

졸-겔법을 이용하여 제조한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 세라믹스에 미치는 하소온도의 영향

우상국* · 김종희
한국과학기술원 재료공학과
* 한국동력자원연구소
(1987년 6월 2일 접수)

Effect of Calcination Temperature on $Al_2O_3-ZrO_2$ Ceramic Prepared by Sol-Gel Process

Sang-Kuk Woo* and Chong-Hee Kim
Dept. of Materials Science & Engineering, KAIST
* Korea Institute of Energy & Resources
(Received June 2, 1987)

요 약

본 연구는 졸-겔법을 이용하여 제조한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 세라믹스의 하소 온도에 따른 분말 및 소결 특성을 조사하기 위하여 행하였다.

졸-겔법을 이용하여 분말을 제조하고 800, 900, 1000, 1200°C로 하소한 후 X-선 회절기, Hg porosimeter 등을 이용하여 특성 변화를 조사하였다.

하소 온도가 1100°C일때 가장 좋은 분말 및 소결 특성을 나타내었으며, 17 vol % ZrO_2 가 첨가된 경우에도 69%의 정방정 상이 상온에서 존재하였다.

ABSTRACT

Characteristics of $Al_2O_3-ZrO_2$ powders prepared by sol-gel process and their sintering behavior were investigated as a function of calcination temperature.

The sol-gel processed powders were calcined at 800, 900, 1000, 1100, 1200°C, and analyzed by X-ray diffraction technique. Pore size and distribution of green compact of the calcined powders were measured by mercury porosimeter.

It is suggested that the optimal temperature of calcination for the sintering of $Al_2O_3-ZrO_2$ powder prepared by sol-gel process is 1100°C. In the Al_2O_3 -17vol.% ZrO_2 sintered specimen, which was sintered at 1600°C for 2hrs in air, 69vol.% tetragonal phase existed.

1. 서 론

요업 재료에 있어서 원료 분말의 특성은 최종 제품의 물성을 좌우하게 되며 특히 원료 분말 중 불순물의 존재는 소결 후 최종 물성에 커다란 영향을 준다. 다성 분계 요업재료를 제조할 때 주로 ball mill 을 이용하여 분쇄 및 혼합을 하게되며 이때 불순물의 혼입이 쉬울 뿐 아니라 미세하고 균일한 혼합물을 얻을 수 없다.

이러한 문제점을 해결하고자 가용성 액체 용액으로부터 분말을 제조하는 습식 화학 방법이 개발 되었으며, 그중 알코옥사이드(alkoxide)의 가수 분해를 이용한 분말 제조 연구는 Madziyasni⁽¹⁾ 등에 의하여 처음으로 시도되었다. 이 방법은 그 이후 UO_2 , ThO_2 ⁽²⁾ 등의 핵 연료를 제조하는 방법으로 연구가 진행 되었으며 근래에는 핵 연료 이외의 산화물 제조에도 응용되고 있다.⁽³⁻⁶⁾ 따라서 등적 구조 재료로서 강도와 파괴인성 증진에 뛰어난 지르코니아 요업체에서도 이방법을 응용하게 되었다.

지르코니아는 단사정, 정방정 간의 martensite 전이⁽⁷⁾를 이용한 에너지 흡수기구로 인하여 강도 및 파괴인성을 크게 증진시킬 수 있으며, 이때 첨가되는 CaO, MgO, Y_2O_3 등의 희토류 산화물 첨가제 양을 조절하고 적절한 열처리 과정을 통해 입방정 결정립 내에 정방정 상이 존재하는 부분 안정화 지르코니아(PSZ: Partially Stabilized Zirconia)를 제조할 수 있다.^(8,9) 이러한 부분 안정화 지르코니아의 파괴인성 증진 기구로는 정방정 상이 단사정으로 전이시 martensite 전이특성인 응력 유도 상전이에 의한 균열 선단 에너지를 흡수함으로써 균열 전파 에너지를 감소시키는 것으로 설명되어 지고 있다.⁽¹⁰⁾ 또한 이러한 강화 기구를 이용하여 정방정 ZrO_2 를 Al_2O_3 ⁽¹¹⁾, spinel⁽¹²⁾, mullite⁽¹³⁾ 등의 기지 내에 이차 상으로 분산시켜 고인성 세라믹스를 제조하는 방법에 대해서도 활발한 연구가 진행되고 있다.

2. 실험방법

2-1. $Al_2O_3-ZrO_2$ 세라믹스 분말 제조

본 연구에 사용한 제조공정은 Fig.1과 같다. $Al(OC_3H_7)_3$ * 를 isopropyl alcohol ** 을 용매로하여 반응조에서 용해시킨 뒤, 이 용액에 $Zr(OC_3H_7)_4$ *를 각각 10, 13, 17

* Fluka., Ltd., Swiss

** Shinyo, Ltd., Japan

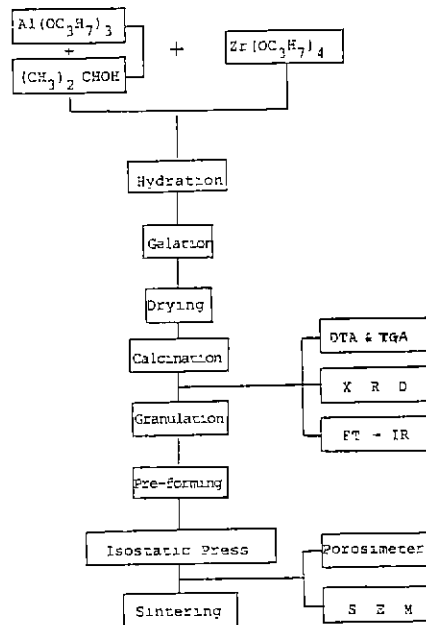


Fig. 1. Experimental procedure

vol%이 되도록 첨가하고 반응 용기 내에서 60 분간 혼합하여 준비하였다. 이때 반응용기 내부의 온도는 $80^{\circ}C$ 로 유지하였다. 이렇게 혼합된 졸은 알코옥사이드와 mol 비가 10이 되도록 물을 첨가하여 가수분해하였고 20 시간동안 겔화 하였다. 이와같이 얻어진 wet-gel을 건조 경화시키기 위하여 $100^{\circ}C$ 의 oven속에서 건조하였다. 건조된 분말들은 하소분하여 산화물 상태로 만들었으며, 이때 최적 조건의 하소온도를 하여 산화물 상태로 만들었으며, 이때 최적 조건의 하소온도를 얻기 위하여 $800^{\circ}C$, $900^{\circ}C$, $1000^{\circ}C$, $1100^{\circ}C$ $1200^{\circ}C$ 에서 각각 2 시간씩 하소하였다.

2-2. 성형 및 소결

산화물 상태로 하소된 분말을 -60 mesh로 조립화하고 내경 17mm인 원형 금형을 이용하여 $520 kg/cm^2$ 의 압력으로 cylindrical 하케, 1차 성형한 다음 $1400 kg/cm^2$ 의 압력으로 isostatic pressing 하였다.

소결에 사용된 전기로는 kantal super를 일원으로 하여 zirconia fiber로 만들어진 단열재가 내장된 box 전기로를 사용하였으며, $1600^{\circ}C$ 공기중에서 2시간 소결시킨 후 로빙하였다.

2-3. 특성조사

2-3-1. 열중량 분석 및 열시차 분석***

*** Gravatron, Tokyo, Japan

제조된 분말의 열분해 특성 및 상변화 과정을 관찰하기 위하여 열중량 및 열시차 분석을 하였다. 이때 승온속도는 $5^\circ C/mm$ 로 $1200^\circ C$ 까지 관찰 하였다.

2-3-2 X선 회절 분석

졸-겔법에 의하여 얻어진 분말과 이 분말로 소결된 소결체의 상을 분석하기 위하여 Cu target 과 Ni filter 를 이용하여 X-선 회절 분석을 하였다. X-선 회절 분석은 scan speed, $4^\circ/mm$, 그리고 full scale count 1000 cps 인 조건으로 $20 \sim 70^\circ$ 의 2θ 범위에서 행하였다. 이때 얻어진 peak 중 정량 분석을 위하여 Garvie⁽¹⁷⁾ 등이 제안한 식을 사용하였다.

2-3-3 기공 분포 및 성형 밀도 측정

응집된 입자의 크기를 관찰하기 위하여 Hg porosimeter *를 사용하여 하소온도 ($900^\circ C$, $1100^\circ C$, $1200^\circ C$) 에 따른 성형체의 기공 분포를 관찰하였다.

2-3-4 IR-분광 분석**

고온에서의 무게 감소 원인을 조사하기 위하여 $800^\circ C$, $1000^\circ C$, $1200^\circ C$ 로 하소된 분말을 KBr 과 섞어서 펠렛을 만들어 측정하였다. 이때 IR 스펙트럼 상에 나타나는 흡수대의 peak 들 중 3460 cm^{-1} 부근의 흡수대는 O-H 결합에 의한 것이고 2970 cm^{-1} 부근의 흡수대는 C-H 결합, 1640 cm^{-1} 부근의 흡수대는 H-O-H 결합에 의해 나타났다.

2-3-5 소결 밀도 측정

소결된 시편의 밀도는 ASTM Cro-74 방법에 의해 부피 비중을 측정 하였다. 측정시 측정에 미치는 외적 요인을 보정하기 위하여 동일 조성의 시편 3개를 취하여 측정한 후 평균값을 택하였으며 이러한 작업을 5회 반복하여 평균값의 상한치와 하한치로 오차 바를 표시 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 분말 특성

3-1-1 열중량분석 및 열시차분석

$Al_2O_3-ZrO_2$ 분말의 열중량분석 및 열시차분석 결과를 다음 Fig.2에 도시하였다. 건조겔의 열중량분석 결과 $600^\circ C$ 까지 계속 감량이 발생하였고 이때 감량 변화율도 변하였다. 이와같은 무게 감량 변화는 Clack⁽⁶⁾ 등이 보고한 바와같이 건조겔 속에 잔존하고 있는 흡착수분과 유기물질의 증발 및 산화 그리고 다축합 반응의 결과라고 생각된다.

* Autopore 9200 micromeritics Co., U. S. A

** Analect instrument fx-6160, U. S. A

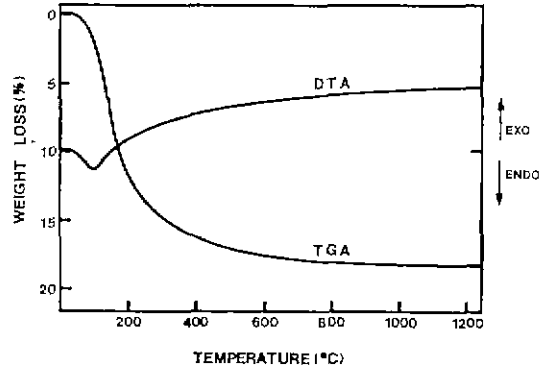


Fig. 2. DTA and TG curve of dried gel.

건조겔의 열시차 분석 결과 $100^\circ C$ 전후에서의 흡열 peak 는 건조겔의 내부에 남아있던 흡착 수분 및 일부 유기물의 증발에 기인하며, $200^\circ C$ 이상에서의 넓은 온도 범위에 걸친 발열 반응 현상은 잔존 유기물의 산화 및 겔의 결정화에 기인되는 것으로 보인다.

3-1-2 X-선 회절 분석

$Al_2O_3-10\text{ vol } \% ZrO_2$ 의 하소온도에 따른 X-선 회절분석 결과는 Fig. 3과 같다. $800^\circ C$ 에서 $\gamma-Al_2O_3$ 가 존재하고 있으며 $900^\circ C$ 에서부터 $\theta-Al_2O_3$ 가 생

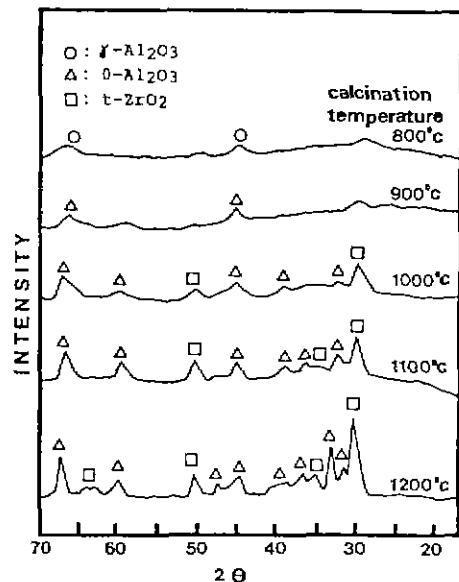


Fig. 3. XRD patterns of the $Al_2O_3/10\text{ vol } \% ZrO_2$ powder calcined at various temperature for 2 hrs.

기 시작하여 온도가 올라갈수록 θ peak의 intensity가 커짐을 알 수 있다. 또한 정방정 ZrO_2 가 $800^\circ C$ 에서부터 생기기 시작하여 온도가 증가할수록 intensity가 커지는 양상을 볼 수 있다. 따라서 온도가 올라갈수록 Al_2O_3 는 θ 상으로 ZrO_2 는 정방정 상으로 결정화됨을 알 수 있다.

단사정과 정방정 ZrO_2 의 존재를 구별하기 위하여 $28^\circ-32^\circ$ 구간의 회절 peak를 비교한 결과 정방정 ZrO_2 만이 존재하였다. 이것은 단사정 ZrO_2 의 표면에너지 증가가 정방정 ZrO_2 의 표면에너지 증가보다 크므로 입체 입자크기보다 ZrO_2 입자가 작을 경우 상온에서도 정방정 상이 안정하게 존재할 수 있다는 Garvie⁽¹⁷⁾의 보고를 토대로 볼때 본 실험에서도 하소한 분말들의 입도가 입체크기 이하의 미세한 분말로 존재하고 있기 때문이라 생각된다.

3-1-3 기공분포 및 성형밀도 변화

10 vol % ZrO_2 가 첨가된 분말을 $900^\circ C$, $1100^\circ C$, $1200^\circ C$ 에서 하소하고 1400 kg/cm^2 로 isostatic press를 한 후 각각의 기공분포 및 밀도등을 조사하였다.

각 하소온도에 따른 기공분포는 Fig. 4와 같다. 하소온도가 증가함에 따라 이 그림의 곡선의 기울기로부터 기공분포가 점점 증가하고 있음을 알 수 있다. $900^\circ C$ 의 경우 기공분포가 좁게 나타나는 것은 비교적 입자들의 응집이 적어서 주로 1차입자들 사이에서만 수운의 침투가 일어나지만 $1200^\circ C$ 로 하소온도가 증가함에 따라 입자들의 응집이 일어나게 되어서 1차입자와 2차입자 사이의 수운의 침투가 일어나게 된다. 따라서 이 경우는 기공분포가 넓은 영역에 걸쳐되고 1

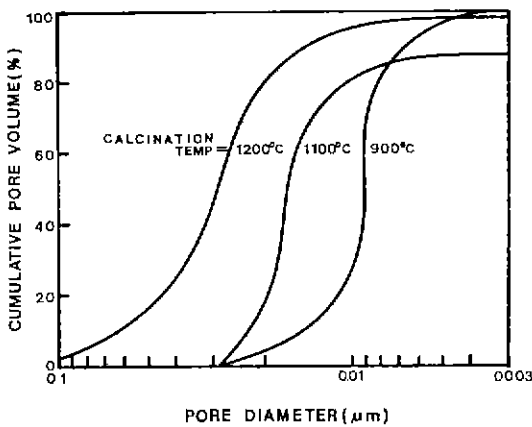


Fig. 4. Pore size distributions of green compacts of $Al_2O_3/10\text{ vol } \% ZrO_2$ powder calcined at $900^\circ C$, $1100^\circ C$, and $1200^\circ C$, for 2 hrs.

차입자들이 성장함에 따라서 기공의 크기도 증가 하게 된다.

이와같은 data로부터 각 하소온도에 따른 평균 기공 크기와 성형체 밀도를 Fig. 5에 도시하였다. 평균 기공 크기는 하소온도가 증가함에 따라 $0.007\text{ }\mu m$ 에서 $0.026\text{ }\mu m$ 로 증가하고있는데, 이는 입자들이 하소온도가 증가함에 따라 점점 심하게 응집되기 때문이라고 생각된다. 성형밀도의 경우 $1100^\circ C$ 까지는 증가하다가 그이상의 온도에서는 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. $900^\circ C$ 의 경우를 보면 Fig. 3의 X-선 회절분석 결과를 토대로 볼때 겔의 결정화가 완전히 일어나지 못하여 open structure를 갖고있는 비정질상의 분말이 성형체 내에 존재하게 된다. 따라서 이 경우 성형체를 구성하는 분말의 밀도가 결정상 분말에 비해 상대적으로 떨어지게 되므로 성형체의 밀도 역시 낮은 값을 보이게 된다. 그러나 하소온도가 $1200^\circ C$ 로 증가하게 되면 응집체의 응집강도가 증가하게 되어 성형시 형상보정 (shape accommodation)이 힘들어지게 되므로 이 경우 역시 성형체의 밀도는 감소하게 된다. 따라서 $1100^\circ C$ 는 이런 두가지 성형밀도를 감소시키는 요인이 최소화되어 최대 성형밀도를 나타내는 하소온도로 생각된다.

이러한 현상을 뒷받침하기 위하여 하소온도에 따른 성형체의 파단면을 주사현미경으로 관찰하였다. (Fig. 6) 하소온도가 증가함에 따라 입경의 크기는 정성적으로나마 증가하고 있음을 알 수 있으며, 특히 $1200^\circ C$

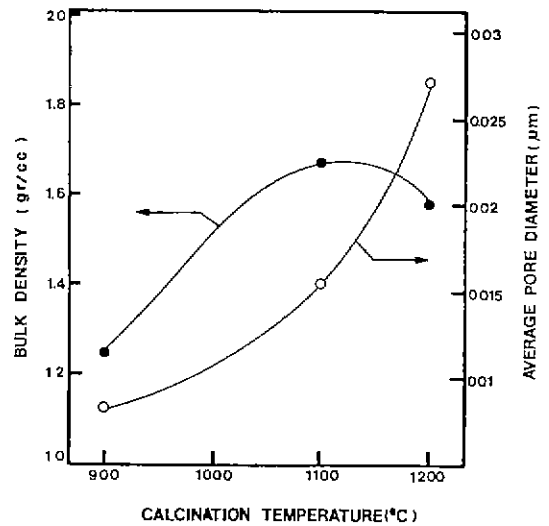


Fig. 5. Bulk density and average pore diameter of green compacts of $Al_2O_3/10\text{ vol } \% ZrO_2$ powder vs. calcined temperature.

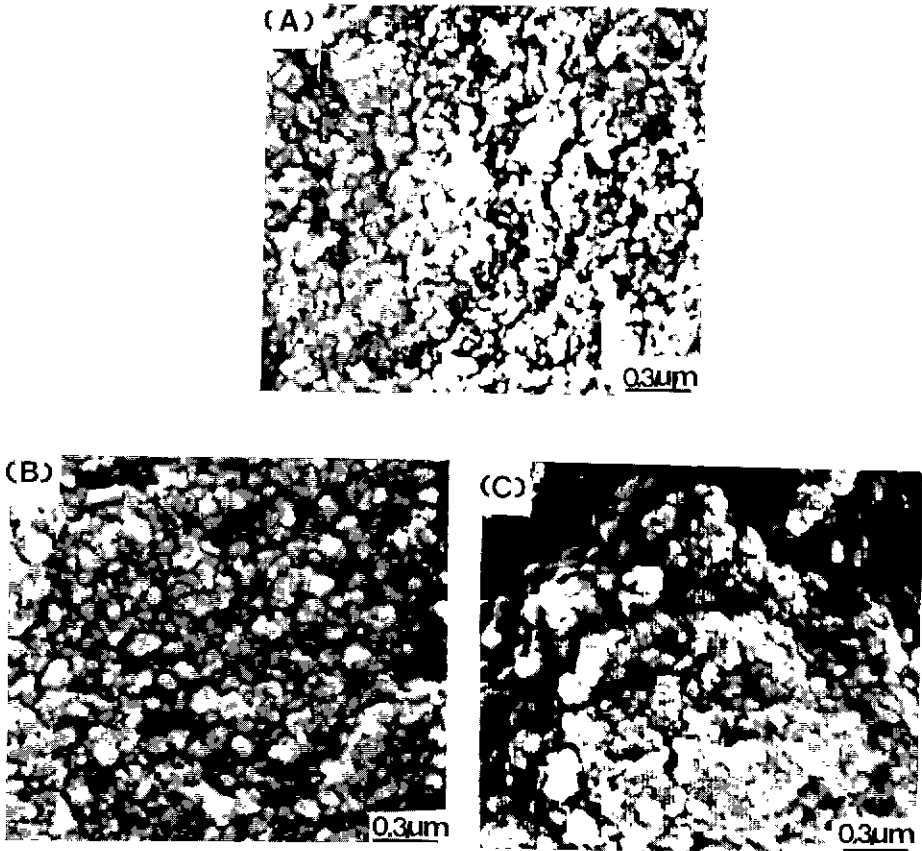


Fig. 6. Scanning electron micrographs of fracture surface of the green compacts of $Al_2O_3/10 \text{ vol } \% ZrO_2$ powder calcined for 2 hrs at (a) $900^\circ C$, (b) $1100^\circ C$ and (c) $1200^\circ C$.

에서 하소한 (c) 사진을 보면 $900^\circ C$, $1100^\circ C$ 에서 하소한 입자들 보다 상당히 응집되어 있고 커다란 기공들이 있음을 볼 수 있다.

3-2 소결체 특성

3-2-1 소결밀도 변화

각 하소온도에 따라 성형된 시편을 $1600^\circ C$, 2 시간 동안 소결한 후 소결밀도를 측정하여 Fig.7에 도시하였다. 소결밀도는 $1100^\circ C$ 로 하소하였을때까지 서서히 증가하다가 다시 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 하소온도에 따른 성형체 밀도와 유사하게 나타나고 있다. 즉 소결체의 밀도는 성형체의 밀도와 밀접하게 관련되어 있기 때문에 $1100^\circ C$ 에서 하소한 분말을 소결하였을때 최대 밀도값(즉 92)을 나타낸 것으로 생각된다.

3-2-2 소결체의 수축률 및 무게 감소 변화
하소온도에 따른 소결체의 수축률 및 무게 감소는

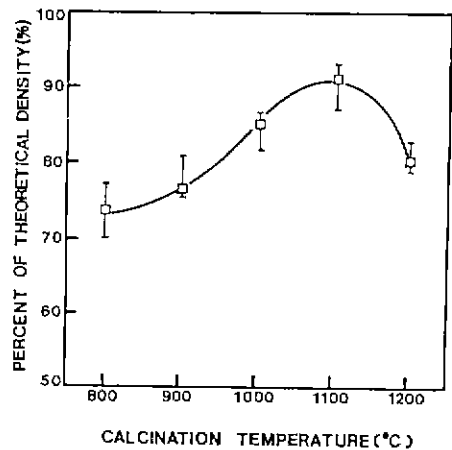


Fig. 7. Percent of theoretical density after sintering at $1600^\circ C$, 2 hrs, vs. calcination temperature.

Fig. 8 과 같다. 900°C 까지의 수축은 앞의 Fig. 7 을 참조할때 치밀화에 따른 수축보다는 무게 감소에 의한 수축이 주로 발생되었다. 그러나 하소온도가 어느 이

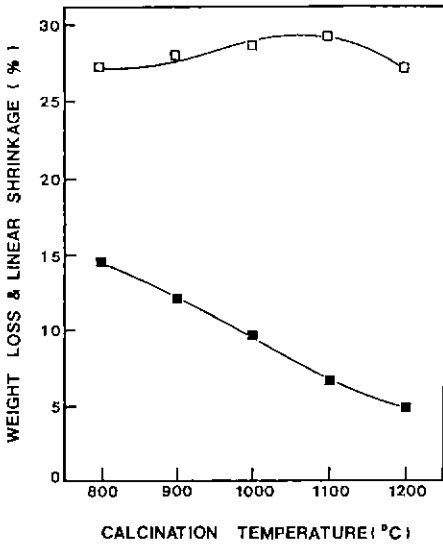


Fig. 8. Weight loss and linear shrinkage after sintering at 1600°C, 2 hr, vs. calcination temperature.

상 증가함에 따라 무게 감소는 줄어들고 있지만 입자들의 평균 입경이 커지게 된다.(Fig. 5) 그러므로 입자가 커짐에 따라 소결 구동력이 감소하게 되어 수축율은 감소하게 된다. 따라서 이러한 원인들, 즉 성형체의 밀도, 무게 감소, 입경등이 복합적으로 작용하여 최종 소결체의 밀도에 연관되어 영향을 끼쳤으리라 생각된다. 다음은 이러한 소결시의 무게 감소 원인을 규명하고자 800°C, 1000°C, 1200°C 의 온도로 하소된 분말들을 IR 분광분석법을 이용하여 관찰하였다.(Fig. 9) 그 결과 O-H, H-O-H, C-H 결합 peak 들이 발견되었으며, 온도가 증가함에 따라 이들 peak 는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 또한 1200°C 에서 하소된 경우에도 약한 O-H 결합이 존재하고 있음을 알았다.

3-3 ZrO₂ 분말에 따른 특성

3-3-1 소결밀도 변화

ZrO₂ 의 부피에 따른 영향을 알아보기 위하여 ZrO₂ 의 부피를 10, 13, 17 vol %로 변화 하소온도에 따른 소결밀도를 조사하였다.(Fig. 10) ZrO₂ 의 부피비를 변화시킨 결과, ZrO₂ 의 부피 분율에 관계없이 하소온도에 비슷한 경향을 보이고 있으며, 1100°C 로 하소하였을때 가장 높은 소결밀도를 나타내고 있다. 즉 ZrO₂ 부피비를 변화시켰을때, 하소온도에 따른 소결특성의 변화는 거의 없는 것으로 생각된다.

3-3-2 X-선 회절 분석

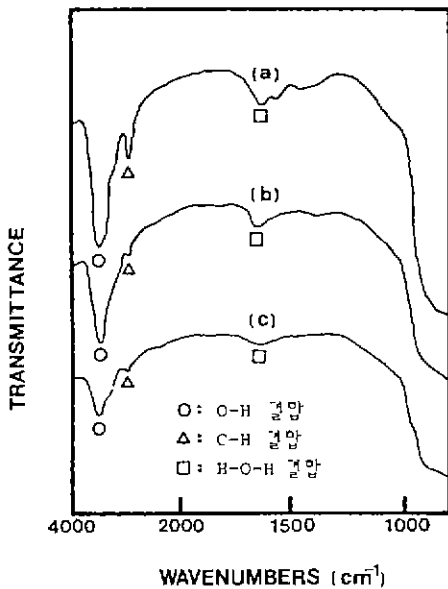


Fig. 9. IR spectra of the Al₂O₃ / 10 vol % ZrO₂ power calcined at a) 800°C, b) 1000°C and c) 1200°C for 2 hrs.

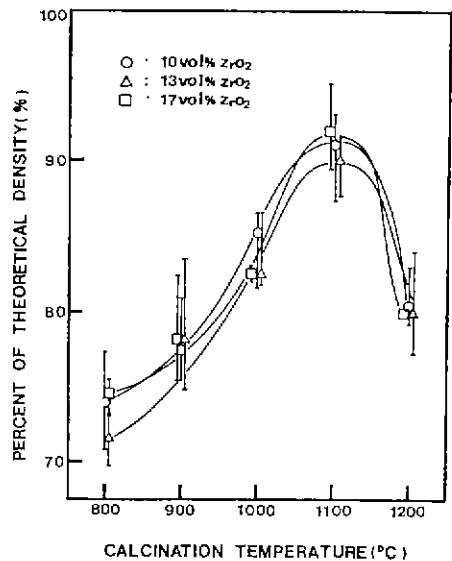


Fig. 10. Percent of theoretical density after sintering at 1600°C for 2 hrs. vs. calcination temperature at various vol % of ZrO₂.

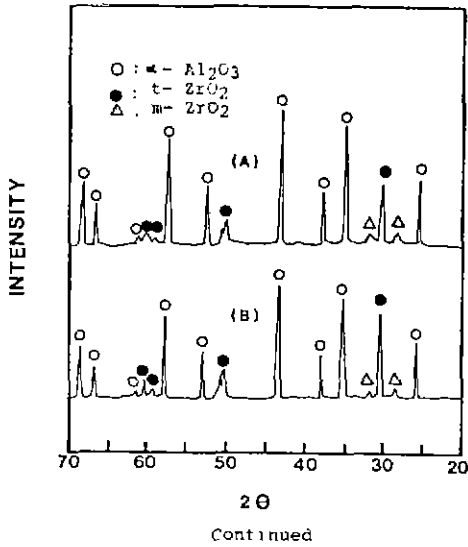


Fig. 11. XRD patterns of as-sintered specimen 1600 °C, 2hrs (a),(c) $Al_2O_3/10$ vol % ZrO_2 and (b) (d) $Al_2O_3/17$ vol % ZrO_2 .

10 vol % ZrO_2 , 17 vol % ZrO_2 의 상변태를 조사하기 위하여 1100°C 로 하소된 시편을 1600°C, 2시간동안 소결한 후 X-선 회절분석을 하였다.(Fig. 11) 1200°C 로 하소하였을때 보이던 $\theta-Al_2O_3$ (Fig. 3참조)가 소결 후에는 전부 $\alpha-Al_2O_3$ 로 상변태를 일으켰으며, ZrO_2 의 경우 정방정 ZrO_2 의 회절강도가 줄어들면서 단사정 ZrO_2 가 나타났다.

일반적으로 기계적 혼합방법으로 제조된 분말에서는 정방정 ZrO_2 가 존재할 수 있는 분율이 ZrO_2 의 부피비가 증가할수록 감소하여 17 vol % ZrO_2 일때는 10% 내외만이 존재하게 된다고 보고되었다.⁽¹⁸⁾ 그러나 졸-겔법을 이용하여 제조된 이들 시편들을 X-선 회절분석을 이용하여 정방정의 양을 계산한 결과 기계적 혼합 방법과는 달리 10 vol % ZrO_2 의 경우는 53% 17 vol % ZrO_2 의 경우는 69%의 정방정 ZrO_2 가 존재하였다. 이것은 졸-겔법을 이용하여 미세한 ZrO_2 상을 유지시킬 수 있었기 때문인 것으로 보인다.

4. 결론

졸-겔법을 이용하여 $Al_2O_3-ZrO_2$ 세라믹스 분말을 제조하고 하소 온도에 따른 물성을 측정할 결과는 다음과 같다.

1. 800-1200°C 에서 하소 후에도 0.01 μm -0.03 μm 정도의 기공을 갖는 미세한 응집체를 얻을 수 있다.
2. 하소 온도에 따른 소결 특성을 조사한 결과, 하소

온도가 1100°C 일때 가장 높은 성형 밀도를 보였으며, 아울러 소결 후에도 이론 밀도의 92%에 달하는 최대치를 나타내었다.

3. 17 vol % ZrO_2 가 첨가된 경우에도 69%의 정방정 상이 상온에서 존재하였으며 ZrO_2 의 부피비 변화가 소결 밀도에 미치는 영향은 없었다.

REFERENCE

1. K. S. Mazdiyasi, C. T. Lynch, and Smith, "Preparation of Ultra-High-Purity Sub-micron Refractory Oxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, 48(7) 372-375 (1965).
2. R. B. Matthews, M. L. Swanson, "Fabrication of Large (Th, U) O_2 Micrographs", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 58(2) 223-227 (1979)
3. D. W. Johnson, JR., "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass", *Am. Ceramic. Soc., Bull.*, 64(12) 1597-1602 (1985)
4. A. C. Pierre and D. R. Uhlmann, "Super Amorphous Alumina Gels", pp119-124 in *Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol. 32, Better Ceramics Through Chemistry*, C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, North-Holland (1984)
5. B. E. Yoldas, "Effect of Variations in Polymerized Oxides on Sintering and Crystalline Transformation", *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (8) 387-93 (1982)
6. D. E. Clark and J. J. Lannutti, "Phase Transformations in Sol-Gel Derived Aluminas", pp126-141 in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*, L.L. Hench, D. R. Ulrich, John Wiley & Sons (1984).
7. G. M. Wolten, "Diffusionless Phase Transformation in ZrO_2 and HfO_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 418 (1963).
8. D. L. Porter and A. H. Heuer, "Microstructure Development in MgO-Partially Stabilized ZrO_2 (Mg-PSZ)", *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 (5-6) 298-304 (1979)

9. D. J. Green and D. R. Maki, "Microstructure Development in Partially Stabilized Zirconia in the system CaO-ZrO₂", *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(3), 136-139 (1974)
10. F. F. Lange, "Transformation Toughening; Thermodynamic Approach to Phase Retention and Toughening", *Fracture Mechanics of Ceramics Vol. 6*, ed. Hasselman et al. Plenum Press, 255-274.
11. P. F. Becher, "Transient Thermal Stress Behavior in ZrO₂-Toughened Al₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1) 37-39 (1981)
12. N. Claussen and M. Ruble, "Design of Transformation-Toughened Ceramics", p.147-148 in *Advances in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia I*. Edited by A. H. Heuer and L. W. Hobbs. American Ceramic Society, Columbus. OH (1981)
13. Q. M. Yuan, J. Q. Tan, and Z. G. Jin, "Preparation and Properties of Zirconia-Toughened Mullite Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(3) 265-67 (1986)
14. A. H. Heuer, "Stability of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic matrices", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12) 642-650 (1982)
15. Y. Murase, E. Kato, K. Daimon, "Stability of ZrO₂ Phase in Ultrafine ZrO₂-Al₂O₃ Mixtures" *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(2) 83-87 (1986)
16. E. A. Pugar, P. E. D. Morgan, "Coupled Grain Growth Effects in Al₂O₃/10 Vol% ZrO₂", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(6) C-120-C-123 (1986).
17. R. S. Garvie, "Ceramic Steel", *Nature*, **258**, 703-705 (1975).
18. D. W. Shin, "Effect of the Microstructures on the Mechanical Properties of Al₂O₃ with ZrO₂ Dispersed Phase", KAIST M.S.-Thesis (1985).