

반응소결로 얻어진 Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb 복합체의 미세구조와 기계적 성질

이수민* · 신유선 · 강석중

한국과학기술원 재료공학과

R. J. Brook**

Max-Planck 금속연구소

*현재 한국전자통신연구소

**현재 Oxford University

(1991년 4월 24일 접수)

Microstructure and Mechanical Properties of Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb Composites Prepared by Reaction Sintering

Soo-Min Lee*, Yu-Seon Shin, Suk-Joong Kang

Dept. of Mat. Sci. & Eng., KAIST

R. J. Brook**

Max-Planck Institut fuer Metallforschung, Stuttgart, Germany

*Now with the ETRI

**Now with the Oxford University

(Received April 24, 1991)

요 약

Al_2O_3 , Nb_2O_5 , $ZrAl_2$ 분말을 사용하여 Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb 복합체의 반응소결을 연구하였다. 시편은 $78.3Al_2O_3$ - $14.0Nb_2O_5$ - $7.7ZrAl_2$ (AZN-5)와 $72.3Al_2O_3$ - $13.8Nb_2O_5$ - $7.5ZrAl_2$ - $6.4ZrO_2$ (AZN-10)의 두 종류를 $1600^\circ C$ 와 $1700^\circ C$ 사이의 여러 온도에서 30분 동안 소결하여 준비하였다. Nb_2O_5 와 $ZrAl_2$ 는 $1490^\circ C$ 에서 Al_2O_3 , ZrO_2 와 Nb의 생성반응을 시작하였다. 소결시간이 길어질수록 소결밀도는 증가하고 거의 모든 실험조건에서 AZN-10시편의 소결밀도가 AZN-5시편보다 더 높았다. 반응소결 후 가압소결한 Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb 복합체는 가압소결한 Al_2O_3 - ZrO_2 복합체보다 파괴인성은 더 높았고 경도는 낮았는데 Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb 복합체의 파괴인성이 Al_2O_3 - ZrO_2 보다 큰 이유는 금속 Nb입자가 균열진행시에 소성변형을 일으켜 탄성 에너지를 흡수했기 때문이다.

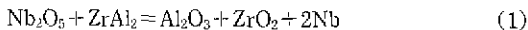
ABSTRACT

The reaction sintering of Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb composite has been investigated using Al_2O_3 , and $ZrAl_2$ powders. Two kinds of specimens, $78.3Al_2O_3$ - $14.0Nb_2O_5$ - $7.7ZrAl_2$ in wt.% (AZN-5) and $72.3Al_2O_3$ - $13.8Nb_2O_5$ - $7.5ZrAl_2$ - $6.4ZrO_2$ (AZN-10), were prepared. Powder compacts were sintered at various temperatures between $1600^\circ C$ and $1700^\circ C$ for 30 min in Ar. DTA and X-ray analysis have shown that a reaction between Nb_2O_5 and $ZrAl_2$ started at $1490^\circ C$ to form Al_2O_3 , ZrO_2 , and Nb. The sintered density increased with the sintering temperature. AZN-10 specimen showed higher density than AZN-5 specimen for almost all the experimental conditions. Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb composite hot pressed after reaction sintering showed higher toughness and lower hardness than hot pressed Al_2O_3 - ZrO_2 . The crack propagated through many metallic Nb particles which showed plastic deformation, and this is the cause of the increase in toughness of Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb composite over Al_2O_3 - ZrO_2 .

1. 서 론

알루미나 요업재료는 고용점, 고경도, 내마모성, 내화학적 등 유용한 성질을 가지고 있어 구조재료로서 광범위한 응용이 기대되지만 대부분의 요업재료에서 보편적으로 나타나는 순간적인 파괴(catastrophic failure) 현상때문에 그 응용에 큰 제약이 있다. 이에 따라 요업재료에 파괴인성을 증진시키고자 하는 방법으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 파괴인성을 증진시킬 수 있는 중요한 방법 중의 하나는 제 2상 혹은 3상을 균일하게 분산시켜 복합재료를 만드는 것으로 이 방법에 의하면 파괴인성뿐 아니라 강도나 경도의 증진을 꾀할 수 있다. Al_2O_3 기지에 제 2상으로서 ZrO_2 입자를 균일하게 분산시켜서 ZrO_2 입자의 상전이시 발생하는 체적팽창, 미세균열 형성등의 현상을 이용해 알루미나 요업재료의 인성을 증가시키려는 연구가 많이 행해져 왔으며^{1,5,8)}, 제 2상으로 SiC whisker나 TiC같이 기계적 성질면에서 Al_2O_3 보다 우수한 물질을 분산시켜 물성을 향상시키려는 연구도 많다²⁻⁴⁾. 이처럼 제 2상 혹은 제 3상은 기계적 성질면에서 우수하거나 균열 전파에너지를 흡수할 수 있는 상들이다. 그러나, 분산제로서 요업체가 나타낼 수 있는 인성증진 효과는 분산제 역시 취성을 갖는 요업체라는 점에서 한계가 있다. 최근 요업체에 금속입자를 분산시켜 금속의 ductile한 성질을 이용해 인성을 증진시키려는 시도가 행해지고 있다¹⁻⁹⁾. 즉, ductile한 금속입자를 분산시킬 경우에 균열이 금속입자를 가로질러 전파하도록 유도하고 동시에 소성변형을 일으켜 금속의 높은 파괴인성 효과를 기대하는 것이다¹⁰⁾.

본 연구에서는 세라믹 분산제로 ZrO_2 , 금속 분산제로 Nb를 사용한 $Al_2O_3-ZrO_2-Nb$ 삼성분계 복합체의 제조와 그 성질에 관하여 연구하였다. 일반적인 요업공정으로 금속분말을 세라믹 기지상에 submicron 정도로 미세하게 분산시키는 것은 대단히 어려우므로 본 연구에서는 반응소결법(Reaction Sintering)을 이용하였으며, 선택한 계는 $Al_2O_3-ZrO_2-Nb_2O_5-ZrAl_2$ 로서 기대되는 반응은 다음과 같다.



즉, Al_2O_3 기지에 Nb_2O_5 와 $ZrAl_2$ 를 각각 1 : 1의 mole비로 반응시켜 Al_2O_3 , ZrO_2 및 Nb입자를 형성시키는 것이다. 이 방법은 반응에 의해 Al_2O_3 기지에 ZrO_2 입자를 균일하게 분산시켜서 ZrO_2 입자의 정방정-단사정 상전이에 의한 파괴인성의 증진효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 ceramic-metal 복합체로서 Nb금속입자의 역할을 기대할 수

있다 특히 Al_2O_3 와 Nb는 열팽창 계수가 각각 $81 \times 10^{-7} / ^\circ C$, $78 \times 10^{-7} / ^\circ C$ 로 비슷하고 1500~1800°C, 3~15 MPa의 압력에서 계면에 NbO_x 를 형성해 강한 bonding을 한다고 알려져 있다^{18,19)}.

2. 실험방법

실험에 사용된 분말은 Al_2O_3 , Nb_2O_5 , $ZrAl_2$, ZrO_2 와 Mg $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 이었다. Al_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 분말은 평균 입자크기가 모두 submicron으로서 아주 미세하였다. $ZrAl_2$ 는 as-received 분말의 입자크기가 150 μm 이하로 컷으나 vibratory mill로 분쇄하여 5 μm 이하의 분말을 얻었다. 반응소결에 의해 제조된 $Al_2O_3-ZrO_2-Nb$ 복합체에서 제 3상인 Nb의 효과를 연구하고자 반응소결 시편조성과 비교 시편조성을 준비하였으며 각각의 시편조성을 Table 1에 나타내었다. AZN-5시편은 반응소결 후 5 vol% ZrO_2 와 5 vol%의 Nb이 형성되는 시편으로서, ZrO_2 분말을 5 vol% 첨가한 AZ-5시편과 비교하였다. 마찬가지로 AZN-10시편은 5 vol%의 ZrO_2 분말이 첨가된 시편으로 반응소결에 의해 5 vol%의 ZrO_2 와 5 vol%의 Nb이 형성된다. 이 시편은 ZrO_2 가 10 vol% 첨가된 AZ-10시편과 비교하였다. $Nb_2O_5-ZrO_2$ 의 상평형도¹¹⁾를 보면 Nb_2O_5 가 ZrO_2 에 10 mole% 정도 고용되므로 반응에 필요한 Nb_2O_5 의 양이 고용된 만큼 부족하게 된다. 따라서 AZN-5와 AZN-10시편에 0.5 wt%의 Nb_2O_5 를 excess로 첨가하여 $ZrAl_2$ 와 stoichiometric 반응이 일어날 수 있도록 하였다. 또한 모든 시편에는 1000 ppm의 MgO를 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 형태로 첨가하였는데 이는 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합체의 소결밀도를 높이기 위한 것이다¹²⁾.

Table 1과 같은 각 조성별로 평량한 시료를 teflon jar에 넣고 alumina ball을 이용하여 12시간 동안 습식 혼합하였다. 건조 후 얻어진 혼합물을 mano 유발에서 분쇄한 후 50 mesh체(300 μm)를 통과한 분말을 금속 die에서 1차 성형하고 성형밀도를 높이기 위하여 200 MPa의 압력으로 등압성형(CIP)하여 성형체를 준비하였다.

소결은 Astro사의 흑연 저항로를 이용하였다. 시편에 존재하는 $ZrAl_2$ 와 반응생성물 Nb금속상의 산화방지를 위해 진공 펌프로 노내의 공기를 200 mtorr 이하로 뽑아낸 다음 Ar기체를 넣어 주는 과정을 2-3회 반복한 후 Ar기체를 흘려주면서 가열하였다. 승온은 15 K/min의 속도로 하였고 소결 직후 노냉하였다. 소결체의 기계적 성질은 고온가압소결(hot press)한 시편에서 측정하였다. 준비된 분말을 20 g씩 칭량하여 흑연을 발열체로

Table 1. Specimen Compositions.

	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	ZrAl ₂	ZrO ₂	MgO
AZN-5	78.32 wt%	14.02 wt%	7.66 wt%	—	100 ppm
AZN-10	72.34 wt%	13.76 wt%	7.52 wt%	6.38 wt% (5 Vol%)	100 ppm
AZ-5	95 Vol%	—	—	5 Vol%	100 ppm
AZ-10	90 Vol%	—	—	10 Vol%	100 ppm

하는 Astro사의 고온가압 소결로에서 1650°C, 30분, Ar 분위기에서 25 MPa의 가압상태로 소결하였다.

소결된 시편의 상대밀도는 400배로 확대한 미세조직 사진위에 2400(60×40)개의 grid를 중첩시켜 점분석법¹³⁾으로 측정하였다. 소결 후 반응에 의해 형성된 상 중에서 정방정 ZrO₂와 단사정 ZrO₂의 상대적인 양을 계산하기 위하여 아래의 Porter-Heur¹⁴⁾식을 이용하였다.

$$V_m = \frac{1.603 \times I(11\bar{1})m}{I(111)t + 1.603 \times I(11\bar{1})m} \quad (2)$$

V : volum fraction

I : integrated intensity

m : monoclinic phase

t : tetragonal phase

시편의 파괴인성(K_{IC})과 경도는 Vickers indentation 방법으로 측정하였다. 시편 한 개당 5차례의 시험을 한 후 그 평균값을 취하였으며 최대 최소값을 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 소결 특성

본 실험에서 소결은 Al₂O₃기지에서 Nb₂O₅와 ZrAl₂가 화학 반응됨과 동시에 진행된다. 이 때에 일어날 반응은 식 (1)과 같다. Fig. 1(a)와 (b)는 AZN-5, AZN-10 조성의 압분체를 1650°C에서 30분 소결한 시편의 X-선 회절분석 결과이다. 반응물질인 Nb₂O₅와 ZrAl₂는 회절 peak에서 검출되지 않았고 형성물질인 ZrO₂와 Nb peak만이 뚜렷이 나타난 것으로 보아 (1)식의 반응이 일어났음을 확인할 수 있다. Fig. 1에서는 언급된 peak 외에도 확인할 수 없는 작은 peak들이 관찰되었는데 이는 반응중에 형성된 미량의 다성분계 화합물로 여겨진다. 위 반응의 반응온도를 조사하기 위하여 열분석(Differential Thermal Analysis, DTA)실험을 하였다. 그 결과 반응이 시작되는 온도는 1490°C이고, 발열 반응이었으며 반응이 액상의 형성과 거의 동시에 일어남을 알

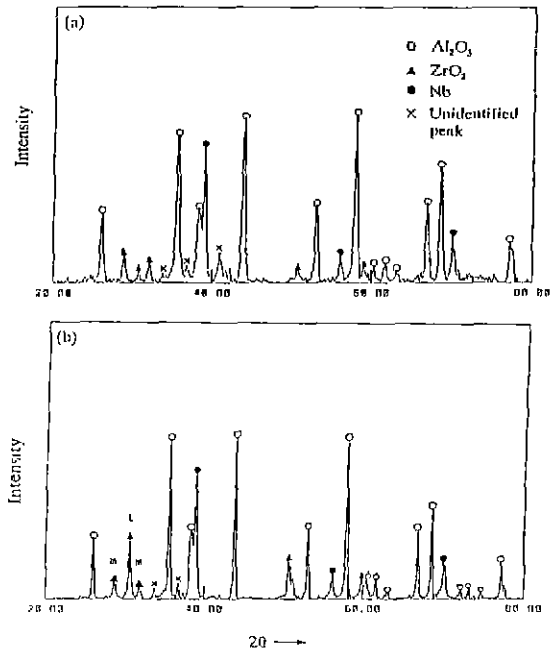


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) AZN-5 and (b) AZN-10 reaction sintered at 1650°C for 30 min in Ar. t: tetragonal ZrO₂ peak; m: monoclinic ZrO₂ peak.

수 있었다.

Fig. 2는 본 실험에서 반응소결에 의해 제조된 시편의 미세구조로 1700°C, Ar 분위기에서 30분 소결한 시편의 주사 전자현미경 사진이다. 사진에서 어렵게 보이는 것이 Al₂O₃입자이며, 밝게 보이는 것은 반응에 의해 형성된 ZrO₂ 및 Nb입자들이다. 각 상을 확인하기 위해 Energy Dispersive Spectroscopy(EDS)로 시편의 조성을 분석하였다. 그 결과 가장 밝은 부분은 Nb상이고, 그 다음 밝은 것은 ZrO₂이며 어두운 기지는 Al₂O₃이었다.

Fig. 3은 반응소결한 AZN-5시편과 AZN-10시편의 소결온도에 따른 상대밀도 변화를 보여준다. 소결밀도는 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내며 두

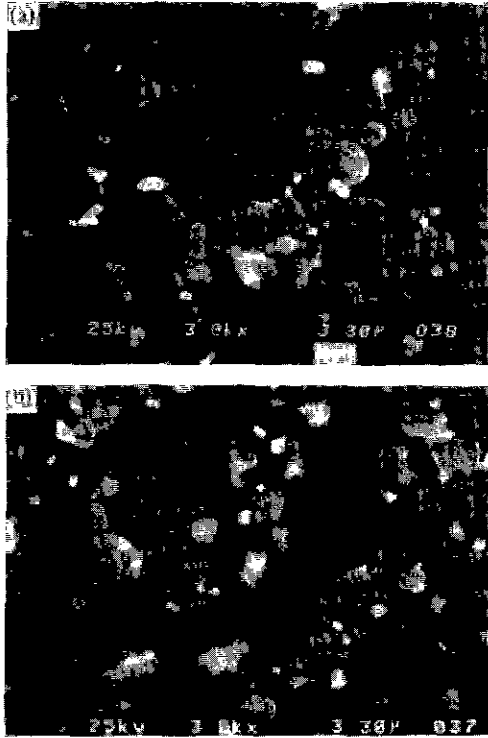


Fig. 2. SEM micrographs of (a) AZN-5 (b) AZN-10 reaction sintered at 1700°C for 30 min in Ar.

시편에서 모두 1650°C에서 급격히 증가한다. 1600°C에서의 소결밀도는 두 조성이 서로 비슷하였으나 소결온도가 1650°C 이상인 경우에는 AZN-10이 AZN-5보다 높은 소결 밀도를 나타내고 있다. Fig 4는 1600°C, 1650°C, 1700°C, 1750°C에서 30분간 소결한 AZN-5시편의 미세구조를 보여 주는 광학 현미경사진이다. 1600°C에서 소결된 시편 (Fig. 4(a))에서는 기공이 매우 많으며 10 μm 정도의 큰 기공도 많이 관찰된다 소결온도가 증가됨에 따라 전체적인 기공의 수는 줄어들고 밀도도 증가하나 1750°C에서도 5 μm 정도의 큰 기공들은 시편 전체에 걸쳐 남아 있음을 볼 수 있다

1650°C에서 30분간 반응소결된 AZN-5와 AZN-10시편의 X-선 회절결과(Fig. 1)로부터 계산된 정방정 ZrO_2 의 상대 부피 분율은 각각 35.5 vol.%, 68 vol.%이었다. 정방정 ZrO_2 의 부피분율이 작게 나타나는 것은 반응물질로 사용되는 ZrAl_2 입자크기가 커서 이로부터 형성되는 ZrO_2 입자 역시 큰 것이며, 따라서 정방정으로 존재할 수 있는 ZrO_2 입자의 양이 작았기 때문인 것으로 해석된다. 다른 이유로는 ZrO_2 입자의 상변태에 대한 기지의 억제효과 감소를 들 수 있다. Heuer 등¹⁰⁾은 상온에서 정방정으로

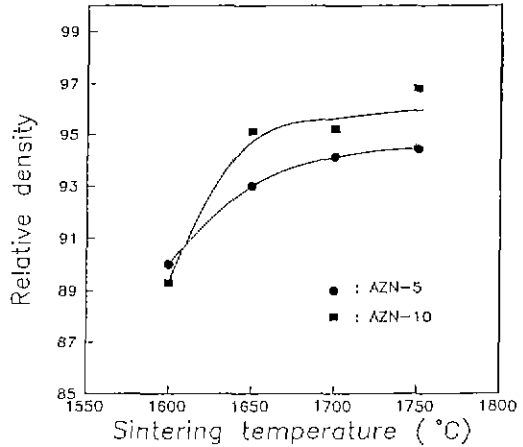


Fig. 3. Variation of sintered density with sintering temperature of AZN-5 and AZN-10 specimens sintered for 30 min in Ar.

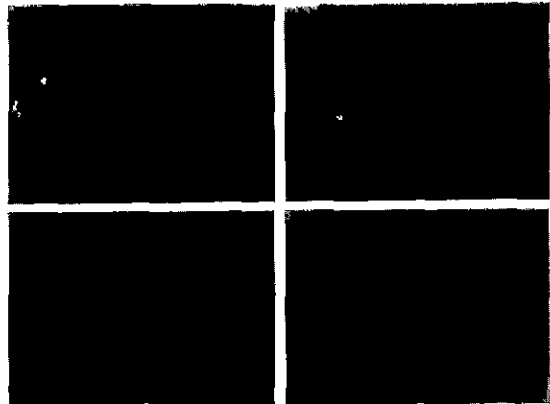


Fig. 4. Optical micrographs of AZN-5 sintered at (a) 1600°C, (b) 1650°C, (c) 1700°C, (d) 1750°C for 30 min in Ar.

존재할 수 있는 ZrO_2 의 입체 입자크기는 기지의 탄성 계수가 작아서 억제효과가 감소하게 되면 작아진다고 하였다. 본 연구에서 Nb는 탄성계수가 104.9 GPa로 작고 미세구조에서 볼 때 ZrO_2 입자와 이웃하여 존재하는 경향이 있으므로 반응으로 생성된 ZrO_2 입자에 대한 심전이 억제효과가 작을 것이고 따라서 단상징으로 상전이가 많이 일어났을 것으로 생각된다.

3.2. 기계적 성질

고온가압 소결된 AZN 시편과 AZ 시편의 상대밀도는 AZN 시편의 경우 99%였으며 AZ 시편은 100%이었다. Table 2는 각 시편의 정도값을 보여준다 모든 시편에서

Table 2. Vickers Hardness and Toughness(K_{IC}) of Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb and Al_2O_3 - ZrO_2 Composites Hot Pressed at 1650°C for 30 min in Ar.

	VICKERS HARDNESS (Kg/mm ²)	FRACTURE TOUGHNESS (MPa·m ^{1/2})
AZ-5	1900	3.3
AZN-5	1400	4.1
AZ-10	1800	3.6
AZN-10	1300	4.8

ZrO_2 의 양이 증가할수록 경도값이 감소하였다. 반응소결 시편의 경도값은 ZrO_2 의 함량에 무관하게 서로 거의 비슷한 경도값을 보이고 있으며, AZ-series 시편의 경도값보다 작다. 이처럼 AZN 시편의 경도값이 낮은 것은 1%의 기공을 포함하고 있다는 것 외에도 두 가지 가능성이 있다고 생각된다. 첫째, Nb금속상의 존재에 따른 Young's modulus의 감소이다. 즉 반응소결 시편은 약 5 vol%의 Nb금속상을 포함하고 있는데 Nb의 Young's modulus가 104.9 GPa로 Al_2O_3 의 300 GPa에 비해 훨씬 작아 Young's modulus의 감소와 함께 경도의 감소도 일어난 것으로 생각된다. 이는 Al_2O_3 -Mo 복합체를 연구한 Rankin 등의 결과와도 유사하다. 두번째 가능성으로는 미세균열의 생성이다. Lange¹⁷⁾는 Al_2O_3 - ZrO_2 계의 경도값은 ZrO_2 의 양이 증가할수록 감소하는 경향을 보이며, 특히 단사정 ZrO_2 의 파괴분율이 증가할수록 상변화에 의하여 미세균열이 형성되기 때문에 현저하게 감소한다고 보고하였다. 고온가압소결된 시편에 존재하는 단사정 ZrO_2 의 파괴분율은 AZN-5에서 55.8%, AZN-10에서 35.5%이고, AZ-series 시편은 모두 단사정 ZrO_2 가 존재하지 않았다. 따라서, AZN-series 시편이 AZ-series 시편보다 작은 경도값을 나타내는 것은 Lange의 결과로도 설명할 수 있으며, 이 시편들은 미세 균열을 포함하고 있는 것으로 짐작된다.

반면 Table 2에 나타낸 바와같이 반응소결한 AZN-5와 AZN-10의 파괴인성값은 AZ-5와 AZ-10의 값보다 높다. 이처럼 Nb입자를 포함한 시편의 파괴인성값이 높은 것은 Nb입자의 강화효과 때문인 것으로 생각된다. 특히 AZN시편의 경우 AZ시편의 경우보다 정방정 ZrO_2 입자의 양이 적어서 ZrO_2 에 의한 강화효과가 감소했을 것이라는 점을 감안할 때 Nb입자의 강화효과는 분명함을 볼 수 있다. Krstic¹⁰⁾는 brittle한 기지에 ductile한 입자를 분산시켜 Fig. 5에서와 같이 균열이 ductile한 입자를 가로질러 전파할 때 소성변형을 통해 높은 파괴인성을 얻을

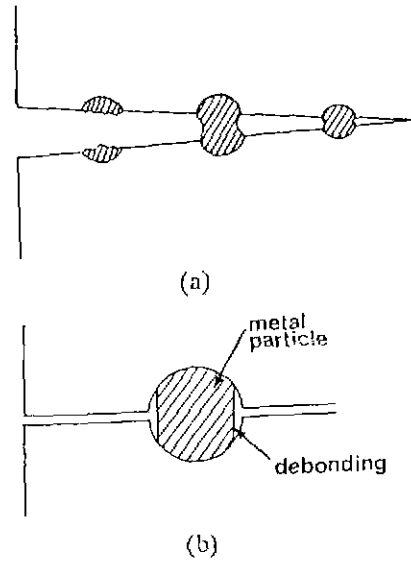


Fig. 5. Schematic representation of the fracture of ductile particle strongly bonded to brittle matrix; (a) crack bridging, (b) debonding¹⁰⁾.

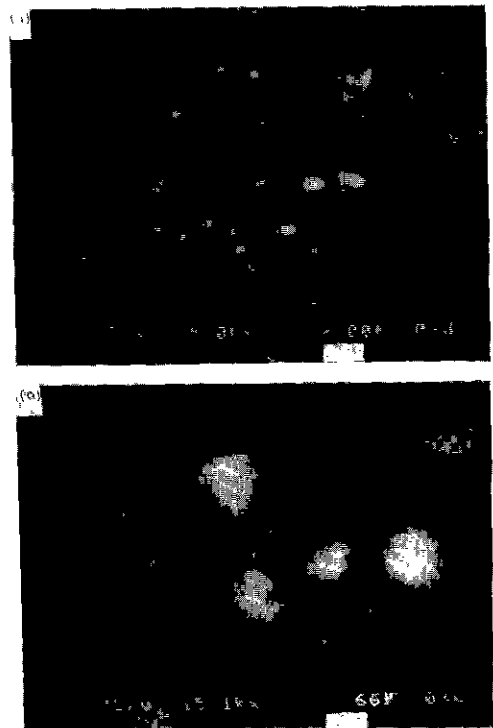


Fig. 6. SEM micrographs showing (a) crack propagated through Nb metal particles and (b) deformation of Nb particle.

수 있음을 보고하였다. 이 경우 ductile한 입자로 입내 파괴가 일어나기 위해서는 기지와 입자간의 계면에서 bonding이 필수적이며 기지와 입자의 열팽창 계수가 비슷하여야 한다고 하였다. 한편, Fig 5(b)에서처럼 균열전파시 약간의 debonding이 있을 때 파괴인성에 있어서 최대의 효과를 얻을 수 있다고 하였다. Al_2O_3 와 Nb는 열팽창계수가 비슷하고 강한 bonding을 이루는 것으로 알려져 있으므로¹⁸⁾ Krstic가 제시한 조건을 잘 만족하고 있는 계임을 알 수 있다.

Fig. 6은 indentation에 의해 생긴 균열로서 $Al_2O_3-ZrO_2-Nb$ 계에서 Nb금속입자로의 입내파괴와 동시에 소성변형이 일어났음을 보여준다. 즉, Fig. 6(a)는 균열의 진행초기 부분으로서 Nb입자의 입내 파괴(화살표)가 일어났음을 볼 수 있으며, Fig 6(b)는 균열의 선단 부분으로서 Nb입자가 소성변형(화살표)되었음을 알 수 있다. 이는 Fig. 5의 모델과 잘 일치하는 현상이다. Nb은 bcc구조로 기지상에 비하여 ductile하므로 Nb입자내로 균열이 진행하였을 때 Nb금속이 소성변형되고 이로 인하여 파괴인성이 증진되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

Al_2O_3 , ZrO_2 , $ZrAl_2$ 와 Nb_2O_5 의 분말을 사용하여 반응소결방법으로 $Al_2O_3-ZrO_2-Nb$ 삼원계 복합체를 제조하였으며, 이 때 수반되는 반응소결거동과 미세구조, $Al_2O_3-ZrO_2-Nb$ 복합체의 기계적 성질과 파괴거동에 미치는 Nb금속입자의 영향 등을 연구하였다.

$ZrAl_2$ 와 Nb_2O_5 의 반응은 Nb_2O_5 가 액상으로 됨과 동시에 일어났으며, 반응속도가 빨라서 수분 이내에 완료되는 것으로 보인다. 반응에 의하여 생성된 ZrO_2 입자와 Nb입자는 서로 인접해 있으며, 큰 덩어리로 되어 있었고 시편 전체에 걸쳐 존재하였다. 이러한 양상은 반응물질인 금속 $ZrAl_2$ 입자가 컸기 때문인 것으로 생각된다. 시편의 밀도는 높은 편이었으나 큰 기공들이 존재하였다. 이는 반응진행중에 생긴 것으로, 반응에 의하여 생기는 부피 감소가 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다. 생성된 ZrO_2 상에서 정방정 ZrO_2 상의 상대 부피분율은 1650°C에서 30분 소결한 AZN-5시편의 경우 35.5 vol%였다. 이와 같이 정방정 ZrO_2 의 상대 부피분율이 작은 것도 $ZrAl_2$ 입자가 커서 생성된 ZrO_2 입자 역시 컸기 때문으로 보여진다. 반응소결된 시편은 금속 Nb가 없는 AZ 시편에 비해 경도값은 낮게 나타났으나 파괴인성에서는 보다 높은 값을 나타내었다

본 연구가 가지는 의미는 현재 많이 연구되고 있는

Al_2O_3 기지 복합체에 ductile한 제 3상 금속입자를 반응소결을 이용하여 미세하게 분산시킬 수 있다는 것과 Nb입자를 분산시킴으로써 기계적 성질을 증진시킬 수 있다는 가능성을 제시하였다는 데에 있다. $Al_2O_3-ZrO_2-Nb$ 계 복합체에서 Nb입자의 효과는 입내 파괴와 동시에 소성변형을 일으켜 파괴인성을 증진시킨다는 것이며, Nb입자의 분포, 크기와 양을 조절하면 보다 높은 파괴인성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 한편, 입도가 큰 $ZrAl_2$ 분말의 사용은 조대한 ZrO_2 입자를 생성시켰으므로 $ZrAl_2$ 입자크기를 보다 미세하게 분쇄하는 것이 더욱 우수한 기계적 성질을 갖는 $Al_2O_3-ZrO_2-Nb$ 계 복합체의 제조에 있어서 해결되어야 할 점이라고 판단된다.

REFERENCES

1. A.G. Evans, "Toughening Mechanisms in Zirconia Alloys", pp. 193-212 in Advances in Ceramics. Vol. 12. Science and Technology of Zirconia II Edited by N. Claussen, M. Ruhle, A. H. Heuer. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
2. P.F. Becher and G.C. Wei, "Toughening Behavior in SiC-Whisker-Reinforced Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(12), C-267-69 (1984).
3. M.P. Borom and M.Y. Lee. "Effect of Heating Rate on Densification of Al_2O_3-TiC Composites," *Adv. Ceram. Mat.*, **335-40** (1986).
4. C.O. McHugh, T.J. Whalen and M. Humenik, Jr., "Dispersion-Strengthened Aluminum Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(9), 486-91 (1966).
5. D.T. Rankin, J.J. Stiglich, D.R. Petrak and R. Ruh, "Hot-Pressing and Mechanical Properties of Al_2O_3 with an Mo-Dispersed Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(6), 277-81 (1971).
6. P. Hing and G.W. Groves, "Strength and Fracture Toughness of Polycrystalline Magnesium Oxide Containing Metallic Particles and Fibers." *J. Mat. Sci.*, **7**(4), 427-34 (1972).
7. M.A. Stett and R.M. Fulrath, "Strengthening by Chemical Bonding in Brittle Matrix Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(10), 599-600 (1968).
8. V.V. Krstic and P.S. Nicholson, "Toughening of Glasses by Metallic Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(9), 499-504 (1989).
9. Y. Nivas and R. M. Fulrath, "Limitation of Griffith

- Flaws in Glass Matrix Composites," *J. Am. Ceram Soc.*, **53**(4), 188-91 (1970).
10. V.D. Krstic, "On the Fracture of Brittle-Matrix/Ductile-Particle Composites," *Philos. Mag. A.*, **48**(5), 695-708 (1983).
 11. R.S. Roth, M.A. Clevinger and D. McKenna, Phase Diagrams for Ceramists, pp. 172, Vol. 3, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio (1964).
 12. T. Kôsmac, "Influence of MgO addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Al₂O₃-ZrO₂ Composites," **65**(5), C-66-67 (1982).
 13. E.E. Underwood, "Quantitative Metallography"; pp. 123-34 in *Metal Handbook*, Vol. 9, ASM, 1985.
 14. D.L. Porter and A.H. Heuer, "Microstructural Development in MgO-Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ)," *J. Am. Ceram Soc.*, **62**(5-6), 298-304 (1979).
 15. "CRC Handbook of Chemistry and Physics" Edited by R.C. Weast, M.J. Astle, and W.H. Beyer, 68th ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida (1987-1988).
 16. A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven and M. Rühle, "Stability of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram Soc.*, **65**(12), 642-50 (1982).
 17. F.F. Lange, "Transformation Toughening, Part 4," *J. Mat. Sci.*, **17**, 247-54 (1982).
 18. S. Morozumi, M. Kikuchi and T. Nishino, "Bonding Mechanism between Alumina and Niobium," *J. Mat. Sci.* **16**, 2137-44 (1981).
 19. R.E. Loehman and A.P. Tomsia, "Joining of Ceramics," *Ceram. Bull.*, **67**(2), 375-80 (1988).