

## Ce-TZP/Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 다층구조 복합체의 미세구조

백인찬 · 황규홍<sup>†</sup> · 이종국\*

경상대학교 생산기술연구소

\*조선대학교 재료금속공학부

(2000년 12월 29일 접수; 2001년 5월 2일 승인)

## Microstructures of Multi-layer Ce-TZP/Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites

In Chan Baek, Kyu Hong Hwang<sup>†</sup> and Jong Kook Lee\*

Research Institute of Industrial Engineering, Gyeongsang Nat'l Univ., Kyungnam 660-701, Korea

\*Division of Materials Eng., Chosun Univ., Chunnam 501-759, Korea

(Received December 29, 2000; Accepted May 2, 2001)

### 요 약

16 mole%의 CeO<sub>2</sub>가 고용된 Ce-TZP 소결체 사이에 140~240 μm 두께의 Ce-TZP-5~30 vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 중간층이 삽입된 층상복합체를 분말진식가압성형법에 의해 제조하였다. 소결온도는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 5~30 vol.% 첨가될 때 90% 이상의 소결밀도를 얻을 수 있도록 1600°C로 정하였다. 이러한 3층복합체에서 바깥의 Ce-TZP 지역에서의 파괴 형태는 입내파괴를 보여주었지만 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 중간층에서는 입계파괴로 전이되면서 인성증가를 보여주었다. 이러한 층상 복합체의 경우 중간 층에 들어가는 Ce-TZP 중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 30 vol.% 정도에 이르면 층간의 서로 다른 소결밀도 및 수축율, 열팽창계수 때문에 층간 소결 결합이 생겨 층간에서 균열의 전파가 큰 영향을 받을 수 있었다. 반면 중간층의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 적을 경우 층간 결합이 생기지 않아 층간에서 균열의 전파가 별 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

### ABSTRACT

Laminar composites containing layer of Ce-TZP-5~30 vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> between Ce-TZP layers have been fabricated using dry powder pressing that allowed formation of layers with thickness range from 140 μm to 240 μm. Sintering temperature was chosen as 1600°C for 2 hours which showed stable density range from about 92% to 95% even though 5~30 vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was added. The crack propagation of 16Ce-TZP region was intra-granular fracture mode and with increasing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fracture mode was changed gradually to inter-granular fracture mode which increased fracture toughness. As the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content of central layer increased, strong interactions between these layers have been observed so that fracture toughness was somewhat increased. But small amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was added in Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer there was no reaction between these layers and showed no differences in microstructures.

**Key words :** Laminar composites, Multi-layer, Ce-TZP, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dry pressing

### 1. 서 론

지금까지의 구조요업체에 대한 연구는 흠(flaw)이 없는 소결체의 제조 공정에 초점을 맞추어 왔다. 이러한 노력의 결과로 최근 알루미늄 및 지르코니아, 탄화규소, 질화규소, 몰라이트, 스피넬 등을 중심으로 한 고강도 고인성의 요업체가 어느 정도 실용화의 단계에까지 이르러 있다.<sup>1,4)</sup> 그러나 이러한 연구가 어느 정도 성과를 거두어감에 따라 최근에는 생성된 균열의 전파에 대한 저항성의 증진(R-curve behavior 등)에 새로운 초점을 맞추어 연구가 진행되고 있다.<sup>6)</sup> 따라서 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>)의 경우에도 준안정 정방정(t) 개재

물의 응력유기상변태 및 냉각과정 중 전이된 단사정(m) 개재물 주위에 생성된 미세균열 등 미세적으로 작용하는 강화 기구에 더해 다층 복합재료에서 볼 수 있듯이 서로 다른 열 수축에 의해 발생하는 내부응력이 계면에서 균열편향을 야기시키는 등의 거시적으로 작용하는 계면기구에 의해 부차적으로 균열전파저항을 향상시킬 수 있는 방안 등이 관심의 대상이 되고 있다.<sup>3,4)</sup>

이러한 지르코니아 세라믹스 중 8 mol% 이상의 CeO<sub>2</sub>를 고용한 정방정 지르코니아 다결정체(Ce-TZP)는 비교적 고가의 CeO<sub>2</sub> 함량이 많다는 단점은 있지만 매우 높은 파괴 인성을 가질 뿐 아니라 Y-TZP와 달리 화학적 및 열처리 시 안정한 정방정상을 유지하는 우수한 시효거동을 나타내므로 구조재료로서 충분한 활용 가능성을 갖는 것으로 판

<sup>†</sup>Corresponding author : khhwang@nongae.gsnu.ac.kr

단된다.<sup>11-14)</sup> 그러나 이를 치밀화 및 고용체화 시키기 위해서는 고온에서 장시간 소결하여야만 하고, 이 결과 발생하는 입성장은 강도를 저하시키며, 또한 소성변형의 정도를 감소시킨다.<sup>13)</sup> 결국, Ce-TZP의 강도는 일반적으로 Y-TZP의 강도보다 낮게 되므로 파괴강도를 증진시키는 것이 매우 높은 파괴인성을 갖는 Ce-TZP의 응용에 필수적이라고 판단된다.<sup>14)</sup> 따라서 입성장을 억제하기 위해서는 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 같은 서로 반응하지 않는 2차상을 분산시키는 방법이 제일 효과적이므로 알루미늄을 분산시킨 Y-TZP, 또는 Ce-TZP등에 대해 많은 연구가 이루어져 왔다.<sup>7,10,15)</sup> 이러한 Ce-TZP에 알루미늄 입자의 첨가는 지르코니아의 입성장을 억제할 수 있을 뿐 아니라 알루미늄의 상대적으로 높은 탄성계수로 인하여 복합체의 탄성율(E)을 높여주게 된다. 또한 분산상의 낮은 열팽창계수( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3=8.1\times 10^{-6}\text{C}^{-1}$ ;  $t\text{-ZrO}_2=11.0\times 10^{-6}\text{C}^{-1}$ )로 인한 내부응력에 의해 고강도화가 가능하지만 이 경우 Ce-TZP 자체의 높은 인성을 어느 정도는 희생해야만 하는 양면성이 있다.<sup>7)</sup>

한편 지르코니아 분산 알루미늄아 요업체(Zirconia-Toughened Alumina)에서 분산된 ZrO<sub>2</sub>상을 갖는 2층층(A층 보다 높은 분율의 ZrO<sub>2</sub>를 함유하는 층B)으로 구성된 이중구조의 복합체가 제안된 바 있다.<sup>3,5)</sup> 이 경우 잔류응력의 불균질성은 A층에 인장응력, B층에 압축응력을 발생시켜 강도를 증진시키는데 유익하며, BA복합체는 AB복합체에 비하여 인성치가 높다고 보고되어 있다.<sup>3,5)</sup> 이것은 가해진 응력에 대하여 수직방향에 위치하는 미세균열의 에너지흡수 효과에 기인하는데 Claussen<sup>5)</sup>은 비대칭적인 2중구조와는 현저한 대조를 이루는 대칭구조를 얻기 위하여 다수의 A/B층을 갖는 다층 복합재료의 제조를 제안하였다. 이러한 층상 계면과 관련된 강화기구에 대해서는 아직 명확하게 규명되지는 않았지만,<sup>7,10)</sup> 이 층상구조 내부에서의 응력상태는 상당히 흥미로운 것으로 생각된다. 이러한 다층 복합체의 제조에 이용되는 가장 보편적인 기술은 얇고, 넓은 기판을 만들 수 있는 테이프 캐스팅법(doctor-blade법)이지만 복잡한 형상의 제약성, 생산성 면에서 부적합하므로 이에 대해서도 많은 연구가 있어야 할 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 통상적인 가압성형법(Pressing)을 이용하여, 적층화와 ZrO<sub>2</sub>의 상변태 인성 증진을 이용한 기계적 성질의 향상을 동시에 얻기 위하여 Ce-TZP/Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ce-TZP계를 기본 모델로 하는 다층 복합재료의 미세구조를 설계하고, 그 최적의 제조공정을 확립하며, 아울러 소결체의 특성을 평가함으로써, 이 소재의 응용범위를 확대하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제조

140~240  $\mu\text{m}$ 의 얇은 층을 가지는 Ce-TZP와 Ce-TZP-5~

30 vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ce-TZP의 층상복합체를 분말성형법(dry powder pressing)을 이용하여 만들기 위한 분말의 준비는 다음과 같다. ZrO<sub>2</sub> 분말(Hanwha Advanced Ceramics, Z0.5, Australia)에 16 mol%의 CeO<sub>2</sub>(Acros, >99.9%, USA) 및 0~30 vol.%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 증류수와 함께 Y-TZP 분말을 이용하여 6시간동안 attrition milling 시킨 후 건조하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 산화물 직접 첨가 방법으로는 분산이 잘 이루어지지 않았기 때문에 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O(Daejeong, FG, Korea)의 염 형태로 첨가하였다.<sup>5,17,18)</sup> 건조분말은 800°C에서 1시간 하소한 후, 이를 다시 4시간 attrition milling 시킨 후 입구온도 180°C, 출구온도 130°C의 조건으로 spray drying(MH-8, Ilshin Eng, Korea) 하였다.

이 과립분말을 층상복합체로 성형하기 위하여 먼저 Ce-TZP만을 4 MPa로 1차 성형을 한 후 이 위에 Ce-TZP-5~30 vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 과립분말을 골고루 편 다음 같은 압력으로 2차 성형을 하였으며 그 위에 다시 Ce-TZP 과립을 충전하여 성형한 다음 최종적으로 300 MPa로 2분간 정수압 성형을 하였다. 모든 성형 시편은 5×50 mm 크기에 두께를 5 mm 정도가 되도록 조정하였으며 층간에 삽입되는 Ce-TZP-5~30 vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 두께가 0.2~0.3 mm가 되도록 분말의 양을 상호 조정하였다. 모든 성형체는 모두 superkanthal 발열체를 사용한 전기로에서 1600°C로 2시간 공기 중에서 소결한 후 로냉하였다.

### 2.2. 물성측정

밀도는 아르키메데스법(KSL 3114)을 이용하였으며 4점 곡강도 시험은 UTM(LR30K, LORD Instrument, England)을 이용하여 cross head speed 0.5 mm/min, support span 30 mm, inner span 10 mm로 측정하였다. 강도 시험은 모든 조성에 대해 5~7개의 시편을 이용하였으며 grinding과 cutting, polishing 하는 동안 monoclinic 상으로의 변태가 일어날 수 있기 때문에 모든 시편에 대해 연마후 1500°C에서 2시간 열처리 하였다. 파괴인성은 Vickers Indenter(FV-7e, Future-Tech)를 사용하여 Ce-TZP의 계면부에 압입하여 crack을 성장시킨 다음 균열 길이를 측정하여 Evans & Charls<sup>16)</sup>의 식을 이용하여 구하였다. 소결체의 미세구조와 파괴시 균열 전파 형태를 관찰하기 위해 소결체의 연마면을 주사전자현미경(XL 30S, Philips)으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합체의 특성

Fig. 1에 1600°C에서 2시간 소결한 12, 14, 16Ce-TZP 소결체의 X-선 회절 분석결과를 나타내었는데 산화물 CeO<sub>2</sub>를 사용하여 고상반응에 의해 고용체화를 시켰기 때문에 12 및 14Ce-TZP에서는 상당량의 단사정상을 보이고 있다. 따

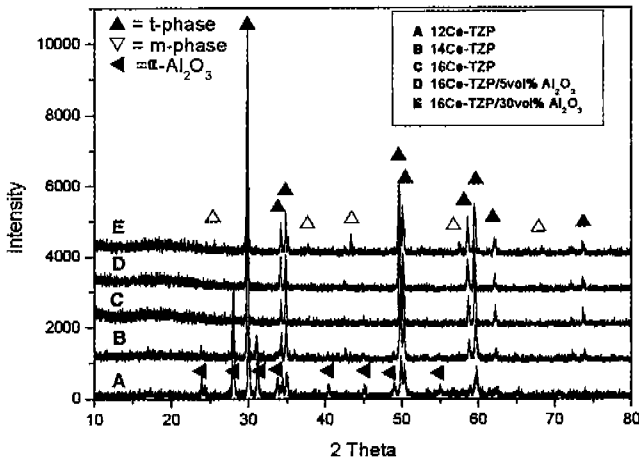


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of 12~16Ce-TZP and 16Ce-TZP/5~30 vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with increasing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content sintered at 1600°C for 2 h.

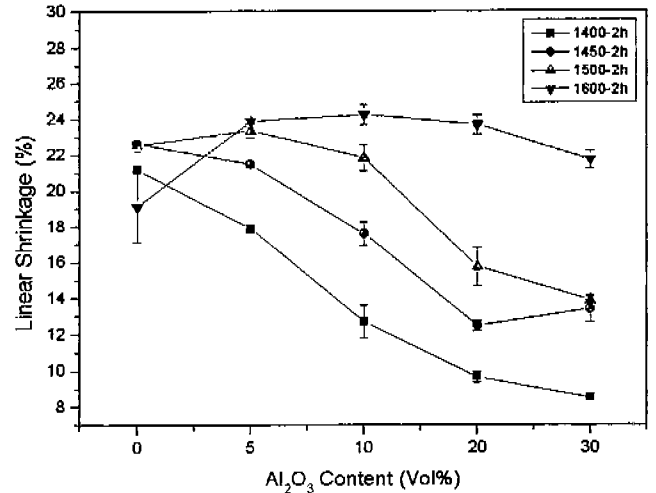


Fig. 3. Linear shrinkage of Ce-TZP/0~30 vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with increasing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content and sintering temperature.

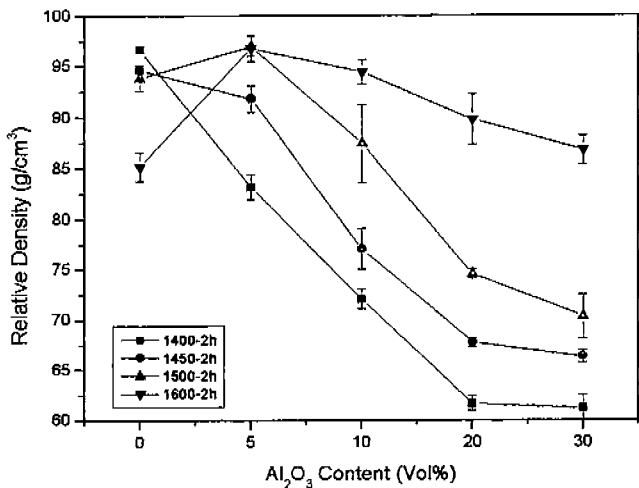


Fig. 2. Relative Density of Ce-TZP/0~30 vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with increasing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content and sintering temperature.

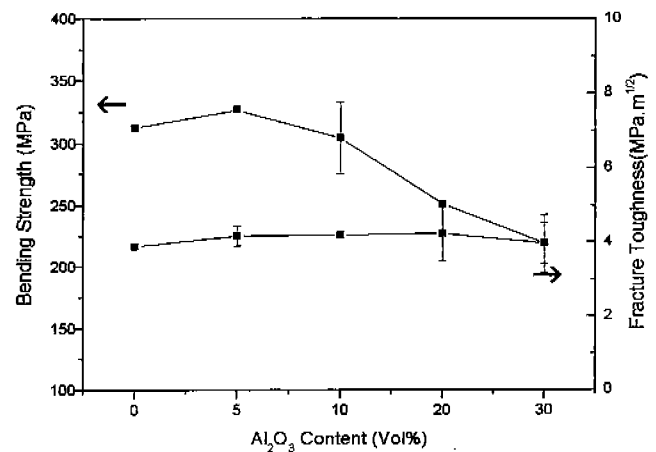


Fig. 4. Strength and fracture toughness of Ce-TZP/0~30 vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with increasing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content sintered at 1600°C for 2 h.

라서 본 연구에서는 16Ce-TZP만을 사용하였으며 16Ce-TZP의 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 의한 단사정상의 생성은 관찰되지 않음을 볼 수 있었다.

Fig. 2 및 Fig. 3에는 소결온도와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량을 변화시킨 16Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합체의 소결밀도 및 소성수축율의 변화를 나타내었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가할수록 상대밀도는 감소하며, 소결온도가 증가할수록 상대밀도는 증가함을 알 수 있었다. 그러나 1600°C에서 2시간 소결한 16Ce-TZP 시편에서는 과소결현상이 나타났으나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가가 과소결 현상을 억제하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 따른 밀도 및 수축율의 변화가 가장 적었으므로 다층 복합체의 소결온도는 1600°C, 2시간으로 하였다.

한편 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 1600°C에서 2시간 소결한 16Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합체의 강도는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가하

면 감소함을 볼 수 있다. 이는 16Ce-TZP의 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분산 강화보다는 Fig. 2에서 보듯이 밀도의 감소가 강도에 더 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다. 파괴인성의 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량에 따라 큰 변화를 보이지 않는데 이는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 량이 증가할수록 응력유기상변태의 양이 감소하지만 Fig. 5의 미세구조 변화에서 볼 수 있듯이 파괴 형상의 차이가 생기기 때문인 것으로 판단된다.

한편 Fig. 5의 미세구조에서 보듯이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 소량 첨가된 16Ce-TZP/5 vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 파괴 형상은 입내파괴(intra-granular fracture)임을 알 수 있다. 하지만 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 증가하면 Fig. 5(b)에서 볼 수 있듯이 입계파괴(inter-granular fracture)의 비율이 점점 증가하여 입내, 입계파괴가 동시에 일어남을 알 수 있었다. 이로 인한 균열 편향(crack deflection) 및 균열 연결(bridging)등을 관찰할 수 있어 파

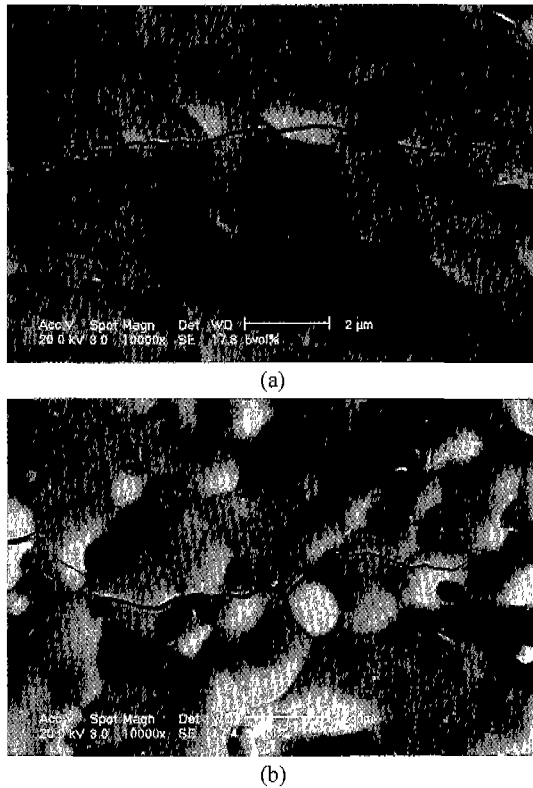


Fig. 5. SEM micrographs of the crack propagation of 16Ce-TZP ceramics with increasing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content sintered at 1600°C for 2 h. (a) 5 vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) 30 vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

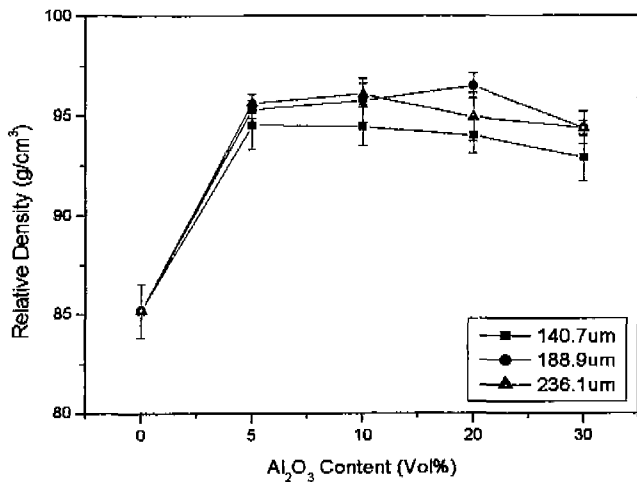


Fig. 6. Relative density of 16Ce-TZP/16Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/16Ce-TZP layer composites as a function of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents in 16Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer sintered at 1600°C for 2 h.

파괴인성의 증진을 가져 올 것이라고 판단되었지만 응력유기 상태의 감소에 의해 전체적으로는 인성의 별다른 변화를 가져오지 않은 것으로 판단된다.

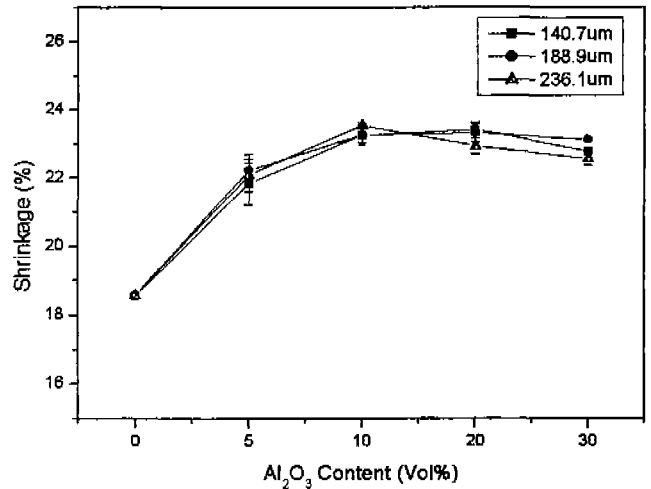


Fig. 7. Linear shrinkages of 16Ce-TZP/16Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/16Ce-TZP layer composites as a function of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents in 16Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer sintered at 1600°C for 2 h.

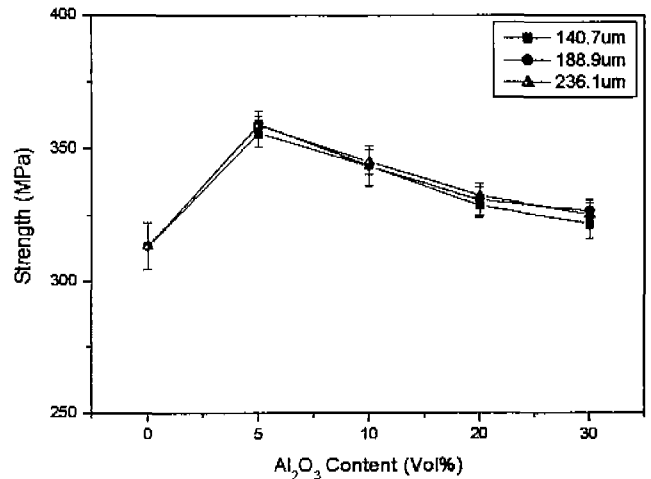


Fig. 8. Bending strength of 16Ce-TZP/16Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/16Ce-TZP layer composites as a function of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents in 16Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer sintered at 1600°C for 2 h.

3.2. Ce-TZP/Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 다층 복합체의 특성

Fig. 6에는 16Ce-TZP/16Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/16Ce-TZP 3층 복합체에서 중간층의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 따른 소결밀도의 변화를, Fig. 7에는 수축율의 변화를 나타내었다. 16Ce-TZP 단미 소결체의 경우 1600°C에서 과소결 현상을 보여주었는데 중간에 140~240 μm의 얇은 16Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층이 들어가도 과소결 현상이 상당히 억제됨을 알 수 있다. 그러나 16Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 많아지면 전체적인 소결밀도는 저하되고 소성수축도 감소됨을 볼 수 있다.

Fig. 8에는 16Ce-TZP/16Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/16Ce-TZP 3층 복합체에서 중간층의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 따른 휨강도의 변화를, Fig. 9에는 파괴인성의 변화를 나타내었다. 과소결 현상의

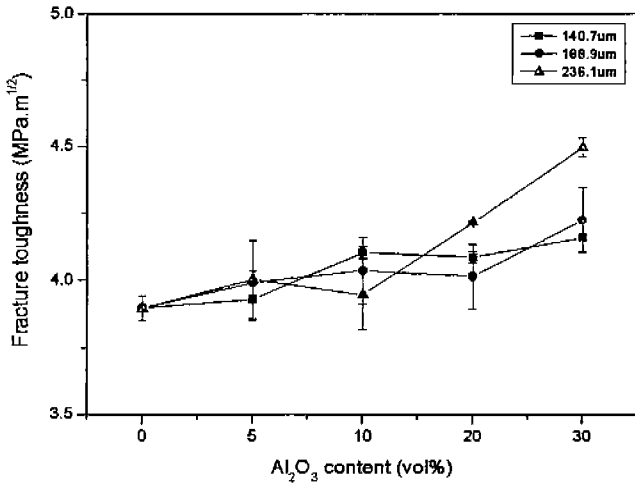


Fig. 9. Fracture toughness of Ce-TZP/0~30 vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with increasing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content sintered at 1600°C for 2 h.

억제, 즉 밀도의 증가에 의해 16Ce-TZP 단미 소결체보다는 5 vol%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 분산된 16Ce-TZP/16Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/16 Ce-TZP 복합체의 강도는 증가하였지만 중간층의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 30 vol%로 증가하면 층간의 수축을 및 열팽창계수

의 차이에 의해 급격한 강도의 저하를 볼 수 있다. 반면 파괴인성의 경우는 단미 소결체에서와는 달리 16Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층층의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 증가할수록 증가함을 볼 수 있다.

이는 Fig. 10의 16Ce-TZP와 16Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 미세조직의 변화에서 볼 수 있듯이 중간층의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 5 vol.%일 경우 두 층간의 소결 밀도 및 수축율, 열팽창계수가 비슷하기 때문에 계면에서 아무런 소결 결합이나 균열 전파거동의 변화가 없기 때문이다. 그러나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 30 vol.%로 증가하면 Fig. 10(b)에서 볼 수 있듯이 두 층간의 소결 밀도 및 수축율, 열팽창계수가 크게 다르기 때문에 계면에서 소결 결합이 발생하여 균열의 편향을 가져오기도 하고 Fig. 10(c)와 (d)에서 보듯이 균열 전파가 상당히 굴절되는 것이 인성의 증진을 가져오는 것으로 생각된다.

4. 결 론

분말 가압성형공정(Dry Pressing)을 이용하여 Ce-TZP/Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 다층복합체를 제조하고 그 미세구조 및 기계적 특성을 고찰하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 분무건조된 과립을 가압성형하여 140 μm 정도의 얇은 층을 포함하는 치밀한 다층복합체를 제조할 수 있었다.

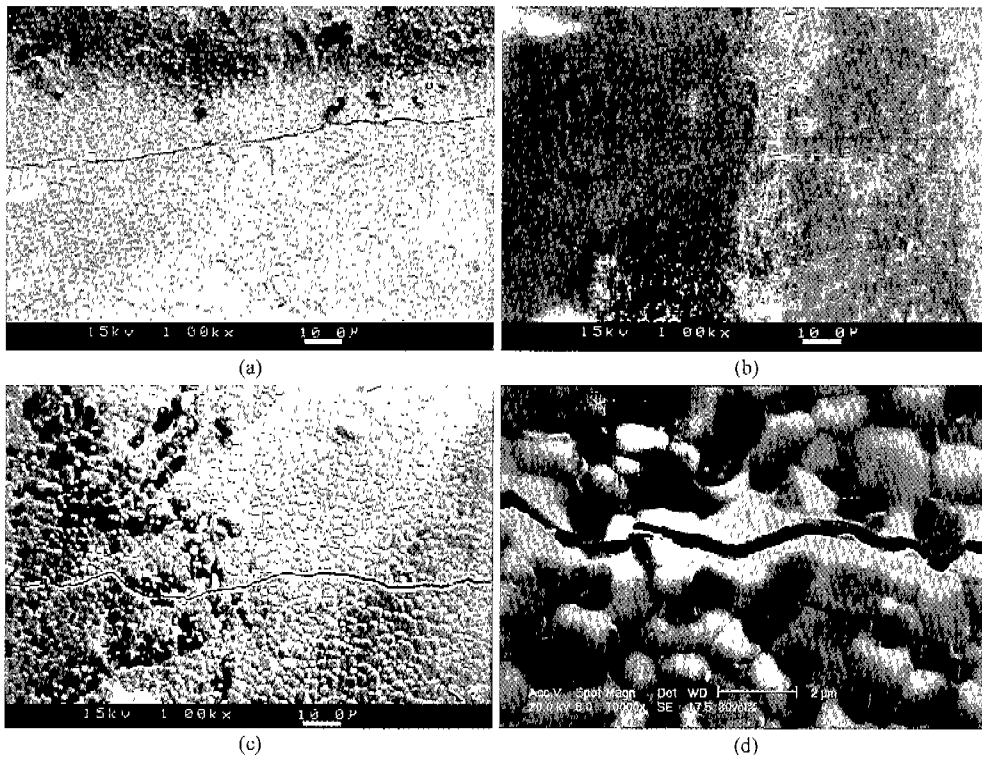


Fig. 10. SEM micrographs of 16Ce-TZP and 16Ce-TZP/5~30 vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface: sintered at 1600°C for 2 h and thermal etched at 1500°C for 2 h.

(a) 16Ce-TZP and 16Ce-TZP/5 vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer interface. (b) and (c) 16Ce-TZP and 16Ce-TZP/30 vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer interface. (d) Fracture pattern in 16Ce-TZP-30 vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> region.

2. Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층 중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 5 vol.%로 소량인 경우 16Ce-TZP 단미층의 경우와 소결에서 큰 차이가 없어 층간에 결합이 생기지 않아 소결밀도 및 강도는 증가하였으나 인성의 증가는 관찰할 수 없었다.

3. Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층 중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 30 vol.%로 증가하는 경우 16Ce-TZP 단미층 사이에 생기는 층간 소결결합 및 잔류응력에 의해 소결밀도 및 강도는 감소하였으나 균열의 편향에 따른 인성의 증가를 관찰할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 1998년도 학술진흥재단 신소재공동연구비의 지원에 의해 이루어졌음

### REFERENCES

1. A. G. Evans, "Perspective on the Development of High-toughness Ceramics," *J. Am. Cer. Soc.*, **73**(2), 187-206 (1990).
2. R. M. McMeeking and A. G. Evans, "Mechanics of Transformation Toughening in Brittle Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 242-246 (1982).
3. A. H. Heuer, "Alloy Design in Partially Stabilized Zirconia," in *Advances in Ceramics*, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia I, pp 98-115, Edited by A.H.Heuer, et al., The American Ceramic Society, Inc. (1981).
4. S. J. Bennison and B. R. Lawn, "Flaw Tolerance in Ceramics with Rising Crack-resistance Characteristics," *J. Mater. Sci.*, **24**, 3169-3170 (1989).
5. H. H. Kang and J. K. Lee, "Preparation of Ceria-stabilized Zirconia Ceramics with Irregular Grain Shape," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(4), 372-379 (1999).
6. M. P. Harmer, H. M. Chan and G. A. Miller, "Unique Opportunities for Microstructural Engineering with Duplex and Laminar Ceramic Composites," *J. Am. Cer. Soc.*, **75**(7), 1715-1728 (1992).
7. D. B. Marshall, J. J. Ratto and F. F. Lange, "Enhanced Fracture Toughness in Layered Microcomposites of Ce-ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(12), 2979-2987 (1991).
8. J. She, S. Scheppokat, R. Janssen and N. Claussen, "Reaction-bonded Three-layer Alumina-based Composites with Improved Damage Resistance," *J. Am. Cer. Soc.*, **81**(5), 1374-1376 (1998).
9. J. Yoo, K. M. Cho, W. S. Bae, M. Cima and S. Suresh, "Transformation-toughened Ceramic Multilayers with Compositional Gradients," *J. Am. Cer. Soc.*, **81**(1), 21-32 (1998).
10. P. Z. Cai, D. J. Green and G. L. Messing, "Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, I: Experimental Observations of Processing Defects," *J. Am. Cer. Soc.*, **80**(7), 1863-1867 (1997).
11. M. V. Swain, R. H. J. Hannink and J. Drennan, "Some Interfacial Relative Properties of Transformation Toughened Ceramics," p. 819 in *Ceramic Microstructures '86, Role of interfaces*, Ed. by J.A.Pask, et al., Plenum, New York (1987).
12. R. H. J. Hannink and M. V. Swain, "Metastability of Martensitic Transformation in a 12 mol% Ceria-Zirconia Alloy : Deformation and Fracture observation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 90-98 (1989).
13. L. R. F. Rose and M. V. Swain, "Transformation Zone Shape in Ceria-Partially-Stabilized Zirconia," *Acta Metall.*, **36**(4), 955-962 (1988).
14. C. S. Yu and D. K. Shetty, "Transformation Zone Shape, Size, and Crack-Growth-Resistance (R-Curve) Behavior of Ceria-Partially-Stabilized Zirconia Polycrystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(6), 921-928 (1989).
15. T. Sato, T. Endo and M. Shimada, "Postsintering Hot Iso-static Pressing of Ceria-doped Tetragonal Zirconia/Alumina Composites in an Argon-Oxygen Gas Atmosphere," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(5), 761-764 (1989).
16. D. L. Porter and A. H. Heuer "Mechanism of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ)" *ibid*, **60**(3-4), 183-184 (1977).
17. Y. G. Son and H. C. Park, "Mechanical Properties of Zr (Y,Ce)O<sub>2</sub> TZP after Aging in Hydrothermal Condition," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(12), 1390-1395 (1999).
18. K. H. Hwang and S. M. Kim, "The Fabrication and Their Properties of Zirconia-spinel Composites by Reaction Sintering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(7), 779-784 (1996).