

Si₃N₄-Zr(Y)O₂ 복합체의 열처리에 따른 상분석 및 파괴인성

김재룡* · 김종희

한국과학 기술원 재료공학과

(1990년 9월 17일 접수)

Phase Analysis and Fracture Toughness of Si₃N₄-Zr(Y)O₂ Composites after Heat Treatment

Jae Ryong Kim* and Chong Hee Kim

Dept. of Mat. Sci. and Eng. Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received September 17, 1990)

요 약

Si₃N₄-Zr(Y)O₂ 복합체를 700°C의 고진공(<10⁻⁵torr)과 공기중에서 열처리하였을 때 Si₃N₄와 ZrO₂간의 반응생성물을 조사하였다. 그결과 진공열처리중에 생성된 ZrN은 공기중에서 열처리함에 따라 쉽게 산화되었다. 또한 ZrN 생성량은 ZrO₂에 고용되어 있는 Y₂O₃함량과도 연관되어 있었다. 공기중에서 열처리를 함에 따라 파괴인성이 증가하였으며 아울러 시편 표면의 ZrN 산화에 기인된 spalling 현상이 발견되었다. 결과적으로 Si₃N₄-ZrO₂ 복합체중의 반응생성물, ZrN은 산화조건에서 복합체의 파괴인성 증진에 기여한다고 생각된다.

ABSTRACT

The reaction product between Si₃N₄ and ZrO₂ has been studied by heat treatment of Si₃N₄-Zr(Y)O₂ composite in high vacuum(<10⁻⁵ torr) and in air at 700°C. ZrN was formed after heat treatment in vacuum and easily oxidized after heat treatment in air. The amount of ZrN is related to the Y₂O₃ content dissolved in ZrO₂. After the heat treatment in air the toughness increased and the spalling due to the oxidation of ZrN in specimen surface was observed. As a result, it is suggested that the formation of ZrN phase in Si₃N₄-ZrO₂ composite enhance the toughness of the composite in an oxidation condition.

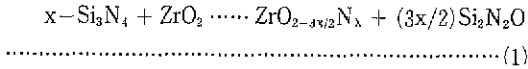
1. 서 론

세라믹 엔진 재료로서 Si₃N₄가 우수한 기계적 일적특성을 갖고있는 것은 널리 알려져 있다¹⁾. 이와 함께 ZrO₂ 역시 단일 엔진재료로서 뿐만아니라 자체의 상변태를 이용한 강화기구를 이용하여 여러 재료의 파괴인성을 증진시

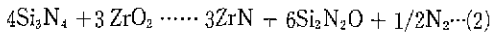
키는 데 제2상으로 많이 사용되고 있다²⁾. Si₃N₄-ZrO₂ 복합체에 대한 연구는 Rice 등³⁾에 의해서 Si₃N₄에 ZrO₂가 소결촉진제로 사용된 이후 우수한 기계적 특성 및 질삭공구로서의 특성⁴⁻⁶⁾이 보고되고 있고 특히 Si₃N₄-Zr(Y)O₂ 복합체에서는 ZrO₂에 고용되어 있는 Y₂O₃가 소결중에 소결촉진제로서의 역할도 한다⁷⁻⁹⁾. 이러한 Si₃N₄-ZrO₂계에서는 두 물질간에 반응이 일어나 zirconium oxynitride(ZrON) 등의¹⁰⁾ 새로운 상들이 형성되고 이것들

*원재 동양시멘트 기술연구소 제직

이 600°C 이상의 온도에서 쉽게 산화되어 표면잔류응력 발생에 따른 기계적 물성의 향상과 심하면 spalling 현상이 나타난다고 보고되고 있다¹¹⁾. 이와 같이 산화되기 쉬운 ZrON 에 대해서 Tendeloo 등이 그 구조를 밝힌 바 있으며^{12,13)}, Lange 은 아와 같이 Si₃N₄-ZrO₂ 간에 일어나는 반응으로서 다음과 같은 반응식을 제시하였다⁹⁾.



또한 Si₃N₄-Zr(Y)O₂ system 에서 Y₂O₃ 고용량에 따라 Si₃N₄-ZrO₂ 간 반응이 억제된다고 보고하였으나 이러한 ZrON 은 매우 불안정하여 전자현미경 관찰시 electron beam 에 의해서도 그 구조가 쉽게 파괴되는 관제로^{12,13)} 아직까지 Si₃N₄-ZrO₂ 계에서 직접 관찰되지 못하고 간접적인 증거로서 식 1)의 반응을 통해 생성되는 Si₂N₂O 의 존재로서만 추정하고 있다. 한편 이러한 계에서는 다음과 같은 반응도 가능한데¹⁴⁾



이러한 경우 형성된 ZrN 의 산화에 따른 부피 팽창은 ZrON 의 5%에 비하여 20% 가까운 팽창이 발생하게 되어 공기중에서 산화되었을 때 기계적 물성에 더욱 큰 영향을 주리라 예상된다. 따라서 본 연구에서는 Si₃N₄-Zr(Y)O₂ 복합체에서 ZrN 상의 생성을 알아보기 위하여 진공 및 공기중에서 열처리했을 때 생성된 각 상들을 살펴 보았으며 아울러 이에 따른 이들 복합체의 파괴인성 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

본 실험에 사용한 Si₃N₄ 분말은 H.C. Starck 사의 LC-12분말과 Toyo Soda 의 ZrO₂ 분말을 사용하였다. ZrO₂는 Y₂O₃가 고용되어 있지 않은 분말(Zr(OY)O₂)과 6 mol%, 8mol% 고용되어 있는(각각 Zr(6Y)O₂, Zr(8Y)O₂) 것을 Si₃N₄에 대해 5, 10, 15, 20, 30vol%가 되도록 칭량하여 사용하였다.

Si₃N₄와 ZrO₂간의 밀도차는 거의 두배에 가깝기 때문에 균일한 혼합을 위하여 acetone 을 용매로 centrifugal mill¹⁵⁾ 서 2시간, 그리고 vibratory mill¹⁶⁾에서 10분간 혼합하는 공정을 기쳤다. milling 시에는 ZrO₂로 된 용기와 ball 을

사용하였으며 언더되어 혼합된 양은 공정 전후의 용기 및 ball 무게 변화로서 측정할 결과, 약 1wt%였다.

2.2. 가압소결(hot pressing)

혼합된 분체를 약 4g씩 칭량하여 BN 가 coating 된 흑연 sleeve 에 충전시킨 후(직경 20φ), 다시 BN 이 coating 된 흑연 mold 에 삽입하고, tungsten 을 발열체로 하는 가압소결로*에서 질소분위기하, 1750°C, 1시간동안 5000psi 의 압력으로 소결하였다. 이때 승온속도는 13.5°C/min 였으며, 정체 질소분위기속에서 온도를 유지시킨 후, 로냉을 하였다

2.3. 파괴인성 측정용 시편가공

가압소결된 시편들은 고속 다이아몬드 절단기를 이용하여 2.5mm 정도 두께의 disk 로 만들었다. 다시 이들 시편을 평면 연삭기를 이용하여 disk 양면이 평면을 유지하도록 하였으며, 연삭에 이용한 다이아몬드의 grit 는 #200 이었다. 이후 다이아몬드 grit 는 #400, 800, 1200 순으로, 알루미늄 분말 5, 1, 0.3μm 로 미세 연마를 하였다. 이렇게 준비된 시편에 대하여 하중 10kg 의 Vicker's indentation test 를 행하였으며 각시편당 20개의 균열을 발생시키고 이중 가장 긴 균열 2개, 짧은 균열 2개 값을 제한값만을 데이터로 취하였다.

2.4. 열처리 공정

첨가된 ZrO₂와 Si₃N₄간의 반응 생성물과 산화에 따른 복합체의 파괴인성 변화를 알아 보기 위하여 다음 2가지 조건에서 열처리를 행하였다. 산화에 따른 변화를 관찰하기 위해서는 super kanthal 을 발열체로 하는 상자형 로**에서 700°C 공기중에서 열처리를 하였으며, 진공 열처리는 diffusion pump 가 장착된 tungsten 전기로***에서 행하였다. 진공중의 열처리시 진공도는 7×10⁻⁶에서 5×10⁻⁵torr 정도였다. 공기 및 진공중의 열처리시의 승온 속도는 공히 20°C/min 로 하였다.

3. 결과 및 고찰

#Pulverisette 6, Fritsch, FRG

##Spex 8000 mixer/mill, Edison, N.J., USA

*Centorr 60 series, Centorr Associate, Inc., Suncook, N. H., USA.

**Rapid Temp. Furnace, C M Inc., USA

***Centorr 15 series, Centorr Associate, Inc., Suncook, N. H., USA

3.1. Si₃N₄-ZrO₂ 복합체

가압소결후 이들 복합체의 밀도는 Zr(OY)O₂의 경우 상대밀도 71%로서, ZrO₂만으로는 소결이 충분히 진행되지 못하였다. 반면 나머지 Zr(6Y)O₂, Zr(8Y)O₂계의 경우는 따로 소결촉진제를 첨가하지 않았음에도 불구하고 모두 97%이상의 소결밀도를 보였는데, 이는 ZrO₂에 고용되어 있는 Y₂O₃ 성분이 소결중에 기지상에 확산되어 나와 소결을 진행시킨 결과이다. Fig.1에는 Zr(8Y)O₂계 가압소결 시편의 단면 사진으로써 표면의 반응층을 볼 수 있으며, 첨가된 ZrO₂의 양이 증가함에 따라 이 층의 두께 역시 함께 증가하고 있다. X선 회절분석 결과, 반응층은 주로 ZrN 상으로 구성되어 있으며 β 상의 Si₃N₄와 입방정 ZrO₂ 상이 검출되었다. 이때 Lange 등이 보고한 ZrON 상은 구분할 수 없었으며 Lange 자신도 실제 이러한 복합체에서 ZrON 상을 직접 확인하지 못하였다⁹⁾. 이러한 표면 반응층에 대해 Tjernlund 등은¹⁵⁾ ZrO₂-ZrN-O₂와 CO₂-CO-C-O₂ Ellingham diagram 에 바탕을 둔 일련의 실험 결과를 비교하여 소결온도, 사용로의 종류, powder bed 법의 사용유무, 조성 분위기에 따라서 ZrN 형성이 좌우된다고 보고 하였다. 따라서 가압소결을 행한 본 실험 공정을 고려할 때 시편 표면은 흑연 sleeve 와 직접 접촉되어 있는 관계로 흑연의 영향을 받아 집중적으로 ZrN 이 형성되었으리라 생각된다. 이러한 영향을 고려하여 열처리에 따른 반응상의 관찰은 연삭에 의해 표면층이 충분히 제거된 bulk 시편에 대해서 시행하였다. bulk 시편에서의 ZrN 상은 X 선상에서 미량 검출되었고 이때 비록 시편 내부에 ZrN 이 미량이나마 존재하고 있어도 산화시에 큰 부피팽창이 발생하기 때문에 이에 따른 기계적 물성의 변화

는 매우 크리라 예상된다. 이에 대해서는 뒷절에서 다시 언급하기로 한다.

3.2. 열처리에 따른 복합체의 상변화

Table 1에 Zr(OY)O₂, Zr(6Y)O₂, Zr(8Y)O₂ 복합체를 진공 및 이를 다시 공기중에서 열처리 했을 때 ZrN 의 변화*를 나타내었다. 이때 ZrN 반응상에 관련된 질소성분들은 고진공속에서 열처리 하였기 때문에 주로 Si₃N₄에서 공급되었다고 볼 수 있다. Table 1에서 c/m 은 입방정 ZrO₂의 (111)면과 단사정 ZrO₂의 (111), (11 $\bar{1}$)면 peak 강도의 분율을 나타내며, Si₃N₄와 ZrN 의 상대분율은 ZrN 의 (111)면과 Si₃N₄의 (101)면, 그리고 ZrN 의 (200)면과 Si₃N₄의 (111)면 peak 가 서로 겹쳐 나타나는 관계로 ZrN 의 (220)면 peak 로 ZrN 의 존재여부를 확인한 후 (이 peak 는 Si₃N₄나 ZrO₂의 어떤 peak 와도 겹치지 않음), 질화규소 (210)면과 (111)면과의 상대 비교치를 보정계수로써 결정하였다. 이것을 이용하여 ZrN(200)면의 peak 강도를 보정함으로써 I_{Zr(200)}을 결정하고 다음과 같이 상대비를 계산하였다.

$$\frac{I_{Zr(200)}}{I_{Zr(200)} + I_{Si(210)}} \dots\dots\dots (3)$$

Table 1. Phase Analysis of Si₃N₄-ZrO₂ Composite at Various Heat Treatment Condition.

Sample*	Heat Treatment Condition**	c/m	ZrN/Si ₃ N ₄
Zr(OY)O ₂	(1) No	1.78	0.56
	(2) Vac. at 700°C	0.79	0.89
	Oxid. of (1) at 700°C	0.15	0.10
	Oxid. of (2) at 700°C	0.09	0.10
Zr(6Y)O ₂	(1) No	-	0.03
	(2) Vac. at 700°C	-	0.09
	(3) Vac. at 1100°C	-	0.37
	(4) Oxid. of (3) at 700°C	-	0.00
Zr(8Y)O ₂	(1) No	-	0.01
	(2) Vac. at 700°C	-	0.03
	(3) Vac. at 1100°C	-	0.12
	(4) Oxid. of (3) at 700°C	-	0.00

*The amount of ZrO₂ was 15 vol%

**Heat treatment time was 10h

(Vac : Vacuum, Oxid : Oxidation in air, No : No heat treatment)

*Rigaku XRD, Japan

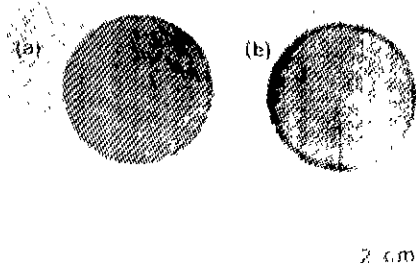


Fig.1. Macro view of Si₃N₄-(a) 10vol% and (b) 20 vol% of Zr(8Y)O₂ composite. Darker layer in outer region is mainly composed of ZrN. And this phase are thicker with the amount of added ZrO₂.

$I_{Z(200)}$: corrected(200) intensity of ZrN

$I_{S(\beta 210)}$: (210) intensity of β - Si_3N_4

여기서 $Zr(OY)_2$ 의 경우 진공에서 열처리함에 따라 식 (1)과 같은 반응을 통해 생성된 ZrON 상이 입방정 ZrO_2 (Nitride Stabilized Zirconia)로써¹⁶⁾ 나타나고 있다. 또한 (2)식과 같은 반응 경로를 통해 형성되었으리라 예상되는 ZrN 역시 증가하고 있으며 이들 두 반응상들은 공기중에서 열처리에 따라 단사정 ZrO_2 로 쉽게 산화됨을 알 수 있다. 그러나 $Zr(Y)_2$ 의 경우는 ZrON 형성에 관련된 입방정 peak를 따로 구분할 수 없었으며, ZrN 상만이 열처리 온도가 높아짐에 따라 증가하고 있다. 따라서 Y_2O_3 가 관련된 계에서는 ZrON 보다 ZrN의 생성이 유리한 반응경로라 판단된다. 또한 Y_2O_3 의 함량이 증가할수록 ZrN 생성이 억제되고 있으며 공기중에 열처리 했을 때 이 또한 쉽게 산화되어 검출되지 않고 있다. Fig.2에 $Zr(8Y)_2$ 복합체를 진공 및 공기중에서 열처리 했을 때

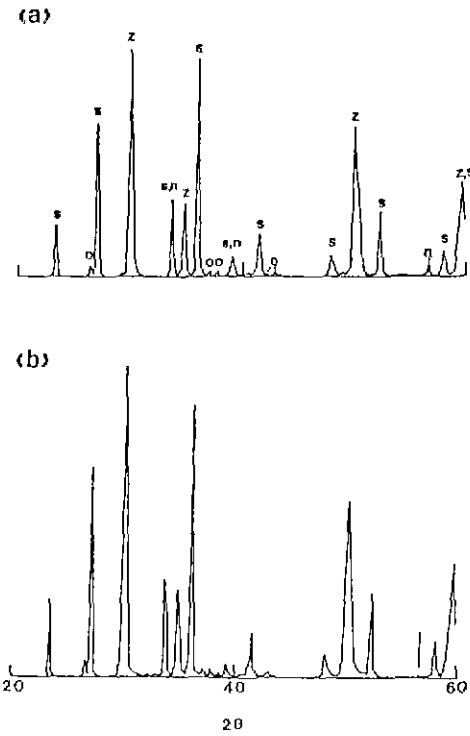


Fig.2. XRD patterns of 15vol% of $Zr(8Y)_2O_2$ composite. (a) heat treated at 700°C in vac, (b) re-heat treated (a) at 700°C in air (S: Si_3N_4 , Z: ZrO_2 , O: Si_2N_2O , n: ZrN peaks)

ZrN의 XRD peak 변화를 나타내었다. 지금까지 Si_3N_4 - ZrO_2 계에서의 열처리에 따른 ZrN 상의 거동을 살펴 보았으나 보다 정량적인 해석을 위해서는 ZrON과 ZrN 생성에 대한 열역학적 데이터의 확보와 이에 대한 고찰이 요구된다.

3.3. 열처리에 따른 복합체의 파괴인성 변화

열처리 전 ZrO_2 첨가량에 따른 복합체의 파괴인성 변화를 Fig.3에 나타내었다. 이때 파괴인성은 indentation method를 이용한 Lawn & Fuller 식을¹⁷⁾ 사용하였다. ZrO_2 첨가량에 따라 복합체의 파괴인성은 20vol%를 전후로 하여 증가하다가 이후에는 별 증가없이 약간 감소하는

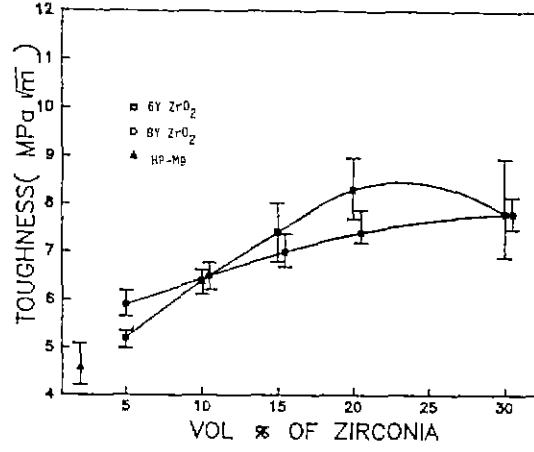


Fig.3. Fracture toughness variations of Si_3N_4 - $Zr(6Y)_2O_2$ and $Zr(8Y)_2O_2$ composite with the amount of added ZrO_2 .

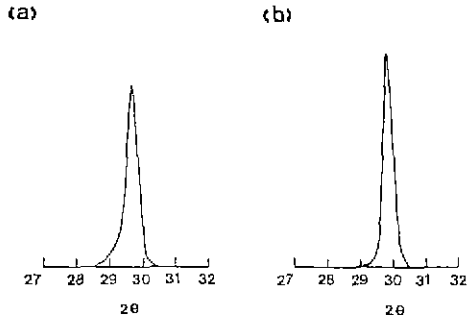


Fig.4. XRD patterns of ZrO_2 peak of Si_3N_4 - $Zr(6Y)_2O_2$ composite, (a) ground with diamond #200 grit and (b) annealed in liquid nitrogen.

추가에 있으며 아울러 비교적로써 MgO 가 소결조제로 제조된 가압소결 Si₃N₄(HP-Mg)의 인성값을 나타내었다. ZrO₂첨가에 따라 최대 약 1.8배 정도 높은 파괴인성 증진을 나타내고 있으나 ZrO₂의 상변태에 의한 인성강화보다는 기지상과 제2상간의 열적, 탄성적 차이에 의한 균열굴절효과가 주된 것으로 생각된다. 이것은 Fig 4와 같이 복합체를 #200 다이아몬드로 ground 하였을 때와 액체 질소 속에 10분간 annealing 한 경우 단사점으로서의 상변태가 발생하지 않은 결과와 Fig.5와 같이 복합체에서 균열이 굴절되고 있는 양상을 통해 판단되어진다.



Fig. 5. Optical micrograph of Si₃N₄-15vol% Zr(6Y)O₂ composite ; crack deflections are shown.

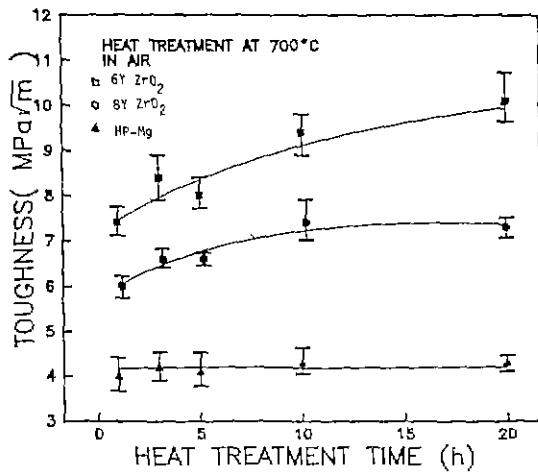


Fig. 6. Fracture toughness variations of Si₃N₄-15 vol% Zr(6Y)O₂ and Zr(8Y)O₂ composite and hot pressed MgO-Si₃N₄ with heat treatment time.

열처리 분위기에 따른 파괴인성 변화는 Fig.6과 7에 도시하였다. 진공중에서의 경우는 열처리 시간에 따라 Zr(6Y)O₂나 Zr(8Y)O₂ 두 경우 큰 변화가 없는 반면, 공기중의 경우는 두 경우 공히 파괴인성이 증가되고 있다* 특히 Zr(6Y)O₂가 Zr(8Y)O₂ 제보다도 현저하게 증가되고 있다. 그러나 HP-Mg의 경우는 열처리 시간에 관계없이 일정한 값을 유지하고 있는데 이는 본 실험의 열처리 온도에서 기지상의 산화 혹은 결정학적 방위에 따른 열적 응력차에 의한 효과가 거의 없음을 의미한다 따라서 이러한 결과는 반응생성물, ZrN의 산화부의 팽창에 따른 표면 잔류응력 영향이라 생각되며 앞질의 열처리 실험에서 Y₂O₃ 고용량에 따른 ZrN의 생성과도 밀접한 연관이 있다고 믿어진다. 공기중에서 열처리시 표면상태의 변화를 광학현미경으로 관찰한 Fig.8,9를 보면 열처리 시간이 길어짐에 따라 표면에 spalling 현상이 두드러지고 있으며 아울러 Zr(6Y)O₂가 더욱 이 양상이 현저하다. 따라서 열처리에 따른 파괴인성 증진은 인뜻 바림지하리라 생각될 수 있으니 표면 spalling에 의한 강도감소 및 열이력에 의한 열화등이 발생할 수 있어 가급적 기계적 물성의 산화 저동에 영향을 줄 수 있는 이러한 반응상 생성은 피하여야 한다.

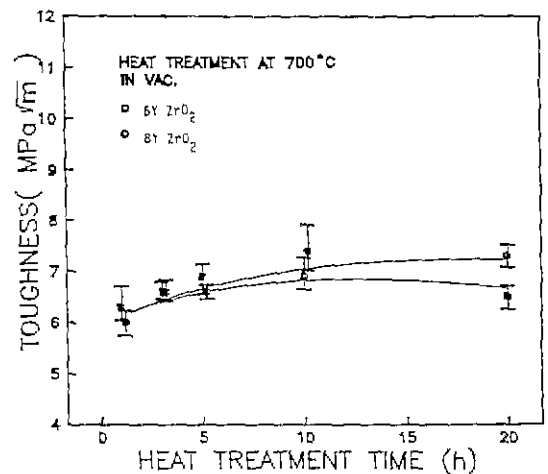


Fig. 7. Fracture toughness variations of Si₃N₄-15 vol% Zr(6Y)O₂ and Zr(8Y)O₂ composite with heat treatment time

*공기중에서 열처리에 따른 파괴인성 증진은 열처리시간 뿐만 아니라 ZrO₂ 첨가량에도 비례하여 증가되고 있다.

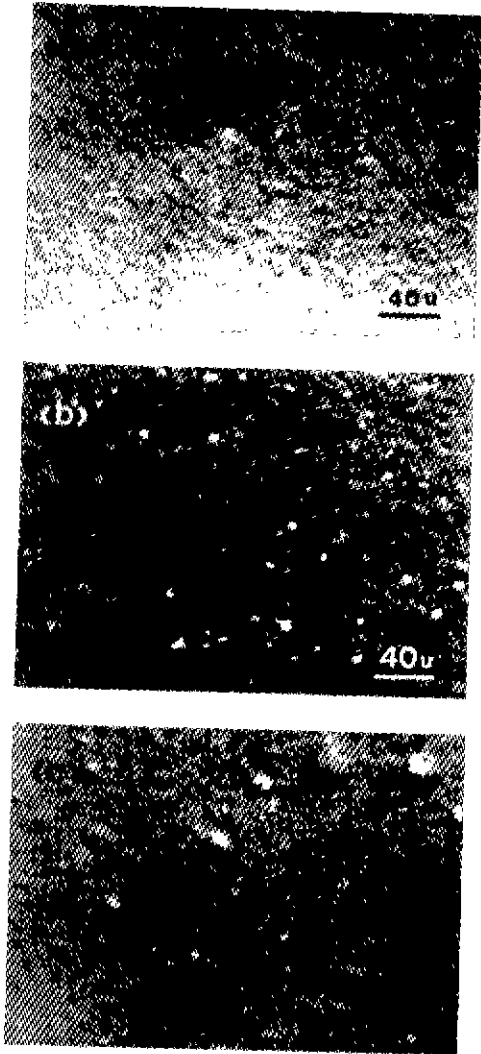


Fig. 8. Optical micrographs of Si_3N_4 -15vol% $\text{Zr}(6\text{Y})\text{O}_2$ composite heat treated at 700°C in air for (a) 1, (b) 5, and (c) 20 h.

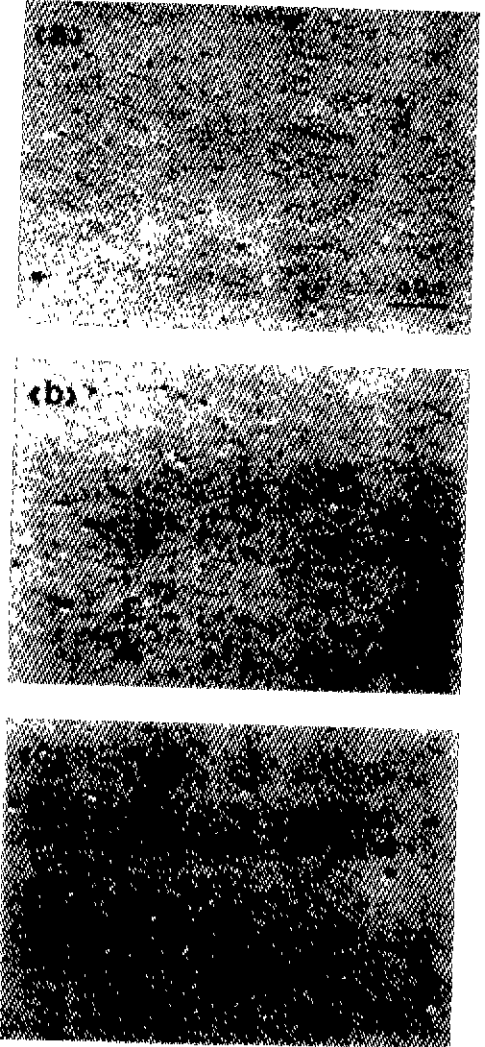


Fig. 9. Optical micrographs of Si_3N_4 -15vol% $\text{Zr}(8\text{Y})\text{O}_2$ composite heat treated at 700°C in air for (a) 1, (b) 5, and (c) 20h.

지금까지의 결과를 종합하여 보면, Si_3N_4 - ZrO_2 복합체에서 이들 두 상간의 반응생성물이 산화됨에 따라 파괴인성이 크게 변하며 또한 ZrO_2 에 고용되어 있는 Y_2O_3 함량도 연관되어 있음을 알 수 있다. 이러한 반응생성물으로써 현재까지는 주로 ZrON 만을 고려하여 왔으나 본 열처리 실험을 통하여 ZrN 상 역시 반응상으로서 생성됨이 가능하며 산화에 따른 기계적 물성 등에도 큰 영향을 주고 있다고 생각된다.

4. 결 론

1) Si_3N_4 - $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$ 복합체에서 진공열처리에 따라 반응상으로써 ZrN 이 검출되었으며 Y_2O_3 고용량이 증가할 수록 반응상의 생성이 억제되었다 또한 이러한 반응상은 700°C 공기중에서 열처리하자 쉽게 산화되었다.

2) 복합체의 파괴인성 증진기구로서 ZrO_2 상변태에 의한 효과는 거의 없었으며 기지상과 계2상간의 열적, 틈성

적 차이에 기인한 균열 굴절기구가 주된 것이라 생각된다.

3) 공기중 열처리에 따라 복합체의 파괴인성은 열처리 시간에 따라서 증가되었고 Y₂O₃ 고용량이 적은 Zr(6Y)O₂ 계가 Zr(8Y)O₂ 계보다 증가 양상이 뚜렷하였다. 이때 열처리 조건에서 지지상인 Si₃N₄의 영향은 거의 없는 것으로 나타났으며 아울러 이러한 현상은 열처리에 따른 반응상의 결과로 부터 고찰할 때 지지상과 제2상간의 반응상, 즉 ZrN의 산화 부피팽창에 기인한 표면잔류응력 영향 때문이라 생각된다.

REFERENCES

- 1 L.J. Schioler, "Heat Engine Cermaics," *J. Am Ceram. Soc.*, **64** (2) 268-294(1985).
2. N. Claussen, "Microstructural Design of Zirconia-Toughned Ceramics(ZTC)," pp.325-370 in *Advances in Ceramics*, Vol.3, Ed. by N.Claussen et al., Am. Ceram. Soc. Inc., 1983.
3. R.W. Rice and W.J. McDonough, "Hot-Pressed Si₃N₄ with Zr-Based Addition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (5-6) 264 (1975).
4. S. Dutta and B. Buzek, "Microstricture, Strength, and Oxidation of a 10wt% Zyttrite-Si₃N₄ Ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (2) 89-92(1984).
5. W.A. Sanders and D.M. Mieskowski, "Strength and Microstructure of Si₃N₄ Sintered with ZrO₂ Additions," *Adv.Ceram Mater.*, **1** (2) 166-173 (1986).
6. G.N. Babini, A. Bellosi, R. Chiara, and M. Bruno, "Role of Binder, Phase in Si₃N₄Cutting Tools," *Adv. Ceram. Mater.*, **2** (2) 146-153 (1987).
7. J.R. Kim, D.H. Kim, and C.H. Kim, "Effects of Y₂O₃ and ZrO₂ on the Densification of Si₃N₄-Zr(Y)O₂ Composites," *Comm. Am Ceram Soc.*, **73** (8) 2567-2569 (1990).
8. J R. Kim and C.H. Kim, "Effects of ZrO₂ and Y₂O₃ dissolved in zyttrite of the Densification and

- the α/β Phase Transformation of Si₃N₄ in Si₃N₄-ZrO₂ Composite," *J. Mater. Sci.*, **25**,493-498 (1990).
9. F.F. Lange, L.K.L. Falk, and B.I. Davis, "Structural Ceramics Based on Si₃N₄-ZrO₂(+Y₂O₃) Composites," *J. Mater. Res.*, **2** (1) 66-76 (1987).
10. J C. Gilles, "Zirconium Oxynitride Preparation by Solid State Reaction and Structure," *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2118-2122 (1962).
11. F.F. Lange, "Compressive Surface Stresses Developed in Ceramics by an Oxidation Induced Phase Change," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** (1-2) 38-40 (1980).
12. G.V. Tendeloo and G. Thomas. "Electron Microscopy Investigation of the ZrO₂-ZrN System-I, Formation of an Incommensurate Superstructure Zr-O-N," *Acta Metall.*, **31** (10) 1611-1618 (1983)
13. G.V. Tendeloo, L Anders, and G.Thomas, "Electron Microscopy Investigation of the ZrO₂-ZrN System-II, Tetragonal and Monoclinic ZrO₂ Precipitation," *Acta Metall.*, **31** (10) 1619-1625 (1983).
14. M.B. Trigg and E.R. McCartney, "Comparison of the Reaction Systems ZrO₂-Si₃N₄ and TiO₂-Si₂N₄," *Comm. Am. Ceram. Soc.*, **64** (11) C151-C152 (1981).
15. A.K. Tjernlund, R. Pompe, M. Holmstronm, and R. Carlsson, "Sintering and Phase Studies in the System Si₃N₄-ZrO₂-Al₂O₃," pp.1015-1021 in *Advances in Ceramics*, Vol.24, Ed. by S. Somiya et al., Am. Ceram. Soc. Inc , 1988.
16. N. Claussen, R. Wagner, L J. Gauckler, and G. Petzow. "Nitride-Stabilized Cubic Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (7-8) 369-370 (1978).
17. B.R. Lawn and E.R Fuller, "Equilibrium Penry-like Cracks in Indentation Fracture," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 331 (1976).