Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 28, No, 5, PP. 399~405, 1991.

Sol-Gel법에 의한 Mullite-PSZ 복합체의 제조 및 특성에 관한 연구

최용식 · 박일주 · 이경희* · 이병하* · 김영호*

국립공업시험원 도자기시험소
*명지대학교 무기재료공학과
(1990년 12월 7일 접수)

Synthesis and Mechanical Properties of Mullite-PSZ Composites by Sol-Gel Process

Y.S. Choi, I.J. Park, K.H. Lee*, B.H. Lee* and Y.H. Kim*
Institute of Ceramics Research, NIRI
*Dept. of Inorg. Mat. Eng., Myongji Univ.
(Received December 7, 1990)

요 약

$Al(sec\text{-}OC_4H_9)_3$, $Si(OC_2O_5)_4$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 그리고 YCl_3 용액을 출발물질로 사용하여 졸-겔법으로 mullite-PSZ 분말을 합성하고, 그 특성을 조사하였다. 또한 1670℃에서 4시간 소결하여 PSZ 첨가량에 따른 mullite-PSZ 소결체의 소결특성 및 기계적 특성을 조사하였다. 그 결과 합성된 분말은 980℃에서 γ-Al_2O_3(Al-Si spinel)가 생성되었으며, 1200℃부터 *mullite*가 생성되었고 t-ZrO_2와 m-ZrO_2상도 공존하였다. 소결체의 상대밀도는 PSZ 첨가량 20 vol%까지는 97-98%로 우수한 소결성을 나타내었으며, 25 vol% 첨가한 경우는 94%로 소결성이 저하되었다. 또한 파괴인성값은 PSZ 첨가량의 증가와 함께 증가하여 25 vol%의 경우 4.1 $MN/m^{3/2}$이었으며 이 값은 순수한 *mullite*의 파괴인성값보다 약 50% 높은 값이었다. 꺾임강도는 20 vol% 첨가한 경우 280 MN/m^2로 가장 우수하였으나, 25 vol%의 경우는 오히려 순수한 mullite보다 저하되었다.

ABSTRACT

Mullite-PSZ powders were synthesized by the sol-gel process using $Al(sec\text{-}OC_4H_9)_3$, $Si(OC_2H_5)_4$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ and YCl_3 solution and the characteristics of synthesized powders were studied. The sinterability and mechanical properties of powder compacts sintered at 1670℃ for 4 hr were also studied for various PSZ contents. γ-Al_2O_3 (Al-Si spinel) formed at 980℃ from amorphous dried gel, and mullite as well as ZrO_2 formed above 1200℃. At the room temperature, ZrO_2 was a mixture of tetragonal and monoclinic phases. The specimens were densified to 97~98% except the specimen containing 25 vol% PSZ which showed the relative density of 94%. The K_{Ic} value increased with the PSZ content and showed a maximum value of 4.1 $MN/m^{3/2}$ at 25 vol% PSZ; this value was about 50% higher than that of the mullite without PSZ. Flexural strength had a maximum value of 280 MN/m^2 at 20 vol% PSZ. In contrast, at 25 vol%, the flexural strength was even lower than that of the mullite possibly due to higher porosity of 6%.

1. 서 론

내화물, 도자기 등의 중요한 구성화합물로 알려져 있는 mullite는 낮은 열팽창계수[1], 열전도도 및 유전상수값[2]을 가지고 있으며, 화학적으로 안정하고, 높은 creep 저항성[3], 용융온도[4]와 고온에서 우수한 기계적 성질[5]을 가지고 있기 때문에 최근에는 우주항공, 레이도움(radome) 등의 고온재료 등에 응용되고 있으며, IC 기판 등 전자

재료 분야에도 응용이 고려되고 있다.

mullite 소결체가 이러한 우수한 특성을 갖기 위해서는 고순도이며 조성이 균일한 mullite 분말을 합성하는 것이 필수적이며, 이를 위하여 동결건조법[6], 열분무법[7], 수열합성법[8], 공침법[9], 알콕사이드 가수분해법[10] 및 졸-겔법[11] 등의 여러가지 합성법이 연구보고되어 왔다. 또한 이와 더불어 mullite 결정의 생성온도를 낮추고, 소결체의 치밀화를 촉진시키며, 강도와 파괴인성값을 증진시켜 비산화물계 화합물인 SiC나 Si_3N_4 소결체의 특성에 필적하기 위하여 여러가지 첨가제를 첨가하는 연구[12]도 활발하게 진행되고 있다. 그 대표적인 첨가제로는 ZrO_2와 SiC whisker 등으로 ZrO_2의 경우는 상변화에 따른 효과를 이용하고 있다. 그러나 지금까지 ZrO_2를 첨가하여 mullite 소결체의 특성을 증진시키는 연구는 주로 mullite 분말과 ZrO_2 분말을 기계적으로 혼합하여 그 특성을 증진시켰는데, 이 방법은 mullite 기지에 ZrO_2 분말을 균일하게 분포시키기 어렵다는 점과 ZrO_2가 상온에서 단사정으로 존재한다는 점에서 문제점을 가지고 있다.

본 연구에서는 ZrO_2를 보다 균일하게 분산시키기 위하여 졸-겔법을 이용하여 mullite-PSZ 복합분말을 합성하였고, 그 소결체를 만들어 물리적 특성 및 mullite 기지내에서 PSZ 첨가효과에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. Mullite-PSZ 분말의 합성

Al_2O_3의 출발물질로 iso-propanol에 희석시킨 특급의 Al-sec butoxide[$Al(sec\text{-}OC_4H_9)_3$]를 사용하였고, SiO_2의 출발물질로는 특급의 TEOS[$Si(OC_2H_5)_4$]를 사용하여 SiO_2/Al_2O_3=2/3 몰이 되도록 60℃에서 자력교반기로 교반시키면서 혼합졸을 제조하였다. 이때 사용한 반응용매는 iso-propanol과 0.1 N HCl 용액이었다. 다음에 PSZ 분말의 합성을 위하여 ZrO_2의 출발물질로 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$(98%) 분말을 증류수에 용해시켜 사용하였고, Y_2O_3의 출발물질로는 Y_2O_3(99.99%) 분말을 0.1 N HCl 용액에 용해시켜서 사용하였다. 제조한 두 용액을 교반시키면서 ZrO_2의 양에 대하여 5 wt% Y_2O_3양이 되도록 혼합하였다. 그리고 NH_4OH 용액(28% NH_4^+)을 가하여 혼합겔을 제조하였다. 이때 Cl^- 이온은 증류수로 수세하여 제거하였다.

이렇게 제조한 혼합겔을 증류수와 함께 처음 제조한 혼합알콕사이드졸에 mullite 양에 대하여 0, 5, 10, 15, 20, 25 vol% ZrO_2 양이 되도록 적하시켜 합성겔을 얻었다. 또한 얻어진 겔을 상온에서 24시간 숙성시킨 후, 50℃의 건조기에서 건조시켜 건조겔을 얻었고, 이것을 1200℃에서 1시간 하소하여 mullite-PSZ 분말을 얻었다.

2.2. Mullite-PSZ 소결체의 제조

2.1에서 합성한 분말을 지르코니아 포트에서 iso-propanol과 지르코니아 구석을 분쇄매체로 하여 24시간 분쇄한 후, 105℃의 건조기에서 건조시켰다. 이렇게 분쇄한 분말을 사각몰드를 이용하여 50×7×5 mm의 크기로 성형하였다. 이때 성형방법은 1차 200 kg/cm^{2}로 1축가압성형하고, 2차 400 kg/cm^{2}로 냉간정수압성형을 하였다. 또한 성형체를 super kanthal 전기로를 이용하여 공기중에서 1670℃에서 4시간 유지시켜 소결체를 제조하였다.

2.3. 시료의 분석

2.3.1. TG-DT 분석

합성된 건조겔의 온도변화에 따른 열간변화와 중량감소 등을 조사하기 위하여 공기 중에서 5℃/min의 조건으로 1400℃까지 TG-DT(TAS-100, Rigaku Co., Japan) 분석을 하였다.

2.3.2. X선 회절분석

합성된 건조겔과 소결체의 온도에 따른 생성상의 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절분석기(Rigaku Co., Japan)로 CuKα, Ni filter를 사용하여 35 Kv, 15 mA의 조건으로 분석하였다.

2.3.3. 비표면적 측정

합성된 건조겔의 비표면적을 BET(Micrometrics Co.)법으로 측정하였다.

2.3.4. 소결체의 밀도 및 선수축율

소결체의 밀도는 KS L 3114에 의하여 측정하였고, 상대밀도는 겉보기밀도와 이론밀도의 백분율로 구하였다. 또한 선수축율은 성형 후의 치수를 기준으로 소결체의 시편에 대하여 구하였다.

2.3.5. 입도분석

합성된 건조겔을 1200℃에서 1시간 하소하고, 지르코니아 포트에서 24시간 분쇄하여 얻은 분말의 입도분포를 레이저 입도분석기(Granulometre 715, Cilas Co., France)를 사용하여 측정하였다.

2.3.6. 미세구조 관찰

합성된 건조겔과 소결체의 미세구조를 주사전자현미경(Akashi Co., Japan)을 사용하여 관찰하였다. 이 경우 소결체는 20% HF 산에 etching한 후 관찰하였다.

2.4. 물성 측정

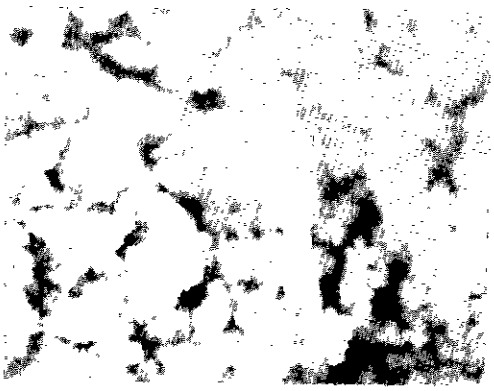

Fig. 1. SEM micrograph of mullite-PSZ (20 vol%) dried gel.

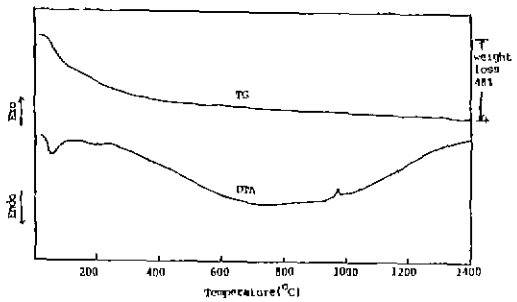

Fig. 2. TG-DTA curve of mullite-15 vol% PSZ powders.

2.4.1. 꺾임강도 측정

소결체를 #400, #600, #1000, #1500 SiC 연마지를 이용하여 연마한 후 UTM(Instron Co., U.S.A.)을 사용하여 각 조건당 5개의 시편에 대하여 500 kg cell, 0.5 mm/min 속도, span 간격 30 mm의 조건으로 하중을 측정한 후 다음 식으로 구하였다.

$$S=3PL/2bd^2$$

2.4.2. 파괴인성 측정

소결체를 #400, #600, #1000, #1500 SiC 연마지를 이용하여 연마한 후 Vickers 경도시험기로 10 kg의 하중으로 각 조건의 시편에 대하여 5 mm 간격으로 5회 압입하고 균열의 길이를 측정한 후 Evans와 Charles식[14]에 대입하여 파괴인성값을 구하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성한 Mullite-PSZ 분말의 특성

Fig. 1은 합성한 mullite-PSZ 건조겔의 주자전자현미경

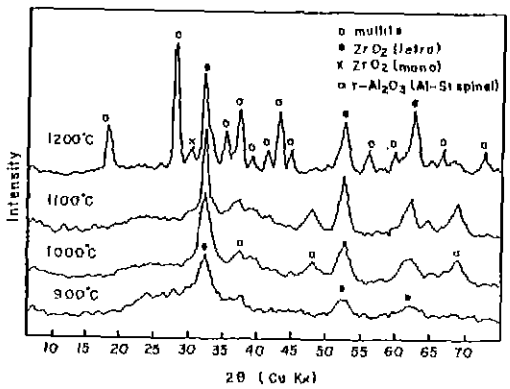

Fig. 3. XRD patterns of mullite-15 vol% PSZ powders at various calcination temperatures.

사진으로 구형의 상당히 미세한 입자들이 서로 응집된 상태를 나타내고 있으며 이들 입자들의 비표면적은 300-350 m^2/g이었다.

Fig 2는 건조겔의 TG-DTA 곡선으로, 시차열분석 결과 PSZ의 첨가량에 상관없이 그 경향은 일정하여 300℃ 부근의 발열피크는 유기물 및 OH^-기의 연소에 기인한 것이며, 980℃ 부근의 발열피크는 Fig. 3의 X선 회절분석 결과 γ-Al_2O_3(Al-Si spinel)의 생성에 기인한 것으로, 이 결과는 Rundgren 등[11]의 실험결과와 잘 일치한다. 또한 열중량곡선에 의하면 중량감소는 주로 흡착수, 결정수 및 유기물의 산화분해에 기인한 것으로 생각되며, 1400℃까지 48%이었다.

Fig 3은 건조겔을 900-1200℃까지 100℃ 간격으로 하소하여 X선 회절분석한 결과를 나타낸 것으로, PSZ의 첨가량에 상관없이 900℃에서 하소한 분말은 t-ZrO_2 결정만 생성되었고, 1000℃에서 하소하면 t-ZrO_2와 γ-Al_2O_3(Al-Si spinal) 결정이 생성됨을 알 수 있다. 또한 1200℃에서는 γ-Al_2O_3(Al-Si spinel)상은 사라지고 mullite 결정이 생성됨과 동시에 t-ZrO_2와 m-ZrO_2상이 확인된다. Somiya 등[15]은 Boemite sol, Silica sol과 Zirconia sol의 혼합졸을 겔화시키고 하소하여 1260℃에서 mullite 결정을 얻었다고 보고하였는데, 본 연구에서는 1200℃에서 mullite 결정을 얻을 수 있었다.

3.2. Mullite-PSZ 소결체의 특성

X선 회절분석 결과 mullite 결정이 생성되는 온도인 1200℃에서 1시간 하소한 분말을 지르코니아 포트에서 24시간 분쇄하여 얻은 분말의 평균입경은 0.2~0.25 μm 이었다. 이들 분말을 성형하여 1670℃에서 4시간 소결하였을 때 소결체의 상대밀도와 선수축율은 Fig. 4와 같

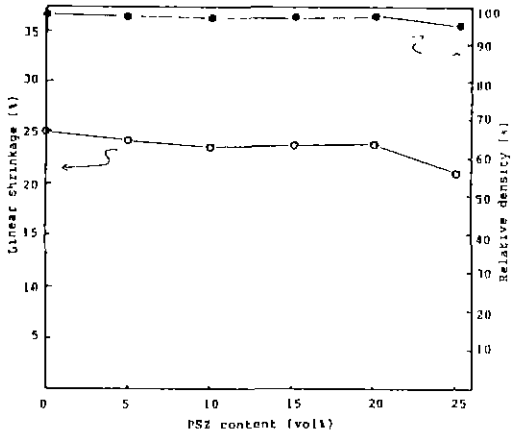

Fig. 4. Relative density and linear shrinkage of specimens for various PSZ contents, specimens sintered at 1670℃ for 4 hr.

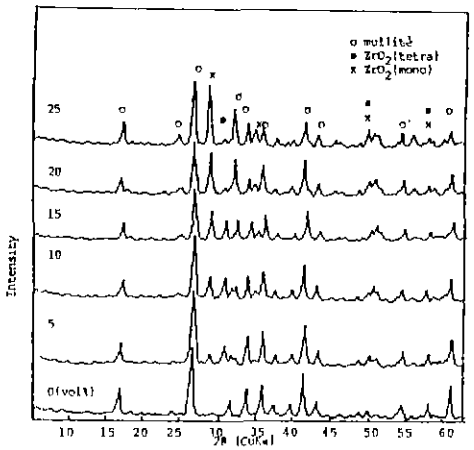

Fig. 5. XRD patterns of specimens for various PSZ contents, specimens sintered at 1670℃ for 4 hr.

다. PSZ 첨가량 20 vol%까지는 선수축율이 23~25%를 나타내고, 상대밀도 97~98%를 갖는 우수한 소결체를 얻을 수 있었으나 PSZ 25 vol% 첨가한 경우는 선수축율 21%, 상대밀도 94%로 오히려 소결성이 저하됨을 알 수 있다. Prochazka 등[16]은 ZrO_2의 첨가는 소결성을 증진시킨다고 보고하였는데 반하여 Kibbel과 Heuer[17]는 ZrO_2에 Y_2O_3를 첨가하여 PSZ가 Al_2O_3 기지에서 기계적 특성을 증진시키는 효과를 연구하는 과정에서 ZrO_2와 Y_2O_3 양이 증가함에 따라 소결체의 상대밀도는 감소하는 것을 관찰하였으며 그 원인은 기공율의 증가 때문이라고 하였다. 본 연구에서도 PSZ 25 vol% 첨가의 경우 상대밀도가 급격히 저하된 것을 볼 수 있는데 이처럼 소결밀

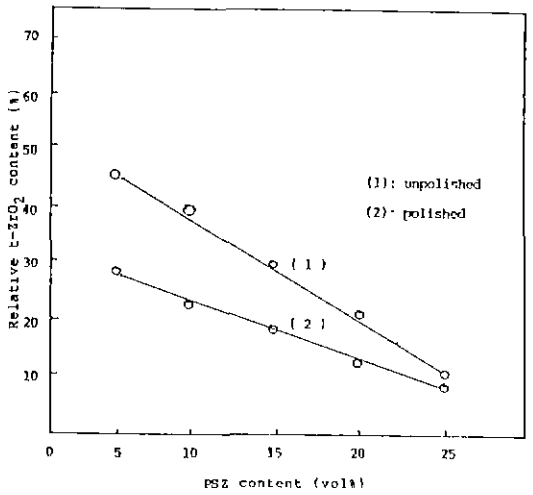

Fig. 6. Relative t-ZrO_2 content of specimens for various PSZ contents, specimens sintered at 1670℃ for 4 hr.

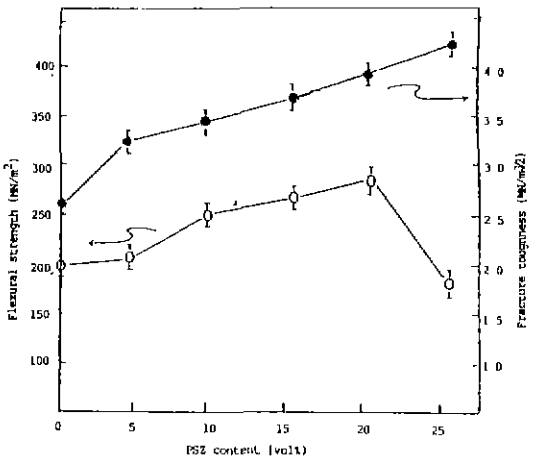

Fig. 7. Toughness(K_{Ic}) and flexural strength of specimens for various PSZ contents, specimens sintered at 1670℃ for 4 hr.

도가 저하되는 이유는 Fig. 8의 미세조직에서 볼 수 있는 것처럼 mullite 입자와 ZrO_2 입자의 지나친 성장으로 기공이 증가하기 때문으로 생각되며 이것은 Kibbel과 Heuer[17]의 결과와 일치하는 것이다.

Fig. 5는 이 소결체들의 X선 회절분석 결과로, mullite 결정이 잘 생성되었음을 알 수 있으나, ZrO_2의 경우는 PSZ의 양이 증가함에 따라 t-ZrO_2는 점점 감소하고 상대적으로 m-ZrO_2 피크강도가 증가함을 알 수 있다. Fig. 7은 Fig. 5의 X선 회절분석에 의하여 Garvie와 Ni-

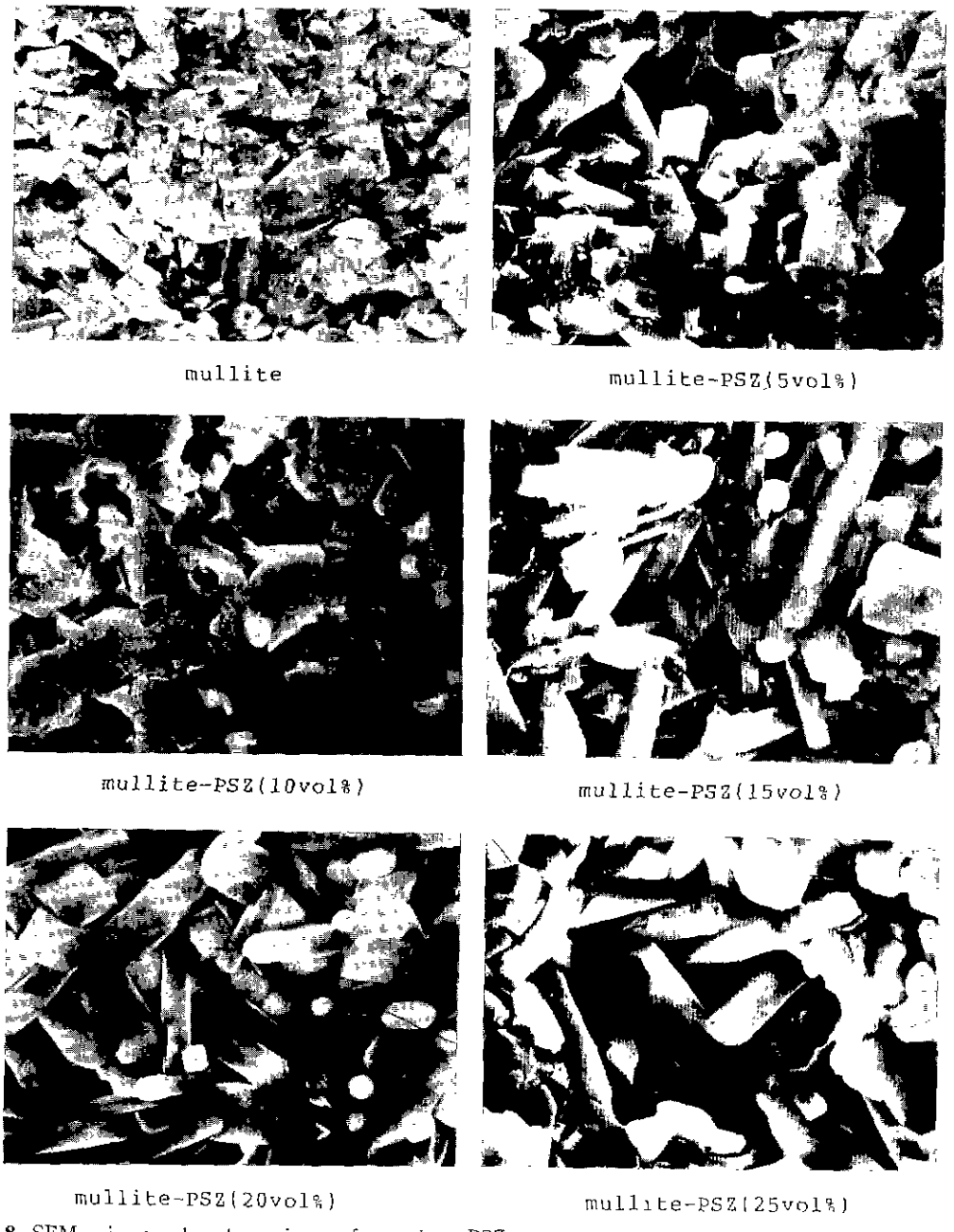

Fig. 8. SEM micrographs of specimens for various PSZ contents, specimens sintered at 1670℃ for 4 hr.

cholson[18]의 식으로 구한 t-ZrO_2 함량이다. ZrO_2를 세라믹기지에 분산시켰을 경우 t-ZrO_2가 냉각시 m-ZrO_2로 상전이를 일으키지 않고 상온에서 유지되는 이유로 기지의 억제효과와 결정립크기효과 등을 들 수 있는데, t-ZrO_2의 결정립은 세라믹기지에 의하여 억제되어 내압이 발생하며, 이 압력효과에 의하여 억제되지 않은 상태보다 상전이 온도가 낮아져서 상온에서 t-ZrO_2가 유지될 수 있다. 또한 Garvie[19]는 t-ZrO_2가 상온에서 존재하는 이유를 입자크기효과면에서 관찰하여 임계입자크기에서 t-ZrO_2와 m-ZrO_2가 평형을 이루고 있다면 총자유에너지는

평형을 이루게 된다는 가정하에

$G_m+r_mA_m=G_t+r_tA_t$이 된다고 하였다.

여기서 G : ZrO_2의 mole당 자유에너지(cal/mole)
r : ZrO_2의 표면에너지(cal/cm²)
A : ZrO_2의 mole당 비표면적(cm²/mole)
m : m-ZrO_2, t : t-ZrO_2를 나타낸다.

그래서 상온에서는 $G_m<G_t$이므로 $A_mr_m>A_tr_t$가 성립하게 되고 ZrO_2 입자가 임계크기 이하에서는 m-ZrO_2의 표면에너지 증가가 t-ZrO_2의 표면에너지 증가보다 크기 때문에 m-ZrO_2의 총자유에너지가 t-ZrO_2보다 크게 되어 t-ZrO_2가 상온에서도 안정하게 된다고 하였다. 이러한 이론에 의하여 본 연구결과 PSZ 양의 증가에 따라 m-ZrO_2의 양이 증가하는 이유는 분산된 PSZ의 양이 많아지면 mullite 기지가 PSZ의 상전이를 억제하는 효과[20]가 적어질 뿐만 아니고, Fig. 8에서 보는 것처럼 PSZ 입자의 크기가 커져서 t-ZrO_2이 존재할 수 있는 입자크기를 넘어서 기지의 억제력에 의한 결합력을 잃어버리고 전이에 필요한 구동력이 전이시에 발생하는 변형에너지보다 훨씬 크기 때문에 t-ZrO_2가 m-ZrO_2로 상전이가 일어난 것[17]으로 생각된다.

3.3. Mullite-PSZ 소결체의 기계적 특성

Fig. 7은 mullite-PSZ의 소결체의 꺾임강도 및 파괴인성값을 나타낸 것이다. mullite 소결체의 경우는 꺾임강도 200 MN/m², 파괴인성 2.6 MN/m$^{3/2}$이고 PSZ 첨가량이 증가함에 따라 파괴인성값은 계속 증가하여 PSZ 25 vol%의 경우는 4.1 MN/m$^{3/2}$로 mullite 소결체에 비하여 50% 증가하는 좋은 효과를 나타내었으나, 꺾임강도는 PSZ 첨가량 20 vol%의 경우 280 MN/m²으로 가장 우수하고 25 vol% 첨가한 경우는 오히려 mullite 소결체보다 떨어짐을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 4 및 8에서도 알 수 있는 것처럼 mullite 입자와 ZrO_2 입자의 지나친 성장에 기인한 기공율의 증가 때문으로 생각된다. 한편 Wang[21]은 세라믹기지내에서 ZrO_2에 의한 파괴인성증진기구를 응력유기상전이에 의한 인성증진기구, 응력유기미세균열에 의한 기구, 자발적인 미세균열에 의한 인성증진기구 등으로 설명하였는데, 이러한 현상은 표면의 연마나 소결 후 냉각시에 t-ZrO_2가 m-ZrO_2로 전이하여 기지내에 미세균열을 생성시킴으로서 파괴에너지가 전파될 경우 에너지를 흡수하여 파괴인성이 증진되는 경우와 파괴가 진행되는 균열선단 근처에 있는 t-ZrO_2의 마르텐사이트전이에 의한 에너지 흡수로 파괴인성이 증진되는 경우이다. 본 연구에서는 파괴인성값이 PSZ의 첨가량의 증가와 함께 계속 증가하는 이유는 Fig. 5 및 6에서 나타난 것처럼 소결체표면의 연마와 파괴하려는 외압에 의하여 t-ZrO_2가 m-ZrO_2로 상전이 하는 응력유기상전이에 따른 균열의 파괴에너지를 흡수하는 기구와 냉각에 의한 t-ZrO_2의 자발적인 m-ZrO_2로의 상전이로 mullite 기지에 발생하는 미세균열의 효과[15]로 생각된다. 특히 PSZ 25 vol% 첨가의 경우는 그 외에도 기공율의 증가에 따른 인성증진효과도 있었을 것으로 생각된다.

4. 결 론

$Al(sec\text{-}OC_4H_9)_3$, $Si(OC_2H_5)_4$, $ZrOCl_2\cdot 8H_2O$ 그리고 YCl_3 용액을 출발물질로 사용하여 졸-겔법으로 mullite-PSZ 분말을 합성하고, 소결하여 그 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성된 분말은 980℃에서 γ-Al_2O_3(Al-Si spinel) 결정이 생성되었으며, 1200℃부터 mullite 결정이 생성되었고, t-ZrO_2와 m-ZrO_2상도 공존하고 있었다.

2. 소결체의 상대밀도는 PSZ 첨가량 20 vol%까지는 97~98%로 우수한 소결성을 나타내었으나 25 vol% 첨가한 경우는 94%로 소결성이 저하되었다.

3 파괴인성값은 PSZ 첨가량의 증가와 함께 증가하여 25 vol%의 경우 4.1 MN/m$^{3/2}$의 값으로 순수한 mullite보다 약 50% 증가하였다.

4. 꺾임강도는 20 vol% 첨가한 경우 280 MN/m²로 가장 우수하였으나, 25 vol%의 경우는 오히려 순수한 mullite보다 저하되었다.

REFERENCES

1. M.H Leipold and J D Sibold, "Development of Low-Thermal Expansion Mullite Bodies," *J. Am Ceram. Soc*, **65**(9), C-147-C-149 (1982).
2. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman, pp. 581 in Introduction of Ceramics, Wiley, New York (1975).
3. P.A. Lessing, R.S. Gordon and K.S. Mazdiyasni, "Creep of Polycrystalline Mullite." *J Am Ceram. Soc.*, **58**(3-4), 149 (1975).
4. I.A. Aksay and J.A. Pask. "Stable and Metastable Equilibria in the System SiO_2-Al_2O_3," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (11-12), 507-512 (1975).
5. P.C. Dokko, J.A. Pask and K.S. Mazdiyasni, "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite un-

der Compression," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 150-155 (1977).

6. C. Guo, Z. Nakagawa and K. Hamano, "Effect of Drying Method on Mullite Ceramics Prepared from Sol Mixture," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(6), 583-589 (1986).
7. S. Kanzaki, T. Kumazawa, J. Asaumi, O. Abe and H. Tabata, "Dependency of Mechanical Property of Sintered Mullite on Chemical Composition." *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(7), 407-408 (1985).
8. M. Suzuki, S. Hiraishi, M. Yoshimura and S. Somiya, "Preparation of Mullite Powder by Calcination of the Products Hydrothermally Treated from Mixed Alkoxide or Mixed Sol," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**(6), 320-327 (1984).
9. K. Hamano, T. Sato and Z. Nakagawa, "Properties of Mullite Powder Prepared by Coprecipitation and Microstructure of Fired Bodies," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **26**(8), 818-822 (1986).
10. Y. Hirata, K. Sakeda, Y. Matsushita and K. Shimada, "Preparation of Fine SiO_2-Al_2O_3 Powders by Hydrolysis of Mixed Alkoxides," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(9), 577-580 (1985).
11. J.A. Pask, X.W. Zhang, A.P. Tomsia and B.S. Yoldas, "Effect of Sol-Gel Mixing on Mullite Microstructure and Phase Equilibria in Al_2O_3-SiO_2 System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10), 704-707 (1987).
12. N. Claussen and J. Jahn, "Mechanical Properties of Sintered in Situ-Reacted Mullite-Zirconia Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(3-4), 228-229 (1980).
13. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation," *J Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371-372 (1976).
14. K. Rundgren, P. Elfving, R. Pompe, K.P.D. Lagerlof and B. Larsson. "Comparative Study of Sol-Gel Prepared Mullite and Mullite-ZrO_2 Composites With and Without Y_2O_3" in Advanced in Ceramics, Vol. 24: Science and Technology of Zirconia III, The Am. Ceram. Soc. Inc., 1043-1052 (1988).
15. S Somiya, M.G.M.U. Ismail and Z. Nakai, "Properties of Zirconia-Toughened Mullite Synthesized by the Sol-Gel Method" in Advanced in Ceramics, Vol. 24: Science and Technology of Zirconia III, The Am. Ceram. Soc., Inc., 119-125 (1988).
16. S. Prochazka, J.P. Wallace and N. Claussen, "Microstructure of Sintered Mullite-Zirconia Composites." *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(8), C-125-C-127 (1983).
17. B. Kibbel and A.H. Heuer, "Exaggerated Grain Growth in ZrO_2-Toughened Al_2O_3," *J. Am Ceram. Soc.*, **69**(3), 213-236 (1986).
18. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J Am Ceram Soc.*, **55**(6), 303-305 (1972).
19. R.C. Garive, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystalline Size Effect," *J Phy. Chem.*, **69**(4), 1238-1243 (1965).
20. F.F. Lange, "Transformation Toughening, Part I," *J. Mat. Sci.*, **17**, 225-234 (1978).
21. J. Wang, "Toughening Mechanisms in Duplex Alumina-Zirconia Ceramics," *J Mater Sci.*, **23**, 804-808 (1988).