

액상침투법을 이용한 Al_2O_3 /TZP 복합체의 제조 및 특성

양태영 · 이윤복 · 김영우* · 오기동 · 박홍채

부산대학교 재료공학부
*포항산업과학기술연구원

Preparation and Characteristics of Al_2O_3 /TZP Composites Using Liquid Infiltration Technique

T. Y. Yang, Y. B. Lee, Y. W. Kim*, K. D. Oh and H. C. Park

Division of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

*Research Institute of Industrial & Technology, Pohang 790-600

(2000년 1월 12일 받음, 2000년 3월 28일 최종수정본 받음)

초 록 다공성 알루미나 소결체내부로 3Y-TZP 및 12Ce-TZP 전구체를 각각 액상침투시킴으로써 2종류의 Al_2O_3 /TZP 복합체를 제조하였다. 소량의 (~11.0 wt%) TZP의 첨가는 Al_2O_3 소결체(1600°C, 2시간)의 강도(19~59%)와 파괴인성(14~157%)을 증가시켰다. 3Y-TZP의 첨가는 복합체의 강도의 향상에 12Ce-TZP의 첨가는 인성의 향상에 보다 효과적이었다. 침투된 TZP는 복합체의 내부보다 표면에 집중되었으며, 그 결과 이곳에서의 입성장이 빨랐고 Al_2O_3 의 입성장 억제효과도 상대적으로 뛰어났다. 입계 및 입내균열전파가 일어났으나 Al_2O_3 /12Ce-TZP의 경우가 Al_2O_3 /3Y-TZP에 비하여 입계파괴가 우세하였다.

Abstract Two kinds of Al_2O_3 /TZP composites were prepared using the liquid infiltration of 3Y-TZP and 12Ce-TZP precursors into the sintered porous Al_2O_3 . Small TZP additions (~11.0 wt%) had increased the strength(19~59%) and fracture toughness(14~157%) of the sintered Al_2O_3 material(1600°C, 2h). The addition of 3Y-TZP was effective in case of the strength. By the way, in case of the fracture toughness that of 12Ce-TZP was effective. Infiltrated TZP was concentrated on the surface where its grain growth was enhanced and Al_2O_3 grain growth was effectively inhibited, when compared to the inner region of the composite. The indentation crack was propagated through both intergranular modes and transgranular and the proportion of intergranular fracture was the larger in Al_2O_3 /12Ce-TZP.

Key words : Structural ceramics, Mechanical properties, Grain growth, Sintering

1. 서 론

세라믹스의 복합화는 단일성분에 비하여 보다 바람직한 물성을 갖게끔 만든다. 구조세라믹스의 경우 기계적 성질의 향상은 무엇보다도 중요하다. 제2상으로서 섬유 또는 휘스커 형태의 첨가는 기계적 성질의 증진을 위하여 널리 사용되는 방법이지만 입자복합체 또한 효과적이며 제조공정이 용이하다.

알루미나(Al_2O_3)의 기계적 성질을 증진시키기 위하여 알루미나 기지내에 석출 또는 분산되어진 지르코니아(ZrO_2) 입자의 정방정에서 단사정으로의 상변태를 이용하고 있다.^{1,2)} 이 상변태시 수반되는 체적팽창(~4%)과 전단변형(~6%)은 여러 인성기구를 유발한다.³⁾ 이와 같은 원리를 기본으로 하여 알루미나에 부분안정화 지르코니아(partially stabilized zirconia, PSZ) 또는 정방정 지르코니아 다결정(tetragonal zirconia polycrystals, TZP) 입자를 첨가시킨 것이 지르코니아 고인성 알루미나(zirconia toughened alumina, ZTA)이다.⁴⁾ 미세구조적으로, ZTA는 i) 분산된 준안정 지르코니아를 함유하는 알루미나, ii) 분산

된 PSZ(또는 TZP) 입자를 함유하는 알루미나, iii) 분산된 PSZ(또는 TZP) 응집체를 함유하는 알루미나, iv) 알루미나-지르코니아 이중구조(duplex structures)의 4그룹으로 분류할 수 있다. 이들 물질의 기계적 성질은 단독 또는 복합적으로 작용하는 인성기구를 유발하는 미세구조에 밀접하게 관계한다.

ZTA를 제조하기 위하여 이용되는 일반적인 방법은 구성 산화물을 혼합, 분쇄하는 것이나,^{5~7)} 이 이외에 졸-겔법,^{8~10)} 용융과 급냉,¹¹⁾ CVD^{12,13)} 등을 포함한다. 세라믹 다상물질의 제조를 위하여 다공성 압분체에 액상 전구체를 침투, 열분해, 고상반응, 치밀화시키는 기술이 응용되고 있다.^{14~17)} 이 기술의 장점으로는 i) 완전한 침투에 의해서 복합체를 제조하거나 부분적인 침투에 의해서 단지 표면영역만을 개질시키는 것이 가능하고, ii) 독특한 열기계적 성질(잔류응력, 탄성적 성질 등)을 갖는 다양한 미세구조(경사, 다상, 부분적 다공성으로부터 완전한 치밀질 등의 설계)의 조절이 가능하며, iii) 액상 전구체가 압분체를 수축 없이 치밀화 및 강화시킬 수 있으며, iv) 침투-열분해의 반복정도에 따라서 부분적인 치밀화로부터 완전한 치밀질

까지 다양하게 얻을 수 있다는 것이다.

본 연구에서는 일정한 크기의 미세한 기공을 갖는 Al_2O_3 다공체를 제조한 후, 이의 내부로 ZrO_2 전구체의 수용액을 침투시키는 방법으로 Al_2O_3 /TZP 복합체의 제조를 시도하고, 이의 미세구조 및 기계적 성질에 미치는 지르코니아의 침투량 및 안정화제의 영향을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1. Al_2O_3 다공체 및 침투용 수용액의 제조

$\alpha-Al_2O_3$ (AES-11, Sumitomo Chemicals, Japan) 분말을 결합제의 첨가없이 $10mm \times 4mm \times 50mm$ 크기의 각형의 금형몰드내에 주입하여 10MPa의 압력으로 일축가압한 후 100MPa의 압력으로 1분간 냉간점수압성형 하였다. 수용액의 침투시 요구되는 기계적 강도를 부여하기 위하여 압분체를 전기로를 사용하여 공기중에서 $4^\circ C/min$ 의 승온속도로 $1250^\circ C$ 까지 가열하여 부분 소결(이론밀도의 60~70%)시켰다.

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 및 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich Chemical, USA)를 사용하여 안정화제를 달리는 2종류의 TZP의 생성을 유도하기 위하여 산화물로 환산하여 $ZrO_2/Y_2O_3 = 97/3$ (mol%) (3Y-TZP) 및 $ZrO_2/CeO_2 = 88/12$ (mol%) (12Ce-TZP)가 되게끔 탈이온 증류수를 사용하여 2M 농도의 침투용 혼합수용액을 각각 제조하였다.

2.2. Al_2O_3 /TZP 복합체의 제조

다공성의 Al_2O_3 부분소결체를 혼합수용액 내에 일정한 시간동안 침적시켜 개기공을 통하여 혼합수용액이 침투할 수 있도록 하였다. 건조기를 사용하여 $40^\circ C$ 에서 더 이상의 무게변화가 없을 때까지 침투된 시편을 건조시켰다. 건조된 시편을 다시 혼합수용액내에 침적, 건조시켰다. 두 차례에 걸쳐서 ZrO_2 전구체를 침투시킨 시편을, i) 2단계 열처리 스케줄로 $4^\circ C/min$ 의 승온속도로 공기중에서 침투물질을 결정화시키기 위하여 $850^\circ C$, 1시간 유지하여 하소¹⁸⁾한 뒤 이어서 $1600^\circ C$, 2시간으로 소결하였으며, ii) 다른 한편으로는, ZrO_2 의 침투량을 보다 증가시키기 위하여 $850^\circ C$, 1시간 하소하고 이 하소물을 수용액 내에 침적, 건조를 2회 반복한 뒤 i) 과 동일한 열처리 스케줄로 복합소결체를 제조하였다.

2.3. 물성측정

침적시간과 침적횟수에 따른 ZrO_2 의 침투량을 일련의 침적-건조-하소공정 전·후의 시편의 무게 차이로부터 구하였다. 부피밀도의 측정은 물을 매체로 하여 아르키메데스법으로 행하여졌으며, Al_2O_3 다공체 및 복합체의 상대밀도는 개개의 구성성분, $\alpha-Al_2O_3$ ($3.97g/cm^3$), 3Y-TZP ($6.08g/cm^3$) 및 12Ce-TZP ($6.25g/cm^3$)의 이론밀도를 기준으로 하여 혼합법칙을 적용하여 계산되었다. Al_2O_3 다공체의 기공크기분포의 측정은 porosimeter (Autoscan 33, Quanta Chrome, USA)를 이용하여 수은압입법으로 행하여 졌다. X-선회절분석기 (D/max-II A, Rigaku, Japan)를 이용하여 Ni-filtered $CuK\alpha$ target, 30kV-25mA, scanning

speed $3^\circ/min$ 의 조건으로 소결체의 결정상을 동정하였다. 복합체의 미세구조의 관찰은 $0.5\mu m$ 다이아몬드 분말로 최종 연마한 표면과 내부면을 $1400^\circ C$ 에서 2시간 열부식한 후 주사형전자현미경 (JSM-5400, Jeol, Japan)을 사용하여 행하여졌다.

꺾임강도의 측정은 $5mm \times 4mm \times 40mm$ 크기로 절단한 소결시편의 양면을 연마한 후, 만능시험기 (Model 6025, Instron, UK)를 사용하여 inner span 10mm, outer span 30mm, cross-head speed $0.5mm/min$ 의 조건으로 행하여졌다. $0.5\mu m$ 다이아몬드 분말로 연마한 시편에 대하여 Vickers 경도시험기 (DVK-1, Matsuzawa, Japan)을 이용하여 하중 10kg, loading speed $70\mu m/min$, loading time 10초의 조건으로 구한 데이터를 Lawn 등¹⁹⁾에 의하여 제안된 식에 적용시켜 복합체의 파괴인성값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Al_2O_3 부분 소결체 및 침투

다공체 속으로 용액의 침투는 용액의 특성 이외에 다공체를 구성하는 기공의 종류, 기공율, 기공크기분포 등에 의하여 좌우될 수 있다. 소결온도에 따른 Al_2O_3 부분 소결체의 치밀화 정도를 Fig. 1에 나타내었다. 소결온도 ($1200 \sim 1400^\circ C$)의 증가와 더불어 상대밀도는 이론밀도의 약 58~88% 범위내에서 거의 직선적으로 증가하였다. $1200^\circ C$ 이하에서의 소결은 용액의 침투에 필요한 충분한 강도를 부여하지 못하였다. 용액의 침투과정 중에 균열이 발생되지 않을 정도로 입자간에 충분한 결합이 형성되어야 한다는 Asamui 등²⁰⁾의 지적을 참고하여 본 실험에서는 약 65% ($1250^\circ C$) 정도의 상대소결밀도를 보유하는 Al_2O_3 다공체를 침투를 위한 시편으로 선택하였다. 이 시편에 대한 SEM 사진 및 기공크기분포를 Fig. 2에 나타내었다. Al_2O_3 다공체는 미세한 ($< 1\mu m$) 1차 입자들이 결합하면서 $0.1\mu m$ 부근의 unimodal한 기공크기분포(기공율: 약 21%)를 형성하고 있음을 알 수 있다.

혼합수용액 내에서의 적당한 1회 침적시간을 알아보기 위해서, 침적시간에 따른 ZrO_2 의 침투량의 변화를 Fig. 3

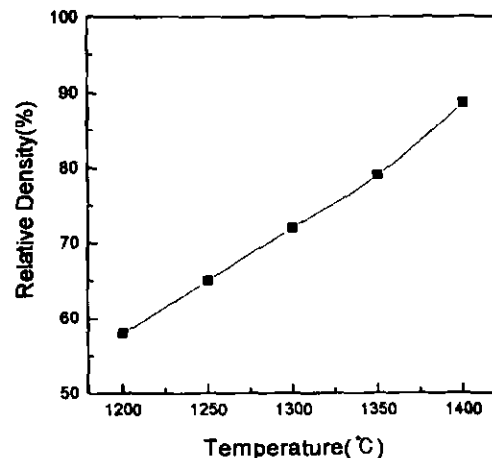
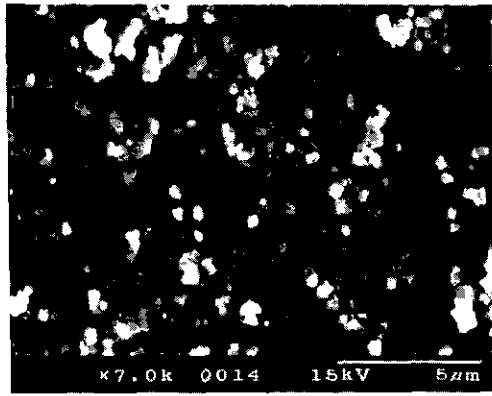
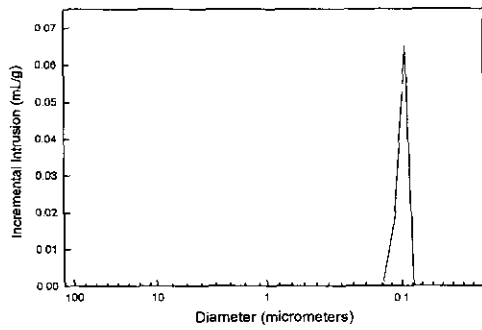


Fig. 1. Relative densities of Al_2O_3 presintered at various temperatures.



(a)



(b)

Fig. 2. (a) scanning electron micrograph and (b) pore size distribution of Al_2O_3 presintered at $1250^\circ C$.

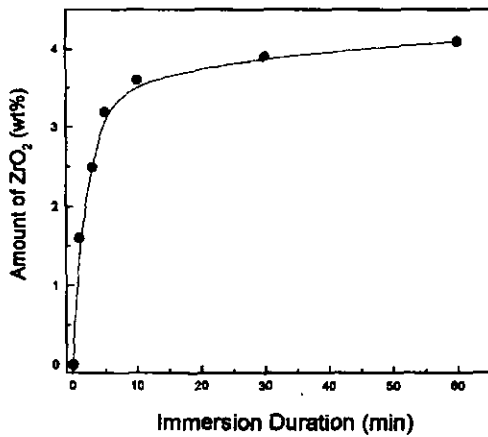


Fig. 3. Variation of infiltrated zirconia content versus immersion duration in solution.

에 나타내었다. 수용액의 침투는 초기 5분내 (약 3.2wt% ZrO_2)에서 급격히 진행되어 거의 완료되었으며, 그 이후에서는 아주 완만하였다. 따라서 수용액내에서의 1회 침적시간을 5분으로 고정하고, 위에서 언급한 2.2항의 i)의 방법으로 2회 (약 6.5wt% ZrO_2), ii)의 방법으로 4회 (약 11.0wt% ZrO_2) 침투시켰다.

3.2. Al_2O_3 /TZP 복합체의 특성

수용액을 2회 침투시킨 소결체의 X-선 회절패턴을 Fig. 4에 나타내었다. 안정화체의 종류에 관계없이 ZrO_2 전구체의 침투로 인하여 $\alpha-Al_2O_3$ 및 t- ZrO_2 가 주된 상으로 존재

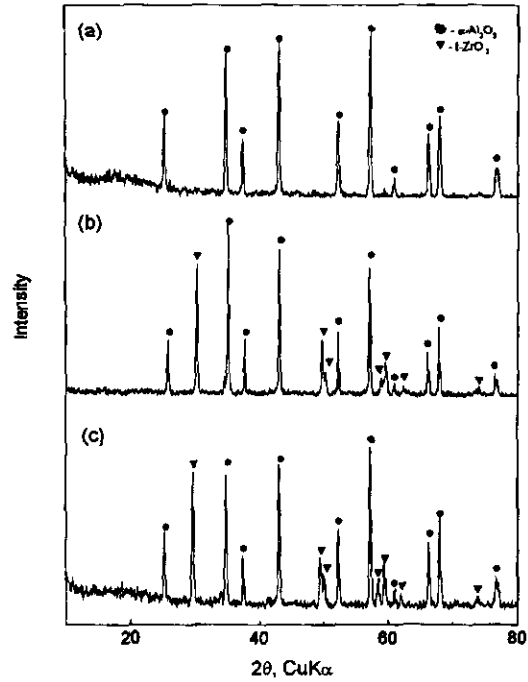


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) unfiltered Al_2O_3 , and two times infiltrated (b) 3Y-TZP/ Al_2O_3 and (c) 12Ce-TZP/ Al_2O_3 , sintered at $1600^\circ C$ for 2h.

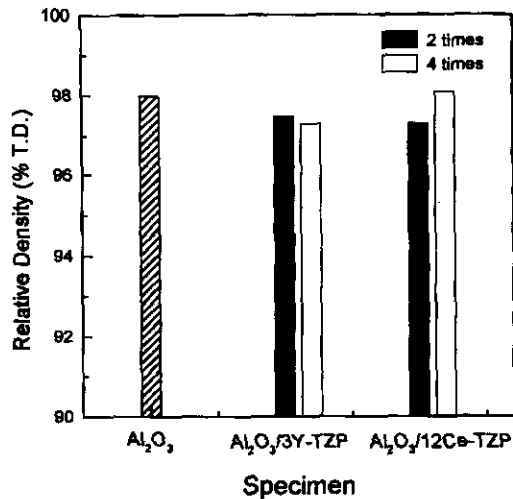


Fig. 5. Relative densities of specimens sintered at $1600^\circ C$ for 2h after infiltration.

하는 Al_2O_3 /TZP 복합체가 생성되었다. 수용액을 4회 침투시킨 소결체의 경우에도 $\alpha-Al_2O_3$ 와 t- ZrO_2 의 상대적인 회절강도의 다소간의 변화를 제외하고는 이와 유사한 X-선 회절패턴을 나타내었다.

$1600^\circ C$ 에서 2시간 소결시킨 Al_2O_3 및 Al_2O_3 /3Y-TZP, Al_2O_3 /12Ce-TZP의 상대밀도를 Fig. 5에 나타내었다. 이론밀도의 97~98% 정도의 치밀화를 나타내었다. ZrO_2 입자의 첨가에 따른 소결밀도의 미소한 감소는 일반적으로 나타나는 현상으로써,²⁾ 구성성분의 서로 다른 치밀화 정도에 기인한다. 또한 지지상인 알루미늄의 입성장이 치밀화에 기여한다면, ZrO_2 의 첨가에 따른 지지상의 입성장 역제가 복합체의 소결밀도를 감소시킬 수 있을 것으로 생각된다. 안

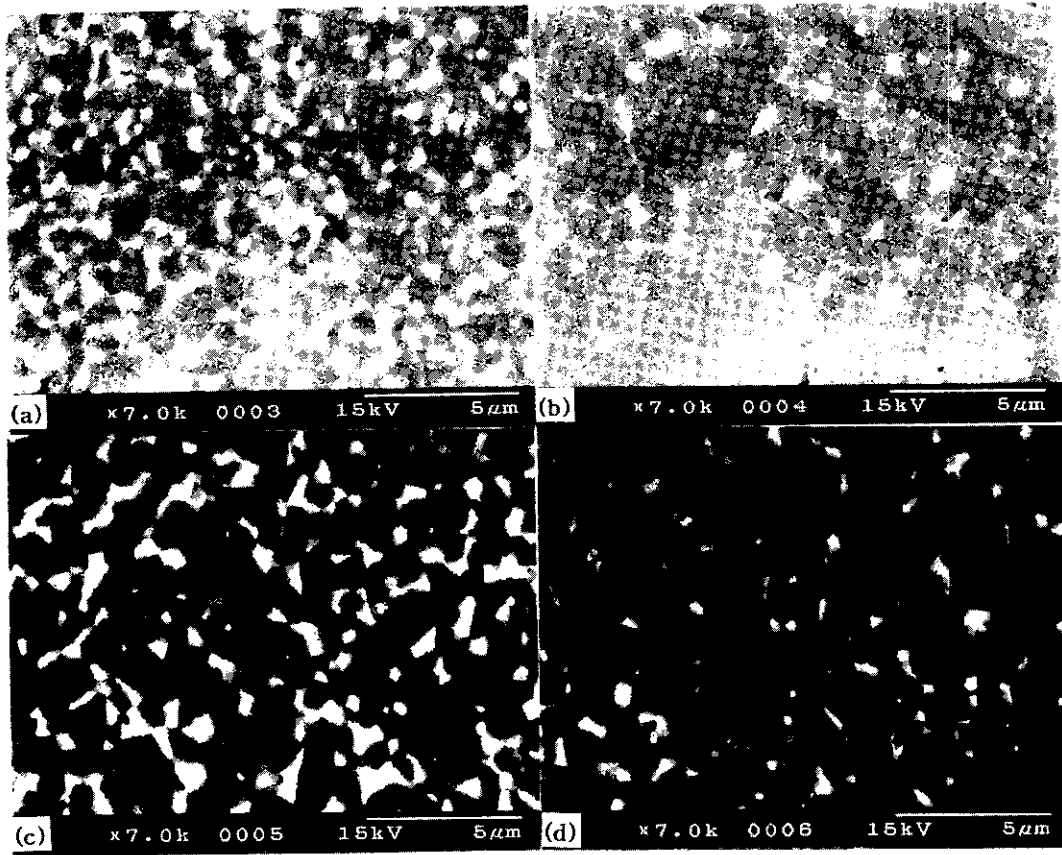


Fig. 6. Scanning electron micrographs of 3Y-TZP/ Al_2O_3 sintered at 1600°C for 2h: (a) outer surface and (b) inner with two times infiltration, and (c) outer and (d) inner with four infiltration.

정화제의 종류 및 ZrO_2 침투량 ($\leq 11\text{wt}\%$)의 상이는 복합체의 소결밀도에 큰 영향을 미치지 못하는 듯하였다.

$\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP}$ 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/12\text{Ce-TZP}$ 소결체의 표면 및 내부의 미세구조를 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타내었다. 침투된 ZrO_2 입자는 주로 Al_2O_3 입계에 단일 입자의 형태나 몇몇의 입자가 서로 연결된 집단(cluster)의 형태로 존재하였으나 소수의 미세한 구상의 ($< 0.1\mu\text{m}$) 입자는 입내에 존재하였다. 집단화의 정도는 내부보다는 표면에서, 침투횟수가 2회보다는 4회의 경우가 현저하였다. 안정화제의 종류에 관계없이 시편의 표면에서의 ZrO_2 입자의 분포범위는 내부보다 광범위하였으며 침투횟수가 2회에서 4회로 증가함에 따라서 ZrO_2 입자의 크기가 $\sim 0.5\mu\text{m}$ 에서 $\sim 0.9\mu\text{m}$ 정도로 증가하였다. 침투에 따른 수용액의 침투는 부분 소결체의 표면을 통하여 내부로 진행하고 또한 본 연구에서 채택한 일련의 침적-건조-(하소)공정의 순환으로 인하여 수용액의 재 침투 이전의 단계에서 이미 침투된 수용액으로부터 고형물이 석출하게 되고 이들이 반복되는 침적시 부분 소결체 내부로의 수용액의 침투를 어느 정도 억제시킬 수 있기 때문에, 시편의 외부와 내부에서의 침투물질의 농도의 차이가 생기는 것으로 생각된다. 제2상의 존재에 의한 Al_2O_3 기지상의 입성장 억제효과는 다량의 ZrO_2 입자가 넓은 영역에 걸쳐서 분포되어 있는 시편표면(Figs. 6(c), 7(c))에서 내부(Figs. 6(d), 7(d))보다 우세하였다. 세라믹복합체에

서 제2상 입자의 성장은 Ostwald ripening이나 합체(coalescence) 과정을 통하여 일어날 수 있다. Figs. 6(c), 7(c)에서 볼 수 있는 바와 같이 Al_2O_3 입계에 존재하는 대부분의 ZrO_2 입자는 집합상태로 존재하였고, 따라서 입자의 조대화는 주로 합체기구에 의해서 지배되는 것 같다. 그러나 Al_2O_3 입계에 존재하는 모든 ZrO_2 입자의 조대화가 복합체에서의 제2상의 입성장기구인 합체과정을 통해서만 일어난다고 단정지을 수는 없을 것 같다. 특히, 2차례의 하소공정을 거친 ZrO_2 를 4회 침투시킨 소결체(Figs. 6(c), 7(c))의 경우는 Al_2O_3 예비소결체의 작은 기공(Fig. 2)으로 말미암아 그 크기가 상당히 제한적이기는 하지만 ZrO_2 입자의 응집체를 생각해볼 수 있다. 만약 기지상의 입계이동이 고정된다면, 응집체내에서의 입계소멸에 의한 ZrO_2 의 입성장이 일어날 수 있다. 따라서 최종 소결온도인 1600°C 까지 가열될 동안 1차적으로 응집체 내부에서의 입계소멸에 의한 ZrO_2 의 입성장이 먼저 일어나고 이어서 합체과정을 통한 ZrO_2 입자 사이에서의 결합이 이루어지는 것으로 생각된다.

일반적으로 1200°C 이상으로 소결시 Y-TZP의 경우 입계로의 이트륨의 편석이 Ce-TZP 경우에서의 세리움의 편석에 비하여 현저하기 때문에 이트륨이 풍부한 입계의 이동도는 용질의 drag mechanism에 의해서 억제되어지는 반면에 Ce-TZP의 경우는 이 기구의 결여로 인하여 입성

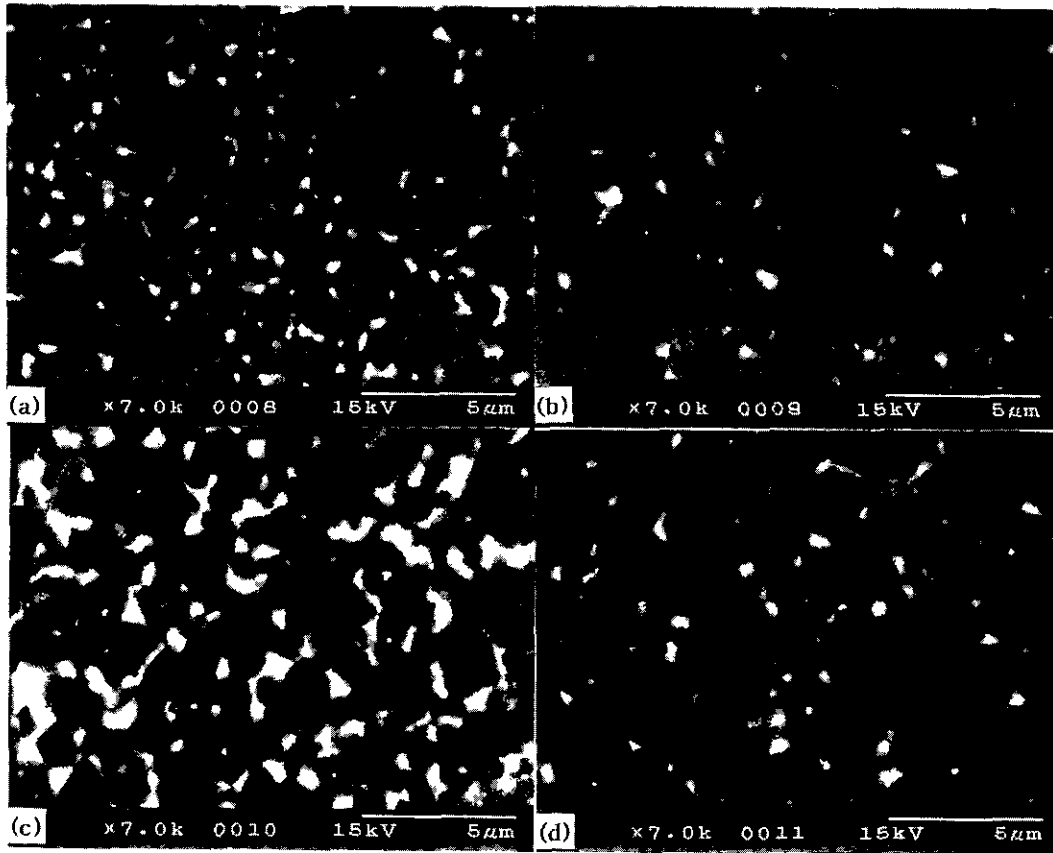


Fig. 7. Scanning electron micrographs of 12Ce-TZP/Al₂O₃ sintered at 1600°C for 2h: (a) outer surface and (b) inner with two times infiltration, and (c) outer and (d) inner with four infiltration.

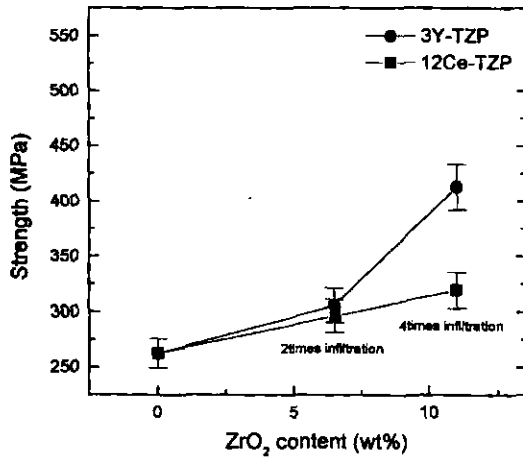


Fig. 8. Four-point bending strengths of Al₂O₃/TZP composites versus zirconia content.

장속도가 상대적으로 크다.²¹⁾ 그러나 본 연구에서는 혼합분말을 출발물질로 사용한 경우²²⁾와는 달리 Al₂O₃ 부분소결체의 일련의 불연속적인 작은 크기의 기공 (~0.1µm)으로 인하여 침투-건조-하소를 반복시켰음에도 불구하고 접촉하고 있는 ZrO₂ 입자의 수가 작고 응집체의 크기가 상당히 제한적일 수밖에 없기 때문에 최종소결 시 3Y-TZP와 12Ce-TZP의 입성장의 정도가 비슷하였다.

Al₂O₃/TZP소결체의 꺾임강도값을 Fig. 8에, 파괴인성

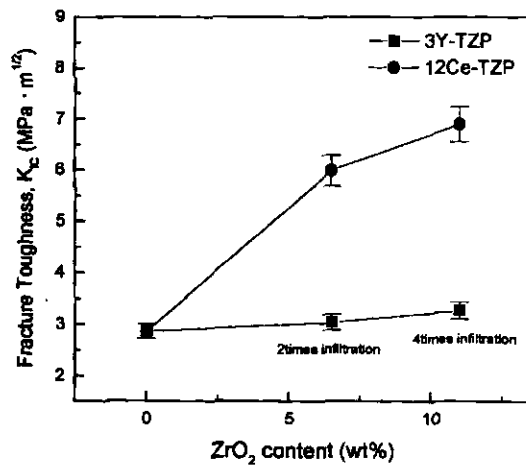


Fig. 9. Fracture toughness of Al₂O₃/TZP composites versus zirconia content.

치를 Fig. 9에 나타내었다. Al₂O₃ 부분소결체에 액상침투법에 의한 TZP의 첨가는 소결체의 강도 및 인성을 증가시켰으며 그 정도는 TZP의 함량 및 안정화제의 종류에 따라서 다소 상이하였다. 침투횟수가 2회(305MPa), 4회(413MPa)로 증가함에따라서 Al₂O₃/3Y-TZP의 강도는 Al₂O₃의 그것(260MPa)에 비하여 약 17~59%정도 향상되었으나 Al₂O₃/12Ce-TZP의 경우는 약 12~19%정도

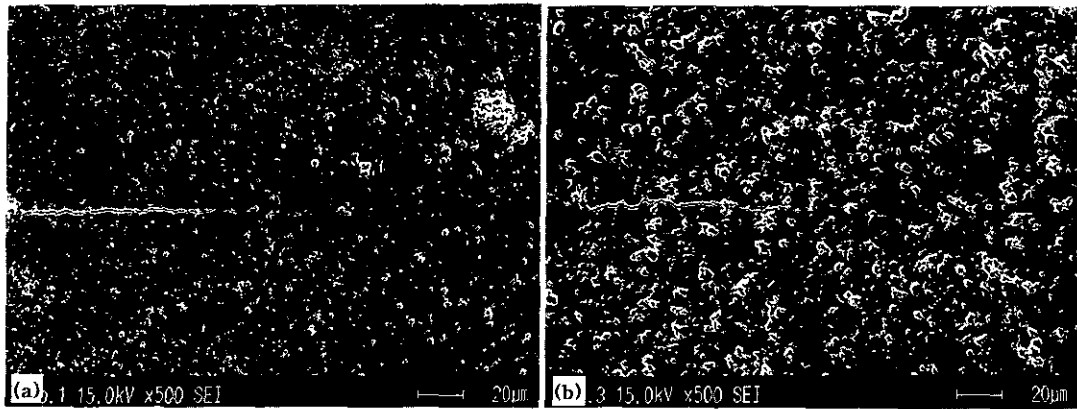


Fig. 10. Indentation crack propagation in the (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP}$ and (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/12\text{Ce-TZP}$.

향상되는데 그쳤다. 본 연구에서 액상침투법에 의해서 제조된 $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP}$ 의 쪼임강도는 내부에 비하여 표면에서의 ZrO_2 입자의 집중으로 인하여 유사한 성분비를 함유하는 혼합분말의 압분체의 1600°C , 2시간 소결체의 쪼임강도 $320\sim 370\text{MPa}$ ²⁾보다 다소 높은 값을 나타내었다. Al_2O_3 에 TZP의 첨가에 따른 인성의 향상은 $\text{Al}_2\text{O}_3/12\text{Ce-TZP}$ ($5.8\sim 7.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)의 경우가 $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP}$ ($3.2\sim 3.4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)에 비하여 현저하였다. 일반적으로 Y-TZP 소결체는 Ce-TZP에 비하여 상대적으로 강도는 큰데 반하여 파괴인성은 낮으며,²²⁻²⁵⁾ 개개의 이들 입자를 함유하는 복합체의 경우도 이와 유사한 성향을 나타내는 것 같다. ZrO_2 의 첨가에 의한 Al_2O_3 소결체의 상온에서의 강도와 인성의 향상은 미세한 ZrO_2 입자에 의한 효과적인 입계의 pinning에 따른 기지상의 입성장 억제와 ZrO_2 입자의 고유한 특성으로 인한 복합체의 강화에 기인한다 하겠다. 압자의 압입에 의한 균열의 전파는 입계 및 입내를 통하여 일어났으나 3Y-TZP의 첨가의 경우가 12Ce-TZP의 경우보다 입내파괴가 우세한 것으로 생각된다 (Fig. 10).

4. 결 론

액상침투법을 이용하여 Al_2O_3 에 $\sim 11.0\text{wt}\%$ 의 TZP의 첨가는 Al_2O_3 소결체의 강도와 파괴인성을 증가시켰다. 강도의 증가는 3Y-TZP의 첨가가, 파괴인성의 증가는 12Ce-TZP의 첨가가 효과적이었다. TZP입자는 주로 Al_2O_3 입계에 존재하였으나 소수의 미세한 크기 ($< 0.1\mu\text{m}$)의 입자는 Al_2O_3 입내에도 존재하였다. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZP}$ 복합체의 표면에서 내부보다 TZP입자의 농도 및 존재범위가 넓고 입성장도 현저하였다. TZP의 첨가에 따른 Al_2O_3 의 입성장 억제 효과는 복합체의 내부보다 표면에서 보다 우수하였다. 압자 압입에 의하여 입계 및 입내 균열전파가 일어났으며 $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP}$ 의 경우가 $\text{Al}_2\text{O}_3/12\text{Ce-TZP}$ 의 경우보다 입내파괴가 우세하였다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 부산대학교 학술연구조성비를 지원받아 수행된 연구임.

참 고 문 헌

1. W. C. Moffatt and H. K. Bowen, *J. Mater. Sci.*, **24**, 3984 (1989).
2. K. Ranjbar, B. T. Rao and T. R. R. Mohan, *Ceramic Transactions, Vol. 6, Advances in Ceramic-Matrix Composites*, pp. 473-484, Edited by N. P. Bansal, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, (1993).
3. D. J. Green, R. H. J. Hannink and M. V. Swain, *Transformation Toughening of Ceramics*, pp. 57-93, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, (1989).
4. J. Wang and R. Stevens, *J. Mater. Sci.*, **24**, 3421 (1989).
5. D. J. Green, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 610 (1982).
6. G. Y. Lin, T. C. Lei, Y. Zhou and S. X. Wang, *J. Mater. Sci.*, **28**, 2745 (1993).
7. C. S. Hwang and W. H. Lin, *Nippon Seramikkusu Gakujutsu Ronbunshi*, **99**(4), 271 (1991).
8. G. Messing and M. Kumagai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 40 (1989).
9. E. A. Pugar and E. D. Morgan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(6), C-120 (1986).
10. P. F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 37 (1981).
11. N. Claussen, G. Lindeman and G. Petzow, *Ceram. Int.*, **9**, 83 (1983).
12. S. Hori, M. Yoshimura, S. Somiya, R. Kunita and H. Kaji, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 413 (1985).
13. S. Hori, M. Yoshimura and S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 169 (1986).
14. S. Yajima, T. Shishido and K. Okamura, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**(12), 1063 (1977).
15. S. J. Glass and D. J. Green, *Adv. Ceram. Mater.*, **2**(2), 129 (1987).
16. B. R. Marple and D. J. Green, *J. Am. Ceram. Soc.*,

- 71 (11), C-471 (1988).
17. M. D. Sacks and S. D. Vora, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (4), 245 (1988).
18. 오혁상, 이윤복, 김영우, 오기동, 박홍채, *요업학회지*, **33** (9), 1057 (1996).
19. B. R. Lawn and E. R. Fuller, *J. Mater. Sci.*, **10**, 2016 (1975).
20. J. Asaumi, H. Yoshida, N. Miyata, H. Kamiaka and C. Yamagishi, *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **98**, 52 (1990).
21. M. M. R. Boutz, A. J. A. Winnbust and A. J. Burggraaf, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **13**, 98 (1994).
22. 이종현, 이윤복, 김영우, 오기동, 박홍채, *요업학회지*, **33** (10), 1177 (1996).
23. 오혁상, 이윤복, 김영우, 오기동, 박홍채, *요업학회지*, **34** (1), 102 (1997).
24. K. Tsukuma, Y. Kubota and T. Tsukidate, *Advances in Ceramics*, Vol. 12, *Science and Technology of Zirconia II*, pp. 382-390, Edited by N. Claussen and M. Muhle, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, (1983).
25. K. Tsukuma, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(10), 1386 (1988).