

## 저온 열처리에 의한 Y-TZP 분말의 등온 상전이

이종국·김 환

서울대학교 무기재료공학과

(1990년 10월 8일 접수)

---

### The Isothermal Phase Transformation by Low Temperature Aging in Y-TZP Powders

Jong-Kook Lee and Hwan Kim

Department of Inorganic Materials Engineering

Seoul National University

(Received October 8, 1990)

#### 요 약

2Y-TZP 및 3Y-TZP 분말을 고온에서 온도별로 하소하여 입자크기 변화에 따른 표면에너지와 입자간 물질이동으로 인하여 생성되는 변형에너지의 상대적인 크기를 변화시킨 다음 저온에서 열처리를 행하여 정방정상의 전이도 및 안정화 효과가 등온 상전이에 미치는 영향을 고찰하였다. 이 결과 2Y-TZP 분말에서는 정방정상의 전이도(transformability)가 하소온도의 증가에 따라 점차적으로 증가하다가 다시 감소하였는데 이러한 결과는 하소온도의 증가에 따라 입자크기 효과 (particle size effect)는 감소하고 구속 효과 (constrain effect)는 증가하기 때문이었다.

저온 열처리에 의한 등온 상전이는 구속 효과로 안정화된 분말에서만 일어났으며 전이된 단사정상의 양은 전이도가 큰 분말에서 빨리 증가하고 구속 효과가 큰 분말일 수록 진이가 역세되었다. 그러므로 Y-TZP의 등온 상전이는 입계에서의 응력 완화 (stress relaxation)에 의한 구속 효과의 감소 때문에 일어나는 것으로 사료되었다.

#### ABSTRACT

The influence of transformability and stabilized effects in tetragonal phase on the isothermal phase transformation of Y-TZP at low temperature were investigated. The transformability of Y-TZP powders were gradually increased with calcination temperature and reached maximum at critical temperature, but when the Y-TZP powders were calcined above critical temperature, transformability of Y-TZP were gradually decreased with increasing calcination temperature. It was concluded that maximum transformability was appeared because particle size effects decreased and constrain effects increased with calcined temperature. The isothermal phase transformation during aging at 250°C only observed in Y-TZP stabilized by constrain effects and the amount of transformed monoclinic phase during aging decreased with increasing constrain effects. From these results, the mechanism of isothermal phase transformation and degradation behaviors at low temperature in Y-TZP was concluded that occurred by decreasing of constrain effects due to stress relaxation at grain boundary.

1. 서 론

고강도, 고인성을 보유하고 열전도율이 낮기 때문에 구조용 재료로 각광을 받아온 Y-TZP는 200-300°C에서 강도가 급격히 떨어지는 저온 열화거동으로 인하여 고온 영역에서의 활용이 크게 제한되고 있다. Y-TZP 저온 열화 거동의 원인은 저온 aging 시 준안정상인 정방정상이 안정상인 단사정상으로 상전이가 일어나고 이에 따른 부피팽창으로 인하여 미세균열이 발생하기 때문인 것으로 알려져 있으나<sup>1-3</sup> 그 기구에 대하여는 명확하게 이해되지 못하고 있는 실정이다

본 실험에서는 분말을 하소시킬 때 온도의 변화에 따라 준안정 정방정상의 입자크기 효과 (particle size effect)<sup>4</sup> 및 구속 효과 (constrain effect)<sup>5</sup>가 각각 달라지는 것을 이용하여 안정화의 주 기구가 입자크기 효과 및 구속 효과로 이루어진 정방정상 분말을 각각 제조한 다음 저온 열처리 시 입자크기 효과 및 구속 효과가 등은 상전이에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 입자크기 효과 및 구속 효과의 크기가 다른 분말을 제조하기 위하여 과립 분말인 2Y-TZP 및 3Y-TZP를 택하여 하소를 행하였는데, 하소 온도가 증가할 수록 입자간의 물질이동에 의하여 입자가 성장하고 입체면적은 증가하게 된다. 이러한 변화를 정방정상의 준안정성과 연관시키면 Fig.1과 같이 하소온도가 증가함에 따라 입자크기 효과는 감소하고 구속효과는 증

가하게 된다. 정방정상의 상온 안정성은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고용량이 일정할 경우 입자크기 효과와 구속 효과의 합이 되므로 Fig 1에서 보듯이 하소온도가 증가할 경우 정방정상의 안정화 효과와 전이도가 각각 달라질 것으로 예상되었다. 또한 두가지 효과의 합이 최소가 되는 온도 Tc가 존재하고 이 온도에서 하소한 분말일 경우 전이도가 매우 높은 분말일 것으로 예상되었으며 이러한 분말은 정방정상의 열적 불안정성도 커지게 되므로 상전이가 쉽게 일어날 것으로 기대되었다. 그러므로 정방정상의 안정화에 대한 입자크기 효과와 구속 효과가 각각 우세한 분말을 저온 열처리 하면서 두 효과가 전이에 미치는 영향을 고찰하여 비교할 경우 상전이가 H<sub>2</sub>O나 Y<sup>3+</sup>의 확산 때문에 일어나는지 또는 응력의 완화에 따른 구속 효과의 감소에 의한 것인지 확인할 수 있을 것으로 기대되었다. 또한 정방정상 입자의 전이도 (transformability) 변화가 상전이에 미치는 영향을 검토하므로써 지금까지 소결체에서 제시되었던 Y-TZP 저온 열화거동에 대한 입체 입자크기와 입체 온도<sup>6,9)</sup>의 타당성에 대한 확인도 가능할 것으로 사료되었다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 분말은 일본의 Tosoh Co에서 분무 일본해법으로 제조한 TZ-2Y 및 TZ-3Y 였는데 결정립 크

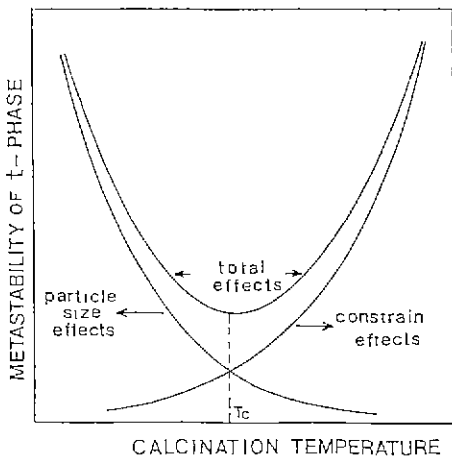


Fig.1. Schematic diagram of metastability in tetragonal zirconia powder with increasing calcined temperature

Table 1. Composition and Calcination Conditions Used for the Preparation of Specimens.

Specimens	mol% of Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Calcination Temp. (°C)	Calcination Time
2 Y <sub>1000</sub>	2	1000	1 h
2 Y <sub>1200</sub>	"	1200	"
2 Y <sub>1300</sub>	"	1300	"
2 Y <sub>1400</sub>	"	1400	"
2 Y <sub>1500</sub>	"	1500	"
3 Y <sub>1000</sub>	3	1000	1 h
3 Y <sub>1200</sub>	"	1200	"
3 Y <sub>1300</sub>	"	1300	"
3 Y <sub>1400</sub>	"	1400	"
3 Y <sub>1500</sub>	3	1500	"
3 Y <sub>1500(2)</sub>	"	1500	2 h
3 Y <sub>1500(4)</sub>	"	1500	4 h
3 Y <sub>1500(10)</sub>	"	1500	10 h

기가 240 Å이고 평균 입자크기는 0.3 μm이며 과립 (granule) 크기가 50-70 μm 인 구형의 분말이었다.

TZ-2Y 분말 및 TZ-3Y 분말을 각각 알루미늄이나 도가니에 넣은 다음 SiC 발열체의 상자형 로에서 1000부터 1500 까지 각각 1시간씩 하소를 행하였으며 TZ-3Y의 경우에는 1500에서 2시간, 4시간, 10시간씩 별도로 하소를 행하였다. Table 1에 시핀의 조성과 하소 조건을 나타내었다.

각 온도에서 하소한 분말의 전이도(transformability)를 비교하기 위하여 분말들을 액체질소 온도로 냉각시킨 다음 과냉각도의 증가에 의하여 무열 상전이(athermal phase transformation)된 단사정상의 양을 XRD로 분석하였다.

또한 하소한 분말을 튜브형 건기로 넣고 250°C에서 열처리를 행하였는데 튜브내 분위기는 초음파 가습기를 이용하여 H<sub>2</sub>O 분위기로 유지하였으며 H<sub>2</sub>O 증기의 유입속도는 0.1cc/cm<sup>2</sup>min으로 조절하였다. 저온 열처리 후 전이된 단사정상의 양을 구하기 위하여 XRD 분석을 행한 다음 Garvie-Nicholson<sup>20)</sup>식으로 정량분석을 행하였으며 열처리 온도가 등온 상전이에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 상온에서 일어나는 상전이 거동을 살펴 보았다.

전이된 분말의 형상을 SEM 및 TEM으로 관찰하였으며 상전이량에 따른 비표면적의 변화량을 열처리 시간에 따라 BET 방법으로 측정하였다

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 하소 분말의 특성

각 온도에서 하소한 분말은 XRD 분석 결과 정방정상으로 안정화되어 있었으나 3Y-TZP 분말을 4시간 이상 하소한 분말에서는 단사정상이 15-20% 존재하였다. 하소로 인하여 분말내에 생성된 단사정상은 무열 전이(athermal transformation)로 생성된 상인데 이러한 단사정상은 하소시 입자성장으로 인하여 정방정상의 상온 안정화를 위한 임계 입자크기를 초과하였기 때문에 생성된 것으로 판단되었다.

각 온도에서 하소한 2Y-TZP 분말의 입자크기를 SEM 사진 및 BET로 측정된 비표면적으로부터 구하여 Fig.2에 비교하여 나타내었다. 1300°C 이상으로 하소한 분말에서는 그 차이가 크게 나타났는데 이는 입자간에 소결이 진행되어 입자성장 및 입자간 결합력이 커졌기 때

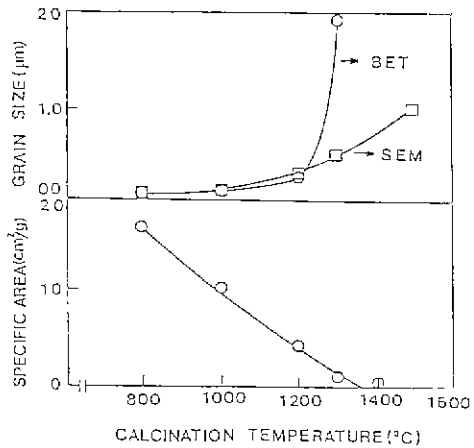


Fig.2. Specific surface area and grain size measured by BET and SEM photographs.

문인 것으로 보인다. 과립상대의 분말을 하소할 경우 초기에는 결정립으로 구성된 입자(agglomerate)내에서 국부적인 치밀화가 진행되어 입자간 기공(intra-agglomerate pores)의 크기가 일시적으로 증가하게 되나 입자들 사이에서 물질이동이 일어나 입자 성장과 기공이 감소하는 소결 공정의 후기에는 과립의 수축이 일어난다<sup>11)</sup> 본 실험의 경우 1200°C 이하에서 하소한 경우에는 240 Å의 결정립들 사이에서 입자내 소결(intra-agglomerate sintering)이 주로 진행되어 입자크기가 작고 입자간에 형성된 계면의 면적이 적게 나타난 것으로 보인다. 반면에 1300°C 이상에서 하소한 분말에서는 입자간의 소결(inter-agglomerate sintering)이 빠른 속도로 진행되어 입자간에 형성된 계면의 면적이 급격하게 증가되었기 때문에 비표면적 값이 낮아진 것으로 사료되었다.

#### 3.2. 하소분말의 준 안정성(metastability)

정방정성 → 단사정상 전이시 총자유에너지의 변화 ΔG<sub>T-m</sub>은 화학 자유에너지(ΔG<sub>T-m</sub><sup>c</sup>), 변형에너지(ΔG<sub>T-m</sub><sup>m</sup>)와 표면에너지의 차이(ΔG<sub>T-m</sub><sup>s</sup>)에 대한 합으로 표시된다<sup>12)</sup> 이 중에서 화학 자유에너지의 차이는 상전이에 대한 구동력을 나타내는 항으로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고용량이 클수록 감소하고 과냉각도에는 비례하여 증가한다<sup>13)</sup>. Fig.3은 각 온도에서 하소한 2Y-TZP 분말을 액체질소 온도로 냉각시킨 후 분석한 XRD 회절도로서 1000°C 및 1400°C에서 하소한 분말에서는 미량이 단사정상으로 전이되었지만 1200°C 및 1300°C에서 하소한 분말에서는 22%, 26%의

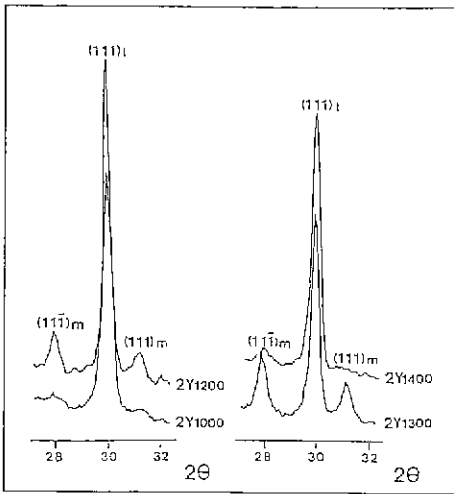


Fig. 3. XRD patterns of 2Y-TZP powders cooled on liquid nitrogen temperature

정방정상이 단사정상으로 전이되었다.

이와 같이 전이량이 달라지는 것은 하소온도에 따라 정방정상 입자의 전이도 (transformability) 가 달라지기 때문인데 전이도는  $Y_2O_3$ 의 양이 일정할 경우 입자크기 효과와 구속 효과의 합에 의존한다. 서론에서 설명한 바와 같이 분말을 하소시킬 경우 입자간의 계면에서 물질이동이 일어나 입자가 성장하고 계면 면적도 증가하게 된다. 따라서 1000°C에서 하소한 분말은 입자가 미세하여 입자크기 효과가 크게 되므로 정방정상의 안정성이 높아지게 된다.

다. 이에 비하여 1400°C 이상에서 하소한 분말에서는 입자 성장이 일어나 입자크기 효과가 감소된 상태이나 입자간 물질이동에 의한 계면 면적의 증가로 인하여 구속 효과가 크게 증가하였기 때문에 정방정상이 안정한 상태로 존재하는 것으로 사료되었다. 반면에 1200°C 및 1300°C에서 하소한 분말은 입자크기 효과 및 구속 효과가 적어 정방정상이 불안정한 상태로 존재하기 때문에 과냉각에 의하여 전이도가 큰 일부 입자에서 상전이가 일어난 것으로 보인다.

3Y-TZP 분말은 하소온도에 상관없이 액체질소 온도에서도 정방정상으로 존재하는 안정한 분말이었다. 3Y-TZP 분말은 2Y-TZP 분말에 비하여  $Y_2O_3$  고용량의 증가에 의하여 화학자유에너지가 작은 상태인데 냉각에 의한 구동력의 증가가 어느정도 있을지라도 그 크기가 변형에너지와 표면에너지를 합한 크기보다 작기 때문에 정방정상을 유지하는 것으로 판단되었다.

### 3.3. 저온 열처리에 의한 정방정 → 단사정 상전이

하소한 분말을 250°C에서 수증기 분위기로 열처리를 한 다음 XRD로 분석한 결과 전이된 단사정상의 양은 Fig. 4와 같이 하소온도에 따라 달리 나타났으나 단사정상의 양과 시간과의 관계는 모든 시편에서 S 곡선으로 나타났다. 이와 같은 곡선의 형태를 띠는 것은 열처리 초기에는 핵생성이 포텐셜이 높은 자리에서만 서서히 일어나게 되지만 상전이가 일어난 부위에서는 자기촉매화 효과 (autocatalytic effect)에 의하여 전이가 빠르게 다른 인접 입자로 전파되어 전이량이 급격히 증가하며 열처리 후기

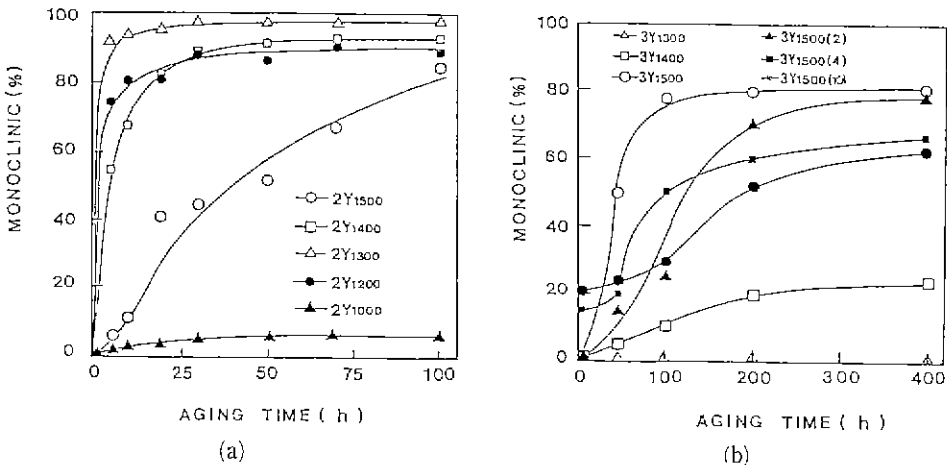


Fig. 4. Increase of monoclinic phase during aging at 250°C in water vapor ; (a) Y-TZP and (b) 3Y-TZP

에는 시편내에 존재하는 정방정상의 양이 점차 작아지는 소멸 효과(partition effect)에 의하여 상전이량이 감소하기 때문이었다<sup>14)</sup>.

2Y-TZP 분말의 경우 1000°C 이하로 하소한 분말에서는 등온 상전이가 일어나지 않았으나 1200°C 이상으로 하소한 분말에서는 급격하게 상전이가 진행되었다. 상전이량은 1300°C에서 하소한 분말에서 최대값을 나타냈으며 그 이상의 온도에서는 점차적으로는 감소하였다. 이와 같이 하소온도에 따라 전이량이 최대값을 나타내는 것은 분말의 전이도가 달라지기 때문인데 전이도가 큰 분말일 수록 저온 열처리에 의하여 상전이가 빠르게 진행되었다.

그러나 무열 상전이와는 달리 등온 상전이에서는 정방정상의 안정화가 입자크기에 의한 것인지 또는 구속 효과에 의한 것인지에 따라 전이된 단사정상의 양이 크게 변화하였다. 입자크기 효과에 의하여 주로 정방정상으로 안정화된 1000°C 하소분말의 경우 등온 상전이가 일어나지 않았으나 구속 효과로 안정화된 분말에서는 대부분의 정방정상이 단사정상으로 전이하였으며 구속 효과의 크기가 클수록 전이가 서서히 진행되었다.

이와 같이 등온 상전이가 입자크기 효과보다는 주로 구속 효과로 안정화된 정방정상 입자에서만 일어나는 것으로 미루어 상전이의 원인이 구속 효과의 감소에 의하여 나타나는 것으로 판단되었다. 즉, 입계간의 응력으로 인한 구속 효과에 의하여 상전이가 억제된 상태로 존재하는 정방정상 입자에서는 시간의 경과에 따른 응력의 완화로 구속 효과의 감소가 일어나게 되어 상전이에 대한 변형에너지( $\Delta G^*$ )가 감소하게 된다. 이에 따라 초기의 열역학적에너지 상태인  $\Delta G^* < \Delta G^* + \Delta G^*$  관계가  $\Delta G^*$ 의 감소로 인하여  $\Delta G^* > \Delta G^* + \Delta G^*$ 인 상태로 점차 변하는데 이 과정에서 핵생성을 위한 임계핵 크기도 급격히 감소하므로 핵이 생성되어 상전이가 일어나게 된다. 또한 고온에서 하소한 분말일 수록 변형에너지가 큰 상태이므로 응력이 완화되는 시간이 길어 상전이가 서서히 일어나며 H<sub>2</sub>O가 흡착될 경우 응력의 완화가 촉진되므로 상전이는 더욱 빨리 일어난다.

3Y-TZP 분말에서는 1400°C로 하소한 분말에서부터 상전이가 일어나 1500°C에서 최대값을 나타냈으며 1500°C에서 4시간 이상 하소한 분말에서는 상전이 속도가 느릴 뿐만 아니라 열처리 후 전이된 단사정상의 양도 감소하였다. 초기 상전이 속도가 작은 이유는 무열 전이로 생긴 단사정상에 의해 입자간에 미세균열이 생성되어 자기촉매화

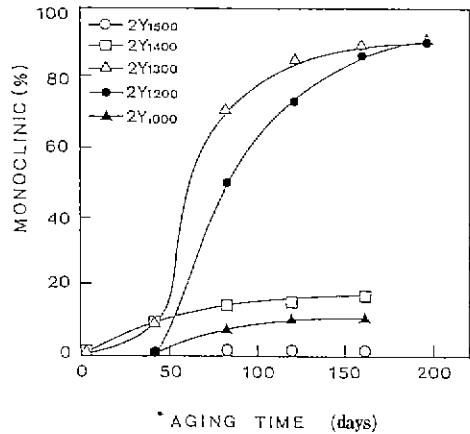


Fig. 5. Increase of monoclinic phase during aging at room temperature of 2Y-TZP powders.

효과가 억제되기 때문인 것으로 판단되었으나 최종적으로 전이된 단사정상의 양이 감소하는 이유는 명확하지는 않지만 고온에서의 하소로 인하여 입방정상이 생성되었기 때문에 나타난 결과로 보인다.

Y-TZP 분말을 상온에서 장시간 유지한 경우에도 등온 마르텐사이트 전이가 진행되었다. Fig.5에는 1200°C에서 하소한 2Y-TZP 분말을 상온에서 유지하였을 때 시간의 변화에 따라 전이된 단사정상의 양을 나타내었다 1000°C와 1400°C에서 하소한 분말에서는 적은 양의 정방정상이 단사정상으로 전이된 반면에 1200°C와 1300°C로 하소한 분말에서는 대부분이 단사정상으로 전이되었다. 이러한 온도는 소결체의 경우 등온 상전이가 발견되지 않은 온도 영역인데 입자크기가 작음에도 낮은 온도에서 상전이가 일어난 것은 분말과 소결체가 갖는 변형에너지의 차이로 이해할 수 있다. 즉 소결체의 경우 큰 입자크기로 인하여 입자크기 효과에 의한 정방정상의 안정성은 감소하게 되나 입자간 치밀화로 인하여 구속 효과에 의한 상전이의 억제력은 크게 증가하므로 상전이에 대한 활성화 에너지가 큰 상온에서는 전이가 일어나지 않는다 그러나 전이도가 큰 분말일 경우 작은 입자크기에 의한 정방정상의 준안정성은 커지게 되나 입자간에 존재하는 구속 효과는 매우 작아 상전이에 필요한 임계 핵 크기가 크게 감소하므로 적은 활성화 에너지로도 상전이가 일어나게 된다.

### 3.4 등온 상전이된 단사정상 분말의 특성

Fig.6에 등온 상전이가 일어난 분말의 형상을 나타내

었다.

저온 열처리 동안 상전이가 일어나지 않았던 1000°C 하소 분말에서는 열처리 전후로 미세조직의 변화가 없었으나 정방정상의 대부분이 단사정상으로 등은 상전이가 일어난 분말에서는 과립 표면에 많은 균열들이 생성되어 있었다. 이러한 균열들은 쌍정과 함께 전이시 부피팽창에 따른 큰 변형에너지 때문에 나타나는데 균열이 형성될 경우 입자 내에 축적된 탄성응력이 완화되고 새로운 표면이 생성되므로 변형에너지가 감소하게 된다.

지르코니아의 경우 정방정상→단사정상 전이에서는 대부분의 경우 균열들이 나타나는데<sup>15)</sup> 구동력이 크고 입자크기가 클 수록 균열은 심하게 일어난다 또한 구속 효과가 큰 시편의 경우 큰 변형에너지로 인하여 전이가 일어나기는 어려우나 일단 전이가 일어난 시편에서는 균열이 심하게 일어나고 그 크기도 커지게 된다. 본 실험의 결과에서

도 Fig.6에서 보듯이 입자크기가 큰 분말일 수록 균열이 심하게 일어났는데 입자가 크고 입자간의 계면 면적이 큰 분말에서는 전이시 소성변형이 심하게 일어나기 때문에 큰 균열이 생성되는 것으로 판단된다 반면에 1200°C로 하소한 분말과 같이 입자가 작고 입자간에 기공이 많은 시편에서는 전이 시 기공에서 변형에너지의 흡수가 일어나 균열들이 작게 생성된다.

Fig.7은 2Y-TZP를 1200°C로 하소한 분말 및 저온 열처리에 의하여 단사정상으로 전이된 분말의 입자간에 생성된 균열과 입자내에 형성된 쌍정을 나타낸 TEM 사진으로 초기 정방정 입자의 경우 입자가 균일한 구형이었으나 전이된 단사정 입자는 입자간에 많은 미세균열들이 존재하였으며 입자내에는 많은 쌍정들이 형성되어 있었다. 지르코니아의 마르텐사이트 전이에서는 쌍정이 미세균열과 함께 상전이시 변형에너지를 줄이기 위해 대부분의 입

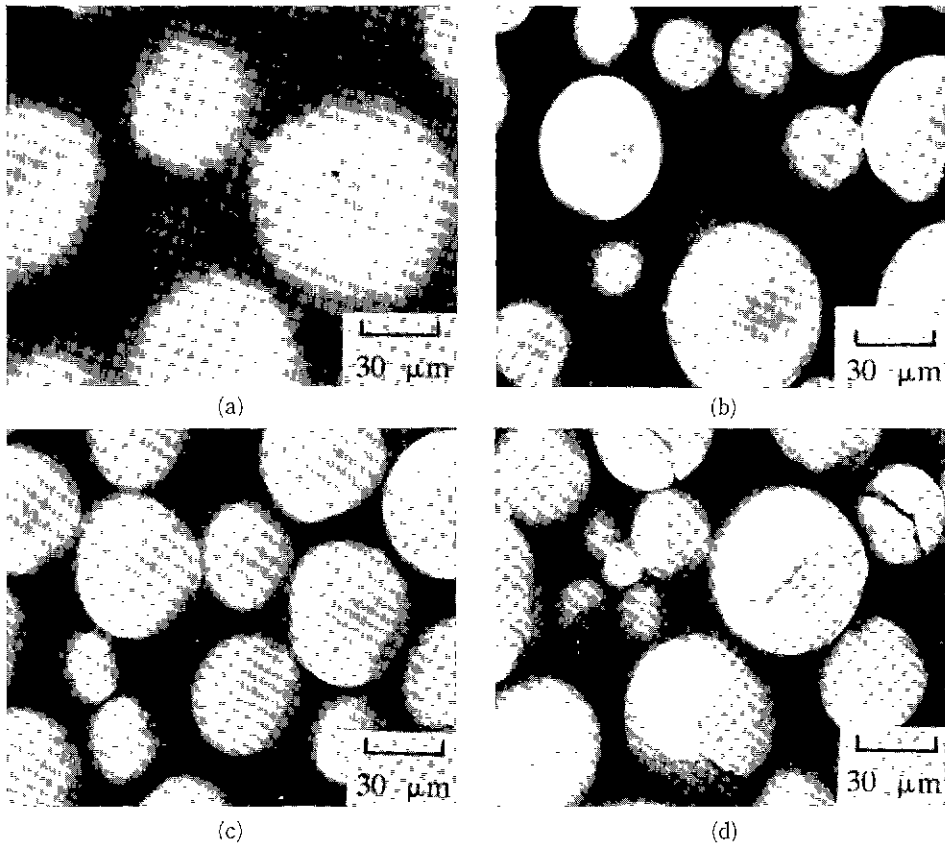


Fig.6. SEM photographs of crack growth on the granule surface when aged at 250°C in water vapor. (a) 2Y<sub>1000</sub>, (b) 2Y<sub>1200</sub>, (c) 2Y<sub>1300</sub>, (d) 2Y<sub>1500</sub>.

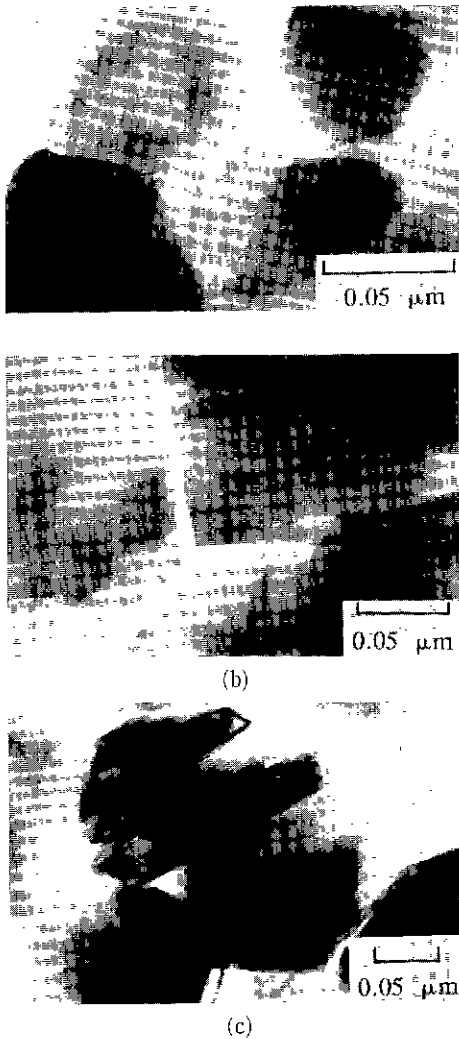


Fig. 7. TEM photographs of starting powder and aged powder at 250°C in 2Y-TZP; (a) starting powder (b) interparticulate microcracking at aged powder and (c) twin structures of aged particles.

자에서 일어나는데 입자내부에 생성되는 쌍정계면의 수는 전이시 변형에너지의 크기에 의존하게 된다<sup>12)</sup>. 따라서 변형에너지가 클수록 쌍정계면으로 흡수하는 에너지가 크기 때문에 쌍정계면의 수는 증가하며 실험적인 결과, 쌍정계면의 갯수는 시편의 크기에 직선적으로 증가하는 것으로 보고되고 있다<sup>16)</sup>.

#### 4. 결 론

Y-TZP 분말을 저온에서 열처리하면서 등온 상전이 거동을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 하소온도를 달리한 2Y-TZP 분말을 극저온 처리하여 정방정상의 전이도 (transformability) 및 안정화 효과를 관찰한 결과, 전이도는 온도가 증가함에 따라 점차 증가하여 1300°C에서 최대를 나타냈으며 그 이상의 온도에서는 다시 감소하였는데 이러한 결과는 하소온도의 증가에 따라 입자크기 효과 (particle size effect)는 감소하고 구속 효과 (constrain effect)는 증가하기 때문인 것으로 판단되었다. 따라서 1000°C 이하로 하소한 분말에서는 정방정상이 주로 입자크기 효과로 안정화 되었으며 1200°C 이상으로 하소한 분말에서는 하소시 물질이동으로 계면에 생성된 구속 효과에 의하여 안정화된 것으로 사료되었다.

저온 열처리할 때 등온 상전이는 구속 효과로 안정화된 분말에서만 일어났으며 전이된 단사정상의 양은 전이도가 큰 분말에서 빨리 증가하고 구속 효과가 클 수록 전이가 억제되었다. 그러므로 Y-TZP의 등온 상전이는 입계에서의 응력 완화에 따른 구속 효과의 감소에 의하여 일어나는 것으로 사료되었다.

#### 「감사의 글」

본 연구는 89년도 문교부 신소재 분야 연구지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

#### REFERENCES

1. M. Watanabe, S. Iio, and I. Fukuura, "Aging Behavior of Y-TZP," in *Advances in Ceramics*. Vol. 12. Ed. by N. Claussen, M. Ruhle, and A. H. Heuer. American Ceramic Society, 391-398 (1984)
2. T. Sato and M. Shumada, "Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Polycrystals by Annealing in Water," *J. Am Ceram. Soc.*, **68** (6) 356-59 (1985).
3. F F Lange, G.L. Dunlop and B.I. Davis, "Degradation during Aging of Transformation Toughened ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Materials at 250°C," *J Am Ceram. Soc*, **69** (3) 237-40 (1986).

4. San-Yuan Chen and Hong-Yang Lu, "Sintering of 3mol%  $Y_2O_3$ -TZP and Its Fracture after Ageing Treatment," *J. Mater. Sci.*, **23**, 1195-1200 (1988).
5. M. Yoshimura, "The Effects of High Temperature and High Pressure Water on the Low Temperature Degradation Behavior of Y-TZP," *Yogyo Kyokaiishi*, **96** (3) 265-270 (1988).
6. R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," *J. Phys. Chem.*, **69** (4) 1238-1243 (1965).
7. A. H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven and M. Ruhle, "Stability of Tetragonal  $ZrO_2$  Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (12) 642-650 (1982).
8. San-Yuan Chen and Hong-Yang Lu, "Low Temperature Ageing Map for 3mol%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ ," *J. Mater. Sci.*, **24**, 453-456, (1989).
9. T. Sato, S.Ohtaki and M. Shimada, "Transformation of Ytria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air," *J. Mater. Sci.*, **20**, 1466-70 (1985).
10. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (6), 303-305, (1972).
11. F.F. Lange, "Influence of Particle Arrangement on Sintering: A Thermodynamic Viewpoint," *J. Phys.*, **47** (2) 205-218 (1986).
12. F.F. Lange, "Transformation Toughening Part 1 Size Effects Associated with the Thermodynamics of Constrained Transformations," *J. Mater. Sci.*, **17**, 225-234 (1982).
13. A.H. Heuer and M. Ruhle, "On the Nucleation of the Martensitic Transformation in Zirconia ( $ZrO_2$ )," *Acta Metall.*, **33** (12) 2101-2112 (1985).
14. N.N. Thadhani and M. Meyers, "Kinetics of Isothermal Martensitic Transformation," *Prog. Mater. Sci.*, **31**, 1-37 (1986).
15. F.F. Lange, "Transformation Toughening Part 2 Contribution to Fracture Toughness," *J. Mater. Sci.*, **17**, 235-239 (1982).
16. M. Kato, "A Stress Induced Martensitic Transformation Spherical Iron Particles in a Cu-Fe Alloy," *Acta Metall.*, **26**, 650-613 (1978).