

Al₂O₃로 코팅된 Y-TZP 분말의 등온 상전이 거동

이종국 · 양권승

조선대학교 재료공학과
(1993년 7월 1일 접수)

Isothermal Phase Transformation Behaviors in Al₂O₃ Coated Y-TZP Powders

Jong-Kook Lee and Gwon-Seung Yang

Dept. of Mater. Eng., Chosun University

(Received July 1, 1993)

요 약

Sol-Gel법을 이용하여 Al₂O₃를 Y-TZP 과립 분말의 표면에 코팅시킨 다음, Al₂O₃ 코팅이 Y-TZP의 등온 상전이 거동에 미치는 영향을 살펴보았다. Aging 동안 Y-TZP 분말에서는 대부분의 정방정성이 단사정상으로 등온 상전이를 일으켰으나, Al₂O₃를 코팅시킨 Y-TZP 분말에서는 모두 정방정상으로 존재하였다. Al₂O₃ 코팅으로 인하여 정방정상의 열적 안정성이 향상된 것은 Y-TZP 분말의 표면에 코팅된 Al₂O₃가 정방정상의 구속효과를 증가시키고 아울러 H₂O와 Y-TZP와의 표면반응을 차단시켜 표면에서의 상전이를 억제하기 때문인 것으로 판단되었다.

ABSTRACT

Granulated Y-TZP powders were coated by using Sol-Gel method and the coating effect of Al₂O₃ on the isothermal phase transformation in Al₂O₃ coated Y-TZP powders was investigated. During aging, tetragonal phase in Y-TZP powder were isothermally transformed to monoclinic, but the tetragonal phase in Al₂O₃ coated Y-TZP powders was continuously retained in spite of long aging. It can be considered that the improvement of thermal stability of tetragonal phase in Al₂O₃ coated Y-TZP powders may be due to the increase of constraint effect near tetragonal phase, and the suppression of surface transformation by obstructing the reaction between the surface of Y-TZP and H₂O.

1. 서 론

부분안정화 지르코니아(PSZ) 및 정방정상 지르코니아 다결정체(TZP)는 인성이 매우 높기 때문에 세라믹스의 최대 단점인 취성을 보완할 수 있는 재료로 각광을 받아왔다^{1,2)}. 이러한 고인성은 다른 세라믹 재료에서 볼 수 없는 응력유기 상전이 효과 때문인데 지르코니아계 세라믹스 중에서도 Y₂O₃로 안정화된 Y-TZP 세라믹스는 인성이 20 MPam^{1/2}으로 급속에 근접하는 고인성을 보유하기 때문에 기계구조용 재료로 큰 기대를 모으는 세라믹스 중의 하나이다³⁾. 그러나 Y-TZP는 200~300°C의 온도구간에서 aging할 경우 정방정상이 단사정상으로 자발적인 상전이를 일으키는 열적 불안정성을 가지고

있으며, 일단 상전이가 진행되면 전이시 부피팽창에 따른 균열이 생성되어 강도와 인성 등 기계적 성질이 급격히 떨어지게 된다⁴⁻⁷⁾ 따라서 Y-TZP의 경우 200°C 이상의 온도에서는 그 사용이 제한되고 있다.

Y-TZP의 저온 열화현상은 아직 그 원인이 명쾌하게 밝혀지지 않았지만 앞서 수행된 연구자들의 결과에 따르면 H₂O와의 반응에 의한 응력부식이나^{5) α-Y(OH)₃의 형성이나 기구로 제시되고 있다⁷⁾. 그러나 이러한 기구들은 실험적 검증이 불충분하여 이에 대한 반론이 제기되었는데⁸⁻¹⁰⁾, 제면에서의 응력 완화에 따른 구속효과의 감소가 Y-TZP 저온열화 현상의 기구로 제시된 바 있다. 이 보고에 따르면 200~300°C의 온도 구간에서 Y-TZP의 안정성이 가장 낮기 때문에 제면에서의 응력}

완화(stress relaxation)가 이 온도 구간에서 가장 활발히 일어나고 이에 따라 정방정상의 안정화 효과 중의 하나인 구속효과(constraint effect)가 감소한다는 것이다. 정방정상의 안정화 효과가 점차 감소함에 따라 핵생성 자리로 알려져 있는 계면에서는 안정상인 단사정상의 핵이 생성되며 마르텐사이트 전이 특성상 정방정상 입자는 급격히 단사정상으로 전이되는데 이 과정에서 H_2O 가 존재하면 상전이는 더욱 빨리 일어나게 된다. 이와 같은 Y-TZP의 자발적인 등온 상전이(isothermal phase transformation)로 인하여 기계적 성질이 급격히 악화되는데 이는 상전이에 수반된 부피팽창으로 균열이 발생하기 때문인 것으로 알려져 있다⁷.

이러한 저온열화 거동은 고온영역에서의 Y-TZP 응용을 크게 제한하므로 Y-TZP의 우수한 기계적 특성을 활용하기 위해서는 고강도, 고인성을 유지시키면서도 열안정성을 향상시켜 저온열화를 억제하기 위한 방법이 개발되어야만 한다. 이러한 방법의 전제조건은 응력유기 상전이에 의한 파괴인성 강화 효과의 약화가 없으면서도 정방정 지르코니아 입자의 열적 안정성을 향상시키는 방법이라야 하는데, 기존에 보고된 방법들은¹¹⁻¹³⁾ 정방정상 입자의 열적 안정성은 증가시키나 이와 반비례해서 응력유기 상전이에 의한 인성강화 효과를 감소시키게 되므로 좋은 방법이 될 수 없었다.

본 연구에서는 Y-TZP에서 나타나는 저온 열화현상의 주원인을 구속효과의 감소로 판단하고 이에 착안하여 Y-TZP의 열 안정성을 향상시킬 수 있는 방법으로서 Y-TZP내 정방정상 입자의 구속효과를 증진시킴과 동시에 상전이 촉매인 H_2O 를 Y-TZP와 차단시키는 방법을 모색하여 보았다. 이러한 방법의 모델실험으로써 Sol-Gel 법을 이용, 열적·화학적 안정하면서도 영률이 매우 큰 Al_2O_3 를 Y-TZP 파립 분말의 표면에 코팅시킨 다음, Al_2O_3 코팅이 Y-TZP의 등온상전이 거동에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험방법

2-1. Al_2O_3 Sol의 제조 및 특성 관찰

Al_2O_3 코팅을 위한 precursor Sol의 제조는 Lee 등¹⁴⁾에 의하여 보고된 방법을 이용하였다. 1 mol의 aluminum sec-butoxide [$Al(OC_4H_9)_3$; Aldrich Co.]에 이소프로필 알콜(Junsei Chemical Co.) 2 mol을 교반하면서 첨가하여 균질한 혼합용액을 제조한 후 아세틸 아세톤 0.5 mol을 천천히 떨어뜨려 반응시켰으며, 다음에 1 mol의 H_2O 와 0.0015 mol의 HCl을 첨가하면서 가수분해시켜 Sol을 제

조하였다. Sol의 특성을 고찰하기 위하여 100°C로 50시간 건조시켜 gelation시킨 다음 Gel을 가지고 IR 분석 및 DTA-TG 분석을 행하였는데 이때 승온속도는 10°C/min으로 하였다.

2.2. Y-TZP 분말 입자의 Al_2O_3 코팅

본 실험에서는 Y-TZP 분말로서 Y_2O_3 를 2 mol% 함유하고 정방정상으로 안정화된 TZ-2Y(Tosoh Co. 제조)를 사용하였다. 이 분말은 정방정상의 평균 결정립 크기가 240 Å, 입자크기 0.3 μm이었으며, 파립의 크기가 50~70 μm인 구형의 분말이었다. 코팅을 행하기 전에 저온 aging시 등온 상전이가 활발히 일어나도록 하기 위하여 이 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 1200°C에서 1시간 동안 열처리를 행하였다. 열처리한 분말을 Al_2O_3 precursor Sol에 침적시켜 Y-TZP 파립분말의 표면에 Al_2O_3 Sol을 코팅하였으며, 코팅된 분말은 상온에서 20시간 건조시킨 다음 100°C에서 50시간 재 건조하였다. 건조된 분말은 DTA-TG 분석을 근거로 하여 중량감소나 상변화가 일어나지 않는 850°C에서 1시간 하소하였으며, 이때 승온속도는 2.5°C/min으로 하였다. 하소 후 분말 표면에 코팅된 Al_2O_3 를 확인하기 위하여 XRD 회절분석 및 EDS 분석을 통한 상분석과 SEM 관찰을 통하여 Al_2O_3 가 코팅된 분말의 형상을 고찰하였다.

2.3. Al_2O_3 코팅 Y-TZP 분말의 등온 열처리

Y-TZP 분말과 Al_2O_3 로 코팅된 Y-TZP 분말을 튜브형 전기로에서 넣고 공기중 250°C에서 1000시간 동안 aging을 행하였다. aging한 후 각 분말의 상전이를 확인하기 위하여 XRD 분석을 행하여 Al_2O_3 코팅 효과가 Y-TZP의 저온열화 방지에 미치는 영향을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Al_2O_3 precursor Sol 및 Gel의 특성

Aluminum sec-butoxide [$Al(OC_4H_9)_3$]에 이소프로필 알콜 2 mol을 첨가한 후 가수분해시켜 얻은 Al_2O_3 precursor Sol은 투명하였으나 100°C로 건조한 후에는 짙은 갈색의 Gel로 변화하였다. Fig. 1의 (a)와 (b)에는 각각 100°C로 건조한 Al_2O_3 precursor Gel 및 850°C로 1시간 열처리한 Al_2O_3 의 IR spectra를 나타내었다. Al_2O_3 precursor Gel의 경우 흡착 H_2O 의 신축진동에 의하여 약 3500 cm^{-1} 의 wave number에서 흡수대가 나타나고 있으며 1200~1600 cm^{-1} 의 흡수대에서는 아세틸 아세톤과 관련된 특성 흡수대가 나타났다. 이러한 흡수대들은 Fig. 1

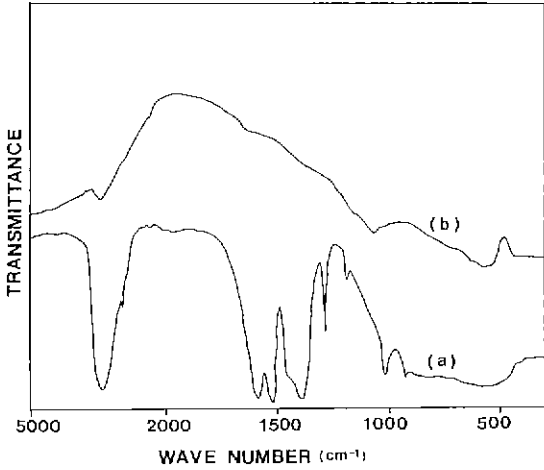


Fig. 1. IR spectra of (a) Al₂O₃ precursor Gel and (b) Al₂O₃.

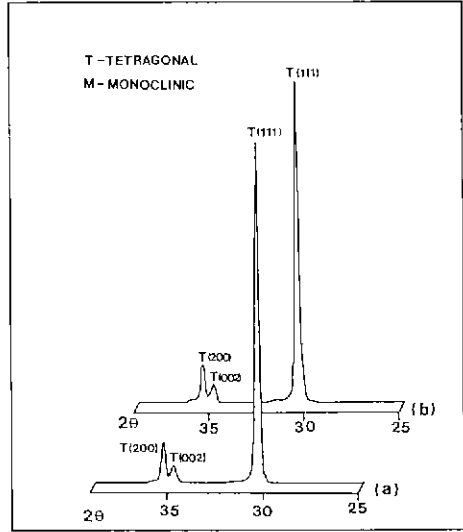


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) Y-TZP powder and (b) Al₂O₃ coated Y-TZP powder.

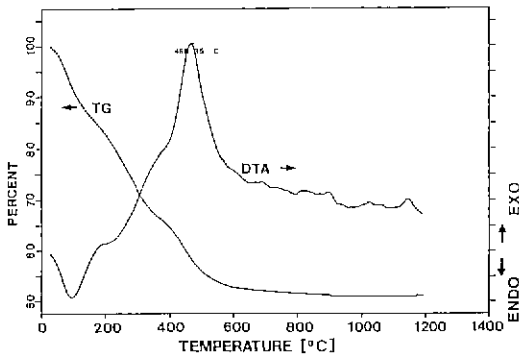


Fig. 2. DTA-TG curves of Al₂O₃ precursor Gel.

의 (b)에서 보는 것처럼 850°C로 열처리한 Al₂O₃에서는 대부분 사라졌으며 Al₂O₃와 관련된 1100 cm⁻¹ 이하의 흡수대만 존재하였다. 따라서 가수분해하여 건조한 Gel 내에는 Sol 제조시 첨가된 H₂O가 흡착수로 존재하고 또한 아세틸 아세톤이 Al₂O₃ Gel과 혼재되어 있는 것으로 보인다. DTA-TG 분석을 통하여 온도 증가에 따른 Al₂O₃ Gel의 열적 변화를 살펴 보았는데 그 결과는 Fig. 2와 같다. DTA 분석 곡선의 그림에서 보듯이 100°C 부근에서 흡열 peak가 나타났는데 이는 건조 후에도 잔존하고 있었던 잔여 유기물 및 H₂O의 증발에 기인된 peak로 판단된다. 흡열반응이 끝나면서 발열반응이 점차 나타나 발열 peak가 466°C 부근에서 정점을 이루는데 이를 온도 변화에 따른 TG곡선과 연관시켜 분석하여 모면 휘발성 물질 및 아세틸 아세톤의 연소와 더불어 boehmite

γ-Al₂O₃의 상전이가 동시에 일어나기 때문에 생성된 peak로 여겨진다. Al₂O₃ precursor Gel을 850°C로 열처리하여 얻은 Al₂O₃를 XRD 분석한 결과 모두 γ-Al₂O₃ 상이었다.

3.2. Al₂O₃ 코팅 Y-TZP 분말의 특성

Fig. 3의 (a)에는 1200°C로 열처리한 Y-TZP 분말의 XRD peak를, (b)에는 이 Y-TZP 분말을 Al₂O₃ precursor Sol에 침적시켜 표면을 Al₂O₃로 코팅한 다음 850°C에서 1시간 열처리한 분말의 XRD 회절 pattern을 도식하였다. 그림에서 보듯이 두 경우 모두 열처리 후에도 분말내 상이 정방정으로 계속 유지되었다. Al₂O₃ 코팅 Y-TZP 분말의 경우 지르코니아의 정방정상 peak만 나타나고 Al₂O₃ peak가 나타나지 않은 것은 후술한 EDS 분석 결과에 나타났듯이 코팅된 γ-Al₂O₃ 양이 매우 적기 때문이었다.

Fig 4의 (a)에는 1200°C로 열처리한 Y-TZP 분말의 SEM 사진을, (b)와 (c)에는 Y-TZP 분말을 Al₂O₃ precursor Sol에 침적시켜 표면을 Al₂O₃로 코팅한 다음 850°C에서 1시간 열처리한 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 코팅하지 않은 Y-TZP 분말은 표면이 비교적 매끄러운 구형의 형상을 띠고 있으나 코팅한 분말의 경우에는 분말 표면이 거칠고 Fig. 4의 (c)에서 화살표로 나타낸 것처럼 곳곳에 작은 섬(island) 형태의 Al₂O₃가 붙어 있었다. 코팅한 분말의 표면에 존재하는 성분을 알아보기 위하여

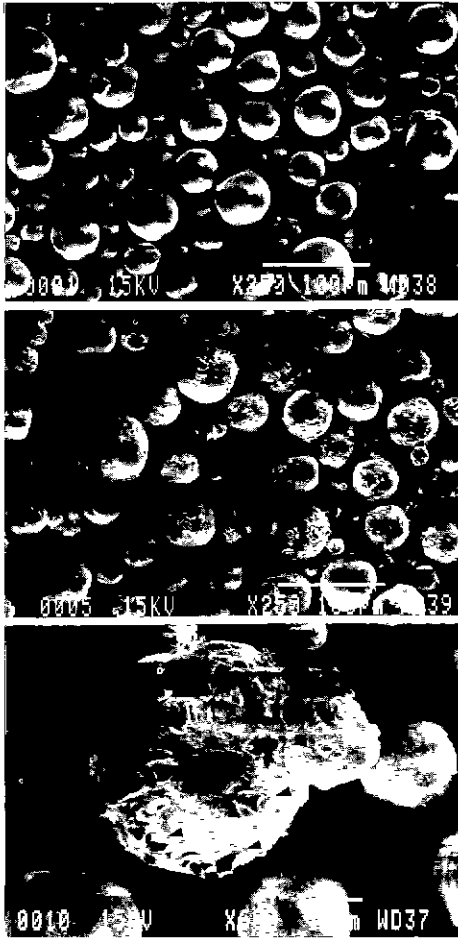


Fig. 4. SEM micrographs of (a) Y-TZP powder and (b)~(c) Al₂O₃ coated Y-TZP powder.

표면이 평평한 부분과 화살표로 나타난 침 형상의 부분을 구분하여 EDS 분석을 행하였는데 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 (a)에서 보듯이 평평한 부위의 조성은 atomic %로 Al이 23.6%, Zr이 74.1%로 Zr 성분이 많이 나타난 반면에 침 형상으로 분말 표면에 달라 붙은 부분은 Fig. 5의 (b)에 나타난 바와 같이 Al이 93%, Zr이 6%인 조성을 보이고 있다. 이와 같은 형태로 Y-TZP 분말의 표면 위에 Al₂O₃가 코팅된 것은 Al₂O₃ precursor Sol내의 전체 조성 중에 Al₂O₃의 조성 분율이 비교적 낮기 때문에 나타나는 것으로 여겨진다. 즉, Y-TZP 분말을 Sol속에 침적시켜 코팅을 한 직후에는 전체적으로 비교적 균질한 형태로 코팅되지만 건조과정 중 휘발성 물질이나 H₂O가 공기 중으로 날아가 코팅층에 많은 균열이 생성하여 Al₂O₃ precursor Gel의 침 형상을 만들게

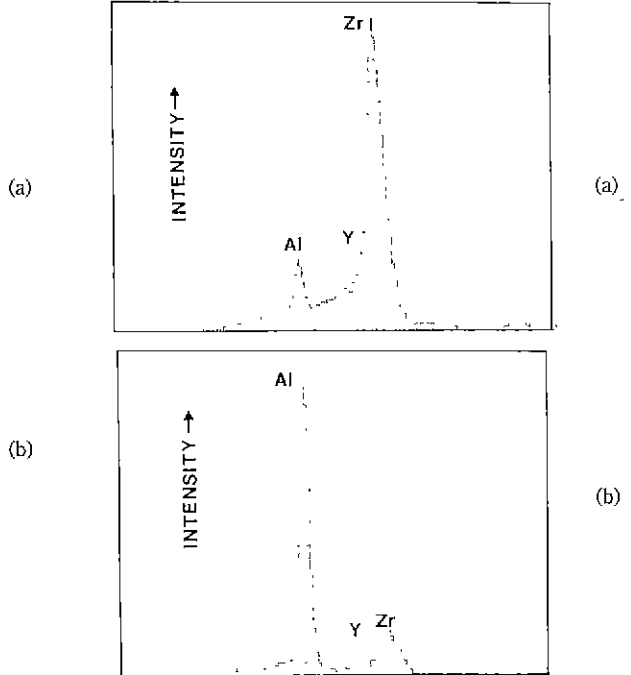


Fig. 5. EDS spectra on the surface of Al₂O₃ coated Y-TZP powder; (a) thinly coated region and (b) thickly coated region.

된다. 이러한 Al₂O₃ precursor Gel의 침 형상은 하소 중 많은 양의 유기물이 열분해되어 공기 중으로 날아감과 동시에 소결이 진행되므로 더욱 작아지게 되고 결국 하소 후에는 Fig. 4의 (c)에서 보여주는 형태로 존재하게 된다. 이와 같이 하소과정을 거친 Al₂O₃ 코팅 Y-TZP 분말의 표면은 비록 Al₂O₃가 두껍게 코팅된 부위와 얇게 코팅된 부위로 양분되어 있지만 전체적으로 Al₂O₃층이 Y-TZP 분말 표면을 둘러싸고 있는 형태를 유지하고 있었다.

3.3. Al₂O₃ 코팅 Y-TZP 분말의 등온 상전이 거동

Fig. 6에는 1200°C로 열처리된 Y-TZP 분말 및 Al₂O₃로 코팅된 Y-TZP 분말을 공기 중 250°C에서 1000시간 열처리한 후 측정된 XRD pattern을 나타내었다. 순수한 Y-TZP 분말의 경우 aging 전에는 Fig. 3의 (a)에서 보이는 것처럼 XRD peak가 모두 정방정상의 것으로 나타났으나 1000시간 동안 aging을 행한 후에는 Fig. 6의 (b)에서 보듯이 단사정 (111) peak와 (11 $\bar{1}$) peak의 강도가 증가하고 상대적으로 정방정 (111) peak의 강도는 감소하였다. 이 peak의 적분강도를 가지고 Garvie-Nicholson식¹⁵⁾으로 단사정상과 정방정상의 비를 정량분석한 결과 약

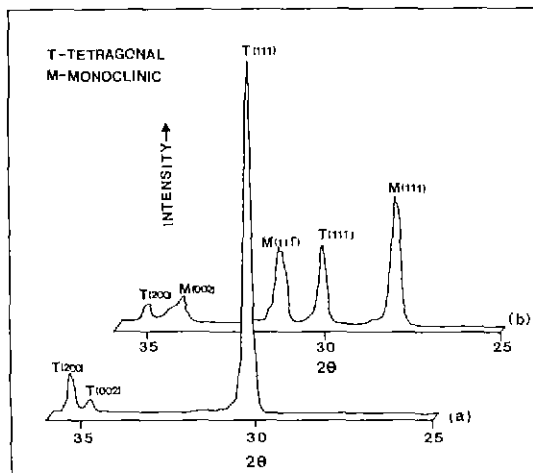


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of (a) Y-TZP powder and (b) Al₂O₃ coated Y-TZP powder which aged at 250°C for 1000 hr in air.

78%의 정방정상이 aging 후 단사정상으로 등은 상전이를 일으켰다. 이와는 달리 Al₂O₃로 코팅된 Y-TZP 분말은 Fig. 6의 (a)와 같이 aging 후에도 정방정상이 안정하게 유지되었다. 이와 같이 저온 열처리시 Al₂O₃ 코팅 Y-TZP 분말이 코팅하지 않은 Y-TZP 분말에 비하여 높은 안정성을 나타내는 것은 크게 두가지 이유를 들 수 있다.

첫째는 지르코니아의 정방정→단사정 상전이의 억제력으로 작용되는 구속효과의 증가를 들 수 있다. 지르코니아의 정방정→단사정 상전이는 마르텐사이트 상전이의 특성을 가지는데 전이시 나타나는 전체 gibbs 자유에너지의 변화는 상전이시 두상 간에 발생하는 화학자유에너지의 변화, 변형에너지의 변화, 표면에너지의 변화의 합으로 나타난다¹⁶⁾. 상전이에 대한 구동력으로 작용하는 화학 자유에너지의 변화는 조성과 압력이 일정할 경우 마르텐사이트 시작온도(M_s)와 전이가 일어나는 온도 차이에 비례한다¹⁷⁾. Y-TZP 분말에 Al₂O₃를 코팅한 본 실험의 경우, Al₂O₃와 ZrO₂간에 거의 고용이 일어나지 않기 때문에¹⁸⁾ Al₂O₃ 코팅으로 인한 화학자유에너지의 변화는 없을 것으로 판단된다. 표면에너지의 변화는 전이시 부피팽창 및 균열과 쌍정의 생성등 새로운 표면의 형성에 의하여 발생하는 에너지 변화로서 지르코니아의 정방정상 단사정상 전이에서는 부피가 팽창하므로 양의 값을 가지며 입자의 크기가 작을수록 그 값이 크게 된다¹⁹⁾. 본 실험에서와 같이 Y-TZP에 Al₂O₃를 코팅하는 경우 두 상간에 고용 한계가 거의 없는 상태이므로 표면에너지의 변화에 미치는 영향은 거의 없을

것으로 판단된다.

일반적으로 등은 마르텐사이트 전이는 보통 낮은 온도에서 진행되므로 상전이 속도 및 전이량이 전이시 나타나는 변형에너지의 변화에 민감한 영향을 받는다^{19,20)}. 지르코니아의 정방정→단사정 상전이시 이러한 변형에너지의 변화는 제적팽창과 응력발생으로 인하여 항상 양의 값을 가지며 그 크기는 열팽창 이방성에 의한 잔류응력 등에 의존한다. 따라서 Y-TZP내에 Al₂O₃를 분산시키거나 Y-TZP 분말의 표면에 영률이 큰 Al₂O₃를 코팅시켜 열처리하게 되면 두상간의 열팽창 계수 차에 따른 응력이 발생하여 구속효과가 커지게 된다. 이러한 현상은 상전이에 수반되는 부피변화를 억제하므로써 정방정→단사정 전이시 변형에너지의 변화량을 증가시키게 되고 결과적으로 정방정상의 안정화에 기여하게 된다.

Al₂O₃ 코팅이 정방정 지르코니아 입자의 안정성을 높이는 데 기여하는 두번째 효과로는 Y-TZP 분말 표면에 코팅된 Al₂O₃층이 H₂O와 Y-TZP와의 표면반응을 차단하는 역할을 들 수 있다. 일반적으로 지르코니아의 등은 마르텐사이트 상전이에서 H₂O가 상전이를 가속화시키는 역할을 하는 것으로 알려지고 있는데^{5,6)} 현재까지 보고된 바로는 H₂O 분위기에서 Y-TZP를 aging할 경우 H₂O의 흡착에 의해 계면에서의 응력완화가 보다 용이하게 이루어지고 이에 따라 구속효과가 급격히 감소하여 정방정상의 안정성이 낮아진다는 것이다. 그러므로 Y-TZP 분말 표면을 Al₂O₃로 코팅할 경우 입자들을 Al₂O₃가 둘러싸고 있으므로 H₂O와의 반응을 차단할 수 있다. 특히 마르텐사이트 상전이에서는 전이시 변형에너지의 변화가 적은 표면으로 부터 상 전이가 시작되고 autocatalytic effect에 의하여 내부로 상전이가 급격히 전파되는 특징이 있으므로^{3,21)} 코팅층이 얇더라도 그 효과는 클 것으로 판단된다.

4. 결 론

Al₂O₃를 Sol 형태로 제조하여 Y-TZP 분말의 표면에 침적법에 의해 코팅시킨 결과 분말의 표면 전체에 Al₂O₃층이 형성되었으나 코팅층의 두께는 균질하지 않았다. Y-TZP 분말과 Al₂O₃ 코팅 Y-TZP 분말에 각각 aging 처리를 행하여 250°C에서 등은 상전이 거동을 비교 고찰한 결과 Y-TZP 분말에서는 대부분의 정방정상이 단사정상으로 등은 상전이를 일으켰으나 Al₂O₃를 코팅시킨 Y-TZP 분말은 aging 후에도 모두 정방정상으로 존재하였다. 이와 같이 Al₂O₃ 코팅으로 인하여 정방정상의 열적 안정성이 향상된 것은 Y-TZP 분말의 표면에 코팅된

Al_2O_3 가 정방정상의 구속효과를 증가시켜 상전이 시 일어나는 변형에너지의 변화량을 증가시키기 때문인 것으로 사료되며 아울러 H_2O 와 Y-TZP와의 표면반응을 차단하므로써 표면에서의 상전이를 억제하기 때문인 것으로 사료되었다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, "Ceramic Steel," *Nature*, **258**, 703-704 (1975).
2. T.K. Gupta, F.F. Lange and J.H. Bechtold, "Effect of Stress Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase," *J. Mater. Sci.*, **13**, 1464-1470 (1978).
3. M. Ruhle, N. Claussen and A.H. Heuer, "Microstructural Studies of Y_2O_3 Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals(Y-TZP)," p.352-70 in *Advances in Ceramics*, v.12. Science and Technology of Zirconia II. Edited by N. Claussen M Ruhle, and A.H. Heuer. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
4. M. Watanabe, S. Ito, and I. Fukuura, "Aging Behavior of Y-TZP," p.391-98 in *Advances in Ceramics*, v.12. Science and Technology of Zirconia II. Edited by N. Claussen. M. Ruhle, and A.H. Heuer. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
5. T. Sato and M. Shimada, "Transformation of Ytria Doped Tetragonal ZrO_2 Polycrystals by Annealing in Water," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(6), 356-59 (1985).
6. M. Yoshimura, "The Effects of High Temperature and High Pressure Water on the Low Temperature Degradation Behavior of Y-TZP," *Yogyo Kyokaishi*, **96**(3), 265-270 (1988).
7. F.F. Lange, G.L. Dunlop and B.I. Davis, "Degradation during Aging of Transformation Toughened ZrO_2 - Y_2O_3 Materials at $250^\circ C$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 237-40 (1986).
8. H. Schubert and G. Petzow, "Microstructural Investigation on the Stability Ytria Stabilized Tetragonal Zirconia," p.21-28 in *Advances in Ceramics*, vol. 24A, Science and Technology of Zirconia III, Edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yamagida, American Ceramic Society, Westerville, 1988.
9. T.T. Lepisto and T.A. Mantyra, "A Model for Structural Degradation of Y-TZP Ceramics in Humid Atmosphere," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**(7-8), 658-667 (1989).
10. S. Schmauder and H. Schaubert, "Significance of Internal Stresses for the Martensitic Transformation in Ytria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals during Degradation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(7), 534-40 (1986).
11. H. Schubert, N. Claussen and M. Ruhle, "Surface Stabilization of Y-TZP," *Proc Brit Ceram. Soc.*, **34**, 157-161 (1984).
12. T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo and M. Shimada, "Improvement of Thermal Stability of Ytria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Doping CeO_2 on the Surface," *J. Mater. Sci.*, **5**, 1140-1142 (1982).
13. K. Tsukuma and M. Shimada, "Thermal Stability of Y_2O_3 -Partially Stabilized Zirconia(Y-TZP) and Y-PSZ/ Al_2O_3 Composites," *J. Mater. Sci. Letters*, **4**(7), 857-861 (1987).
14. H.W. Lee, G.D. Kim, H.J. Jung and C.E. Kim, "Preparation of Alumina by the Sol-Gel Process(I)- Characteristics of Polymeric Alumina Sol," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(1), 60-66 (1991).
15. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(6), 303-305 (1972).
16. R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," *J. Phys. Chem.*, **69**(4), 1238-1243 (1965).
17. L. Kaufman and M. Cohen, "Thermodynamics and Kinetics of Martensitic Transformations," p.165-247 in *Progress in Metal Physics*. Edited by B. Chalmers and R. King, Pergamon Preess, Elmsford (1956).
18. A.M. Alper, "System Al_2O_3 - ZrO_2 in Air," p.339 in *Science of Ceramics*, Vol. 3, Edited by G.H. Stewart, Academic Press (1967).
19. F.F. Lange, "Transformation Toughening Part 1: Size Effects Associated with the Thermodynamics of Constrained Transformations," *J Mater Sci.*, **17**, 225-234 (1982).
20. A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven and M. Ruhle, "Stability of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrics," *J Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 642-650 (1982).
21. G.B. Olson and M. Cohen, "A Perspective on Martensitic Nucleation," *Ann Rev Mater Sci.*, **11**, 1-30 (1981).