

## 침투된 지르코니아-몰라이트 복합체의 미세구조 및 기계적 성질

손영권\* · 이윤복 · 김영우\*\* · 오기동 · 박흥채

부산대학교 재료공학부

\*(주)삼손퍼라이트

\*\*포항산업과학기술연구원

(1999년 12월 27일 접수)

### Microstructure and Mechanical Properties of Infiltrated Zirconia-Mullite Composite

Young Kwon Son\*, Yoon Bok Lee, Yeong Woo Kim\*\*,  
Ki Dong Oh and Hong Chae Park

Division of Matls. Engrg., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

\*Samson Perlite Co., Ltd., Kyongju 780-910, Korea

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

(Received December 27, 1999)

#### 초 록

부분적으로 반응소결된 몰라이트속으로 Y-TZP전구체를 침투시킴으로써 Y-TZP/몰라이트 복합체를 제조하였다. 몰라이트에 Y-TZP의 첨가(~7.2 wt%)는 순수한 몰라이트를 1620°C에서 10시간동안 소결한 소결체의 곡강도(118 MPa), 파괴인성 (2.6 MPa·m<sup>1/2</sup>), 미세경도(415 kg/mm<sup>2</sup>)를 각각 75, 70, 105%이상씩 증가시켰다. 최종소결단계에서 액상 실리카와 결정상 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰라이트화 반응으로 인하여 알루미늄이 풍부한 유리상이 몰라이트/몰라이트 입자의 접합영역에 잔존하였다. ZrO<sub>2</sub> 개재물은 몰라이트의 최종소결밀도를 증가시켰으나 이의 입성장을 효과적으로 억제시키지는 못하였다.

#### ABSTRACT

Y-TZP/mullite composites were prepared by the infiltration of Y-TZP precursor into partially reaction-sintered mullite. The addition of Y-TZP (~7.2 wt%) increased the bend strength(207 MPa), fracture toughness(4.6 MPa·m<sup>1/2</sup>) and Vickers microhardness(853 kg/mm<sup>2</sup>) of the uninfiltrated mullite sintered at 1620°C for 10 h by more than 75, 70 and 105%, respectively. Residual alumina-rich glass was observed at a mullite/mullite junction, due to the mullitization reaction of silica melt with crystalline α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during a final sintering. Although ZrO<sub>2</sub> inclusions improved the final sintered density of mullite they did not effectively prevent its grain growth.

**Key words :** Y-TZP/mullite composites, Infiltration, Y-TZP precursor, Partially reaction-sintered mullite

#### 1. 서 론

몰라이트(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)는 높은 고온강도 및 크립저항성, 낮은 열팽창계수 및 열전도도, 우수한 화학적 및 열적 안정성을 보유하므로 고온용 구조재료로서 각광을 받고 있으나 낮은 파괴인성(~2 MPa·m<sup>1/2</sup>)은 그 응용범위를 제한하고 있다. 따라서 구조재료로서 몰라이트의 효용을 향상시키기 위해서는 이의 고인성화가 필요하다. 몰라이트의 기계적 성질을 증진시키기 위하여 몰라이트 기지내에 분산 또는 석출되어진 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>)입자의 정방정에서 단사정으로의 응력유기상변태를 이용하고 있다.<sup>1-4)</sup> 이 상전이시 수반되는 체적팽창(~4%)과 전단변형(~6%)은 여러 인성기구를 유발한다.<sup>5)</sup>

몰라이트/ZrO<sub>2</sub>를 제조하기 위한 가장 보편적인 방법은 지

르콘(ZrSiO<sub>4</sub>)과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응소결을 이용하는 것이다.<sup>6-8)</sup> 이 방법은 원료 및 공정비용이 싸고, 순수한 몰라이트(파괴강도 ~200 MPa, 인성: ~2 MPa·m<sup>1/2</sup>)에 비하여 우수한 기계적 성질(파괴강도: ~400 MPa, 인성: ~4.5 MPa·m<sup>1/2</sup>)을 얻을 수 있다는 장점이 있으나 반응소결공정은 반응과 소결이 동시에 일어나기 때문에 이를 제어하기가 어렵다. 다른 방법으로는 ZrO<sub>2</sub>와 용융몰라이트<sup>2,9)</sup> 혹은 미세한 몰라이트<sup>1,10,11)</sup>의 분쇄된 혼합물 및 졸-겔법으로 얻어진 분말<sup>12-15)</sup>의 소결을 들 수 있으나, 이들은 지르콘의 반응소결에 비하여 비경제적이다. 비교적 최근에 Lathabai 등(1996)은 Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 지르콘의 혼합분쇄물의 압분체를 2단계 가열스케줄로 1550°C, 2시간 열처리하여 밀도 95%, 선수축율 ~8%, 파괴강도 330 MPa, 인성 <3 MPa·m<sup>1/2</sup>의 물성을 갖는 반응결합 몰라이트/ZrO<sub>2</sub>복합체를 얻었다.<sup>16)</sup>

다상 세라믹재료의 제조를 위하여 액상침투법이 이용되고 있다.<sup>17-19)</sup> 이 방법은 다공성 압분체에 액상물질을 침투시킨 뒤 열분해, 고상반응, 치밀화를 위하여 열처리한다. 압분체의 두께 및 용액속도로의 침적횟수를 조절함으로써 부분적으로 혹은 완전히 침투된 제2상을 갖는 복합체의 제조가 이 방법으로 가능하다.

본 연구에서는 적당한 기공을 함유하는 부분 반응소결된 블라이트의 내부로 지르코니아 전구체의 수용액을 침투시키는 방법으로 지르코니아-블라이트 복합체의 제조를 시도하고, 이의 미세구조 및 기계적 성질에 미치는 지르코니아 침투량의 영향을 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 예비 소결체의 제조

평균입경 0.6  $\mu\text{m}$ 인  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AES-11, Sumitomo Chemicals) 및 비정질  $\text{SiO}_2$ (Sigma Chemical Co.)분말을 출발물질로 사용하여 블라이트의 양론조성비(71.8 wt.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 28.2 wt.-%  $\text{SiO}_2$ )가 되게끔 아세톤을 분산매로하여 혼합한 다음 회전진공증발 시켰다. 건조물을 마노유발을 이용하여 분쇄하고 70 mesh 분급망을 통과시킴으로써 과립화하였다.

혼합분말을 각형(10×10×50 mm)의 금형몰드 내에 주입, 20 MPa의 압력으로 일축가압한 다음 200 MPa로 1분간 냉간 정수압 성형하였다. 적당한 예비 소결온도를 알아보기 위하여 전기로(LTD 1700, Lenton)를 사용하여 압분체를 1200~1600°C의 온도범위 내에서 4°C/min으로 공기 중에서 승온하여 2시간동안 유지시킨 후 로냉하였다. 제조된 예비 소결체에 대하여 X-선회절분석, 밀도 및 기공율을 측정하였다.

### 2.2. 침투 및 열처리

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 산화물로 환산하여  $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3=97/3$ (mol.-%)이 되는 2M농도의 혼합수용액을 제조하고, 이를 침투물질로 사용하였다. 적당한 침투 조건을 알아보기 위하여, 다공성의 예비 소결체를 혼합수용액 내에서 0.5~5시간동안 침적한 후 110°C에서 건조를 반복하는 방법으로 최대 3회까지 행하였다.

침투된 물질을 결정화시키기 위하여 850°C에서 2시간 하소시킨 후, 블라이트화 및 복합체의 치밀화를 위하여 최종적으로 1620°C에서 10시간 열처리하였다.

### 2.3. 물성측정

복합체의 부피밀도 및 기공율의 측정은 물을 매체로하여 아르키메데스법으로 행하였다. 0.5  $\mu\text{m}$  다이아몬드 분말로 최종 연마한 후, 1450°C에서 1시간 열에칭한 복합체 표면의 미세구조를 주사전자현미경(SEM, JSM-500, Jeol)을 사용하여 관찰하였다. Image Analyzer(Quantum 570, Cambridge)

를 사용하여 결정립의 크기를 측정하였다. 비정질상의 존재를 확인하기 위하여 투과전자현미경(TEM, CM 200, Philips)을 이용하였다. X-선회절장치(D/max-IIA, Rigaku)를 사용하여 복합체 표면의 결정상을 동정하였다.

만능시험기(Model 6025, Instron)를 사용하여 양면 연마한 3×4×40 mm 크기의 5개의 시편을 inner span 10 mm, outer span 30 mm, cross head speed 0.5 mm/min의 조건으로 복합체의 쥐임강도를 측정하였다. 압자입법(136° Vickers indenter, 1 kg, 10초)으로 복합체의 파괴인성<sup>20)</sup>을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 예비 소결체의 특성 및 침투

소성온도에 따른 압분체의 기공율 및 X-선회절패턴을 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다. 소성온도가 증가할수록 압분체의 기공율은 약 35%(1200°C)에서 10%(1600°C)정도까지 감소하였다. 1200°C에서는 석영과  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 회절선만이 출현하였다. 석영에서 크리스토팔라이트로의 현저한 상전이는 1400°C에서 일어났고, 블라이트의 생성( $\geq 1500^\circ\text{C}$ )과 더불어 크리스토팔라이트 및  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 회절강도는 감소하였다. 1600°C에서는 크리스토팔라이트의 회절선은 소실하였고, 블라이트와  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 만이 동정되었다. 이상의 XRD결과로부터, 출발물질로 사용한  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 비정질  $\text{SiO}_2$ 는 1200°C를 거치면서 비정질  $\text{SiO}_2$ 의 석영으로의 결정화 및 1400°C이상에서의 크리스토팔라이트로의 상전이 일어났으며, 1500°C이상에서  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 크리스토팔라이트가 반응하여 블라이트를 생성하며 1600°C에서는 미반응의  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 비정질(용융)상태의  $\text{SiO}_2$ 가 잔존하는 것으로 생각된다.  $\text{SiO}_2$ 의 여러 결정상과  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 출발물질로 사용하여 블라이트 생성의 온도존성을 연구한 결과<sup>21)</sup>에 의하면,  $\text{SiO}_2$ 유리와  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계

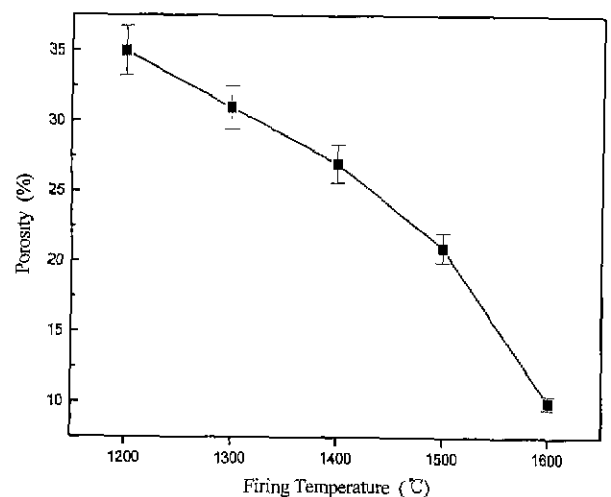
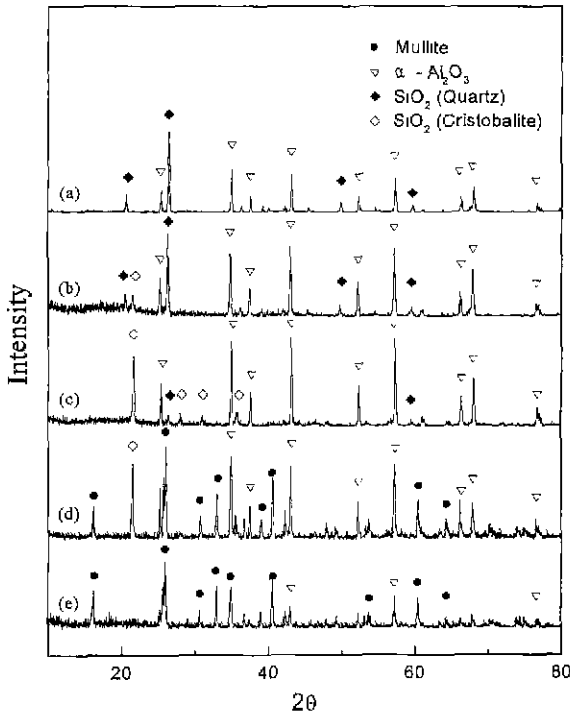
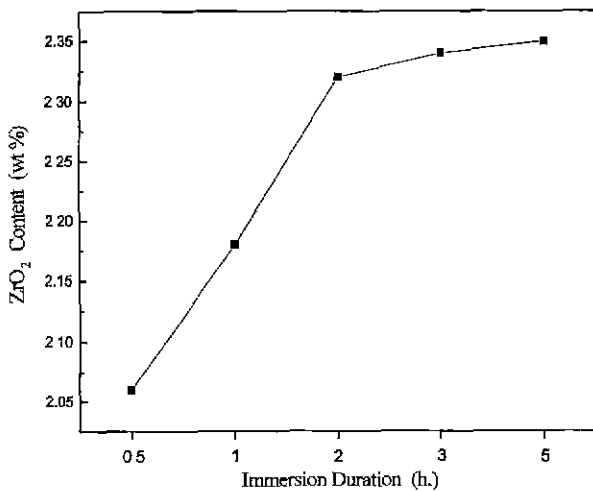


Fig. 1. Porosity change of unfiltrated powder compacts versus firing temperature.



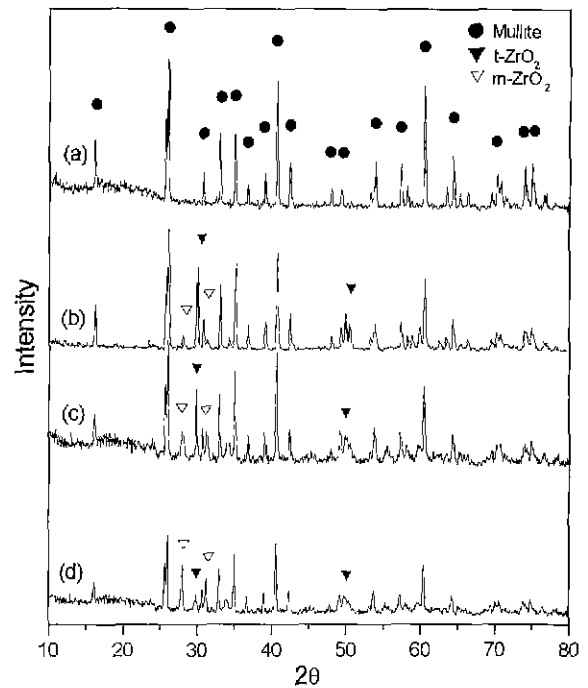
**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of unfiltrated powder compacts fired at various temperatures. (a) 1200°C (b) 1300°C (c) 1400°C (d) 1500°C (e) 1600°C.



**Fig. 3.** Variation of infiltrated ZrO<sub>2</sub> content versus immersion duration in solution.

에 있어서 플라이트의 생성반응은 플라이트화 이전에 거의 모든 SiO<sub>2</sub>유리는 크리스토팔라이트로 결정화하며 1550°C이하의 낮은 온도에서 크리스토팔라이트와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고상반응에 의해서 일어난다.

침적시간과 침적횟수에 따른 예비 소결체속으로 Zr(Y)O<sub>2</sub>의 침투 량을 Fig. 3에 나타내었다. 침적시간의 증가와 더불어 2시간까지는 Zr(Y)O<sub>2</sub>의 침투량은 현저히 증가하였으나 그 이상에서는 증가율이 미미하였다. 따라서 1회 침적시간



**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns of (a) uninfiltred, (b) one time, (c) two times and (d) three times infiltrated materials sintered at 1620°C for 10 h.

을 2시간으로 고정하고 침적횟수를 3회까지 증가시킬 때 Zr(Y)O<sub>2</sub>의 침투량은 약 7.2 wt%이었다.

이상의 결과를 토대로, 본 연구에서는 예비 소결체의 제조를 위한 압분체의 열처리 조건을 1500°C, 2시간으로, 예비 소결체의 내부로 수용액을 침투시키기 위한 침적조건을 1회 침적시간을 2시간으로 하여 최대 3회까지 반복하는 것으로 고정하였다.

### 3.2. 복합체의 특성

예비 소결체 내부로 침투된 가용성 복합염의 결정화를 위하여 850°C에서 2시간 하소한 후 1620°C에서 10시간동안 최종적으로 열처리한 물질의 X-선회절패턴을 Fig. 4에 나타내었다. 침투물질을 함유하지 않는 소결체의 경우는 플라이트상만이 동정되었으나 침투물질을 함유한 경우는 플라이트 이외에 지르코니아 결정상이 동정되었다. 지르코니아의 경우 정방정상 이외에 단사정도 존재하였으며, 단사정상의 회절강도는 침적횟수의 증가와 더불어 다소 증가하였다. 1600°C, 2시간 소결한 압분체(Fig. 1(e))에 대한 X-선회절분석결과, 미반응의 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 동정되었는데 반하여 크리스토팔라이트의 존재는 확인되지 않음으로부터 이 온도부근에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>평형상태<sup>22)</sup>에서 볼 수 있는 바와 같이 실리카를 다량 함유하고 있는 액상이 생성되었을 것으로 예상된다. 그런데 이 압분체의 1620°C, 10시간(Fig. 4(a)) 소결체에서는 플라이트상만이 동정되었다. 이로부터 플라이트 생성의 최종단계는 액상의 실리카와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 반응에 의해서 지

배될 것으로 추정된다.

변태인성(transformation toughening)은 준안정 정방정 지르코니아 입자가 변태의 가장자리에 존재할 때 일어날 수 있기 때문에, 이 기구에 의한 인성의 증가를 위해서는 상온에서 t-ZrO<sub>2</sub>를 유지시키는 것이 무엇보다 필요하다. 소결은 도로부터 냉각시 t-ZrO<sub>2</sub>의 단사정으로서의 변태는 지르코니아 입자의 조성, 크기 및 형상에 의존한다.<sup>23)</sup> 입체크기(D<sub>c</sub>)이상 을 갖는 t-ZrO<sub>2</sub>입자는 냉각과정중 단사정으로 자발적으로 변태하며, 이로 인하여 미세균열이 발생할 수 있다. 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>에 있어서 D<sub>c</sub>는 <1 μm인 것으로 알려져 있다.<sup>24)</sup> 동일한 횡수로 침적시킨 5개의 소결시편의 표면에 대한 X-선회절정량분석<sup>25)</sup>을 행한 결과, m-ZrO<sub>2</sub>/(m+t)-ZrO<sub>2</sub>의 평균 값은 3회(32.8 vol%) 침적시가 1회(24.7 vol%) 및 2회(28.5 vol%) 침적시킨 경우보다 다소 크게 나타났다. 비교적 많은 양의 단사정상의 존재는 플라이트를 치밀화시키기 위하여 설정한 소결조건(1620°C, 10시간)하에서 다수의 정방정 지르코니아 입자가 냉각과정중 단사정으로서의 자발적인 변태를 위한 입체크기이상으로 성장하였기 때문으로 생각된다. 아울러 반복되는 침적횟수의 증가는 예비소결체의 주어진 기공내에 존재하는 지르코니아의 양을 증가시키고, 소결시 응집입자내에서의 입체소멸에 의해서 다수의 정방정 입자가 입체크기이상으로 성장할 수 있을 것이다.

최종 소결후 플라이트/ZrO<sub>2</sub>복합체의 부피밀도와 기공율을 침적횟수의 함수로써 Fig. 5에 나타내었다. 지르코니아의 침투로 인하여 플라이트의 치밀화는 증가하였다. 플라이트의 이론밀도(3.15 g/cm<sup>3</sup>)을 기준으로하여, 순수한 플라이트의 경우는 소결밀도가 69.8%(겉보기 기공율: ~10%)정도로 비교적 낮았으나 지르코니아의 복합화로 인하여 최대 94.6%(겉보기 기공율: ~1.2%)까지 증가하였다. 침적횟수가 1회에서 3회로 증가함에 따라서 복합체의 겉보기 부피밀도는 약 41%정도 증가하였고 겉보기 기공율은 약 20% 감소하였다.

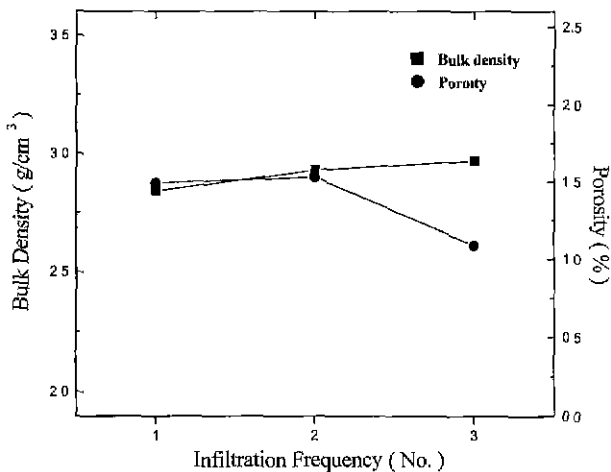


Fig. 5. Bulk density and apparent porosity of the composites sintered at 1620°C for 10 h with infiltration frequency.

소량의(~7.2 wt%) 지르코니아의 침투로 인한 겉보기 소결 밀도의 증가는 압분체 기공율의 감소, 기저물질에 비하여 침투물질의 빠른 소결속도 및 높은 비중(6.10)에 기인하는 것 같다.

지르코니아의 침투량에 따른 최종 소결체의 미세구조를 Fig. 6에 나타내었다. 소결체는 지르코니아의 함유여부에 관계없이 전반적으로 미세한(<0.5 μm) 입체기공과 조대한(~5 μm) 공공(void)을 함유하고 있었다. 플라이트(검은 입자)의 대부분은 수 μm정도의 크기를 갖는 다각형이었으나 공공(Fig. 6(c))이나 지르코니아(흰 입자)(Fig. 6(d))주변에서 >10 μm의 장축을 갖는 각주형상의 과대한 성장을 한 입자도 확인되었다. 지르코니아의 침투는 순수한 플라이트(Fig. 6(a))에 비하여 치밀화를 증가시키고 공공의 존재범위를 감소시켰으나 공공의 크기 및 입자의 크기를 효과적으로 억제시키지는 못한 것 같다. 지르코니아 개재물은 주로 다각형의 단일입자의 형태로 플라이트의 입계에 분산되어져 있었으며, 침적횟수가 증가함에 따라서 상대적으로 많은 량의 보다 큰 지르코니아 다각형의 입자가 플라이트의 입계에, 미세한(<0.7 μm) 구형의 입자가 플라이트의 입계 및 입내에 존재(Fig. 6(c, d))하였다.

특히 반응소결의 후기단계(>1200°C)에서 낮은 함량의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>조성의 액상소결은 미세한 입자의 기저상에 파묻혀 있는 비교적 큰 각주상의 플라이트 결정을 만들며, 높은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량을 갖는 조성은 고상반응소결의 결과 부수적으로 발생하는 약간의 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자와 등축상의 미세한 플라이트입자를 갖는 미세구조를 발달시킨다.<sup>26)</sup> 후기소결단계에서 플라이트의 과대한 입성장이 전적으로 입계를 따라 존재하는 규산염 액상의 잔유물에 기인<sup>27)</sup>한다고만은 볼 수 없을 것 같다. 본 연구에서는 순수한 플라이트의 미세구조에서는 소결과정중 액상의 생성이 예상되는데도 불구하고 현저한 과대한 입성장이 일어나지 않았는데 반하여 지르코니아를 함유하는 플라이트의 소결체에서는 aspect비(>6)가 큰 각주상의 플라이트 입자가 일부 존재하였다(Fig. 6). Melo 등<sup>28)</sup>에 의하면, 4성분계 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>에서의 반응소결과정은 전이 액상의 생성을 통하여 일어나며 이때 유리상으로서 잔존하는 액상의 양은 복합체의 <1 vol%에 불과하다. 따라서 본 연구에서의 지르코니아를 함유하는 플라이트에서의 과대한 입성장은 고상소결에서 흔히 나타나는 불순물이나 기공의 존재에 의해서 연속적인 균일한 입성장이 저지됨으로써 일어나는 2차재결정에 기인하는 것 같다. 한편, 반응소결에 의한 플라이트/지르코니아 복합체의 제조시 잔류하는 유리상의 성분과 관련하여, Snkrishna 등<sup>29)</sup>은 ZrSiO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계에서 실리카를 유리의 주성분으로 제시하였는데 반하여 본 연구에서는 Fig. 7에서 볼 수 있는 바와같이 실리카에 비하여 알루미늄이 상대적으로 풍부한 유리상이 플라이트/플라이트 입자의 접합영역에 존재할 수 있음이 확인되었다. 이것은 앞서서도 언급한 바와 같이 플라이트화의 최

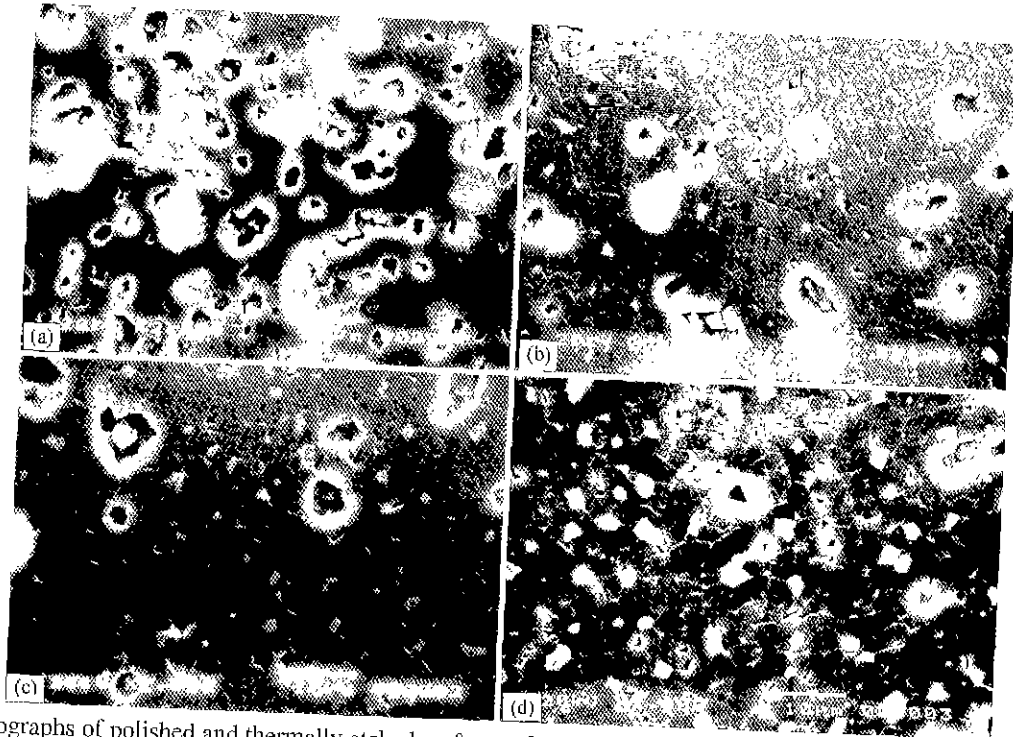


Fig. 6. SEM micrographs of polished and thermally etched surfaces of (a) uninfiltrated mullite and (b) one time, (c) two times and (d) three times infiltrated ZrO<sub>2</sub>/mullite composites, sintered at 1620°C for 10 h.

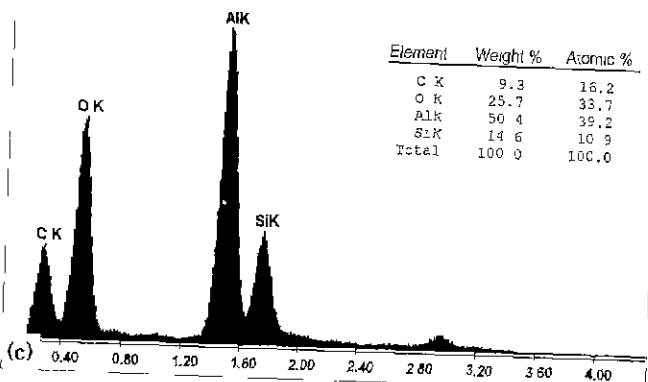
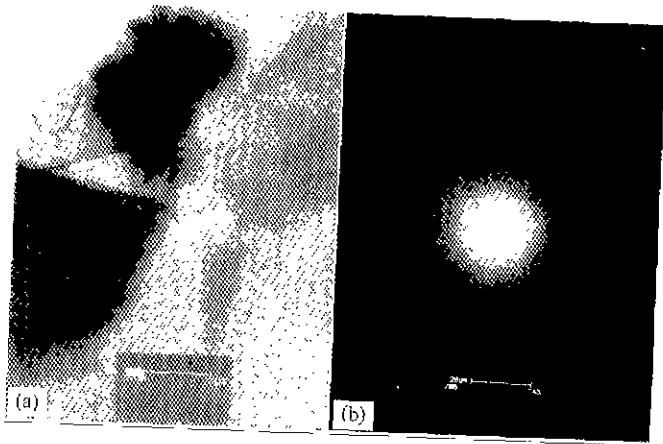


Fig. 7. (a) Bright field TEM micrograph and (b) microbeam diffraction, showing the glassy phase at a mullite/mullite triple point. (c) EDS spectrum and ion concentration on this glassy phase.

Table 1. Bend Strength, Fracture Toughness, Microhardness and ZrO<sub>2</sub> Content of Uninfiltrated and Infiltrated Mullite after Sintering at 1620°C for 10 h

	Strength (MPa)	Toughness (MPa · m <sup>1/2</sup> )	Microhardness (kg/mm <sup>2</sup> )	ZrO <sub>2</sub> content (wt%)
Uninfiltrated	118	2.7	415	-
One time infiltrated	164	3.0	800	3.3
Two times infiltrated	190	3.9	895	4.6
Three times infiltrated	207	4.6	853	7.2

중단계에서 다량의 액상 실리카가 결정상의 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하였기 때문으로 생각된다.

플라이트/지르코니아 복합체의 기계적 성질을 Table 1에 요약하였다. 침적횟수의 증가에 따른 치밀화와 지르코니아의 침투량이 증가할수록 복합체의 기계적 성질은 향상되었다. 순수한 플라이트 소결체의 파괴강도, 인성 및 미세경도가 각각 118 MPa, 2.7 MPa · m<sup>1/2</sup>, 415 kg/mm<sup>2</sup>인데 반하여 3회 침적한 경우(ZrO<sub>2</sub> 7.2 wt%)의 이들 값은 각각 207 MPa, 4.6 MPa · m<sup>1/2</sup>, 853 kg/mm<sup>2</sup>로 증가하였다. 지르코니아 침투에 따른 기계적 성질의 향상은 i) 치밀화의 증가, ii) 소결체의 표면에 지르코니아 농도의 증가로 인한 표면압축응력의 발생, iii) 서로 다른 열팽창계수를 갖는 몰라

이트( $5.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )와 지르코니아( $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )의 입계에 생성되는 잔류응력<sup>30)</sup>에 기인하는 것 같다.

#### 4. 결 론

액상침투법을 이용하여  $\text{ZrO}_2$ 를 ~7.2 wt%까지 첨가시킨 반응소결 몰라이트(1620°C, 10 h)는 순수한 몰라이트에 비하여 강도(207 MPa)와 파괴인성( $4.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )이 향상되었다. 최종소결온도까지 가열활동한 실리카액상과  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 몰라이트화 반응에 따른 몰라이트의 화학양론조성에 비하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 풍부한 유리상이 몰라이트/몰라이트 입계에 존재할 수 있음을 확인하였다.  $\text{ZrO}_2$ 입자는 몰라이트의 입계 및 입내에 위치하였다.  $\text{ZrO}_2$ 입자는 몰라이트의 입성장을 효과적으로 억제하지는 못하였다.

#### REFERENCES

1. J. S. Moya and M. I. Osendi, "Microstructure and Mechanical properties of Mullite/ $\text{ZrO}_2$  Composites," *J. Mater. Sci.*, **19**, 2909-2914 (1984).
2. S. Prochazka, J. S. Wallace and N. Claussen, "Microstructure of Sintered Mullite-Zirconia Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(8), C-125-C-127 (1983).
3. Q. M. Yuan, J. Q. Tan and Z. G. Jin, "Preparation and Properties of Zirconia-Toughened Mullite Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 265-267 (1986).
4. J. S. Moya and P. Miranzo, "Influence of Processing Methods on Microstructural and Mechanical properties of R. S. Mullite/ $\text{ZrO}_2$  Composites," pp. 1317-1324 in High Tech Ceramics. Edited by P. Vincenzini. Elsevier Science Publishers B.V, Amsterdam, 1987.
5. D. J. Green, R. H. J. Hannink and M. V. Swam, Transformation Toughening of Ceramics. pp. 57-93, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1989.
6. 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).
7. E. I. Di Rupo and M. R. Anseau, "Solid State Reactions in the  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  System," *J. Mater. Sci.*, **15**, 114-118 (1980).
8. J. S. Wallace, G. Petzow and N. Claussen, "Microstructure and Property Development in *In Situ*-Reacted Mullite- $\text{ZrO}_2$  Composites," pp. 436-442 in Advances in Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia. Edited by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1984.
9. G. De Portu and J. W. Henney, "The Microstructure and Mechanical Properties of Mullite-Zirconia Composites," *Brit. Ceram. Trans. J.*, **83**, 69-72 (1984).
10. J. S. Moya and M. I. Osendi, "Effect of  $\text{ZrO}_2$ (ss) in Mullite on the Sintering and Mechanical Properties of Mullite/ $\text{ZrO}_2$  Composites," *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 599-601 (1983).
11. J. M. Rincon, T. R. Dinger, G. Thomas, J. S. Moya and M. I. Osendi, "Microstructure of Mullite/ $\text{ZrO}_2$  and Mullite/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  Tough Ceramic Composites," *Acta. Metall.*, **35**(5), 1155-1179 (1987).
12. M. G. M. U. Ismail, Z. Nakai and S. Somiya, "Properties of Zirconia-Toughened Mullite Synthesized by the Sol-Gel Method," pp. 553-566 in Advances in Ceramics, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III. Ed. by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
13. H. Kamiaka, C. Yamagishi and J. Asaumi, "Mechanical Properties and Microstructure of Mullite-SiC- $\text{ZrO}_2$  Particulate Composite," pp. 509-518 in Ceramic Transactions, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composites. Edited by S. Somiya, R. F. Davis and J. A. Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
14. H. Shiga, M. G. M. U. Ismail and K. Katayama, "Sintering of  $\text{ZrO}_2$  Toughened Mullite Ceramics and Its Microstructure," *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed.*, **99**, 782-786 (1991).
15. K. Rundgren, P. Elfving, R. Pompe, K.P.D. Lagerlof and B. Larsson, "Comparative Study of Sol-Gel Prepared Mullite and Mullite- $\text{ZrO}_2$  Composites With and Without  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ," pp. 1043-1052 in Advances in Ceramics, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III. Edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
16. S. Lathabai, D. G. Hay, F. Wagner and N. Claussen, "Reaction-Bonded Mullite/Zirconia Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(1), 248-256 (1996).
17. S. J. Glass and D. J. Green, "Surface Modification of Ceramics by Partial Infiltration," *Adv. Ceram. Mater.*, **2**(2), 129-131 (1987).
18. S. J. Glass and D. J. Green, "Fabrication of Multiphase Particulate Ceramics by Infiltration into Powder Compacts," pp. 784-791 in Ceramic Transactions, Vol. 1B, Ceramic Powder Science II. Edited by G.L. Messing, E. R. Fuller, Jr. and H. Hausner. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
19. B. R. Marple and D. J. Green, "Incorporation of Mullite as a Second Phase into Alumina by an Infiltration Technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(11), C-471-C-473 (1988).
20. K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, "Evaluation of KIC of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Cracks-to-Indent Ratio," *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 13-16 (1982).
21. H. Schneider, K. Okada and J. Pask, Mullite and Mullite Ceramics, pp. 158-159, John Wiley & Sons, Chichester, 1994.
22. N. L. Bowen and J. W. Greig, "The System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**(4), 238-254 (1924).
23. N. Claussen, W. M. Kriven and R. F. Pabst, "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**(6), 559-562 (1977).
24. F. F. Lange, "Transformation Toughening: Part 3 Experimental Observation in the  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  System," *J. Mater. Sci.*, **17**, 240-246 (1982).
25. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetra-