

m-지르코니아와 Yag 줄로부터 지르코니아계 전해질 제조 및 물성

강건택 · 임경란[†] · 남석우 · 김창삼 · 이영수* · 유한일*

한국과학기술연구원 재료연구부

*서울대학교 재료공학부

(2001년 7월 2일 접수; 2001년 7월 27일 승인)

Preparation and Properties of Zirconia-based Electrolytes from m-Zirconia and Yag Sol

Keon Taek Kang, Kyoung R. Han[†], Suk Woo Nam, Chang Sam Kim,
Young-Soo Lee* and Han-Ill Yoo*

Division of Materials Science, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

*School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received July 2, 2001; Accepted July 27, 2001)

초 록

고체 전해질로 많이 사용되는 이트리아로 안정화된 입방정형(cubic) 지르코니아의 기계적 강도를 향상시키기 위하여, 단사형(monoclinic) 지르코니아(m-ZrO₂)를 원료로 지르코니아를 안정화시키는 이트리아와 지르코니아의 낮은 기계적 강도를 향상시키기 위한 알루미나를 Yag(Y₃Al₅O₁₂)줄의 형태로 첨가하여, 줄 형태로 첨가된 이트리아와 알루미나가 입방정 지르코니아 소결체의 기계적, 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 17.8 wt% Yag(6.3 mol% Y₂O₃)가 첨가된 경우 파괴인성은 3.62 MPa · m^{1/2}, 파괴강도는 447 MPa로 8 mol%의 이트리아로 안정화된 지르코니아(TZ8Y)의 1.44 MPa · m^{1/2}, 270 MPa에 비하여 기계적 특성이 현저히 향상되었으나, 950°C, 공기분위기에서의 전기전도도는 0.057 Ω⁻¹cm⁻¹로 TZ8Y에 비해 반 정도로 낮아졌으며, 21.6 wt% Yag(8.0 mol% Y₂O₃)가 첨가된 경우에는 파괴인성은 2.93 MPa · m^{1/2}, 파괴강도는 388 MPa로 TZ8Y에 비하여 향상되었고, 전기전도도는 0.076 Ω⁻¹cm⁻¹을 나타내었다.

ABSTRACT

Attempts were made to improve mechanical properties of zirconia-based electrolyte by preparing yttria-stabilized cubic zirconia/alumina composite. It was performed by precipitating Yag precursor in aqueous m-zirconia slurry. The powder was separated and then followed by heat treatment with expecting yttria to react with m-ZrO₂ to give yttria stabilized zirconia and alumina to be dispersed homogeneously. When 17.8 wt% Yag (6.3 mol% Y₂O₃) was used, fracture toughness and strength were substantially improved from 1.44 MPa · m^{1/2} and 270 MPa for TZ8Y to 3.62 MPa · m^{1/2} and 447 MPa, respectively, but electrical conductivity at 950°C in air was decreased from 0.126 to 0.057 Ω⁻¹cm⁻¹. It seemed due to the presence of small amount of tetragonal zirconia. But when 21.58 wt% Yag (8.0 mol% Y₂O₃) was added, fracture toughness of 2.93 MPa · m^{1/2} and flexural strength of 388 MPa were obtained with electrical conductivity of 0.076 Ω⁻¹cm⁻¹.

Key words : Cubic zirconia, Alumina, Electrolyte, Yag, m-Zirconia

1. 서 론

이트리아로 안정화시킨 입방정형 지르코니아(cubic YSZ)는 고온에서 우수한 산소 이온 전도성을 가지기 때문에 산소센서나 고체산화물 연료전지의 전해질 재료로 널리 쓰인다.^{1,2)} 하지만 입방정형 지르코니아는 취성을 가지고 있기 때문에 자체지지형 전해질 재료로서의 응용에 제한이 있으며 또한 크거나 얇은 형태로서의 응용도 어렵다. 그러나 정

방정형(tetragonal) 지르코니아는 기계적 강도는 우수하지만 입방정형 지르코니아와 비교하여 낮은 산소이온 전도도를 보여주기 때문에 그 대안이 될 수 없다. 그러므로 입방정형 지르코니아 소결체의 기계적 강도를 향상시키기 위한 연구가 진행되어 왔으며, 그 중 지르코니아 분말에 미세한 알루미나 분말을 균일하게 분산시켜 PDS(Particle-Dispersion-Strengthening) 방법으로 기계적 강도를 향상시키는 연구가 많이 추진되어 왔다.³⁻⁹⁾ 이 방법은 기지(matrix)상(입방정형 지르코니아)에 2차상 입자를 분산시켜 강도 및 인성을 증가시키는 방법으로, 2차상의 입자를 미세하고 균일하게 분산

[†]Corresponding author : krlim@kist.re.kr

시키는 것이 가장 중요하다. 2차상 입자로 사용되는 재료로서는 지르코니아와 화학반응이 없고 고용도가 낮아 지르코니아의 이온전도도와 상안정성에 영향이 적은 알루미나가 널리 쓰이고 있다.

본 실험에서는 $\text{Yag}(\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})$ 조성의 줄 형태로 이트리아와 알루미나를 m-지르코니아 분말에 첨가하여 건조 후 지르코니아 분말 표면에 이트리아와 알루미나의 전구체(precursor)를 형성시킴으로써 소결 과정에서 이트리아와 지르코니아 사이의 solid-solution 반응을 촉진시키는 동시에, 지르코니아 표면에 미세한 알루미나가 균일하게 분산되게 함으로써 전기전도도를 현저히 감소시키지 않으면서 취급 강도를 크게 향상시킬 수 있는 연구를 시도하였다.

2. 실험방법

약 60°C의 중류수에 formic acid를 일정량 첨가하고, 교반을 시키면서 aluminum butoxide를 일정량 첨가하였다. 이 용액의 부피가 약 1/2로 줄 때까지 60~80°C로 가열한 다음, 용액의 부피를 측정하여 단위 부피당 알루미나 양을 계산하였다. 이렇게 준비된 용액에 formic acid를 소량 첨가하고, Yag 조성에 따른 이트리아를 소량씩 첨가하여 용액이 투명해질 때까지 교반시킴으로써 Yag 조성의 줄을 합성하였다.

TZ0Y(0 mol% Y_2O_3 -지르코니아, Toshio Corp.) 분말에 합성된 줄을 17.8 wt%, 21.6 wt%, 26.4 wt%의 비율로 첨가하여 각각 6.3 mol%, 8.0 mol%, 10.4 mol%의 이트리아 조성에, 여분의 알루미나(각각 7.6, 9.3, 11.3 wt%에 해당)를 함유한 조성이 되게 혼합한 후, 묽은 암모니아수를 사용하여 pH 9.5에서 침전시킨 다음 침전을 여과, 건조시켜 원료 분말을 제조하였다. 제조된 분말에서 유기물을 제거하기 위하여 950°C에서 4시간 동안 하소하였다. 특성 비교를 위한 비교 시료(comparative sample)는 TZ0Y에 Yag 줄을 21.6 wt% 첨가한 시료와 동일한 조성이 되게 TZ8Y에 알루미나(AKP30, Sumitomo Chem. Co.)를 첨가한 후 볼밀과 건조과정을 거쳐 제조하였다. 이렇게 제조된 분말들의 성형성을 좋게 하기 위하여 1 wt% PVA를 ball mill로 첨가한 후 유발과 체를 이용하여 granulation을 시킨 다음 die press에서 일축성형하였다. 성형체를 1450°C에서 상압소결하여 알루미나-지르코니아 복합체를 제조하였다.

제조된 시편의 밀도는 물에서 아르카메데스법으로 측정하였고, 상의 발달은 X-ray diffraction(CN 2015 Rigaku, Japan)을 이용하여 분석하였다. 미세구조는 SEM(S-2400 Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 파괴인성은 압입강도법 및 IF법으로 측정하였으며 이때 파괴인성치는 Charles 와 Evans 식으로 계산하였다.¹⁰⁾ 파괴강도는 $3 \times 4 \times 40$ mm 시편을 span 길이 30 mm, 크로스 헤드 속도 0.5 mm/min의 조건으로 3-point bending test에 의해 측정하였다. 시편의 전기전도도는 직류 4 단자법을 이용하여 측정하였다. 시

편을 약 $2.5 \times 2.5 \times 20$ mm의 크기로 준비한 후 시편의 양쪽 면에는 백금 paste를 사용하여 백금선을 연결함으로써 전류를 공급할 수 있게 하였다. 시편 내에서의 전압 강하는 시편의 양 끝으로부터 약 5 mm 떨어진 곳의 모서리에 V자 홈을 내어 백금선을 감은 후 측정하였으며, 이 때 백금선을 꼬아서 시편과 백금선의 접촉을 향상시켰다. 시편의 전기 전도도는 공기 분위기에서 1100°C까지 온도를 올린 후 850°C까지 온도를 내리면서 직류전류공급장치(Keithley 224)와 멀티미터(Keithley 2000)를 사용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

줄을 첨가한 시편의 경우 줄 자체에 함유된 유기물을 제거하기 위한 하소 과정을 거쳐야 하며¹¹⁾ 21.6 wt%의 Yag 줄이 첨가된 시편의 경우 450°C에서 하소하면 1450°C에서 소결시 7.8%의 중량손실이 수반되었으나, 950°C에서 하소한 경우는 중량손실이 3.7%로 감소하였고, 시편의 밀도도 각각 5.47 g/cm^3 과 5.60 g/cm^3 으로 950°C에서 하소한 경우가 우수해 줄을 첨가한 시편의 경우에는 950°C에서 4시간 동안 하소한 다음 소결하였다. 제조된 지르코니아-알루미나 복합체의 밀도를 Table 1에 나타내었다. 각 시편은 1450°C에서 소결시간을 30분, 1시간, 2시간으로 변화시켜 제조하였으며, Table 1에는 최적의 조건에서 소결된 시편의 밀도를 나타내었다. 21.6 wt% Yag 줄이 첨가된 시편의 경우에는 밀도가 5.60 g/cm^3 로 같은 조성을 가진 비교 시편의 5.58 g/cm^3 보다 높은 밀도를 보여 주었으며, 이는 줄을 코팅한 분말의 경우 YSZ로의 solid solution 반응이 용이하게 일어나 소결성도 향상된다고 사료된다.¹²⁾ TZ8Y 분말만을 사용한 경우에는 그 밀도 값이 99.9 TD%에 이르렀지만 알려져 있는 그 기계적 강도는 높지 않으며, 이 문제는 뒤에서 다시 언급하였다.

Table 1. Sintered Densities of Various Zirconia/Alumina Composites

Sample(Yag wt%)	Sintering Condition (°C/h)	Density (g/cm ³)
$\text{Y}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%)$	
Reference (TZ8Y)(0)	1450/1	5.89
8.0	0	
Comparative (21.6)	1450/1	5.58
8.0	9.3	
Sample 1 (17.8)	1450/2	5.65
6.3	7.6	
Sample 2 (21.6)	1450/2	5.60
8.0	9.3	
Sample 3 (26.4)	1450/2	5.46
10.4	11.3	

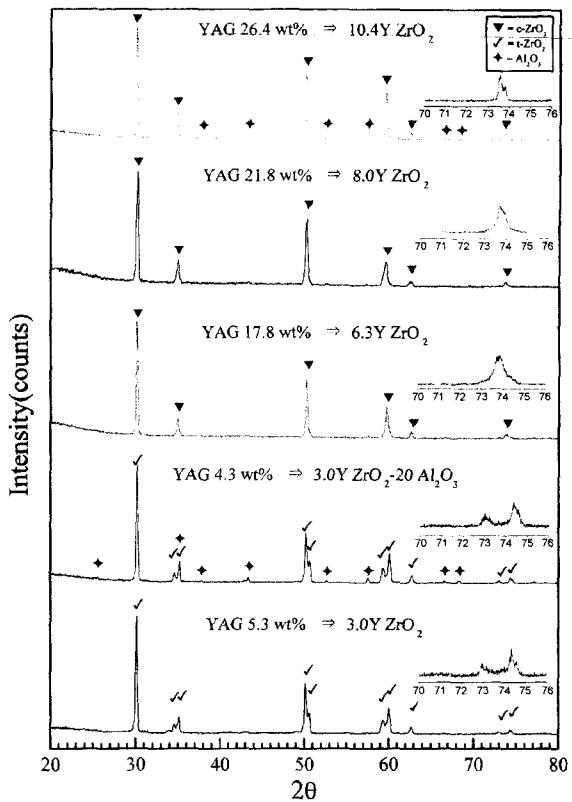


Fig. 1. XRD patterns of various zirconia/alumina composites.

Fig. 1은 TZ0Y 분말에 Yag 줄을 첨가한 시편의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 모든 시편은 입방정형 지르코니아 상과 알루미나 상으로 이루어져 있음을 확인 할 수 있었으나, 17.8 wt% 시편의 경우에는 73°와 75° 구간에서 peak의 폭이 매우 넓어 미량의 정방정형 지르코니아도 존재하는 것으로 사료된다. Fig. 2는 1450°C에서 2시간 소결한 시편의 표면을 미세 연마한 후 thermal etching을 실시한 다음 미세조직을 SEM으로 관찰한 결과이다. 조직사진에서 검은 부분은 알루미나이고 흰 부분은 지르코니아이다. 21.6 wt% Yag 줄이 첨가된 시편과 비교 시편의 경우를 살펴보면 YAG 줄을 첨가한 경우가 미세구조가 더 균일하고, 알루미나의 입도도 30~40 nm로 보다 작고 균일하게 분포되어 있으며, 입내에 분포되어 있는 알루미나의 양도 많음을 알 수 있다. 입방정형 지르코니아의 경우 균열의 전파가 입내를 통하는 것으로 알려져 있으며 입내에 분포된 알루미나는 균열 전파를 억제하여 그 기계적 성질의 향상에 기여할 것으로 사료된다.¹³⁾ 17.8 wt% Yag 줄이 첨가된 시편의 조직 사진을 보면 미세한 지르코니아 입자가 존재하고 있음을 알 수 있으며, 이는 XRD 측정 결과에서도 언급했듯이 정방정형 지르코니아가 어느 정도 존재하고 있음을 나타낸다. 26.4 wt% Yag 줄이 첨가된 시편은 다른 시편보다 가장 많이 알루미나 양이 첨가된 것으로, 입체에 위치한 알루미나는 소결시 pinning 현상을 초래하여 결정립의 성장을 억제시키는

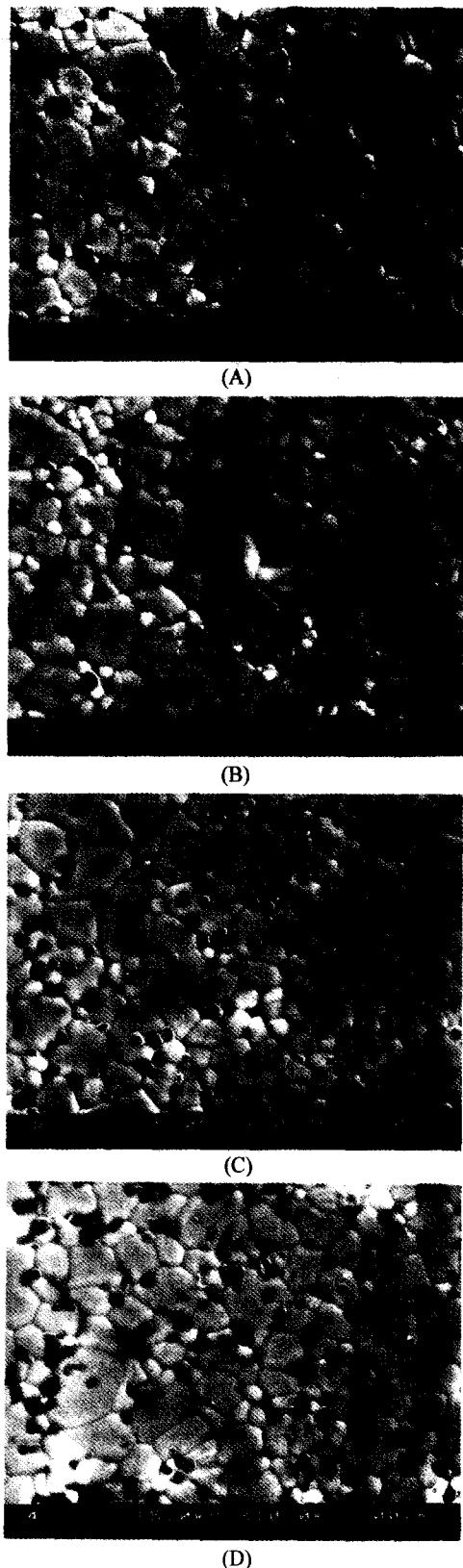


Fig. 2. SEM pictures of various zirconia/alumina composites prepared with Yag sol of : (A) Comparative (0 wt%), (B) 17.8 wt%, (C) 21.6 wt% and (D) 26.4 wt%.

Table 2. Mechanical Properties of Various Zirconia/Alumina Composites

Mechanical Properties	Reference (TZ8Y)	Comparative (21.6 wt%)	Sample 1 (17.8 wt%)	Sample 2 (21.6 wt%)	Sample 3 (26.4 wt%)
Fracture Toughness (MPa · m ^{1/2})	1.44 ± 0.07	2.02 ± 0.12	3.62 ± 0.08	2.93 ± 0.02	2.27 ± 0.18
Hardness (GPa)	12.30 ± 0.21	13.18 ± 0.17	13.46 ± 0.11	13.40 ± 0.29	12.40 ± 0.11
Flexural Strength (MPa)	270 ± 16	266 ± 33	447 ± 24	388 ± 48	348 ± 34

효과를 가져 올 것으로 예상되며, 이는 26.4 wt% Yag 졸이 첨가된 시편의 미세조직에서 결정립의 크기가 21.6 wt% Yag 졸이 첨가된 시편의 경우보다 작음으로 설명할 수 있다.

Table 2에는 각 시편의 기계적 물성을 측정한 결과가 나타나 있다. 기계적 물성은 각각 5번씩 측정하였으며, 그 평균값을 사용하였다. 알루미나를 분말로 첨가한 비교 시편의 경우 파괴인성은 $2.02 \pm 0.12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 순수 TZ8Y의 경우의 $1.44 \pm 0.07 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 보다 파괴인성이 높게 나타났다. 이는 지르코니아의 입내에 위치한 알루미나가 균열전파를 억제함으로써 일어나는 결과로 보여진다. 졸을 첨가한 경우에는 17.8 wt%(6.3 mol% 이트리아)의 Yag 졸이 첨가된 경우가 $3.62 \pm 0.08 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 가장 높은 파괴인성을 보여주었으며, 첨가된 졸의 양이 증가함에 따라 21.6 wt%에서는 $2.93 \pm 0.02 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 26.4 wt%에서는 $2.27 \pm 0.18 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 파괴인성이 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 2차상 알루미나의 양에 영향을 받는 것으로 취급강도를 높이기 위한 알루미나의 양을 약 8 wt%가 적합한 것으로 보인다. 고상법으로 제조된 비교 시편의 파괴인성은 $2.02 \pm 0.12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 측정된 반면 21.6 wt% Yag 졸을 첨가하여 같은 조성으로 제조한 시편의 경우에는 $2.93 \pm 0.02 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 측정되어 약 50% 정도 파괴인성이 향상된 것을 알 수 있으며, 이것은 보다 균일한 미세구조에 기인한다고 여겨진다. 물질의 종류에 영향을 주로 받는 경도는 큰 차이 없이 12.3 ~ 13.5 GPa이었다. 가장 파괴인성이 높은 17.8 wt% Yag 졸이 첨가된 시편의 경우 압입하증법에 의한 파괴인성은 $3.23 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 으로 IF법에 의해 측정된 $3.62 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 의 값과 유사한 파괴인성치를 보여주었다. 파괴강도는 17.8 wt% Yag 졸이 첨가된 경우에 $447 \pm 24 \text{ MPa}$ 로 순수 TZ8Y와 비교 시편의 약 270 MPa 보다 약 65% 현저히 향상되었음을 알 수 있었다. 고상법으로 혼합한 알루미나 분말이 파괴강도 향상에 기여하지 못한 것은 순수 TZ8Y로만 소결시 그 소결성이 매우 우수해 상압 소결 만으로도 99.9 TD%의 밀도를 보여주므로 crack origin으로 작용하는 기공의 양이 매우 적어 TZ8Y에 알루미나 분말을 첨가한 경우와 거의 같은 파괴강도를 보여주었다고 사료된다. 그러나 졸을 첨가하여 균일한 미세구조를 유도한 경우에는 Yag 졸의 첨가량이 17.8, 21.6, 26.4 wt%로 증가함에 따라 파괴강도, 파괴인성 및 경도가 같이 감소하는 경향을 보여주고 있었다. 이러한 결과는 Yttrium acetate와 aluminum isoproxide의 알콜 용액으

Table 3. Electrical Conductivities of Various Zirconia/Alumina Composites at 950°C

Sample	Mole% in YSZ		Al ₂ O ₃ (wt%)	Electrical Conductivity ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
	Y ₂ O ₃	ZrO ₂		
Reference (TZ8Y)	8.0	92	0	0.126
Comparative (21.6 wt%)	8.0	92	9.3	0.104
Sample 1 (17.8 wt%)	6.3	93.7	7.6	0.0565
Sample 2 (21.6 wt%)	8.0	92	9.3	0.0756
Sample 3 (26.4 wt%)	10.4	89.6	11.3	0.0740

로부터 합성한 Yag 분말을 단사형 또는 정방정형 지르코니아와 혼합하여 입방정 지르코니아의 취급강도를 향상시킬 수 있었다는 Sumitomo Chemical 회사의 특허와 같은 결과이다.¹⁴⁾

각 시편의 전기전도도를 측정하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Yag 졸을 이용하여 제조된 시편은 TZ8Y 및 분말 혼합으로 제조된 비교 시편의 전기전도도에 비해 다소 낮은 값을 나타내었다. 21.6 wt% Yag 졸을 첨가하는 경우 950°C, 공기분위기에서의 전기전도도는 순수 TZ8Y의 전기전도도 $0.126 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 약 60%에 해당하는 $0.076 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 를 보여주었으며, 같은 조성의 비교 시편의 경우에는 순수 TZ8Y 전도도의 86%인 $0.104 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 를 나타내었다. 같은 양의 알루미나(9.3 wt%)를 첨가했을 때 Yag 졸을 이용하여 제조된 시편의 전기전도도가 낮게 나타나는 현상은 Fig. 2에서와 같이 졸을 이용하여 시편을 제조할 경우 크기가 작은 알루미나 입자 및 입내에 고르게 많이 분포되어 있어 저항을 증가시켜 전기전도도를 감소시키는 것으로 여겨진다. 전기전도에 대한 활성화 에너지는 TZ8Y의 경우 약 0.82 eV로 측정되었으며, 알루미나를 분말로 9.3 wt% 첨가할 경우 약 0.84 eV, Yag 졸로 알루미나를 첨가할 경우에는 0.87-0.92 eV로 나타나 Yag 졸을 사용할 경우 입자 및 입내의 알루미나로 인하여 활성화 에너지가 다소 증가하는 경향을 보여주었다. 한편 Yag 졸 첨가량에 따른 전기전도도

변화를 살펴보면 17.8 wt%, 26.4 wt%, 21.6 wt%로 첨가량을 증가할 경우 전기전도도는 0.057, 0.076, 0.074 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 로 변화하였다. 17.8 wt%의 Yag 줄을 첨가한 경우에는 정방정형 지르코니아의 존재로 인해 가장 낮은 이온전도도를 보여주는 것으로 사료되며, 21.6 wt%와 26.4 wt%의 Yag 줄을 첨가하였을 때 전기전도도가 거의 비슷한 것은 지르코니아에 이트리아를 어느정도 첨가할 경우 전기전도도가 증가하는 반면, 알루미나를 첨가할 경우에는 전도도가 감소되는 일반적인 현상으로 미루어 볼 때, Yag 줄을 첨가함으로써 이트리아 첨가에 의한 전도도 증가 효과와 알루미나 첨가로 인한 전도도 감소 효과가 상쇄되어 나타나는 데 기인한다고 여겨진다.

Yag 줄을 이용하여 Al_2O_3 을 미세하고 균일하게 분포시킴으로서 YSZ/ Al_2O_3 복합체의 기계적 강도를 향상시키는 동시에 전기전도도를 유지할 수 있기를 기대하였으나, 실험 결과 기계적 강도는 예상대로 많이 향상되었으나, 전기전도도는 예상과는 반대로 많이 떨어졌다. 이는 입계에 균일하게 많이 분포되어 있는 알루미나의 분포가 입계 저항을 높이게 된 데 기인한 것으로 사료 된다. 따라서 이를 반대 현상을 보완하기 위한 방법으로 분말의 알루미나와 Yag 줄, 혹은 알루미나 줄을 혼합 도입하는 공정을 시도 중이다.

4. 결 론

고온 전해질로 사용되는 이트리아가 안정화된 입방정형 지르코니아의 전기전도도를 덜 약화시키며, 취급강도를 향상시키기 위한 시도로서 단사형 지르코니아에 Yag 줄을 첨가하여 2차상으로 알루미나가 분산된 입방정형 지르코니아 복합 소결체를 제조하는 연구를 수행하였으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Yag 줄의 형태로 첨가한 이트리아는 단사형 지르코니아(TZ0Y)와 solid-solution 반응을 용이하게 하여 입방정형 지르코니아 상을 형성하고, 소결성도 향상되어 99% 이상의 상대소결 밀도를 얻을 수 있었다.

2. 줄의 형태로 첨가한 알루미나는 분말로 첨가하여 제조된 비교 시편보다 미세하고 균일하게 분산되어 21.6 wt%의 Yag 줄을 첨가한 시편의 경우 취급강도는 비교 시편의 파괴강도 $266 \pm 33 \text{ MPa}$ 과 파괴인성 $2.02 \pm 0.12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 에 비해 현저히 향상된 파괴강도 $388 \pm 48 \text{ MPa}$ 과 파괴인성 $2.93 \pm 0.02 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 을 나타내었다.

3. 그러나 YAG 줄을 사용하는 경우 입계에 균일하게 분산된 알루미나로 인해 입계 저항이 증가하여, 분말로 첨가

하여 제조된 비교 시편에 비해 전기전도도는 다소 감소하였으며, 실험 범위 내에서 전기전도도는 $0.057 \sim 0.076 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 을 나타내었다.

REFERENCES

- N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993).
- S. P. S. Badwal, "Electrical Conductivity of Single Crystal and Polycrystalline Yttria-stabilized Zirconia," *J. Mater. Sci.*, **19**, 1767-1776 (1984).
- A. J. Feighery and J. T. S. Irvine, "Effect of Alumina Additions upon Electrical Properties of 8 mol% Yttria-stabilised Zirconia," *Solid State Ionics*, **121**, 209-216 (1999).
- Y. Ji, J. Liu, Z. Lu, X. Zhao, T. He and W. Su, "Study on the Properties of Al_2O_3 -doped $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ Electrolyte," *Solid State Ionics*, **126**, 277-283 (1999).
- M. Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, Y. Takeda and T. Kawahara, "Cubic-stabilized Zirconia and Alumina Composites as Electrolytes in Planar Type Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **74**, 157-164 (1994).
- X. Guo and R. Yuan, "Roles of Alumina in Zirconia-based Solid Electrolyte," *J. Mater. Sci.*, **30**, 923-931 (1995).
- X. Guo, C. Tang and R. Yuan, "Grain Boundary Ionic Conduction in Zirconia-based Solid Electrolyte with Alumina Addition," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**, 25-32 (1995).
- A. Weyl and D. Janke, "High Temperature Ionic Conduction in Multicomponent Solid Oxide Solutions Based on Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(4), 861-873 (1997).
- L. M. Navarro, P. Recio, J. R. Jurado and P. Duran, "Preparation and Properties Evaluation of Zirconia-based/ Al_2O_3 Composites as Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cell Systems Part III Mechanical and Electrical Characterization," *J. Mater. Sci.*, **30**, 1949-1960 (1995).
- A. G. Evans and E. A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8), 371-372 (1976).
- K. R. Han, H. J. Koo and C. S. Lim, "A Simple Way to Synthesize Yttrium Aluminum Garnet by Dissolving Yttria Powder in Alumina Sol," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(6), 1598-1600 (1999).
- K. T. Kang and K. R. Han, "Preparation Method of 20 wt% $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y}-\text{ZrO}_2$ Composite through in situ Transformation of m-ZrO₂ and its Mechanical Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(12), 1187-1191 (2000).
- P. Bhargava and B. R. Patterson, "Quantitative Characterization of Crack Path in a Cubic Zirconia-10 vol% Alumina Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(7), 1863-1867 (1997).
- Y. Nishida and M. Mohri, "Method for Producing Zirconia-based Sintered Body," *U.S. Patent* 5,296,421 (1994).