

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系에서 機械的 性質에 미치는 準安定 正方 ZrO<sub>2</sub>相의 効果

金 鎮 映 · 黃 圭 煥\* · 金 煥

서울工大 無機材料工學科 · \*경상대학 재료과

(1984年 2月 10日 接受)

## 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

Jin-Young Kim, Kyu-Hong Hwang\* and Hwan Kim

Dept. of Inorg. Mater. Eng. Seoul National Univ.

\*Dept. of Materials Eng. Kyung Sang Univ.

(Received 10 Feb., 1984)

### ABSTRACT

The effect of ZrO<sub>2</sub> dispersed phase on the mechanical properties in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> system has been studied. There are both metastable tetragonal phase and stable monoclinic phase of ZrO<sub>2</sub> particles dispersed in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix at room temperature. Metastable tetragonal ZrO<sub>2</sub> changes to the stable monoclinic structure within the stress field of the crack. And the microcracks are formed by the expansion of ZrO<sub>2</sub> during the tetragonal-monoclinic transformation on cooling.

Therefore stress-induced phase transformation and inclusion-induced microcracking contribute to the mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> system.

Sintered composites containing 10m/o ZrO<sub>2</sub> yield K<sub>IC</sub> values of 6.5MN/m<sup>3/2</sup>, much greater than that of pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This increase results from microcrack extension and stress-induced phase transformation absorbing energy by crack propagation.

Flexural strength of composites is decreased considerably in comparison with pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This decrease results from microcrack as a crack former and higher porosity than pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### I. 序 論

窯業體는 일반적으로 脆性材料로서, 약간의 충격에도 破壞되기 때문에 構造材料로서의 脆弱點으로 지적되고 있으며 이러한 性質을 개선하려는 많은 研究가 계속되어 온 바, 最近에는 matrix 中에 微細한 ZrO<sub>2</sub> 粒子를 分散 또는 析出し킨 複合 窯業體에 關한 研究가 活潑히 進行되고 있다.

Nils Claussen<sup>1,2)</sup>은 冷却時 ZrO<sub>2</sub>의 相變態에 依해 生成되는 微細균열을 利用하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 複合體의

破壊靱性を 增進시킨 바 있다. 한편, 準安定 正方 ZrO<sub>2</sub>를 포함하는 部分安定化 ZrO<sub>2</sub> (PSZ)는 균열先端의 應力場에서, ZrO<sub>2</sub>의 正方晶→單斜晶 變態가 일어나며 이러한 Stress-Induced Phase Transformation 이 균열의 破壊變形에 너지를 흡수함으로써 PSZ의 強度와 破壊靱性を 增진시킨다는 研究도 報告되었다<sup>3-6)</sup>. Nils Claussen<sup>7)</sup>은 準安定 正方 ZrO<sub>2</sub> 粒子를 分散시킨 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix 에서도 Stress-Induced Phase Transformation 의 効果를 確認하였다.

本稿에서는 正方 ZrO<sub>2</sub>相의 常溫에서의 安定化와

Table 1. Raw Materials Used for Sample Preparation.

Reagents	Production company	Purity	Note
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sumitomo Aluminum Smelting Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; >99.8% MgO ; 0.1%, H <sub>2</sub> O ; 0.2%, L. O. I. ; 0.1% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 0.02%, SiO <sub>2</sub> ; 0.04%, Na <sub>2</sub> O ; 0.03%	Mean Crystallite size ; 0.4um
ZrOCl <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	Junsei Chemical Co.	Chemical Pure	
NH <sub>4</sub> OH	Kanto Chemical Co.	Extra Pure	

Table 2. Composition of the Specimens Used. (m/o)

Sample Symbol	Component				
	A	B	C	D	E
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	95	90	85	80
ZrO <sub>2</sub>	0	5	10	15	20

Stress-Induced Phase Transformation 効果와 관련하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 複合體의 曲強도와 K<sub>1C</sub> 를 測定하여 檢討하였다.

## II. 實驗方法

### II-1. ZrO<sub>2</sub> 粉末의 製造

ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 의 0.2M 水溶液을 암모니아水에 滴下시켜 沈澱物을 일은 다음 암모니아水로 洗淨하고, 3~5 차례 蒸溜水로 充分히 씻어낸 후 100~120°C 에서 乾燥시켰다. 이와같이 얻어진 非晶質 ZrO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O 는 다시 알루미나 ball mill 로 微細하게 粉碎한 후 DTA 分析과 X-線 回折分析을 통해 結晶化 溫度를 決定하였으며 한편 小さな 粒을 BET 法으로 比表面積을 測定하여 粒子의 크기를 決定하였다.

### II-2. 試片 製作

本 實驗에 使用한 原料 및 組合比를 Table 1. 과 2 에 各各 表示하였다. 各 組成別로 組合한 試料들 알루미나 ball mill 로 습식 混合한 후 100~120°C 溫度로 乾燥시키고, 3w/o CMC 溶液을 結合劑로 添加하여 Pellet 형태로 1.75tons/cm<sup>2</sup> 壓力下에서 IP 成形하였다. 燒結은 tube furnace 를 使用하니 2°C/min 의 速度로 昇溫하여 1600°C, 1700°C 에서 各各 2時間씩 유지시킨 다음 같은 速度로 冷却하였다.

### II-3. 測定 및 觀察

#### II-3-1 X-線 回折分析

粉碎등의 機械的 處理에 依해 ZrO<sub>2</sub>가 一部 相變態 하므로 Stress-Induced Phase Transformation 을 確認하기 위하여 450°C 에서 加熱한 ZrO<sub>2</sub> 粉末을 마노유발로 粉碎하기 前後의 상태, 그리고 B 組成 燒結試片의 表面을 연마하기 前後의 상태로 各各 X-線 回折分析으로 正方晶 및 單斜晶 ZrO<sub>2</sub>를 定量하여 比較하였다.

正方晶 : 單斜晶 ZrO<sub>2</sub>相의 比는 Garvie<sup>8)</sup>의 分析方法을 使用하였다.

II-3-2 密度 및 吸收率은 KSL-3114 에 따라 測定하였으며 相對密度는 질고기 密度와 理論密度의 比분율로 決定하였다. 여기서 理論密度는 ZrO<sub>2</sub>相의 正方晶 : 單斜晶 比를 X-線 回折分析으로 決定한 후 Mixture rule 에 따라 計算하였으며 이때 名相의 理論密度로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=3.97, 正方 ZrO<sub>2</sub>=6.10, 單斜 ZrO<sub>2</sub>=5.56 의 값을 取하였다.

#### II-3-3 熱膨脹率 測定

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix 中에서 ZrO<sub>2</sub>相의 變態를 檢討하기 위하여 dilatometer 로 D, E 組成의 燒結試片에 封緘 線膨脹 曲線을 求하여 變態溫度를 決定하였다.

#### II-3-4 K<sub>1C</sub> 測定

燒結試片을 SiC 연마지 #400, #1200 으로 연마하고, diamond paste 6um, 3um 그리고 0.05um 의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末로 주의깊게 연마한 後 초음파 세척기 表面을 세척한 다음 micro Vickers 硬度 測定器로 Indentation 하여 다음式과 Fig. 1 에 依해 K<sub>1C</sub> 를 測定하였다.

$$K_{1C} = \frac{1}{\pi^{3/2} \tan \theta} \cdot \left( \frac{P}{D^{3/2}} \right)^{90}$$

#### II-3-5 曲強度 測定

燒結試片을 diamond cutter 로 20×3~5×5~5mm 크기로 절단하고 절단 과정에서 ZrO<sub>2</sub>가 相變態한 表面을 주의깊게 연마로 充分히 除却한 後 3 point bending 法으로 測定하였다.

#### II-3-6 SEM 觀察 및 EPMA 分析

破斷面을 加壓電壓 25kV, 배율 4000 배로 SEM 으로 觀察하였고 EPMA 分析은 充分히 단단한 試片을 加速電壓 25kV, 3000 배로 Zr 의 分布상태를 檢討하였다.

## III. 結果 및 考察

### III-1. 正方 ZrO<sub>2</sub>相의 常溫에서의 安定化

非晶質 ZrO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O 粉末의 DTA 結果를 Fig. 2 에 나타내었다. 100°C 부근의 吸熱 Peak 는 吸着水 및 結晶水의 熱分解에 따른 것이고 400°C 부근의 發熱 Peak

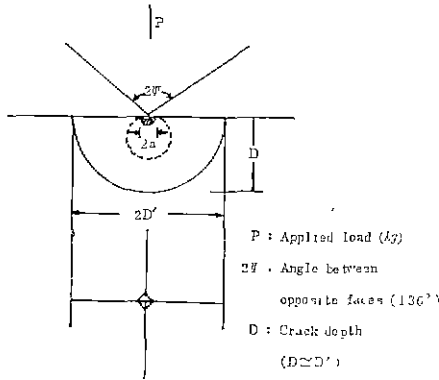


Fig. 1 Illustration of Parameters Defining the Median Crack Which Forms During Indentation<sup>14)</sup>

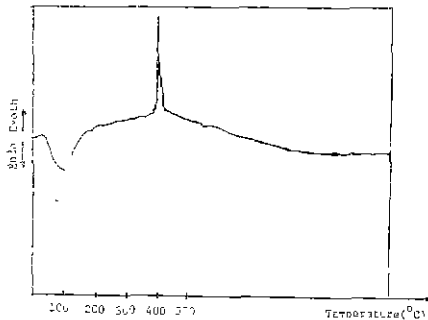


Fig. 2 DTA Curve for Amorphous ZrO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O Prepared by Precipitation

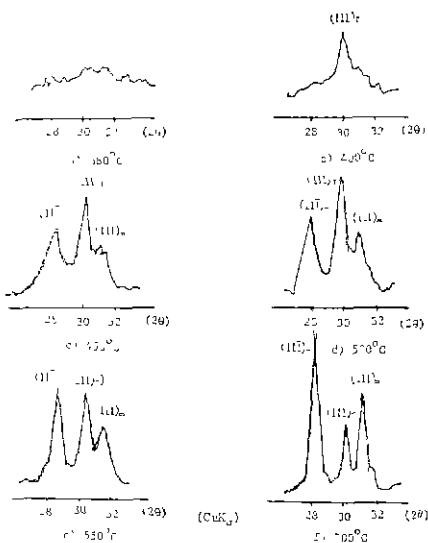


Fig. 3 X-Ray Diffraction Patterns for ZrO<sub>2</sub> Powder Calcined at Various Temp for 1hr.

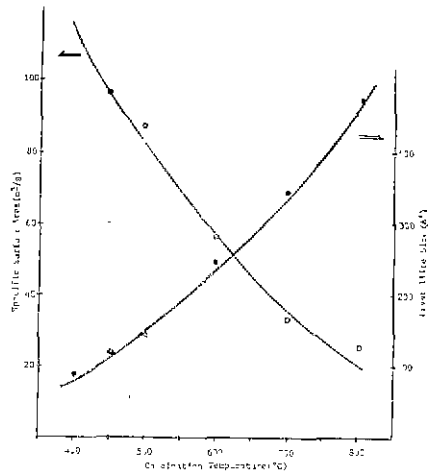


Fig. 4 The Values of the Specific Surface Area and crystallite Size as a Function of Calcination by the BET Method

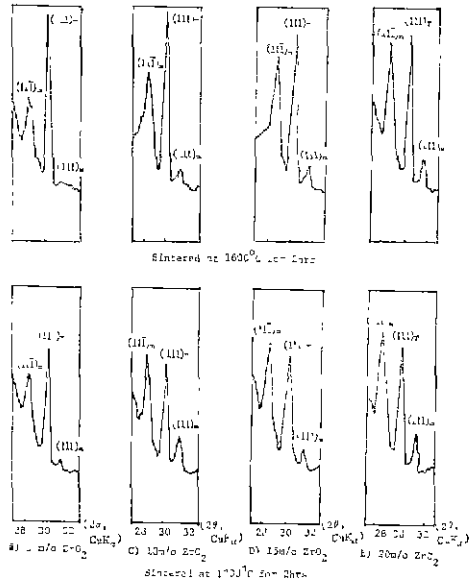


Fig. 5 X-Ray Diffraction Patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Composites

는 ZrO<sub>2</sub>相으로 結晶化에 따른 것이다.

所定의 溫度에서 1時間 加熱한 粉末의 X-線 回折分析 結果를 Fig. 3에 表示하였으며 380°C에서는 아직 非晶質상태로 存在하며, 400°C에서는 거의 結晶化된 正方 ZrO<sub>2</sub>相이 되며 加熱溫度가 상승함에 따라 正方 ZrO<sub>2</sub>相이 감소하고 斜方 ZrO<sub>2</sub>相이 增加함을 보이고 있다.

粉末의 比表面積을 BET 法에 依해 測定한 結果를 Fig. 4에 나타내었으며 加熱溫度가 상승함에 따라 比表面積은 감소하고 相對的으로 粒子的 크기는 커짐을 알 수 있다. 以上の 두 가지 實驗 結果에서 表面에너지가 작은 正方  $ZrO_2$ 相의 常溫 安定化는 正方晶相과 單斜晶相이 臨界크기에서 平衡을 이룰때 총 自由에너지는 같게 된다는 Garvie<sup>10</sup>等의 假定에 適用하여 그 說明이 可能하다. 즉 粒子크기가 작아지면 比表面積이 커지게 되어 表面에너지 效果가 더욱 커지며 粒子크기가  $\infty$ 인 경우(單結晶일때) 單斜晶相보다 正方晶相이 自由에너지가 크므로 單斜晶相이 安定하고 臨界크기 以下가 되면 表面에너지 效果가 驅動力보다 커져 正方晶相의 總에너지가 單斜晶相의 總에너지 보다 작아지게 되어 正方晶相이 安定하게 된다. 따라서 加熱溫度

가 높아지면  $ZrO_2$  粒子가 앞서 說明한 臨界크기 以上으로 粒子 成長이 일어나 그 만큼 常溫에서 安定化 될 수 있는 正方晶  $ZrO_2$  相의 量이 감소하는 結果를 나타내고 있다.

다음  $Al_2O_3$ 를 matrix로 하여  $ZrO_2$ 를 分散시킨 各組成 試片의 X-線 回折分析 結果, 모든 試片에서 Fig. 5에서 보여진 바와같이 正方  $ZrO_2$ 相이 常溫으로 冷却하였을 때 完全히 安定化되지 못하고 一部 單斜  $ZrO_2$ 相과 共存하고 있다. 또한 1700°C에서 燒結한 試片이 1600°C에서 燒結한 試片보다 正方晶相이 더 적은데 이는 曲強度 測定後의 破斷面(Fig. 6)에서 보는 바와같이 燒結溫度의 증가에 따라  $ZrO_2$  粒子가 커진 때문이다. 또한 같은 溫度에서 燒結하였을 境遇라도 분산  $ZrO_2$ 의 量이 증가하면 正方晶의 比가 감소하는데 이

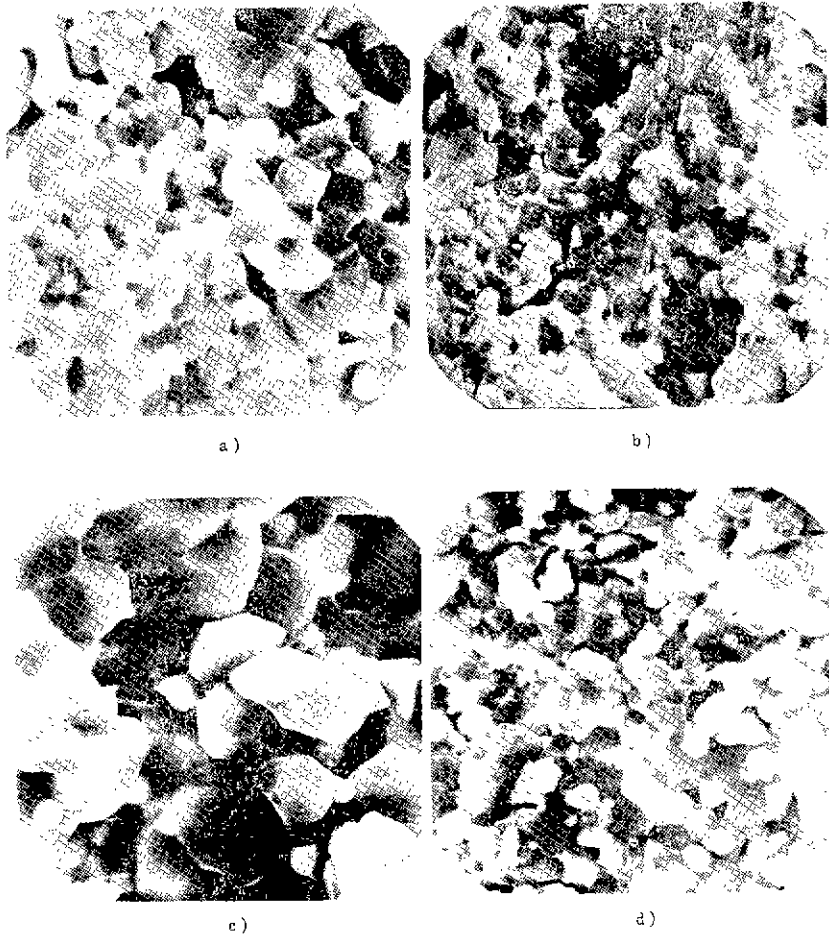


Fig. 6 Fracture Surface of  $Al_2O_3-ZrO_2$  Composites

- a) 90  $Al_2O_3-10ZrO_2$ (1600°C, 2hrs)
- b) 80  $Al_2O_3-20 ZrO_2$ (1600°C, 2hrs)
- c) 90  $Al_2O_3-10ZrO_2$ (1700°C, 2hrs)
- d) 80  $Al_2O_3-20 ZrO_2$ (1700°C, 2hrs)[X 4000]

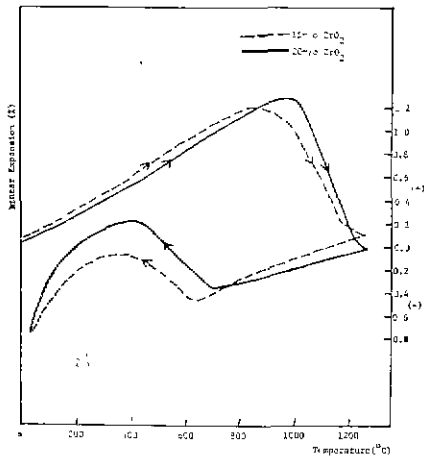


Fig. 7 Linear Expansion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Containing Different Mole Fractions of ZrO<sub>2</sub>

는 分散 ZrO<sub>2</sub> 量이 많아지면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix 가 變態를 억제하는 效果가 적어질 뿐만 아니라<sup>13)</sup> Fig. 9 에서 보듯이 분산 ZrO<sub>2</sub> 粒子的 크기가 더 커짐에 기인한다. 한편 Nils Claussen 등은 10vol. % ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系에서 正方晶相이 安定하기 위한 臨界크기로써 0.52 $\mu$ m 를 구하였는데<sup>14)</sup> 本 實驗에서는 Fig. 9 에서 보듯이 粒徑이 臨界크기보다 크기 때문에 單斜晶相으로 變態한 것으로 생각된다. 이는 Fig. 7 의 D, E 組成 燒結試片의 熱膨脹曲線으로 부터도 알 수 있는데 冷却時 正方 $\rightarrow$ 單斜 變態溫度가 15m/o 일때 600°C, 20m/o 일때 약 700°C, 즉 ZrO<sub>2</sub>의 量이 많아지면 변태계시 온도가 높아지

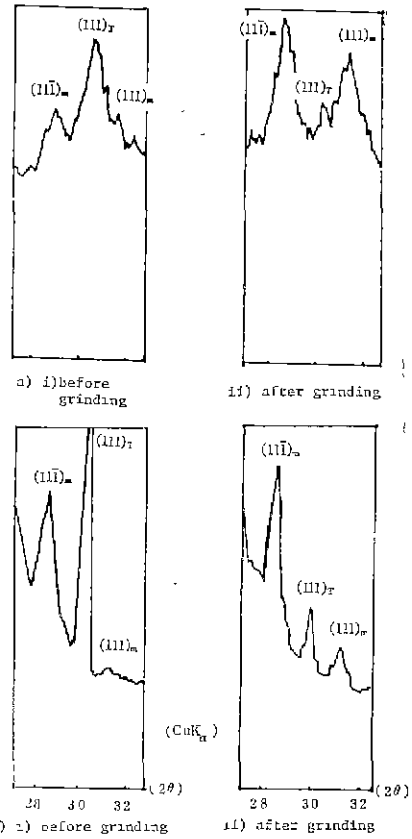


Fig. 8 Effect of Grinding on Tetragonal to Monoclinic Phase Transformation in  
a) ZrO<sub>2</sub> Power (450°C, 1 hr) and  
b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5m/o ZrO<sub>2</sub> Composite (1600°C, 2hrs)

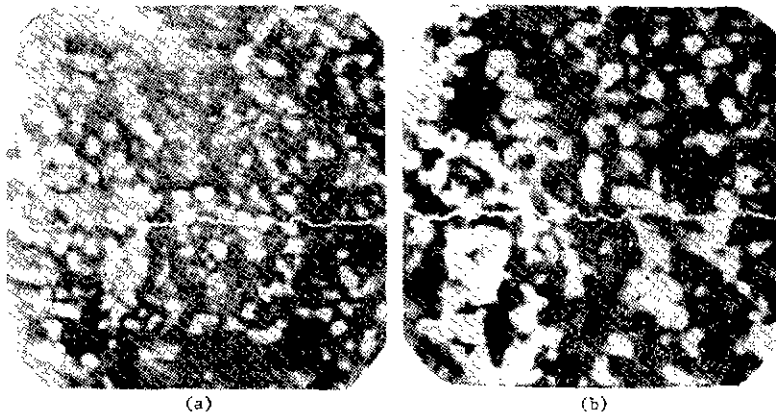


Fig. 9 EPMA for Samples (ZrK $\alpha$ . Line Profile)  
a) 90 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 ZrO<sub>2</sub>      b) 80 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20ZrO<sub>2</sub> (1600°C, 2hrs)  
[X 3000]

는 것을 알 수 있다. 이상의 결과로부터  $Al_2O_3$  matrix 중에서 正方  $ZrO_2$  상의 상온에서의 安定化는 matrix의 변태억제 효과와 더불어 입자크기 효과로 잘 설명되어질 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 8는  $ZrO_2$  粉末의 粉碎前後와 燒結試片의 表面을 연마한 前後의 X-線 回折分析 結果로 a), b)의 경우 各各 粉碎 및 연마 後에 正方晶相이 감소하는 反面에 單斜晶相은 增加함을 보이고 있다. 이는 粉碎等과 같은 機械的 處理의 應力에 依해 正方晶相이 單斜晶相으로 쉽게 相變態하는 것을 나타낸다. 이러한 結果는 이미 알려진 바와 같이  $ZrO_2$ 가 Martensitic Transformation 하므로<sup>11)</sup> 單斜晶相은 正方晶相의 剪斷變形에 依해 生成되며 剪斷變形을 조정하는 方向으로 應力이 부하되면 應力에 依한 work의 量 만큼 變態의 驅動力이 적게들지 되어, 따라서 常溫에서도 쉽게 變態를 일으키게 된다는 것으로 說明될 수 있다. 한편 2次相이 分散된 matrix에서 分散粒子가 matrix보다 膨脹係數가 작을때 燒結溫度로 부터 冷却時 分散粒子주위의 matrix는 局部的으로 큰 引張應力을 받게 되며<sup>12)</sup> 이 引張應力이 臨界值를 넘으면 微細균열이 發生하게 된다. 따라서 本實驗의 SEM 관찰에서는 分解能의 限界로 因해 微細균열의 發生을 관찰할 수 없었으나  $Al_2O_3$  matrix 中の 分散相인  $ZrO_2$  粒子가 燒結溫度로 부터 冷却時 高溫安定相인 正方晶相에서 低溫安定相인 單斜晶相으로 變態하면서 부피 膨脹으로 因해  $ZrO_2$  分散粒子 주위에 微細균열을 發生하였을 可能性도 豫測된다.

### III-2. 機械的 性質

機械的 性質을 考察하기 前에, 우선  $ZrO_2$ 相의 分布 상태를 檢討하였으며 Fig. 9 사진에서 등골고 된 입자들이  $ZrK\alpha$ 의 line profile로부터  $ZrO_2$ 相임을 알 수 있다.

Fig. 10은 分散된  $ZrO_2$  mole 分率의 함수로 相對密度(吸水率),  $K_{IC}$ , 曲強도를 나타낸 것으로 相對密度는  $ZrO_2$  含量이 增加함에 따라 감소하는 경향을 보여 주며 이것은  $ZrO_2$ 의 含量에 比例하여 氣孔率이 增加함을 意味한다. 한편  $K_{IC}$ 는 10m/o  $ZrO_2$  含量의 組成에서 最大值를 나타내고 그 以上 增加함에 따라 감소하는 경향을 보이며 曲強도는  $ZrO_2$  含量이 增加함에 따라 감소함을 나타낸다.

10m/o  $ZrO_2$  含量의 組成에서는 순수한  $Al_2O_3$ 보다 氣孔率이 增加하였음에도 불구하고  $K_{IC}$ 가  $\approx 6.5MN/m^{3/2}$ 로 매우 큰 값을 나타내었다. 이러한 結果는 常溫에서 安定한 正方  $ZrO_2$ 相이 균열 先端의 應力場에서 單斜  $ZrO_2$ 相으로 Stress-Induced Phase Transformation

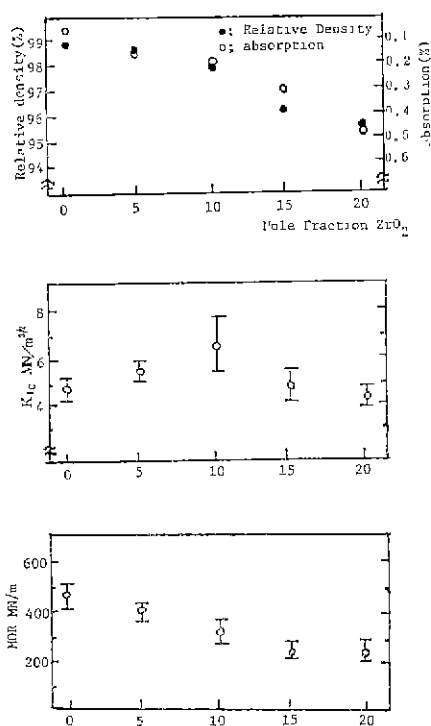


Fig. 10 Relative Density (Absorption), Fracture Toughness ( $K_{IC}$ ), and Modulus of Rupture as a Function of Mole Fraction (1600°C 2hrs)

동안 균열의 變形에너지를 吸收하고, 또 이 相變態에 依한 부피 膨脹으로 微細균열이 發生하여 이 微細균열들이 變形에너지를 吸收하는 複合的인 效果와 常溫에서 單斜晶相으로 存在하는  $ZrO_2$  粒子주위의  $Al_2O_3$  matrix에 燒結溫度로 부터 冷却時 이미 微細균열이 誘發되는데 이 微細균열이 균열전단의 Process zone<sup>2)</sup>에서 확장되면서 균열의 變形에너지를 吸收하는 效果 등이 같이 作用하였기 때문인 것으로 推定된다.

그러나 20m/o  $ZrO_2$  含量의 組成에서는 氣孔率이 相對的으로 더 크기 때문에  $K_{IC}$ 에 크게 악영향을 줄 뿐만 아니라 많은 量의 單斜  $ZrO_2$ 相이 存在하므로 미세균열이 서로 연결, 또는 單斜  $ZrO_2$  粒子가 서로 Agglomerate 되어 미세균열이 커져서 오히려 균열전좌에 도움을 주어  $K_{IC}$ 가 低下하는 것으로 생각된다. 또한  $ZrO_2$ 의 含量이 增加함에 따라 曲強도가 감소하는 것은 Porosity에 依한 영향과 微細균열이 파단의 生成源으로 作用한 것이 Stress-Induced Phase Transformation 效果보다도 더욱 크게 作用하였기 때문이라 推定된다.

IV. 結 論

微細한 正方晶 ZrO<sub>2</sub>를 제조하여 이를 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix 에 分散시켜 소결한 후, ZrO<sub>2</sub>의 變態에 따른 機械的 性質의 變化를 檢討한 結果를 要約하면 다음과 같다.

1) ZrOCl : 8H<sub>2</sub>O 로 부터 中和 沈澱으로 얻어진 沈澱물은 400°C 에서 1時間 酸素시키프로써 거의 純粹한 正方晶 ZrO<sub>2</sub>相이 얻어지며 酸素 온도가 더 높아지면 結晶 成長과 더불어 單斜晶 ZrO相의 量이 增加된다.

2) 正方晶 ZrO<sub>2</sub>를 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix 에 分散시켜 소결한 시료에서 ZrO<sub>2</sub>의 分散量과 소결 溫度가 높을수록 正方晶 ZrO<sub>2</sub>相이 單斜晶 ZrO<sub>2</sub>相으로 變態되는 量의 比는 增加된다. 한편 ZrO<sub>2</sub> 分散量이 增加될수록 ZrO<sub>2</sub>의 粒子 成長과 함께 變態始作온도가 높아지고 또한 소결 밀도는 감소한다.

3) 10m/o ZrO<sub>2</sub> 含量의 組成에서 K<sub>IC</sub> 가 ≈6.5MN/m<sup>3/2</sup>로 가장 높으며, 이는 Stress Induced Phase Transformation 과 相變態로 因해 誘發된 微細均裂이 變形에 너지의 吸收 效果때문인 것으로 推定된다. 그러나 ZrO<sub>2</sub>의 含量이 10m/o 以上 增加함에 따라 K<sub>IC</sub> 와 曲 强度의 값이 감소하는데, 이는 많은 量의 ZrO<sub>2</sub>가 單斜 晶으로 相變態함으로써 生成된 미세균열이 서로 연결 되어 오히려 균열전파에 기여한 原因과 氣孔率의 增加 가 함께 K<sub>IC</sub> 값의 저하를 나타낸 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. 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** (1-2) 49~51(1976).
2. N. Claussen, et al., "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics", *Am. Ceram. Soc., Bull.*, **56**(6) 559~62(1977).

3. R. C. Garvie, et al., "Ceramic Steel", *Nature* **258**(1975) 703~704.
4. D. L. Porter, et al., "Mechanisms of Toughening PSZ", *J. Am. Ceram. Soc.* **60** (3-4) 183~184 (1977).
5. D. L. Porter, et al., "Microstructural Development in Mg-PSZ", *J. Am. Ceram. Soc.* **62** (5-6) 298~304 (1979).
6. T. K. Gupta, et al., "Stabilization of Tetragonal Phase in Polycrystalline ZrO<sub>2</sub>", *J. Mat. Sci.*, **12**, 2421~2426 (1977).
7. N. Claussen, "Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Particles in Ceramic Matrices", *J. Am. Ceram. Soc.* **61** (1-2) 85~86 (1978).
8. R. C. Garvie, et al., "Phase Analysis in Zirconia System", *J. Am. Ceram. Soc.* **55**(6) 303~305 (1972).
9. R. H. Marison, in *Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials*. pp.103-111.
10. R. C. Garvie, "Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", *J. Phy. Chem.* **69**(4) 1238~1243 (1965).
11. E. C. Subbarao, et al., "Martensitic Transformation in Zirconia", *Phys. Stat. Sol.* (a) **21**, (1974). 9~40.
12. J. Selsing, "Internal Stresses in Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* **44**(8) 419 (1961).
13. F. F. Lange, "Transformation Toughening, Part I", *J. Mat. Sci.*, **17**, 225~234 (1978)
14. A. H. Heuer and L. W. Hobbs, "Advanced in Ceramics. Vol. 3, Science and Technology of Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc. Inc.*, p.153 (1981)