

## (1-x) ZrO<sub>2</sub>-xY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 미분말의 합성 및 소결체의 제조에 관한 연구

안영필 · 김복희\* · 성상현

한양대학교 무기재료공학과

\* 전북대학교 재료공학과

(1987년 1월 21일 접수)

---

## A Study on the Preparation of Fine Powder and Synthesis of (1-x)ZrO<sub>2</sub>-xY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Systems

Young-Pil Ahn, Bok-Hee Kim\* and Sang-Hyun Seong

Dept of Inorganic Materials Eng. Han Yang Univ

\*Dept of Materials Eng. Chan Buk Univ

(Received January 21, 1987)

요 약

본 연구는 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계에서 분무 침전법에 의하여 원료분말을 제조하고 이들의 소결 특성 및 소결체의 특성을 조사하였다.

얻어진 원료분말 및 소결체의 특성은 다음과 같다.

1. 합성된 분말은 구형이고 평균 입경은 2~3 μm이었다.
2. 제조된 분말의 결정화 온도는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 증가할수록 높아졌다.
3. 1500 °C에서 얻어진 소결체의 겉보기 밀도로 3 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체에서 98 % 이상의 상대밀도를 보였다.
4. 3 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체에서 K<sub>IC</sub>는 19 kg/mm<sup>3/2</sup>로 가장 높은 값을 보였다.

### ABSTRACT

This study was about to make zirconia ceramics with yttria, using spraying precipitation method for the purpose of powder control.

The powder properties and the characterization of sintered body, were studied.

As the results,

1. The synthesized powder had homogeneity of spherical shape, and average particle size was 2-3 μm.
2. Crystallization temperature increased with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.
3. Apparent density of sintered body (fired above 1500°C) was higher than 98% of theoretical value in 3 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.
4. High K<sub>IC</sub> values (19kg/mm<sup>3/2</sup>) in 3 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content resulted from sintering density increase-ment.

I. 서 론

소결체의 특성을 향상시키기 위해서는 치밀하고 균질한 미세구조가 요구되며 이를 위해 소결 이전의 단계인 원료분말 제조단계에서부터 근본적으로 제어하여 결과적인 소결체의 특성을 향상시키는 것이 중요하게 인식되었다.<sup>1-2)</sup>

소결특성향상에 영향을 주는 원료분말이 갖춰야 할 성질로는 1) 미립일 것, 2) 고순도일 것, 3) 구형일 것, 4) 응집이 적을 것, 5) dopant 와 matrix가 균일한 고용체를 이룰 것등 여러조건<sup>3-4)</sup>이 만족되어야하고 이를 위해 여러 분말 합성방법이 개발되어 이용되고 있다.<sup>5-6)</sup>

Zirconia는 비희재료로 널리 알려져 있지만 상변태시 열적 이력현상을 나타내며 큰 용적변화를 수반하므로 실제 사용에 어려움이 있었다.<sup>7)</sup> 그러나 이러한 martensitic transformation<sup>10)</sup>을 하는 zirconia에 산화물을 적당량 고용시킴으로써 고온상인 형석형 입방정상을 상당히 저온까지 안정한 상으로 존재하게 하여 안정화 또는 부분안정화 zirconia를 얻어 널리 사용할 수 있다는 것이 보고 되어있다.<sup>11-13)</sup> 또 zirconia는 산화물을 첨가하여 안정화시켰을 때 결정구조 내부에 산소 음 ion 공극자가 생겨 산소 ion 전도성을 띠므로 각종 산소 sensor와 연료전지의 고체 전해질등으로 사용되며<sup>14-16)</sup> 입방정상의 안정한 matrix에 준안정한 정방정상 입자를 균질하게 분포시켜 이 정방정상의 martensitic transformation을 이용, 부분안정화 zirconia를 제작함으로써 인성강화를 시켜 고강도, 고인성을 요구하는 구조재료로의 사용이 가능하다고 알려져 있다.<sup>17-18)</sup>

본 실험에서는 zirconia에 안정화제로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가함으로써 부분안정화 zirconia나 안정화 zirconia를 만드는데 있어서 원료분말 제조단계부터 제어하기 위하여 두 원료의 혼합 수용액염을 NH<sub>4</sub>OH용액에 분무시켜 침전물을 얻어 미립의 원료분말을 제조하고 그성질을 조사하여 소결체에 미치는 영향을 검토하고, 제조된 분말을 이용하여 소결체를 만들어 원료분말과 소결체와의 관계, 첨가된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양에 따른 소결체의 특성변화를 검토하고 최적의 첨가제의 양에 대한 조건 등을 알아보고자 하였다.

II. 실험방법

II - 1. 사용원료 및 원료분말 제조

본 실험에서는 출발원료를 ZrOCl<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O (Kokusen Chemical Works, Ltd., Chemical Pure)와

YCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Fluka AG, 99.9%)를 사용하여 각각 약 1 mol의 용액으로 용해시킨 뒤 (1-x)ZrO<sub>2</sub> - xY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 제에서 x=0.01, 0.03, 0.06, 0.09가 되도록 혼합한 후 증류수로 희석하여 시료용액으로 사용하였다.

본 실험의 원료분말 제조에 사용한 장치는 Fig. 1과 같다. 그림에서와 같이 시료용액은 2중관의 내관 nozzle을 통해 압축공기를 이용, 4 ml/min의 속도로 계속 교반시키고 있는 5N-NH<sub>4</sub>OH 용액에 분무시켜 주었다. 이때 NH<sub>4</sub>OH 용액을 5N로 희석하여 사용한 이유는 시료용액이 pH 10 부근에서 완전침전이 되므로 침전후의 pH가 10 이상을 유지하도록 하기 위함이었다.<sup>19)</sup> 여기에서 시료용액을 분무시키는 방법은 증화공침법<sup>20)</sup>과는 달리 하소시에 입자의 응집이 적도록 하기 위함이었다. 또 분무장치로 2중관을 사용한 이유는 압축공기가 외관을 통해 시료용액을 밀어주고 동시에 nozzle 부를 통해 분무시킴으로써 시료용액의 분무속도와 분무량을 일정하게 할 뿐 아니라 분무되는 droplet의 크기를 균질하게 하기 위함이었다.

얻어진 침전물을 여과하여 AgNO<sub>3</sub> 용액으로 Cl<sup>-</sup>가 검출되지 않을 때까지 세척한 뒤 적외선 lamp를 이용하여 건조시켜 원료분말을 제조하였다.

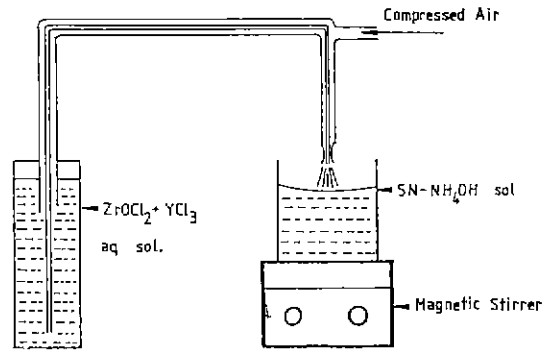


Fig. 1. Powder preparation apparatus of spraying precipitation method.

II - 2. 원료분말의 특성조사

II - 2. 1 시차 열분석

제조된 원료분말의 시차 열분석을 위하여 각 조성의

\* 분석조건 : Target : Cu, Filter : Ni, Load : 30kv, 20mA, Scanning speed : 4°/min, Chart speed : 40 mm/min.

분말 일부씩을 취하여 Rigaku사 8112 H 시차열분석기를 사용, 10 °C/min의 승온속도로 시차 열분석을 하였다.

II - 2. 2 X-선 회절분석

앞선 실험결과를 토대로 원료분말을 900 °C에서 2시간 열처리한 뒤 존재하는 결정상을 확인하기 위하여 Rigaku사 D/MAX 회절분석기를 사용 20° ≤ 2θ ≤ 80°의 각도에서 X-선 회절분석을 하였다.\*

II - 2. 3 입경 및 비표면적 측정

원료분말의 입경 및 비표면적 측정을 위해 Micromeritics사 5000 ET형 Sedigraph로 입도분석을, 동사(同社) Autosorb 2100 형 BET로 비표면적 측정을 하였다.

II - 2. 4 원료분말 관찰

제조한 원료분말의 모양을 보기 위하여 Akashi 사 DS-130형 주사전자현미경으로 분말을 관찰하였다.

II - 3. 시편성형 및 소결

앞의 실험결과에 따라 원료분말을 900 °C에서 2시간 열처리한 뒤 0.4 × 0.4 × 3.0 cm의 bar mold를 사용하여 1차 성형하고 2차로 1.5 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 정수입 가입성형을 하였다.

성형된 시편은 box형 전기로를 사용하여 상압, 공기분위기에서 1400, 1500, 1600 °C로 각각 2시간씩 소성한 후 로빙하여 소결체를 제작하였다.

II - 4. 소결체 특성조사

II - 4. 1 소결밀도 및 흡수율 측정

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량 및 소결본도에 따른 각 시편의 소결 정도를 관찰하기 위하여 KS L 3114 방법에 따라 밀도 및 흡수율을 측정하였다.

II - 4. 2 X-선 회절분석

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 따른 각 시편의 상 관계를 알아보기 위하여 얼마하지 않은 상태의 시편 표면에 대한 X-선 회절분석을 수행하였다. 분석조건은 원료분말 분석시와 같게 하였다.

II - 4. 3 곡강도 측정

소결된 시편의 곡강도 측정을 위해 시편 표면을 길이 방향으로 400 #, 800 #, 1000 #, 1200 # SiC 연마지에서 연마한 후 각 모서리는 Rounding 하여 Universal Testing Machine 을 이용, 3-point MOR 측정을 하였다.\*\*

II - 4. 4 파괴인성 측정

\*\* 측정조건 : Load : 100 kg/F. S. Span Length : 20 mm, CHS : 4mm/mm, Chart speed : 4 mm/min.

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 3 mol % 고용시킨 시편의 각 온도에서의 파괴 인성측정을 위해 indentation 방법으로 임계응력확대 계수(K<sub>IC</sub>)값을 측정하였다. 측정용 시편 표면은 400, 800, 1000, 1200 # SiC 연마지로 연마한 후 6 μm, 3 μm, 1 μm의 Diamond Paste로 연마한 뒤, Wilson-Tukon사 Microhardness Tester를 사용하여 9kg의 하중으로 indentation한 뒤 발생된 crack의 길이를 측정하여

$$K_{IC} = \frac{P}{\pi^{3/2} \cdot \tan \theta \cdot D^{3/2}}$$

P : indentation load

D : crack length

θ : half angle of vicker indenter (68°)

의 식에 의해 계산하였다.

II - 4. 5 미세구조 관찰

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량변화에 따른 소결체의 미세구조 관찰을 위해 1600 °C에서 2시간 소성한 각 시편의 파단면을 금으로 증착시켜 주사전자현미경으로 관찰하였다. 이때 사용한 기기는 원료분말 관찰시와 동일한 기기였다.

III. 결과 및 고찰

III - 1. 원료분말 특성

III - 1. 1 시차 열분석

Fig. 2는 본 실험에서 제조한 원료분말의 시차 열 분석결과를 나타낸 그림이다. 기호 A, B, C, D는 각 원료 분말의 조성비를 나타낸 것으로 (1-x)ZrO<sub>2</sub>-xY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 A : x=0.09, B : x=0.06, C : x=0.03, D : x=0.01을 나타내고 있다.

그림에서 흡열 peak는 수분을 방출시키는 분해반응을, 발열 peak는 입자의 결정화반응을 나타내는 것이라 생각된다. 또 발열 peak는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 증가할수록 고온으로 이동하는 경향을 나타내는데 이는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량

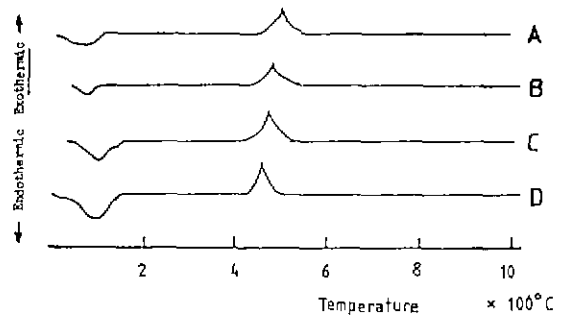


Fig. 2. DTA curves of powders prepared by spraying precipitation.

을 증가시킬수록 고용량이 증가되어 zirconia의 안정화에 더 높은 온도가 필요되기 때문이라 생각된다.

III-1.2 X-선 회절분석

Fig. 3은 제조한 원료분말의 X-선 회절분석결과를 나타낸 그림이다. 각 기호는 앞에서와 같이 분말의 조성을 나타낸 것이다.

그림에서  $Y_2O_3$ 를 1 mol % 첨가했을때 존재하는 결정상은 단사정이지만 3 mol %이상 첨가하면 입방정상을 갖는 것으로 나타났다. 이는 본 분말 제조방법으로 제조한 분말을 900°C에서 열처리하면  $Y_2O_3$ 를 3 mol %이상 첨가했을때 안정화된다는 것을 나타낸다. 또  $Y_2O_3$ 를 1 mol % 첨가시 단사정상을 갖는것은 첨가된 안정화제의 양이 너무적고 입자 크기가 크므로 zirconia의 안정화에 아무런 영향도 주지 못했기 때문이라 생각된다.

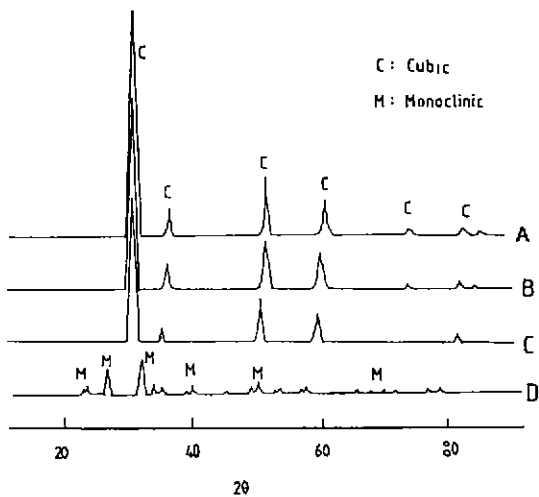


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of powders heat treated at 900°C for 2 hrs.

Table 1. Specific Surface Area of Powders Prepared by Spraying Precipitation Method

Powder Composition	Specific Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
0.99 ZrO <sub>2</sub> -0.01 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250
0.97 ZrO <sub>2</sub> -0.03 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230
0.94 ZrO <sub>2</sub> -0.06 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	290
0.91 ZrO <sub>2</sub> -0.09 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300

III-1.3 입경 및 비표면적

Fig. 4에 원료분말의 입도분석 결과를, Table 1에 비표면 측정 결과를 나타내었다(각 기호는 앞에서와 동일).

그림과 표로부터 원료분말의 평균입경은 2~3 μm로 좁은 범위내에 분포되며 매우 큰 비표면적값을 갖는 것으로 보아 이 원료분말은 소결특성을 크게 향상시키리라 생각된다.

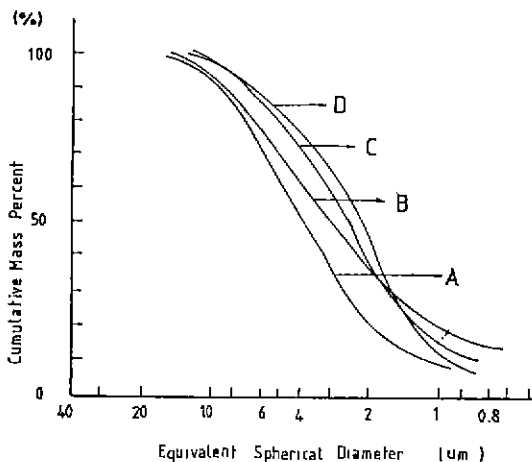


Fig. 4. Particle size distribution of powders prepared by spraying precipitation.

III-1.4 원료분말 관찰

Fig. 5는 제조된 원료분말을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 분말은 대체로 구형의 입자이고 그 크기는 1~10 μm의 범위내에 분포됨을 알 수 있다.

III-2. 소결체 특성

III-2.1 밀도 및 흡수율

Fig. 6은 각 시편의 소성온도와  $Y_2O_3$ 첨가량에 따른 밀도 변화를 나타낸 그림이다.

그림에서와 같이  $Y_2O_3$ 를 3 mol % 첨가하여 1500°C이상에서 소성할 때 이론밀도의 98%이상 밀도를 갖는 소결체를 얻을 수 있었고 6 mol %이상 첨가했을 때는 밀도가 저하되는 것으로 나타났는데 이는 yttria의 첨가량이 완전 안정화 영역으로 갈에 따라 소결시 고상반응이 매우 느리고 첨가된 양 ion으로 인한 산소공극 때문에 소결이 덜 진행되었으며 또 입방정상이 정방정상보다 상대적으로 많아지기 때문이라 생각된다. 이들에 대한 흡수율 측정 결과, 밀도 값과 같은 경향을 보였다 (Fig. 7).

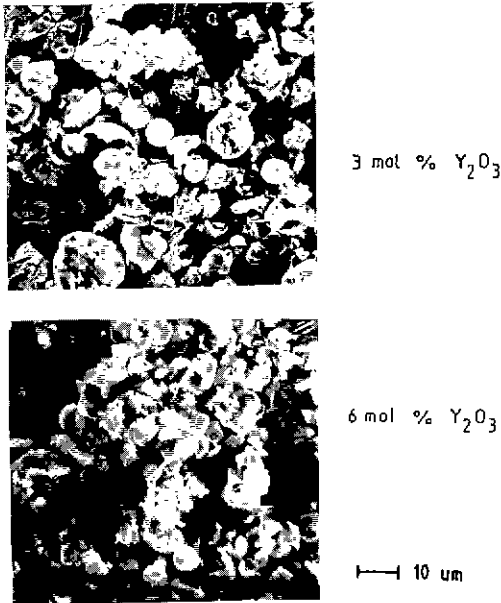


Fig. 5. Scanning Electron Microscopic photos of powders.

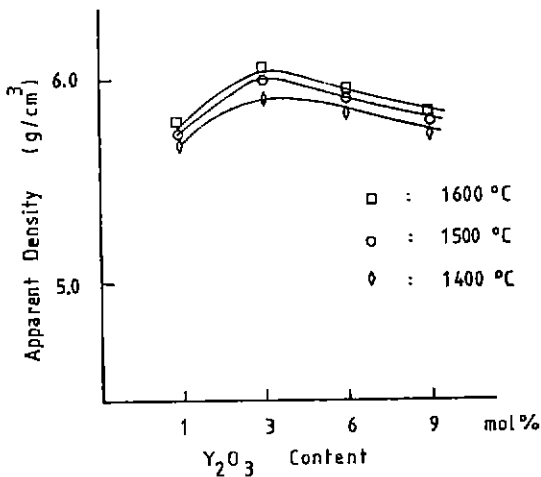


Fig. 6. Sintered densities of samples as a function of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration added.

### III - 2. 2 X - 선 회절분석

Fig. 8은 1500 °C에서 2시간 소성한 시편표면의 X - 선 회절분석 결과를 나타낸 그림으로 1400, 1600 °C에서 소성한 시편도 같은 결과를 나타내었다.

그림에서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 6 mol 이상 첨가했을 때 모두 입방

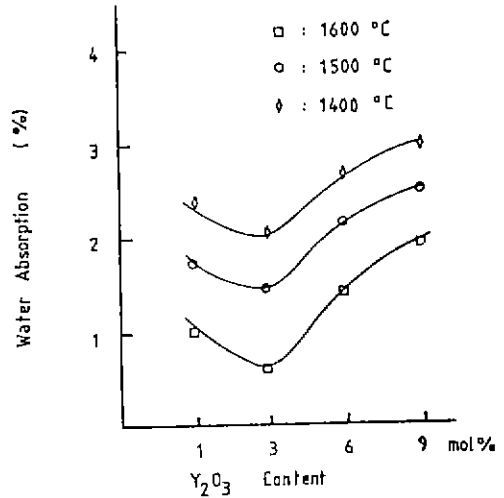


Fig. 7. Water absorption of samples with various Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

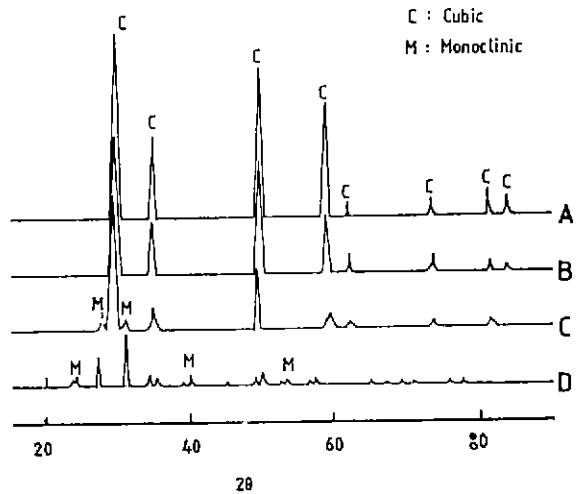


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of samples fired at 1500 °C for 2 hrs.

정상을 갖는 것은 완전 인정화가 이루어졌기 때문이라 생각되며 3 mol% 첨가시에 단사정상이 일부 존재하는 것은 고온에서 불안정한 정방정상이 상온으로 냉각되어 단사정상으로 상변태를 일으켰기 때문이라 생각되고 이는 Bansal<sup>21)</sup>, Heuer<sup>22)</sup> 등의 이론과 일치하는 결과이다.

### III - 2. 3 곡강도

Fig. 9는 소성온도와 첨가한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양에 따른 곡강도 측정결과를 나타낸 것이다.

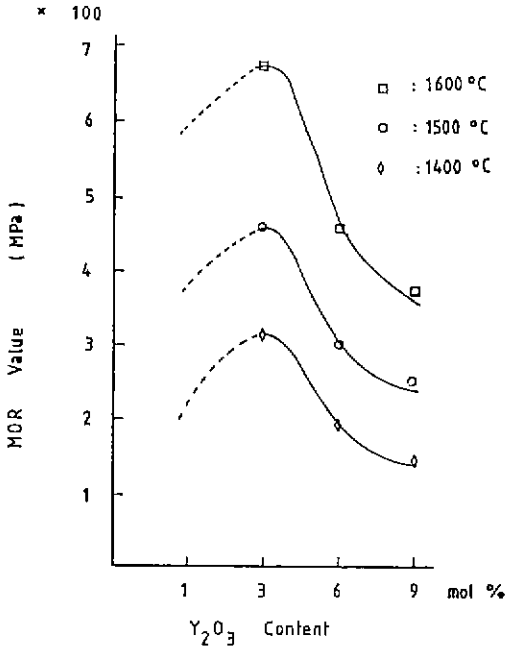


Fig. 9. 3-point MOR strength of samples with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content

그림에서와 같이 곡강도 값은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 3 mol % 고용시켰을 때 가장 큰 값을 나타내며 소성온도가 높을수록 곡강도 값은 증가되고 그 값은 1600 °C에서 소결했을 때 약 700 MPa의 값을 갖는 것으로 나타났다.

III - 2. 4 임계응력 확대 계수

Fig. 10은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 3 mol %첨가한 소결체의 온도 변화에 따른 K<sub>IC</sub> 측정 결과를 나타낸 그림이다. 다른 조성의 시편을 소결밀도가 낮아 기공이 많이 존재하므로 정확한 측정이 곤란하였다.

그림에서와 같이 1600 °C에서 소성한 시편의 임계응력 확대 계수는 약 19 kg/mm<sup>3/2</sup>로 소결온도 상승에 따라 그 값은 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 소결온도 증가에 따른 소결밀도의 증가에 의해 치밀한 소결체가 되어 강도가 증가하여, 임계응력 확대계수 값도 증가한 때문이라 여겨지며 이는 또한 Heuer<sup>22)</sup>, Evans<sup>23)</sup>, Lange<sup>24)</sup> 등이 제시한 파괴인성 증진이론과 일치하는 결과를 나타내는 것으로 생각된다.

III - 2. 5 미세구조

Fig. 11은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량을 변화시키며, 1600 °C에서 소성한 시편의 미세구조를 파단면을 통하여 관찰한 사진이다.

그림과 같이 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 3 mol % 첨가했을 때 grain

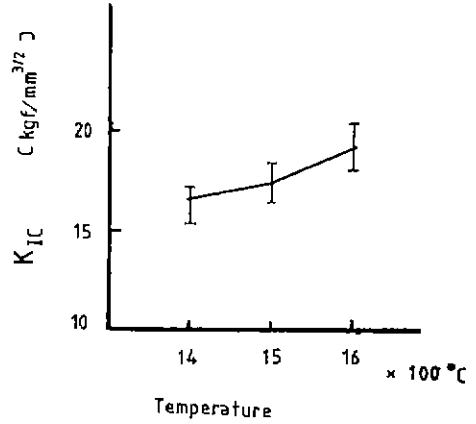


Fig. 10. Fracture toughness of 3 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples fired at 1400-1600 °C

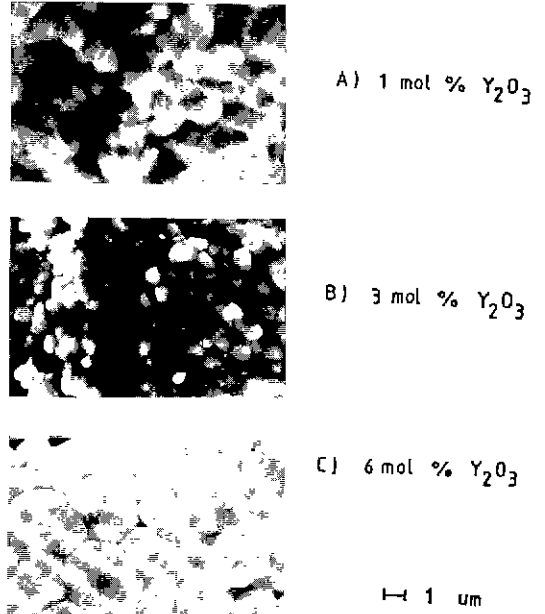


Fig. 11. Scanning electron Microscopic photos of fracture surface of samples fired at 1600 °C for 2 hrs.

size가 가장 작은 것으로 나타났는데 이는 Lange<sup>25)</sup>가 주장한 grain 성장의 억제효과 때문이라 생각된다. 또 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 6 mol %이상으로 증가하며 grain size가 커지는 것은 고온에서 결정성장이 발생하기 때문이라 생각된다.

IV. 결 론

이상의 실험으로 얻는 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 본 실험 방법으로 제조한 분말은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 증가될수록 결정화 온도가 증가하였다.
2. 본 실험 방법으로 제조한 분말은 평균입경이 2 ~ 3 μm로 거의 구형인 균질한 입자였다.
3. 본 실험 방법으로 제조한 분말로 소결체를 제조한 결과 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 3 mol % 첨가했을 때 1500 °C 이상의 소결온도에서 이론밀도 값의 98% 이상 밀도를 갖는 소결체를 얻을 수 있었다.
4. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 3 mol % 첨가하여 1600 °C에서 소결한 소결체의 K<sub>IC</sub> 값은 약 19 kg /mm<sup>3/2</sup>로 이는 transformation toughening에 대한 인성증진 때문이다.
5. 1600 °C에서 소성한 여러 시편의 파단면을 관찰한 결과 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 3mol % 고용시켰을 때 가장 작은 grain size를 갖는다.

References

1. Ivan B. Cutler and Roy E. Henrichsen, "Effect of particle shape on the kinetics of sintering of glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(10) 604-605, (1968).
2. I.B. Cutler, "Active powders" *Ceramic Processing before Firing* (Edited by G.Y. Onoda, Jr. & L.L. Hench), 21-29 (1978).
3. 山口喬, "セラミックスの製造プロセス", *セラミック* **10**, 992 ~ 997 (1982).
4. R.E. Jaeger, T.J. Miller, "Preparation of Ceramic Oxide Powders by Liquid Drying", *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **53**(12), 855-859 (1974).
5. Peter E.D. Morgan, "Synthesis of 6-nm ultrafine monoclinic zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(10), C204-5 (1984).
6. Eiji Tani, Masahiro Yoshimura, and Shigeyuki Somiya, "Hydrothermal preparation of ultrafine monoclinic ZrO<sub>2</sub> powder", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(12) C181-(1981).
7. T. Ikemoto, N. Mizutani, M. Kato & Y. Mitarai, "Synthesis of Monodispersed

- Zirconia Fine Particles", *窯業協會誌*, **93**(9), 585-586 (1985).
8. M. Kiyama, "Preparation of Fine Particles by Wet Methods", *Ceramic Data Book*, 137-142 (1983).
9. T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadoff & B. R. Rossing, "Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia", *J. Mater. Sci.*, **12**, 2421-2426 (1977).
10. C.M. Wayman, "Martensitic transformation", *Advances in Ceramics*, Vol. 3, 64-97 (1984).
11. T. Mitsuhashi, M. Ichihara, and U. Tatsuke, "Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(2), 97-101 (1974).
12. A.H. Heuer, et al., "Stability of Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Particles in Ceramic Matrices", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 644-650 (1982).
13. K.S. Mazdiasni, C.T. Lynch, and J.S. Smith II, "Cubic Phase Stabilization of Translucent Yttria-Zirconia at Very Low Temperatures", *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(10), 532-537 (1967).
14. K.C. Radford, R.J. Bratton, "Zirconia electrolyte cells", *J. Mater. Sci.*, **14**, 66-69 (1979).
15. K.C. Radford, R.J. Bratton, *ibid.* **14**, 59-65 (1979).
16. M.J. Verkerk, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf, "Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia", *J. Mater. Sci.*, **17**, 3113-3122 (1982).
17. H. Ruf, A.G. Evans, "Toughening by Monoclinic Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(5), 328-332 (1983).
18. D.L. Porter, A.H. Heuer, "Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ)", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 183-184 (1977).

19. M.F. Yan, "Sintering of Ceramics and Metals", *Advances in Powder Technology* (edited by Gilbert Y. Chin), 99-134 (1982).
20. W.H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effect on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 19-22 (1981).
21. G.K. Bansal, A.H. Heuer, "Precipitation in Partially Stabilized Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(5-6), 235-238 (1975).
22. A.G. Evans, A.H. Heuer, "Review-Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformation in Crack-Tip Stress Fields", *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(5-6), 241-248 (1980).
23. D.L. Porter, A.G. Evans, and A.H. Heuer, "Transformation-Toughening in Partially-Stabilized Zirconia (PSZ)" *Acta Metallurgica*, **27** 1649-1654 (1979).
24. F.F. Lange, "Transformation Toughening", *J. Mater. Sci.*, **17**, 235-239 (1982).
25. F.F. Lange, *ibid.*, **17**, 240-246 (1982).