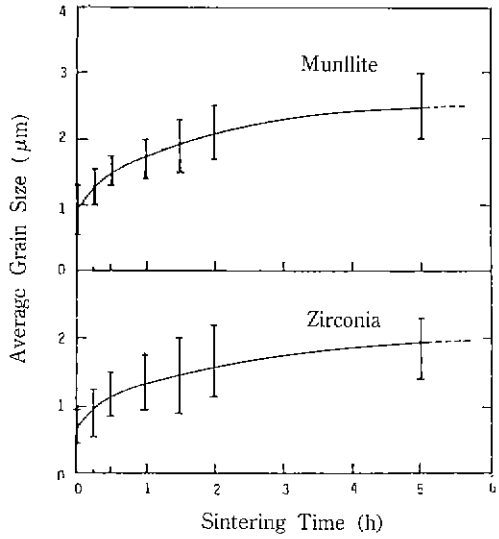

Fig. 2. Grain size of mullite-zirconia composite sintered at 1650℃ for various sintering time.

소결체 내부의 결정립 크기(grain size), 분포상태, 파단면의 파괴양상 등을 주사형 전자현미경(SEM)으로 조사하였고 또 복합체 내부에 형성된 지르코니아 입자 및 미세균열의 관찰은 Ar ion beam을 이용한 복합체의 박편(foil) 시편을 제작 후 투과형 전자현미경(TEM)으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 복합체의 열 및 기계적 특성

그림 1은 1650℃ 최고 온도에서 유지시간을 각각 변화시킨 후 얻어진 복합체의 표면에 대한 정방정상 유지경향을 도시한 결과이다. 그 결과 15분간 유지한 시편의 표면에서 최다 정방정상 존재를 확인하였고 유지시간이 증가됨에 따라 정방정상의 양이 감소됨을 확인하였다.

상온에까지 유지할 수 있는 정방정상이 상대적으로 약 12 vol% 밖에 존재하지 않은 이유는 첫째, 기지로 사용한 물라이트가 지르코니아의 탄성계수와 비슷하여 기지의 지르코니아에 대한 억제효과가 미약하기 때문으로 생각된다. 즉 고온상의 정방정상이 냉각 중에 단사정상으로 변태하면서 부피팽창을 동반하는데 두 재료의 탄성계수가 비슷하여 물라이트 기지가 갖는 팽창에 대한 억제효과가 정방정상 지르코니아를 변태하지 못하도록 기지의 구속하는 힘(constraint force)에 미약하였기 때문이다. 둘째, 유지시간이 증가됨에 따라 정방정상이 감소되는 것은 분산된 지르코니아 입자의 임계크기 효과가 전술한 첫째 이유와 복합적으로 작용하였다고 볼 수 있다. 즉 전술한 첫째 이유에서 억제력에 대한 것은 기지의 특성 때문에 지르코니아가 나타내는 구속력을 잃어버렸고 이로 말미암아 지르코니아 입자가 임계크기 이상으로 커져서 단사정상의 표면에너지 증가가 정방정상의 표면에너지 증가보다 작기 때문에 본 연구의 복합체 중에 존재하는 정방정상 지르코니아의 양은 적을 수밖에 없다고 판단된다[12].

그림 2의 유지시간에 대한 입자 크기변화와 또 이 결과와 비슷한 양상인 그림 3의 기계적 특성변화를 대비할 수 있었다. 그림 2의 입자변화 결과에서 물라이트 입자보다는 지르코니아의 입자가 작은 것으로 확인되었고 또 Claussen 등[13]의 보문에서 물라이트 기지에 대한 지르코니아의 임계크기(1 micron)와 상응하는 본 연구의 결과는 15분간 소결한 시편임이 확인되었다. 즉 15분간 소결한 시편에 대한 최대 정방성 지르코니아를 잔존시킨 결과와 그림 3의 가장 우수한 기계적 특성을 나타낸 결과가 서로 일치하고 있음은 본 연구의 복합체가 상온까지 유지된 정방정상의 양은 적지만 응력유기 상전이에 의해서 강화되는 기구(stress-induced phase transformation toughening)로 고찰할 수 있다. 한편 이 응

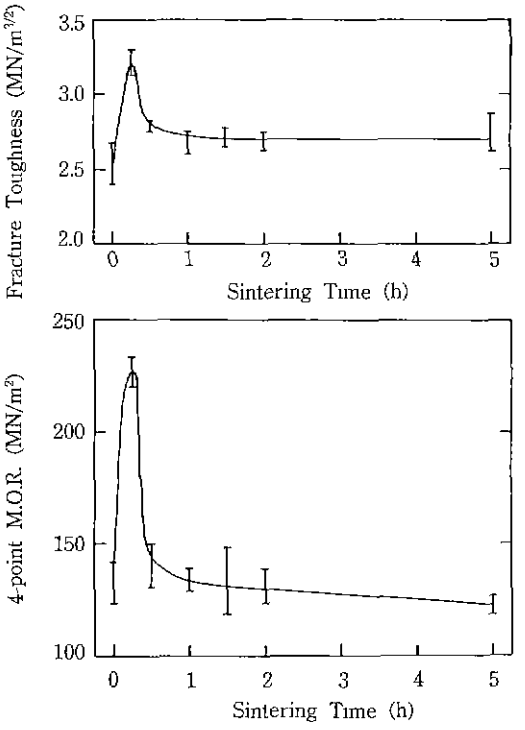

Fig. 3. Variation of 4-point M.O.R. and fracture toughness of mullite-zirconia composite with sintering time.

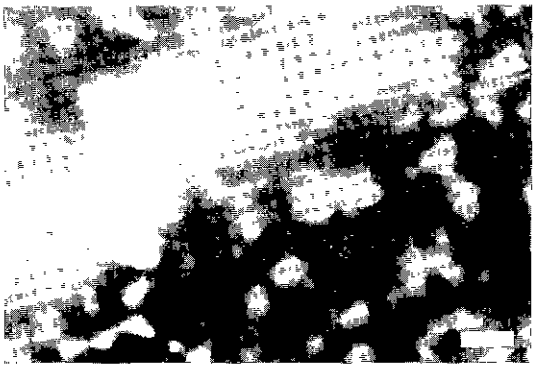

Fig. 4. Crack deflection phenomenon of reacted mullite-zirconia composite after indentation (load 8 kg). (bar=2 micron)

력유기 상전이 기구에 대한 보다 구체적인 확인을 위하여는 동일한 시편에 대해 기계적으로 표면 연마 전, 후의 정방정상 양을 조사해야 한다. 본 연구에서 소결 시편의 연마 후에 조사한 정방정상의 양은 소결 후 연마 전에 조사한 그림 1의 결과와 거의 일치하였다. 즉 외부의 기계적인 응력에 의해서 정방정상의 마르텐사이트 변태는 확인할 수 없었다. 따라서 물라이트가 기지로 구성되고 특히 지르콘과 알루미나의 자체 반응소결에 의해 제조된 물라이트-지르코니아 복합체의 강화기구는 상온에서 존재한 정방정상이 외부의 응력유기로 말미암아 마르텐사이트 전이기구에 의해 단사정상으로 변태하면서 외부의 응력을 흡수하는 상전이 기구는 타당하지 않다고 사료된다.

표 2는 지르콘과 알루미나 혼합물의 화학양론적 자체반응 소결체내에 생성된 지르코니아의 양에 대하여 이트리아를 0~4 mol%가 되도록 각각 첨가한 물라이트-지르코니아 복합체의 기계적 특성을 나타낸 결과이다. 이 결과 중 정방정 지르코니아의 분율은 소결시편의 표면에 대하여 조사한 결과로서 이트리아가 첨가됨에 따라 부분 안정화 지르코니아에서 볼 수 있는 특성과 같이 이트리아가 첨가되지 않은 시편에 비하여 더 많은 정방정상을 상온에까지 유지시킬 수가 있었다. 또한 파괴강도(4-point bending) 결과도 정방정상의 양적 증가에 따라 증가하고 있으며 인성값은 물라이트 단미에 비하여 증가하였으나 변화의 양은 미약하였다. 이와 같은 결과는 이트리아 안정화제에 의해 정방정상의 양은 증가하였지만 표 2에 나타낸 바와 같이 파괴응력의 값이 거의 변화가 없고 또 이들 각각의 시편을 기계적으로 표면 연마 후에 조사된 X-선 회절분석 결과로부터도 정방정상의 양적 변화는 거의 미약하였다. 따라서 Gupta[14]가 제안한 바와 같이 정방정 지르코니아의 함유량이 10%에서 약 30%로 증가하면 응력유기 상전이 기구에 의해 강화되는 이론으로 본 연구의 복합체가 강화되는 것은

Table 2. Mechanical Properties of Mullite-Zirconia (0~4 mol% Y_2O_3) Composites

Physical prop. / Addition	Tetragonal fraction	4-point bending ($MN \cdot m^{-2}$)		Fracture toughness ($MN \cdot m^{-3/2}$)	
		Aver. value	Maxi.	Aver. value	Maxi.
0 mol% Y_2O_3	0.12	228± 7	234	3.2± 0.1	3.29
1 mol% Y_2O_3	0.17	245± 14	276	3.1± 0.1	3.18
4 mol% Y_2O_3	0.33	249± 10	290	3.0± 0.1	3.13

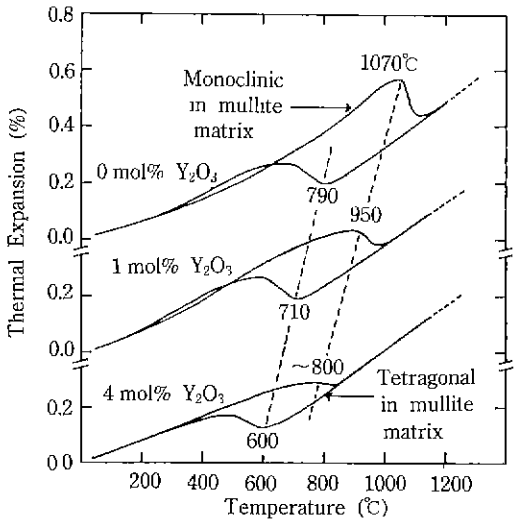

Fig. 5. Thermal hysteresis curves of mullite-zirconia (0~4 mol% Y_2O_3) composites.

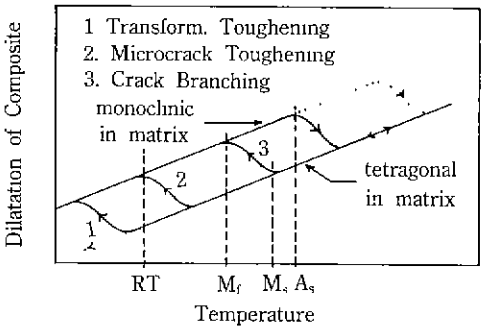

Fig. 6. Expansion-temperature curve of a ceramic containing ZrO_2 particles. Transformation in temperature ranges 1, 2 and 3 indicates possible toughening mechanism[1,9].

타당하지 않다고 사료된다.

한편 이들 각각의 시편에 대하여 압입(indentation) 후의 균열전파 양상을 조사한 그림 4의 결과로부터 지르코니아의 입자 주위에서 균열이 굴절되어 전파되는 현상이 확인되었다. 이것은 분산된 지르코니아의 열팽창계수가 물라이트의 열팽창계수보다 크기 때문에 기지내에 분산된 지르코니아 입자주위의 기지상에 생성된 압축응력(compressive stress)에 의해 균열이 굴절되는 것으로 사료된다[15].

그림 5는 그림 3의 결과에서 기계적 특성이 가장 우수한 시편(1650℃-15 min 소결)에 이트리아를 각각 첨가한 복합체에 대해 열이력 특성을 도시한 것이다. 본 연구에서는 Claussen 등[13]의 제안(지르코니아가 분산된

Fig. 7. Transmission electron micrograph of reacted mullite-zirconia composite (bright field, 200 kv). Microcracks (arrows) run from zirconia particles (Z) into mullite matrix. Note considerable stress contours in mullite matrix (bar=1 micron).

복합체의 열이력 곡선으로부터 강화기구를 결정할 수 있는 방법)을 이용하여 자체반응 소결에 의한 물라이트-지르코니아 복합체의 강화기구를 고찰할 수 있을 것으로 생각되었다. 그림 6에 나타낸 바와 같이 가장 중요한 인자는 복합체 내부에 존재하는 지르코니아가 고온에서 안정상인 정방정상으로부터 냉각시에 단사정상으로 변태하는 Ms점이다. Bansal 등[16,17]은 순수한 지르코니아의 경우 Ms점은 950~850℃ 범위이나 지르코니아가 물라이트같은 어떤 기지내에 분산되어 있을 경우는 보다 낮은 온도까지 정방정상을 유지시킬 수 있다고 보고하였다.

본 연구에서는 ZrO_2-Y_2O_3의 상태도[2]로부터 지르코니아에 대하여 안정화제로 이트리아를 1에서 4 mol%로 증가시켰기 때문에 15분 동안 소결한 시편을 기준으로 지르코니아만 고찰할 경우 TZP(tetragonal zirconia polycrystal)영역에서 지르코니아가 더 안정화되는 입방정상이 나타날 수 있다. 그러나 입방정상의 존재는 확인되지 않았으며 다만 안정화제가 1~4% 첨가됨에 따라 그림 5와 같이 Ms점이 약 790℃에서 약 600℃까지 유지시킬 수 있었다. 한편 이와 같이 Ms점 하락의 정도는 지르코니아가 변태하면서 부피팽창에 대한 구속력이 기지 특성에 따라 다르지만 본 연구방법으로 생성된 물라이트 경우는 4 mol% 이트리아가 첨가됨에 따라 약 600℃까지 정방정상을 유지시킬 수가 있었다.

결과적으로 이상과 같이 그림 5의 결과로부터 얻은 Ms점의 하락 및 열이력 곡선의 경향으로부터 물라이트-지르코니아 복합체의 강화기구를 고찰할 수 있었다. Claussen 등[18]은 이와 같은 Ms점의 변화가 입계(grain

boundary)에 미시적인 파괴(micro-fracture)의 증거가 된다고 논술하였다. 이와 같은 연구결과로부터 본 연구 재료의 강화기구는 냉각시에 정방정상의 지르코니아가 단사정상으로 변태하면서 생성된 균열로 말미암아 물라이트 기지내부에 미시적 파괴를 일으킨 후 외부의 인장응력이 작용될 때 이 균열이 확장하면서 에너지를 흡수하는 인성증진(stress-induced microcracking and extension toughening)기구와 전술한 바와 같이 물라이트 기지와 이차상의 열팽창계수 차이에 의해 생성된 압축응력 때문에 지르코니아 입자 주위에서 균열 굴절에 의한 인성증진(crack deflection toughening)기구로 설명되었다. 이 미세균열의 관찰 및 고찰은 다음 항에서 설명하고자 한다.

3.2. 미세균열의 거동

지금까지 보문[18-21]에 제시된 바에 의하면 응력으로 유기된 미세균열(stress-induced microcrack)에 의한 강화기구에서 분산된 지르코니아 입자 중 임계크기 이하인 입자는 기지의 억제효과와 임계크기 효과가 상호작용하여 정방정 지르코니아로 존재하게 된다. 이 정방정 지르코니아가 응력장내에 있을 때는 기지의 억제효과에 반대방향으로 작용하게 되는 인장응력으로 인해 기지의 억제효과가 감소하여 단사정 지르코니아로 상전이 하게 된다. 또 이때 3~5%의 부피 팽창으로 인해 기지의 결정립계를 따라 미세균열을 생성하여 결국 인장응력의 일부가 미세균열의 표면에너지로 전이되어 파괴인성이 증진하게 된다.

그러나 본 연구와 같은 물라이트-지르코니아 복합체에서 물라이트가 지르코니아를 억제시킬 수 있는 구속력은 상호간의 탄성계수의 값이 서로 비슷하여 정방정상 지르코니아를 상온까지 유지시킬 수 있는 구동력이 미약하기 때문에 물라이트 기지내에 Ms점 이하의 온도에서는 변태된 단사정 지르코니아 입자 주위에서 미세균열이 존재하게 된다. Claussen 등[13]의 연구결과에서도 분산된 지르코니아 입자 중 임계크기 이상의 입자는 소결 후 냉각시 상온에서 안정한 단사정 지르코니아로 상변태함과 동시에 미세균열을 형성시킨다. 그림 7은 본 연구에서 출발원료로 사용한 지르콘과 알루미나의 자체반응 소결에 의해 얻어진 물라이트-지르코니아 복합체의 투과형 전자현미경 사진이다. 물라이트 기지내에 냉각시 생성된 미세균열은 지르코니아 입자 주위에서 생성되었다. 또한 지르코니아의 변태와 부피 팽창으로 인한 물라이트 기지내에 작용된 압축응력의 윤곽(stress contour)도 Claussen 등[3-9]이 확인한 바와 같이 지르코니아 입자 주위에 불규칙적으로 형성되어 있음을 확인하였다. 따라서 본 연구 재료의 강화는 변태된 단사정상이 응력장 내부에 위치될 때 인장응력이 균열의 확장에 의한 표면에너지로 전이하는 기구로 고찰되었다.

결론적으로 물라이트-지르코니아 복합체의 강화기구는 분산된 지르코니아의 입자가 임계크기 이하인 경우는 외부에서 작용된 힘에 의하여 일부 응력유기 상변태기구가 작용될 수 있으나[14-20] 본 연구와 같이 지르콘과 알루미나의 혼합물로부터 자체 반응소결에 의하여 얻어진 복합체의 주 강화기구는 소결체가 냉각시에 정방정상의 지르코니아가 단사정 지르코니아로 변태되어 미세균열이 생성되고 이 균열이 기지내부로 확장되면서 외부의 응력이 표면에너지로 전이하여 강화되는 기구로 고찰되었다. 또한 물라이트와 분산된 지르코니아의 열팽창계수의 차이에 의한 지르코니아 입자표면 주위의 기지측에 생성된 압축응력으로 말미암아 균열의 굴절효과에 의한 강화기구도 고찰되었다.

4. 결 론

지르콘과 알루미나 혼합물의 자체 반응소결로 얻어진 물라이트-지르코니아 복합체에 대한 미세구조로부터 확인된 강화기구와 기계적 성질에 관한 연구 결론은 다음과 같다.

1) 생성된 지르코니아에 대해 4 mol% 이트리아가 첨가됨에 따라 마르텐사이트 변태점은 790℃에서 약 600℃로 저하되었다.

2) 투과형 전자현미경 관찰 결과로부터 소결체가 냉각시 정방정 지르코니아에서 단사정 지르코니아로 마르텐사이트 변태를 일으키면서 물라이트 기지의 입계를 따라 미세균열이 형성됨을 확인하였다. 따라서 자체 반응소결에 의한 물라이트-지르코니아 복합체의 주된 강화기구는 냉각 중에 기지내에 생성된 미세균열에 의한 인성 증진기구, 또한 열팽창계수의 차이로 생성된 압축응력에 의해 외부에서 유입된 균열의 굴절에 의한 에너지 흡수기구로 고찰되었다.

REFERENCES

1. K.T. Faber, "Toughening Mechanisms of Ceramics in Automotive Applications," *Ceram Eng & Sci. Proc.*, (5-6), 408-439 (1984).
2. F.F. Lange, "Transformation Toughening. Part 1-5," *J. Mat Sci.*, **17**, 225-262 (1982).
3. M. Ruhle *et al.*, "Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in ZrO_2-Toughened Al_2O_3," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 195-197

(1986).
4. K Tsukuma *et al*, "Strength and Fracture Toughness of Isostatically Hot-Pressed Composites of Al_2O_3 and Y_2O_3-Partially Stabilized ZrO_2," *J Am Ceram. Soc.*, **68** (10), c-4-c-5 (1985).
5. N. Claussen *et al*., "Mechanical Properties of Sintered, In-Situ-Reacted Mullite-Zircoma Composites," *J. Am. Ceram. Soc*, **63**(3-4), 228-229 (1980)
6. J S Wallace *et al*., "Development of Phases in In-Situ Reacted Mullite-Zircoma Composites," pp. 155-165 in Mat. Sci. Res Vol. 14. Edited by J. Pask and A. Evans, Plenum Press, N.Y. (1980).
7. S. Prochazka *et al*., "Microstructure of Sintered Mullite-Zirconia Composites," *J Am Ceram. Soc.*, **66**(8), c-125-c-127 (1983).
8. J.S. Moya *et al*., "Effect of ZrO_2(ss) in Mullite on the Sintering and Mechanical Properties of Mullite/ZrO_2 Composites," *J. Mat. Sci. Lett.*, **2**, 599-601 (1983).
9. N. Claussen *et al*., "High-Strength and Temperature-Change Resistant Ceramic Formed Body and Use," U.S. Patent 4,421,861 (1983).
10. J.S. Wallace *et al*., "Properties of Mullite-Zirconia Composites Prepared by Different Processing Routes," pp. 642-649 in Proceeding of Int. Symp on Ceram. Componelnts for Engines, Japan, (1983).
11. R.C. Garvie *et al*., "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc*, **55**(6), 303-305 (1972).
12. A.H. Heuer *et al*, "Stability of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc*, **65**(12), 642-650 (1982).
13. N. Claussen *et al*., "Design of Transformation-Toughened Ceramics," pp. 137-163 in Advaces in Ceramics, Vol. 3 Edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs. The American Ceramics Society, Inc. OH, (1981).
14. T.K. Gupta, "Role of Stress-Induced Phase Transformation in Enhancing Strength and Toughness in Zirconia Ceramics," pp. 877-888 in Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 4. Edited by R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, Plenum Press, N.Y. (1974).
15. R.C. Bradt *et al*., "A Statistical Analysis of Crack Deflection as a Toughening Mechanism in Ceramic Materials," pp. 77-91 in Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 6. Edited by R.C. Bradt *et al*., Plenum Press, (1974).
16 G.K. Bansal *et al*., "On a Martensitic Phase Transformation in Zirconia (ZrO_2)-I. Metallographic Evidence," *Acta Metall.*, **20**, 1281-1289 (1972).
17. G.K. Bansal *et al*., "On a Martensitic Phase Transforamtion In Zirconia (ZrO_2)-II. Crystallographic Evidence," *Acta Metall.*, **22**, 409-417 (1974).
18. N. Claussen *et al*., "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Zirconia Ceramics," *Ceram. Bull*, **56**(6), 559-562 (1977).
19. D.J. Green, "Critical Microstructures for Microcracking in Al_2O_3-ZrO_2 Composites," *J Am. Ceram Soc.*, **65**(12), 610-614 (1982).
20. J.K. Ham *et al*, "Synthesis of Mullite Powder from Alkoxides and the Properties of the Mullite-Zirconia Composites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(2), 201-210 (1990).
21 N. Claussen *et al*., "Slow Growth of Microcracks; Evidence of One Type of ZrO_2 Toughening," *J Am. Ceram Soc*, *65*(11), c-190-c-191 (1982).