

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 요업체에서 공침에 의한 ZrO<sub>2</sub> 입자의 분산

조명제 · 최정림 · 박정권 · 황규홍<sup>†</sup> · 이종국\*

경상대학교 공학연구원

\*조선대학교 재료금속공학과

(2002년 6월 3일 접수; 2002년 7월 8일 승인)

### Dispersion of ZrO<sub>2</sub> by Coprecipitation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Ceramics

Myung Je Cho, Jung Lim Choi, Jung Kwon Park, Kyu Hong Hwang<sup>†</sup> and Jong Kook Lee\*

Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

\*Division of Metallurgical and Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received June 3, 2002; Accepted July 8, 2002)

#### 초 록

ZrO<sub>2</sub>가 분산된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체의 기계적 성질을 향상시키기 위하여 분산되는 ZrO<sub>2</sub>의 입자크기를 공침법에 의해 초미립으로 균질하게 분산시키기 위한 방안을 고찰하여 보았다. 일반적으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 분말의 기계적혼합에 의해 제조되는 경우 분산되는 ZrO<sub>2</sub> 출발입자의 크기도 크고 소결시에도 비교적 빠르게 성장하므로 본 연구에서는 상용의 이소결성 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말(Sumitomo : AES-11(0.5 μm)) 및 저온 소결용 초미립 알루미늄(Oxide Chemical(0.22 μm))에 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O와 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 pH 9.5의 조건에서 공침하여 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 표면에 초미립의 미세한 Zr(OH)<sub>4</sub> 침전 입자가 부착되도록 하였다. 이를 1500°C~1600°C의 온도에서 소결하여 작은 크기의 ZrO<sub>2</sub> 입자가 균질하게 분산된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체를 제조하였으며 이의 기계적성질을 관찰하였다.

#### ABSTRACT

To improve the mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites, the homogeneous dispersion of ultra low size ZrO<sub>2</sub> particles in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics have been controlled by coprecipitation method. In case of mechanical mixing of ZrO<sub>2</sub> powders with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, homogeneous dispersion and controlling the ZrO<sub>2</sub> size were relatively difficult due to high sintering temperature. So nanosized Zr hydroxide was coprecipitated from ZrOCl<sub>2</sub>/Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution with commercial sub-micron sized α-alumina (Sumitomo : AES-11 (0.4 μm)) and high purity ultra low sized α-alumina (Taimei Chemical (0.22 μm)) for low temperature sintering. By this partial coprecipitation method, relatively low sized ZrO<sub>2</sub> dispersion in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites was achieved at 1500~1600°C of sintering temperature range and their mechanical properties were measured.

**Key words :** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites, Coprecipitation, Mechanical properties

#### 1. 서 론

요업체를 구조재료로 사용하려는 노력은 지금까지 흠(flaw)이 없는 소결체의 제조와 균열전파저항 증진에 초점을 맞추어 왔다.<sup>1-3)</sup> 이러한 노력의 결과로 최근 알루미늄 및 지르코니아, 탄화규소, 질화규소, 몰라이트, 스피넬 등을 중심으로 한 고강도 고인성의 요업체가 어느 정도 응용에 성과를 거두어가고 있다.<sup>4-9)</sup> 특히 균열 전파에 대한 저항성의 증진은 통상적으로 입자 분산, 혹은 섬유나 위스커 분산 등을 통해 이루어지게 되는데

입자 분산 복합체 중에서는 지르코니아 분산 알루미늄 요업체(ZTA : Zirconia-Toughened Alumina)가 널리 알려져 있다.<sup>4-8)</sup>

이러한 지르코니아 분산 알루미늄 요업체의 경우 분산된 준안정 정방정(tetragonal) 지르코니아 개재물의 응력유기상변태 및 냉각과정 중 전이된 단사정(monoclinic) 개재물 주위에 생성되는 미세균열 효과 등 주로 균열전파에 대한 저항성 증진에 의해 고강도 고인성을 달성하게 된다.<sup>4-6)</sup> 하지만 고용되지 않고 분산되어 존재하는 제2상이 취약한 모상(matrix)의 파괴원으로 작용하지 않도록 할 필요가 있다.<sup>5-8)</sup> 종래의 기계적 혼합에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체의 제조에서는 분산상으로 첨가되는 ZrO<sub>2</sub>의 초기 입자 크기도 크고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상대적으로 높은 소결온도로 인해 ZrO<sub>2</sub>의 입자 크기 제어가 힘들고 균질 분산 또한 어

<sup>†</sup>Corresponding author : Kyu Hong Hwang  
E-mail : khhwang@nongae.gsnu.ac.kr  
Tel : +82-55-751-5329 Fax : +82-55-758-1987

럽다.<sup>11-13)</sup> 반면 두 성분의 화학적 공침 등에 의해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체를 제조하는 경우 미세하고 균일한 분산을 이룰 수는 있지만 알루미늄의 입성장 속도가 빨라 ZrO<sub>2</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입내에 존재하므로 기계적 성질의 향상을 기하기가 어렵다는 문제가 있다.<sup>10)</sup>

따라서 미세한 ZrO<sub>2</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입계에 균일하게 분산되게 하기 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 출발원료로는 두 종류의 상용 알루미늄, 즉 이소결성 알루미늄(Sumitomo : AES-11(0.4 μm))와 저온 소결용 고순도 알루미늄(Taimei Chemical(0.18 μm))를 사용하되, ZrO<sub>2</sub>의 경우 Zr hydroxide의 형태로 알루미늄 분말에 공침 부착시켜 미세한 나노 크기의 ZrO<sub>2</sub>가 균질하게 분산된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체를 제조하여 이의 미세구조 및 기계적 특성에 관해 연구하고자 하였다.

## 2. 실험방법

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 상용의 이소결성 알루미늄(Sumitomo : AES-11(0.4 μm))와 저온 소결용 고순도 알루미늄(Taimei Chemical(0.18 μm))의 두 종류를 출발원료로 하였다. 공침에 의해 분산되는 정방정 ZrO<sub>2</sub> 상의 경우 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O에 3 mole%의 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 및 10(20 mole%의 AlCl<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 조성의 수용액을 출발 원료로 하였다.

먼저 상용 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 응집 제거와 균질한 분산을 위하여 5시간동안 증류수를 용매로 attrition milling을 행하였다. 여기에 10 vol%의 정방정 지르코니아가 분산되도록 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O와, 이를 기준으로 3 mol%의 yttrium nitrate, 10~20 mole%의 AlCl<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 조성의 수용액을 혼합한 후 NH<sub>4</sub>OH로 pH 9.5 이상에서 공침시켰다. 침전물 중의 잔류 Cl<sup>-</sup> 이온을 증류수로 세척한 후 Acetone-Toluene-Acetone 순으로 2차 세척하여 잔류 수분을 제거하였다. 이를 110°C에서 24시간 건조 후 600~1200°C에서 2시간 하소하였다. 하소된 분말을 증류수를 이용하여 2시간 attrition milling

한 후 결합제(0.2 wt% PVA + 0.2 wt% PEG)를 첨가하여 회전 진공 증발기에서 감압 건조하여 성형용 과립 분말을 제조하였다. 이를 50 MPa에서 일축 성형한 후 250 MPa에서 2분간 정수압성형을 행하였으며 건조 후 1300~1600°C, 공기중에서 2시간 소결하였다.

소결된 시편을 아르키메데스법(KSL 3114)을 이용하여 밀도를 측정하였으며 4점 곡강도시험은 UTM(LR30K, LLRD Instrument, England)을 이용하여 Cross head speed 0.5 mm/min, support span 30 mm, inner span 10 mm로 측정하였다. 파괴인성은 Vickers Indenter(FV-7e, Future-Tech)를 사용하여 압입후의 압입부와 Crack의 진행 길이를 측정하여 Niihara식<sup>15)</sup>을 이용하여 K<sub>IC</sub>를 구하였다. 소결체의 미세구조는 thermal etching 후 연마면을 주사전자현미경(XL 30S, Philips)으로 관찰하였으며 분말의 형상을 TEM(Jeol 1030)으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합 공침 분말의 특성

Fig. 1에는 공침에 의해 제조된 지르코니아 분말과 이소결성 알루미늄에 공침 부착된 지르코니아 분말의 900°C 1시간 하소 후 TEM 사진을 비교하여 나타내었다. 두 경우 별다른 차이 없이 20~30 nm의 크기의 지르코니아 입자가 자체적으로 응집되어 분포함을 알 수 있다. 즉 알루미늄 입자 주위에는 균질한 지르코니아 입자의 부착이라기보다는 지르코니아 자체의 응집으로 존재함을 알 수 있다. 침전물의 pH가 9.5 이하에서는 입자크기가 작았지만 잔류 Cl<sup>-</sup> 이온의 제거가 어려워 Fig. 1(b)에서 보듯이 부착성이 별로 좋지 않음을 볼 수 있다. 따라서 본 실험에서는 pH 9.5 이상에서 공침시킨 분말을 사용하였는데 이 경우 Fig. 1(c)에서 보듯이 부착성이나 응집의 정도가 약간 덜함을 볼 수 있다.

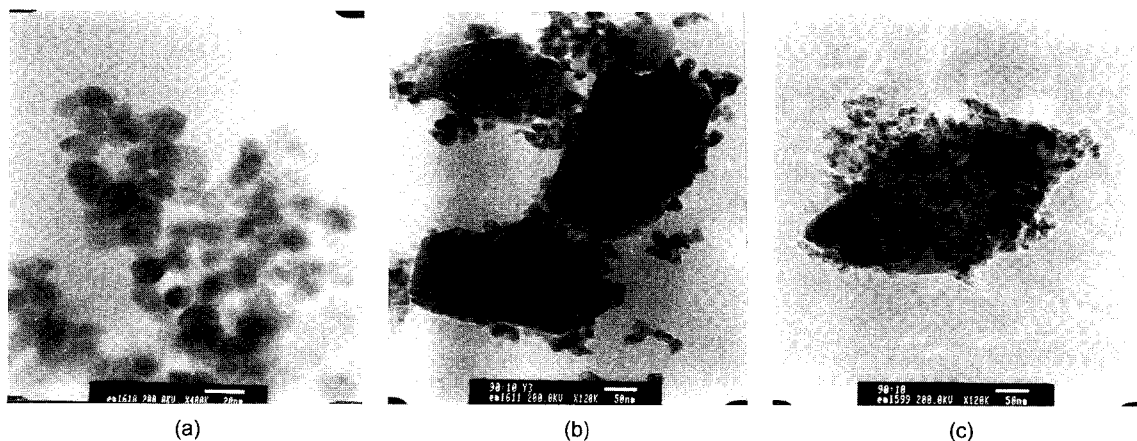


Fig. 1. The particle shape of precipitated ZrO<sub>2</sub>. (a) ZrO<sub>2</sub> only, (b) precipitated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders at pH 5.5 and (c) at pH 9.5.

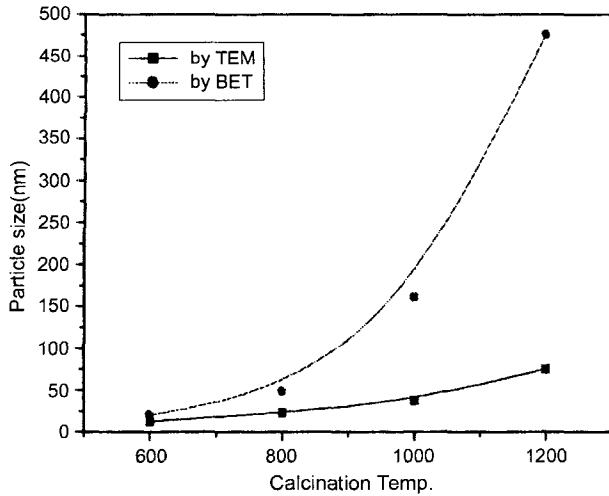


Fig. 2. The variation of particle size as a function of calcination temp. observed by TEM and calculated from BET specific surface area.

Fig. 2에는 하소에 따른 지르코니아 입자의 크기를 TEM 관찰과 BET 값으로부터 나타내었다. 전반적으로 하소 온도의 증가에 따라 1차 입자의 입성장은 크게 일어나지 않았지만 응집에 의한 2차 입자로의 변화가 급격히 일어나 비표면적이 크게 감소함을 볼 수 있다. 따라서 900°C에서의 하소에 의해서 25 nm 정도 크기의 1차 입자를 갖는  $ZrO_2$  분말을 제조할 수 있었지만 Fig. 1에서 보듯이 지르코니아 1차 입자간 응집이 생성되기 때문이 이의 제거가 최종적인 나노 입자의 분산을 크게 좌우하리라 생각된다.

이렇게 공침법이나 가수분해에 의해 제조된 10~50 nm 크기의  $ZrO_2$  분말일지라도 2차 입자로의 응집을 피하기 어렵기 때문에 이를 소결하는 경우 치밀화되는 과정에서 0.5~1  $\mu m$  이상의 결정립으로 순식간에 성장하므로 진정한 의미의 초미립 나노 입자가 분산된 소결체를 얻기가 힘들다.<sup>11)</sup> 따라서 본 연구에서는 이를 위해 이소결성의  $Al_2O_3$  분말(Sumitomo, AES-11)을 기지 세라믹스로 사용하였다. 그러나 여기에  $ZrO_2$  분말을 직접 혼합하여 소결하는 경우에도 분산된  $ZrO_2$  분말의 초기 입자가 크고 입성장에 의해 나노 크기의 초미립  $ZrO_2$  이차상을 분산시키기가 쉽지 않기 때문에<sup>11,12)</sup> 본 연구에서는  $ZrOCl_2$  수용액에  $Al_2O_3$  분말을 첨가한 후 침전이나 가수분해시킴으로써 침전 생성물이  $Al_2O_3$  분말 입자에 흡착되게 함으로써 하소 및 소결과정에서 입성장을 더욱 억제시킬 수 있는 방안을 도모하여 보고자 하였다. Fig. 1(b) 및 (c)에  $Al_2O_3$  분말(Sumitomo, AES-11)에 흡착되어진 미세한 10~20 nm 정도 크기의 나노  $ZrO_2$  입자를 관찰할 수 있어 침전에서부터 첨가한  $Al_2O_3$  분말에 의한 약간의 입성장 억제 효과를 알 수 있다.

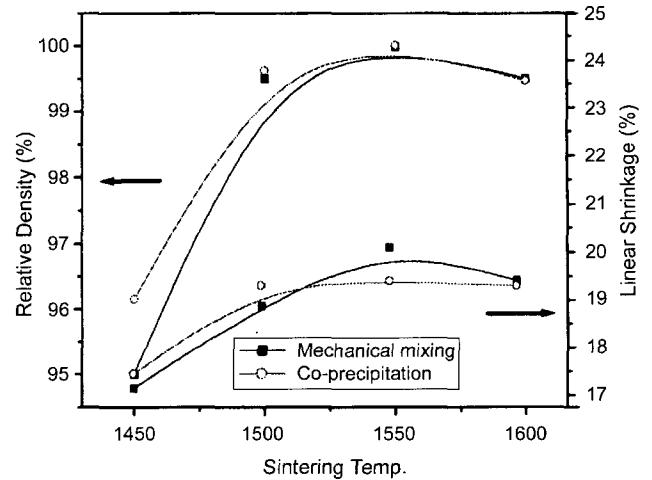


Fig. 3. Relative density and linear shrinkages of  $Al_2O_3/10 \text{ vol}\%ZrO_2$  sintered body as a function of sintering temperature.

### 3.2. 이소결성 $Al_2O_3$ (AES-11)/ $ZrO_2$ 의 소결 특성

Fig. 3에는 이렇게 제조된  $Al_2O_3/10 \text{ vol}\% ZrO_2$  복합체의 소결에 의한 상대밀도와 수축율의 변화를 나타내었다. 기지재료로 사용한 이소결성 알루미늄아(AES-11)에 미리 하소된 3Y-TZP 분말을 기계적으로 혼합한 경우에 비해 공침법으로 지르코니아를 분산 복합시키는 것이 저온에서는 약간 소결밀도가 높았지만 치밀화를 위해서는 1550°C 이상의 고온이 필요함에는 별 차이가 없을 수 있다.

Fig. 4에는 이의 미세구조를 나타내었는데 1550°C의 경우 치밀화는 거의 비슷한 정도로 나타남을 볼 수 있다. 그러나 알루미늄아에의 직접 공침에 의해 분산되는 경우 분산성이 향상되고 지르코니아의 입자 크기가 상대적으로 작지만 알루미늄아 입자 주위에 응집되어 분포함을 볼 수 있다.

### 3.3. 초미립 $Al_2O_3$ (TM-DAR)/ $ZrO_2$ 의 소결 특성

이렇게 공침에 의해 분산되는  $ZrO_2$  입자의 크기가 기계적혼합법에 비해 미세하고 균질한 분포를 보이지만 높은 소결온도에 의해 0.5  $\mu m$  까지 성장하므로 소결온도를 낮출 필요가 있다. 이를 위해 이소결성의 알루미늄아(AES-11) 대신 저온소결용 초미립 알루미늄아(TM-DAR)에 같은 방법으로  $ZrO_2$ 를 공침 분산시킨  $Al_2O_3/10 \text{ vol}\% ZrO_2$  복합체의 소결에 의한 상대밀도와 수축율의 변화를 Fig. 5에, 그 미세조직의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 기지재료로 사용한 이소결성 알루미늄아(AES-11)에 비해 입자크기가 작아 특히 1450°C 이하의 온도에서 빠른 치밀화를 보여주지만 낮은 성형성에 기인하는 높은 소결수축을 보여주고 있다.

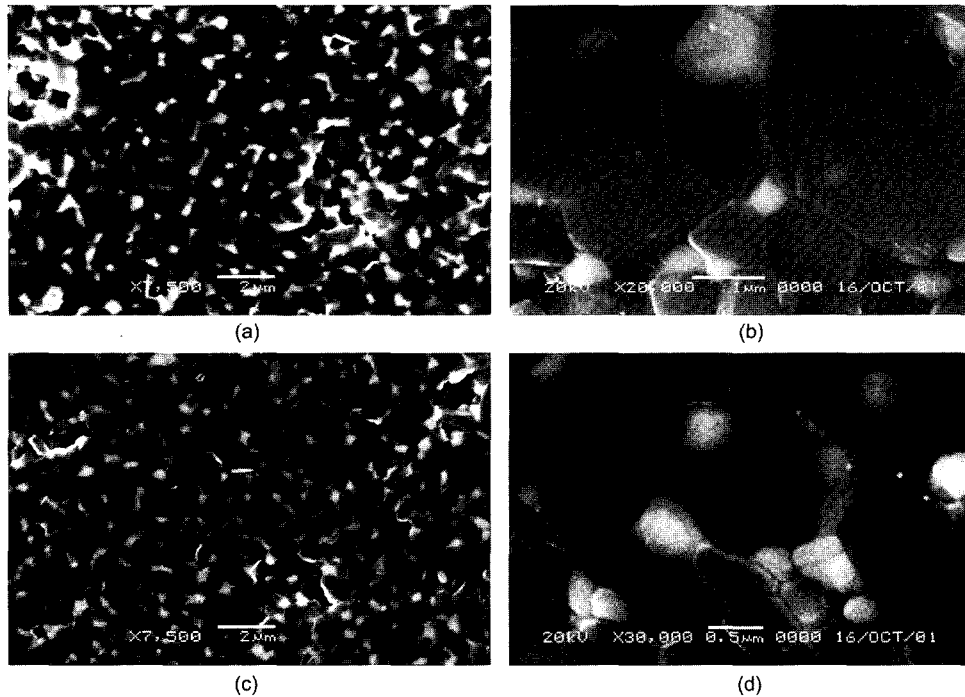


Fig. 4. SEM micrographs of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(AES-11)/10 vol% ZrO<sub>2</sub> composites sintered at 1550°C for 2 h. (a), (b) Mechanically mixed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(AES-11) with pre-coprecipitated ZrO<sub>2</sub>.

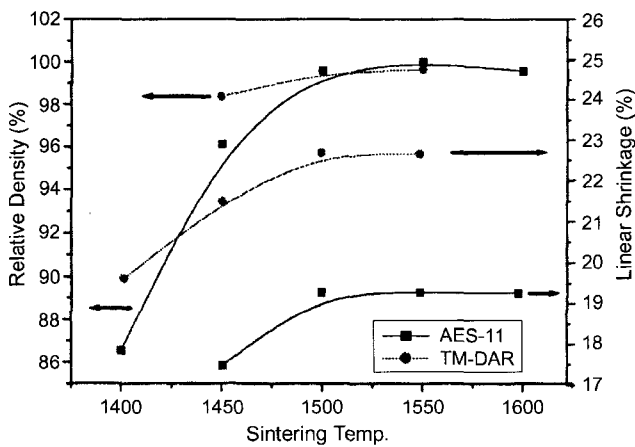


Fig. 5. Relative density and linear shrinkages of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(AES-11 and TM-DAR)/10 vol%ZrO<sub>2</sub> sintered body as a function of sintering temperature.

3.4. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체의 기계적 특성

Fig. 7에는 AES-11과 TM-DAR을 사용하여 공침법에 의해 제조된 복합체와 AES-11과 3Y-TZP를 기계적 혼합하여 제조된 3종류의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체의 파괴 인성을 나타내었다. 1550°C의 경우 이소결성 알루미나(AES-11)에 공침법으로 ZrO<sub>2</sub>를 분산시킨 복합체에서 가장 높은 강도를 얻을 수 있었는데 이는 기계적 혼합법으로 제조된 복합체보다 ZrO<sub>2</sub>의 분산이 잘 이루어진 것과 입자가 보다 미세하기 때문으로 생각된다.

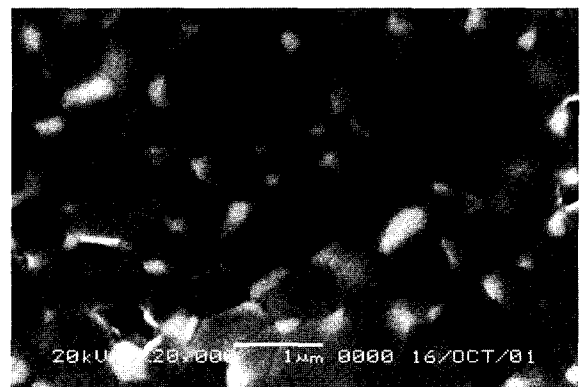
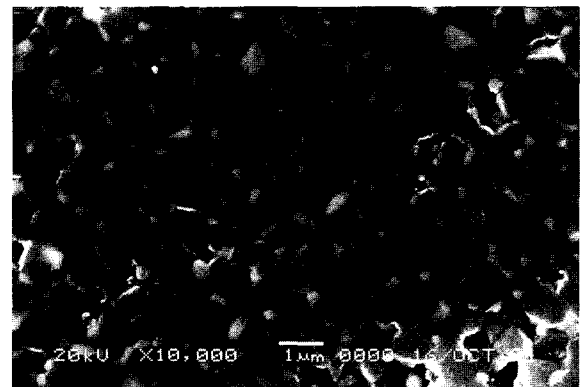


Fig. 6. SEM micrographs of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TM-DAR)/10 vol% ZrO<sub>2</sub> composites sintered at 1450°C for 2 h.

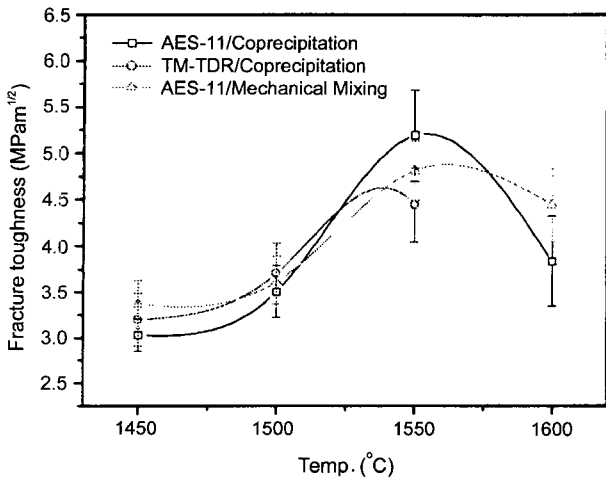


Fig. 7. Fracture toughness of  $Al_2O_3/ZrO_2$  composite as a function of sintering temperature.

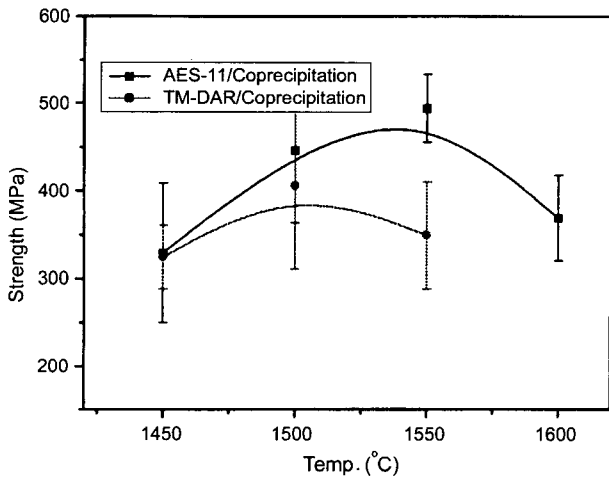


Fig. 8. Bending strength of  $Al_2O_3/ZrO_2$  composite as a function of sintering temperature.

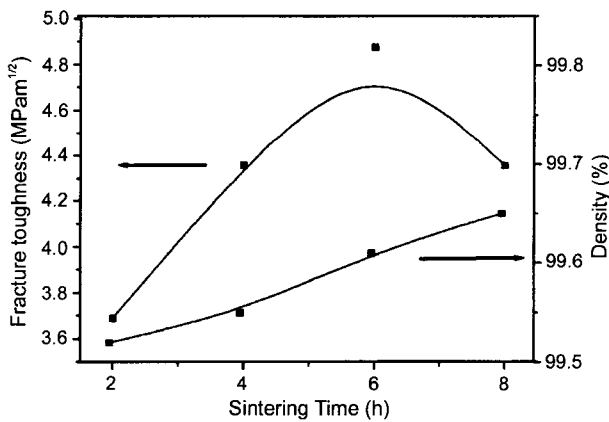


Fig. 9. The fracture toughness of  $Al_2O_3(TM-DAR)/ZrO_2$  composite sintered at  $1500^\circ C$  as a function of sintering time.

그러나  $1600^\circ C$ 로 소결온도가 높아지는 경우 과소결과 분산되는  $ZrO_2$  상의 입성장으로 강도가 저하되며 공침분산의 경우가 더 큰 강도 저하를 보임을 알 수 있다. 그리고 Fig. 8에서도 볼 수 있듯이 곡강도 및 파괴인성 모두 입자크기가 상대적으로 큰 이소결성의 알루미늄에서 더 높은 값을 보여 알루미늄 입자의 크기보다는 치밀화 정도가 더 많은 영향을 주는 것으로 생각된다. 즉 저온소결용 초미립 알루미늄의 경우 알루미늄 및 분산되는 지르코니아 입자 크기가 상대적으로 작지만 낮은 성형성에 기인하는 높은 소성수축 등에 의해 치밀화 과정에서 생기는 결함이 강도 및 인성의 증진을 저해하는 것으로 생각된다.

Fig. 9에는 저온소결용 초미립 알루미늄 분말로부터 공침법에 의해 제조된  $Al_2O_3/ZrO_2$  복합체를 소결온도에서 열처리 시간을 증가시키는 경우의 밀도 및 인성 변화를 나타내었다. 열처리에 의해 큰 폭의 밀도 및 인성 증가를 볼 수 있는데, 치밀화의 증가가 기계적 물성의 향상에 매우 중요함을 알 수 있다.

아울러 열처리에 의해 분산되는  $ZrO_2$ 의 입자크기가 증가하면 인성이 증가하는 것으로부터 분산상의 입자크기 효과도 있음을 알 수 있다.<sup>4)</sup>

#### 4. 결 론

$ZrO_2$ 가 분산된  $Al_2O_3/ZrO_2$  복합체의 기계적 성질을 향상시키기 위하여 분산되는  $ZrO_2$ 의 입자크기를 나노 크기로 균질하게 분산시켜 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이소결성의  $Al_2O_3$ 에 공침에 의해 10 vol%의  $ZrO_2$ 를 첨가하였을 때 저온에서의 치밀화속도는 약간 빨랐지만 기계적혼합법과 거의 동일하게  $1500^\circ C$  이상에서 치밀화를 기할 수 있었다.
2. 공침에 의해  $Al_2O_3$  표면에 분산된  $ZrO_2$  입자는 알루미늄의 높은 소결온도로 인해 sub-micron 크기로 입성장을 하면서 응집되었지만 기계적혼합법에 비해 균질하고 작은 입자크기를 보여주었다.
3.  $Al_2O_3$  분말에의 공침법에 의해 제조된  $Al_2O_3/ZrO_2$  복합체는 분말의 기계적 혼합에 의해 제조된  $Al_2O_3/ZrO_2$  복합체 보다 높은 파괴 인성을 나타내었다.
4. 저온소결용 초미립 알루미늄 분말로부터 공침법에 의해 제조된  $Al_2O_3/ZrO_2$  복합체는 낮은 소결온도에 의해 분산되는  $ZrO_2$ 의 입자크기를 크게 낮출 수 있었지만 큰 소성수축 등에 의한 결함에 의해 강도 등의 기계적 물성은 낮은 값을 보여 주었다.
5. 저온소결용 초미립 알루미늄 분말로부터 공침법에 의해 제조된  $Al_2O_3/ZrO_2$  복합체는 소결온도에서의 열처리 시간 증가에 의해 치밀화가 증가하고 분산되는  $ZrO_2$ 의 입자크기가 증가하면서 큰 폭의 인성 증진을 기할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 연구비(2000-1-30100-008-3)의 지원에 의해 이루어졌음.

### REFERENCES

1. A. G. Evans, "Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics," *J. Am. Ceram. 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** 242-46 (1982).
3. S. J. Bennison and B. R. Lawn, "Flaw Tolerance in Ceramics with Rising Crack-resistance Characteristics," *J. Mater. Sci.*, **24** 3169-73 (1989).
4. 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).
5. J. Yoo, K-M. Cho, W. S. Bae, M. Cima and S. Suresh, "Transformation-toughened Ceramic Multilayers with Compositional Gradients," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [1] 21-32 (1998).
6. N. Claussen, "Fracture Toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with an Unstabilized ZrO<sub>2</sub> Dispersed Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** 457-58 (1976).
7. 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. Ceram. Soc.*, **80** [7] 1863-67 (1997).
8. M. Jimenez-Melendo, C. Clauss, A. Dominguez-Rodriguez, A. J. Sanchez-Herencia and J. S. Moya, "Microstructure and High-temperature Mechanical Behavior of Alumina/Alumina-Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Multilayer Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [8] 2126-30 (1997).
9. K. Niihara, "New Design Concept of Structural Ceramics-Ceramic Nanocomposites," *Ceram. Soc. Jpn.*, **99** 10 (1991).
10. S. Moreau, M. Gervais and A. Douy, "Formation of Metastable Solid Solution in the ZrO<sub>2</sub>-rich Part of the System ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Solid State Ionics*, 101-03 (1997).
11. J. Y. Kim, K. H. Hwang and H. Kim, "Effect of Metastable Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Phase on the Mechanical Properties in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> System," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **21** [2] 149-55 (1984).
12. K. H. Hwang, W. T. Bae, M. D. Choi, K. U. Kim and H. Kim, "The Study on the Improvement of the Strength and the Thermal Shock Resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Composites," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **25** [3] 225-30 (1988).
13. K. H. Hwang, E. H. Kim and H. Kim, "The Thermal Shock Behaviors of Y-TZP/Y-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites having Dual Microstructure," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **29** [7] 544-50 (1992).
14. I. C. Baek, K. H. Hwang and J. K. Lee, "Microstructure of Multi-layer Ce-TZP/Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **38** [5] 418-23 (2001).
15. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, "Evaluation of KIC of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios," *J. Mater. Sci. Lett.*, **1** 13-6 (1982).