

## 인가 전압이 Y-TZP의 저온열화에 미치는 영향

장주웅 · 이홍림 · 김대준\* · 오남식\* · 이득용\*\*

연세대학교 세라믹공학과  
\*한국과학기술연구원 세라믹스부  
\*\*대림전문대학 금속재료과  
(1997년 9월 27일 접수)

### Influence of Applied Electric Field on Low Temperature Degradation of Y-TZP

Joo-Wung Jang, Hong-Lim Lee, Dae-Joon Kim, Nam-Sik Oh\*  
and Deuk Yong Lee

Dept. of Ceramic Eng. Yonsei Univ.

\*Ceramics Division, KIST

\*\*Dept. of Metallurgical and Material Eng. Daelim College of Technology

(Received September 27, 1997)

#### 요 약

3 mol%  $Y_2O_3$ 를 첨가하여 안정화된 정방정 지르코니아(3Y-TZP)의 저온열화에 인가전압이 미치는 영향을 고찰하기 위해 이들 시편들을 120°C-210°C의 실리콘유 항온조에서 0-2 시간동안 1.1 kV/mm의 직류전압을 인가한 후 X-선 회절 분석을 통해 정방정에서 단사정으로의 상전이량을 관찰하였다. 정방정에서 단사정으로의 상변태는 양극에 면한 시편표면에서만 관찰되었는데 이것은 산소공공들이 음극쪽 시편표면으로 이동함으로써 양극에 면한 시편표면에 과잉산소군(oxygen overcrowding)의 형성때문으로 해석되었다. 인가전압 시간이 3Y-TZP의 공기중에서의 저온열화에 미치는 영향을 관찰하기 위해 120°C에서 0-2시간동안 전압을 가한 3Y-TZP들을 다시 공기중 220°C에서 3시간 열처리하였다. 이때 인가전압하에서 장시간 열처리한 시편일수록 음극에 면했던 시편표면에 생성되는 단사정상량이 증가했는데 이는 산소공공의 증가에 따른 산소이온의 높은 농도구배 때문에 일어난 빠른 산소이온의 확산이 원인일 것으로 유추되었다.

#### ABSTRACT

Influence of applied electric field on the low temperature degradation of 3 mol%  $Y_2O_3$  stabilized tetragonal zirconia polycrystals(3Y-TZP) was investigated using X-ray diffractometry of specimens aged under the dc field of 1.1 kV/mm in silicone oil bath of 120°C-210°C. After the aging, the tetragonal to monoclinic phase transformation was observed only on the specimen surface of 3Y-TZP faced to the anode. This indicated that the surface was overcrowded with oxygen ions as a result of diffusion of oxygen vacancies toward the cathode-sided surface. To elucidate an influence of the applying time of the electric field on the extent of the degradation of 3Y-TZP in air, specimens were aged fore 0-2 hours under the electric field in the oil bath of 120°C and then subsequently aged for 3h at 220°C in air. The longer the specimens were aged under the field, the more extensive the transformation to the monoclinic phase was on the specimen surface faced to the cathode, probably originated from a high diffusion rate of oxygen ions due to a steep oxygen vacancy concentration gradient.

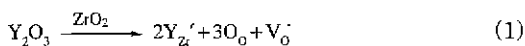
**Key words :** Tetragonal zirconia, 3Y-TZP, Low temperatur degradation

#### 1. 서 론

이루어진 지르코니아는 외부 응력을 받으면 안정한 상인 단사정상으로 변태됨으로 인해 파괴에너지를 상변태에 필요한 에너지가 상쇄하여 다른 재료보다 뛰어난 인 c 축이 다소 긴 형태의 격자구조를 갖는 정방정상으로

성을 갖는다. 이 정방정 지르코니아를 상온에서 유지하기 위해서는 보통  $Y_2O_3$ , CaO, MgO 또는 희토류 산화물을 첨가하여야 한다.<sup>1,3)</sup> 이때 소결체의 기계적 물성이나 미세구조는 첨가제의 양이나 종류에 따라 매우 다른 양상을 보인다.<sup>4,9)</sup> 이 중 현재 가장 활발히 연구되어온 Y-TZP의 경우 2-3 mol%의  $Y_2O_3$ 를 첨가하여 제조하는데, 1  $\mu m$  이하로 결정립 재료가 용이하며 1GPa 이상의 높은 강도를 갖는다.<sup>5)</sup> 그러나 높은 강도와 인성에도 불구하고 정방정 지르코니아가 고온재료로의 응용에 제약을 받는 원인들 중 하나가 바로 저온(100-400°C)에서 장시간 사용시에 정방정 상에서 단사정 상으로의 자발적인 상변태가 일어나<sup>10)</sup> 이에 따른 3-5 vol%의 부피팽창이<sup>11)</sup> 시편내에 미세균열을 유발해 강도의 급격한 저하가 일어나는 저온열화(Low Temperature Degradation) 때문이다. 이러한 저온열화현상의 특징은 1) 안정화제량이 적거나<sup>12)</sup> 불안정화제량이 많을수록<sup>13)</sup> 그리고 2) TZP 결정립의 크기가 클수록 현저하게 일어나며<sup>14)</sup>, 3) 수분의 존재가 상변태를 가속화시키며<sup>15)</sup>, 4) 밀도가 낮을수록 많이 일어나며<sup>16)</sup>, 5) 불균일한 경우에 더 현저하며<sup>12,16)</sup>, 6) 열화는 시편 표면에서 내부로 진행된다.<sup>17)</sup> 이러한 저온열화를 억제하기 위해서는 결정립 크기를 줄이거나  $Al_2O_3$  등 영율(Young's modulus)이 큰 재료와 복합화를 시켜 기지 구속력을 높이거나, 안정화제의 양을 늘이거나, 표면을 다른 물질로 대체하여 공기와 정방정 지르코니아 사이의 접촉을 막음으로써 어느 정도 억제할 수 있다.<sup>18-20)</sup> 그러나 이런 일련의 억제방법은 정방정에서 단사정으로의 상변태를 어렵게 하기 때문에 정방정 지르코니아 고유의 고인성과 고강도 특성을 저하시킬 수 있다.

한편 저온열화에 관한 보고들은 많지만 저온 열화 기구에 대한 정설은 아직 확립되어 있지 않다. 그럼에도 불구하고 수분의 존재가 저온열화를 촉진시킨다는 사실만을 가지고 이 기구를 설명하려는 몇몇 제한적인 모델들이 세워져 있다.<sup>15,21,22)</sup> 그러나 최근에 Y-TZP의 저온열화는 열적으로 활성화된 산소 공공의 확산 때문에 일어난다는 주장이 제기되었다.<sup>23,24)</sup> 이러한 주장의 근거는 저온 열처리시의 정방정에서 단사정으로의 상변태가 산소공공이 도입되지 않는 Ce-TZP보다 산소공공이 존재하는 Y-TZP에서 현저하게 일어나며 저온열화에 관련된 활성화 에너지와 산소공공 확산에 관련된 값이 유사하다는 것이다. Y-TZP에서 산소공공은 다음과 같은 반응식에 의해 생성된다.



여기서,  $V_o'$ 는 양전하를 띠는 산소공공이다.

본 연구에서는 저온 인가전압하에서 음극과 양극에 면한 시편 표면들에서의 상변태 거동을 비교관찰함으로써 산소공공의 존재가 저온열화현상에 미치는 영향을

규명하고자 한다.

## 2. 실험방법

Y-TZP( $Y_2O_3$  안정화 정방정 지르코니아 다결정체)와 12Ce-TZP(12 mol%  $CeO_2$  안정화 정방정 지르코니아 다결정체) 소결체는 TZ-2Y, TZ-3Y 그리고 TZ-12Ce (Tosoh Inc., Japan)분말을 균일한 직경(8.8 mm)과 두께(2.7 mm)의 디스크형태로 성형한 후 2Y-TZP는 1500°C에서 1시간, 3Y-TZP는 1500°C에서 1시간과 1550°C에서 4시간, 그리고 12Ce-TZP는 1450°C에서 2시간 소결한 후 로냉시 저온 상변태가 일어나는 온도영역(100°C-400°C)에서의 저온 상변태의 영향을 배제하기 위해 400°C에서부터 공냉시켜 제조하였다. 각 조성에 있어서 소결온도 및 시간을 달리한 이유는 시편표면이 100% 정방정상으로 유지하면서 저온에서 정방정에서 단사정으로의 상변태가 잘 일어나는 시편을 제조하기 위해서이다. 이 시편들의 양면에 스크린 프린팅법으로 은전극을 입힌 후 100°C의 건조기에서 건조시킨 후 전극에 함유된 유기물질을 휘발시키기 위해서 600°C에서 10 분동안 저온 열처리한 후 400°C부터 공냉시켰다. 인가 전압 효과를 관찰하기 위한 실험은 실리콘유로 채워진 항온조안에 양극과 음극단자가 연결된 시편 지그를 설치하고 120°C-210°C의 온도를 유지시키면서 0-5시간동안 시편 표면에 1.1 kV/mm의 직류전압을 가하며 행해졌다. 전압처리한 시편들을 질산수용액에 20분간 담구어 은전극을 벗긴 후 시편의 양쪽 표면의 X-선 회절분석을 통해 단사정으로의 상변태 정도를 결정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 1550°C에서 4시간 소결한 3Y-TZP 시편에 120°C에서 2시간동안 실리콘유안에서 1.1 kV/mm의 직류 전압을 가한 후 시편 양쪽 표면의 X-선 회절 분석결과를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 직류 전압을 걸어주었을 때 음극쪽에 면했던 시편 표면에는 정방정 상만 관찰되고 양극쪽에는 단사정상이 생성되어 양극에 면한 시편표면에만 저온열화가 발생하였다. 전압을 가하지 않고 이 온도에서 2시간 열처리할 경우에는 단사정상이 전혀 관찰되지 않았다. 이것은 인가된 전압에 의해 시편내부에서 하전체가 이동한 결과로 저온열화가 일어났음을 의미한다. 정방정  $ZrO_2$ 의 안정화는  $Zr^{4+}$ 의 이온반경이 양이온들이 8 배위를 갖는 형석구조를 이루기에는 작으므로 그보다 큰  $Y^{3+}$ 의 첨가에 의해 평균 양이온 반경을 크게 하며 Eq. 1에 따라 생성된 산소공공들이  $Zr^{4+}$  이온 주위에 위치하여 평균배위수를 8보다 작게 함으로 이루어 진다.<sup>25)</sup> 3Y-TZP내에 존재하는 이러한

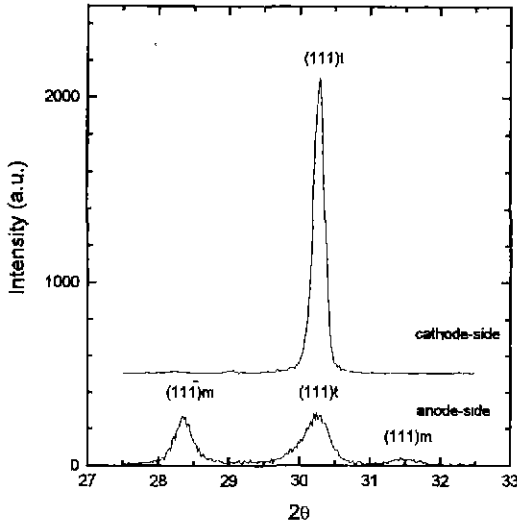


Fig. 1. X-ray diffraction patterns on 3 mol%  $Y_2O_3$  stabilized t- $ZrO_2$  (3Y-TZP) specimen surfaces contacted to anode and cathode after aging for 2h under applied electric field of 1.1 kV/mm in a silicone oil bath at 120°C.

산소공공은 양전하를 띠기 때문에 전압을 가해주었을 때 음극쪽에 집중되고 반대편 양극쪽에는 산소공공들의 제거에 따라 산소이온 밀도가 높아진다. 전체에 의해 이동한 산소공공에 따른 양극과 음극에 면한  $ZrO_2$ 들의 상 안정성은 다음과 같이 설명할 수 있다. 3Y-TZP의 경우 산소공공의 분율은 각 이온들의 분율을  $Zr_{0.942}Y_{0.058}O_{1.971}$ 로 쓸 수 있으므로 0.029로 계산된다. 전압을 가하기 전에 3Y-TZP내에서 8 배위와 7 배위를 하는  $Zr^{4+}$  이온들의 분율은 형식 구조내에서  $Y^{3+}$  이온들이 8 배위에 그리고  $O^{2-}$  이온들이 4 배위에 위치하므로 각각 0.826과 0.116으로 계산된다. 산소공공의 음극쪽으로 이동으로 양극쪽에는 8 배위  $Zr^{4+}$ 의 밀도가 증가하고 음극쪽에는 7 배위  $Zr^{4+}$ 의 밀도가 증가하게 된다. 따라서 양극쪽의 단사정상 생성은 인가 전압에 의한 산소공공의 움직임과 관련이 있을 것으로 생각된다. 양극쪽에서 8배위하기에는 이온 크기가 작은  $Zr^{4+}$ 의 8 배위 밀도가 증가함에 따라 산소과밀화(oxygen overcrowding)를 일으킴으로써 정방정 지르코니아 격자를 불안정하게 하여<sup>26)</sup> 전압이 가해진 시편의 양극쪽의 정방정상들은 상온에서 안정한 상인 단사정상으로 상변태 된다고 설명할 수 있다. 한편 음극쪽에는 7 배위의  $Zr^{4+}$  밀도가 증가함에 따라 형식구조내의 Zr-O 결합이 안정화되어 저온열화가 일어나지 않는다. 산소공공의 확산이 저온열화 기구라는 해석은 저온열화시 정방정에서 단사정으로의 상전이에 관련된 활성화 에너지 값과 같은 시편의 이온전도에 관련된 에

너지 값이 동일하다는 것으로 뒷받침된다.<sup>27)</sup>

BaTiO<sub>3</sub>나 PbTiO<sub>3</sub>와 같은 압전재료에 전압을 가해주었을 때는 분역들의 역전 현상이 일어나 정방정상의 경우 X-선 회절분석시에 피크쌍들의 역전현상을 발견할 수 있다.<sup>28)</sup> 이러한 현상을 강유전성 분역역전(ferroelectric domain switching) 현상이라고 하며 국부적 응력을 가할 경우에 정방정 지르코니아의 표면에서도 이와 유사한 강탄성 분역역전(ferroelastic domain switching) 현상이 일어난다는 주장이 제기되기도 했다.<sup>29)</sup> 강탄성 분역역전 현상이 일어나는 재료는 대부분 강유전성 분역역전현상도 같이 일어나기 때문에<sup>29)</sup> 만일 국부적인 응력을 가할 경우의 정방정 지르코니아 시료표면의 피크쌍들의 역전이 강탄성 분역역전 현상에 의한 것이라면 전압을 가할 경우에 강유전성 분역 역전현상이 일어날 가능성이 있으나, Fig. 2에 나타난 바와 같이 1.1 kV/mm의 전압을 가하며 120°C에서 2시간 저온 열처리한 후에도 음극쪽의 (002)와 (200)면에 상응하는 피크 쌍의 역전현상은 관찰되지 않았다. 따라서 본 실험에서 1.1 kV/mm 까지의 전압을 가해주었을 때는 분극화가 일어나지 않았다.

Fig. 3에 120°C, 150°C, 210°C의 온도범위에서 0-5시간까지 열처리 시간을 변화시키며 1.1 kV/mm의 전압을 가했을 때 3Y-TZP의 양극쪽 표면에 생성된 단사정 지르코니아의 양을 보였다. 열처리 온도가 길어짐에 따라 최대 단사정 전이량이 증가하였으며 최대 전이량까지의 열처리 시간을 짧게 했다. 저온 열처리 온도와 시간이 증가할수록 산소공공의 움직임이 활발해지기 때문에 더

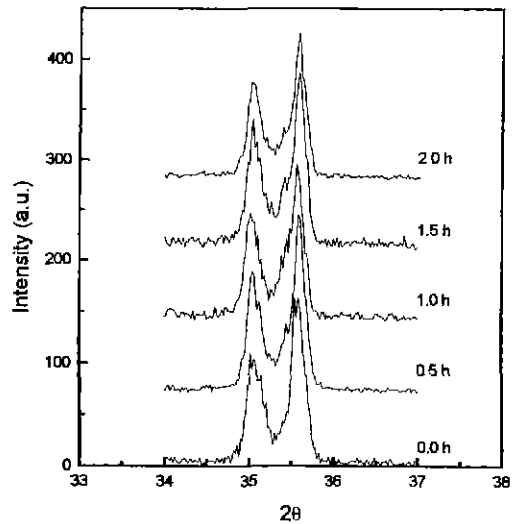


Fig. 2. I(002)/I(200) peak intensity ratio of 3Y-TZP specimen surfaces contacted to cathode after aging for 2h under applied electric field of 1.1 kV/mm in a silicone oil bath at 120°C.

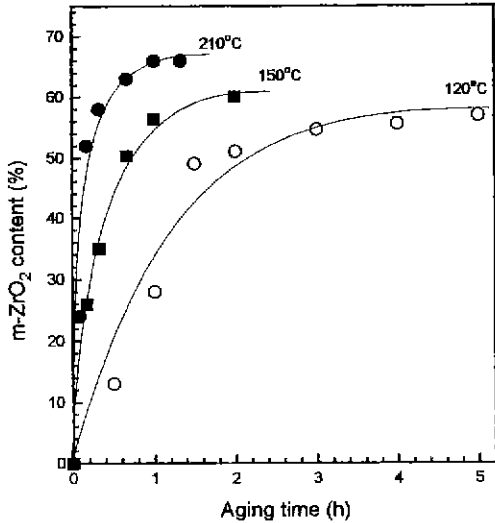


Fig. 3. Effect of aging temperature and time on m-ZrO<sub>2</sub> content of 3Y-TZP specimen surfaces contacted to cathode under applied electric field of 1.1 kV/mm.

빨리 양극쪽에 과잉산소공이 생성되어 상변태가 더욱 빨리 일어나는 것으로 설명될 수 있다. Fig. 3에서 모든 시편들의 음극쪽 표면에서는 Fig. 1에서의 결과와 마찬가지로 단사정 지르코니아를 전혀 발견할 수 없었다. 각 온도에서 열처리 시간에 따른 상변태 거동은 공기중에서의 저온 열화와 마찬가지로 S자형(sigmoidal) 형태를 보이는데 이는 상변태가 열적으로 활성화되는 격자결함

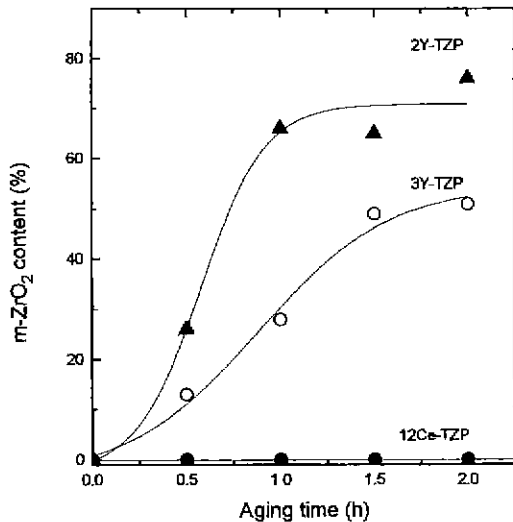


Fig. 4. Low temperature degradation of 2Y-TZP, 3Y-TZP, and 12Ce-TZP, contacted to cathode under applied electric field of 1.1 kV/mm.

의 확산에 의한 것임<sup>30)</sup>을 간접적으로 의미한다.

Fig. 4는 1450°C에서 2시간 소결한 12 mol% CeO<sub>2</sub>를 첨가한 TZP (12Ce-TZP) 시편과 1500°C에서 1시간 소결한 2Y-TZP와 3Y-TZP의 디스크형 시편들에 120°C에서 0.5시간 간격으로 0-2시간 동안 1.1 kV/mm의 직류전압을 걸어주었을 때 양극쪽에 생성된 단사정 양의 변화를 나타내고 있다. 12Ce-TZP의 경우 소결조건을 Y-TZP와 달리한 이유는 Y-TZP와 같은 온도에서 소결할 경우 표면에 소량의 단사정이 생성되기 때문이다. 단사정 상은 산소 공공이 존재하지 않는 12Ce-TZP에서는 전혀 발견되지 않았으며, 산소공공의 수가 비교적 많은 3Y-TZP보다는 2Y-TZP 표면에서의 변태량이 더 많았다. 12Ce-TZP의 경우에는 전계에 의해 이동할 산소공공이 거의 존재하지 않기 때문에 1.1 kV/mm의 전계를 걸어주었을 때 양극쪽에 산소과밀화가 일어나지 않으므로 정방정에서 단사정으로의 상변태가 일어나지 않은 것으로 유추된다. 만일, Ce<sup>4+</sup>나 Y<sup>3+</sup> 등 첨가 양이온들이 음극쪽으로 이동했다고 가정하더라도 음극쪽의 안정화제 편중과 상대적인 양극쪽의 결핍으로 인해 음극쪽은 더욱 저온에서 안정하고 양극쪽은 더 불안정하게 되어 Fig. 4와 같은 결과가 나타날 수도 있다. 그러나 Ce<sup>4+</sup>가 첨가된 12Ce-TZP의 경우에 상변태가 전혀 일어나지 않았음

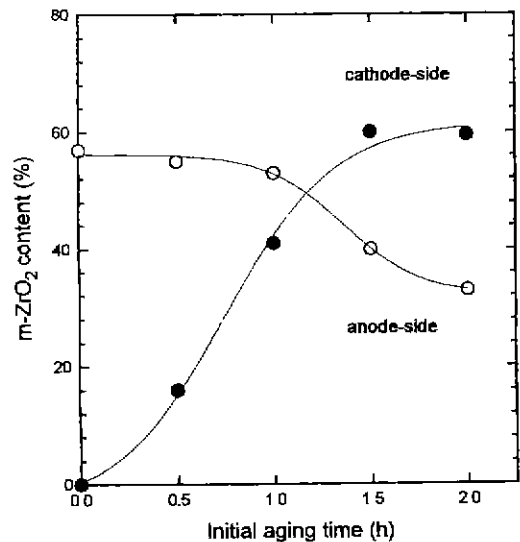


Fig. 5. Initial aging time dependence of degradation on anode- and cathode-sided specimen surfaces of 3Y-TZP, which were initially placed to the cathode and the anode, respectively, for 0.5, 1.0, 1.5, and 2h at 120°C in Fig. 3. Subsequent aging treatment was performed for 2h under applied electric field of 1.1 kV/mm in silicone oil bath at 120°C.

은 1.1 kV/mm의 전계에서 Y-TZP의 양극에서의 상변태는  $Y^{3+}$  이온의 확산에 의함이 아니라는 것을 의미한다. 한편, 2Y-TZP와 3Y-TZP의 상분율을 비교할 경우 3Y-TZP 보다 산소공공이 적은 2Y-TZP의 경우에 상변태된 단사정의 분율이 더 많다.  $Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 산소공공의 수가 증가하는 것은 물론  $Zr^{4+}$ 보다 큰 양이온인  $Y^{3+}$ 의 양도 증가하게 된다. 2Y-TZP의 경우 3Y-TZP에 비해 산소공공의 수가 적음에도 불구하고 저온열화량이 많은 산소과밀화를 억제하여 정방정 격자의 내부변형에너지를 감소시키는 역할을 하는  $Y^{3+}$ 이온의 수도 적어서 상전이에 관련된 화학적 구동력(chemical driving force)이 높기<sup>24)</sup> 때문이다. 이러한 경향은 3Y-TZP에  $Nb_2O_5$ 를 첨가하여 내부 변형에너지를 증가시키면서 산소공공격자의 수를 감소시키는 경우에도 관찰되었다.<sup>27)</sup> 즉, 저온열화는 정방정 지르코니아내의 산소공공의 수 뿐만 아니라 격자의 변형정도에 의해 결정된다는 것이다.

Fig. 5는 120°C에서 각각 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2시간 동안 전압처리한 시편들의 전극을 뒤집어서 다시 2시간 동안 전압처리한 후 음극쪽(a)과 양극쪽(b)의 상변태율을 나타내고 있다. 처음 양극쪽에 면해 있다가 음극쪽에 면하여 전압처리된 표면의 상분율은 처음 양극쪽에서 관찰된 분율과 거의 변화가 없으나, 음극쪽에 있을 때 상전이 없었던 표면을 양극쪽으로 바꾼 표면에서는 처음에 전압처리한 시간이 길수록 상변태율이 감소하였다. 이것은 Fig. 6으로 도식적으로 설명할 수 있다. 처음 짧은 시간동안 전압을 걸어주면 산소공공들이 음극쪽으로 이동하나 이때는 양극쪽에 산소과밀화가 완전히 이루어지지 않는다. 그러나 시간이 지날수록 양극쪽에는 산소과밀화가, 음극쪽에는 산소공공의 축적이 일어난다 (Fig. 6(a)). 이러한 시편을 뒤집어서 전압처리할 경우 (Fig. 6(b)), 처음에 짧은 시간동안 전압을 가한 시편의 경우 음극쪽으로 확산된 산소공공의 밀도가 작기 때문

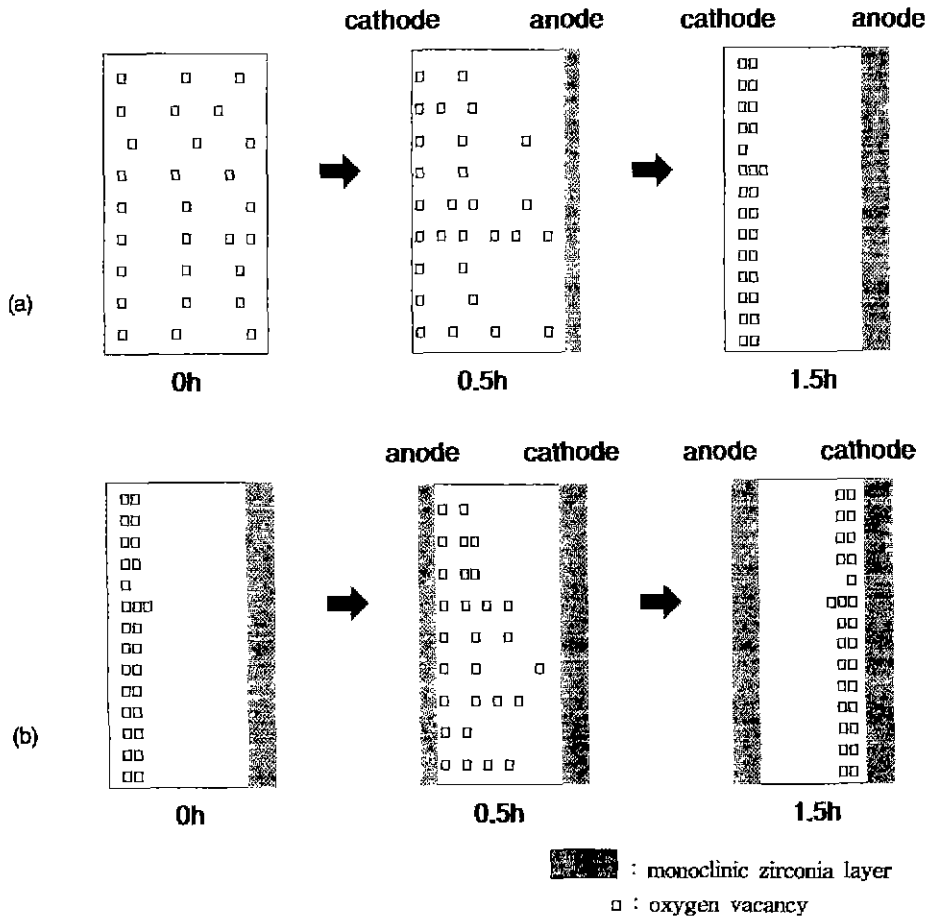


Fig. 6. Schematics of oxygen vacancy diffusion in 3Y-TZP specimen (a) under applied electric field and (b) under reversed field.

에 양극측에서의 산소과밀화가 빨리 일어나 단사정으로의 상변태량이 많아진다. 한편, 장시간 전압을 가해준 시편의 음극에 면했던 표면에서의 산소공공 밀도는 크기 때문에 다시 양극을 걸었을 때 상전이를 위한 산소과밀화에 시간이 걸리기 때문에 적은 양의 단사정이 관찰된 것으로 해석된다.

위와 같이 시편표면의 산소공공의 편중과 그 반대면에서의 산소과밀화에 따른 저온열화의 여부와 외부 수분과의 접촉이 차단된 실리코유 분위기에서도 내부 산소이온의 움직임만으로 정방정에서 단사정으로의 상변태가 일어날 수 있음은 저온열화 기구가 내부의 산소이온들이 100-400°C의 온도에서 표면쪽으로 이동함으로써 발생하는 산소과밀화와 연관이 있음을 보여주고 있다. 산소공공의 밀도가 공기중에서의 저온열화에 미치는 영향을 관찰하기 위해 1550°C에서 4시간 소결하고 120°C의 온도에서 0-2시간까지 30분 간격으로 시간을 변화시키면서 1.1 kV/mm의 전압을 가한 3Y-TZP 시편들을 전압을 걸어주지 않은 상태의 공기중, 220°C에서 3시간동안 열처리하고 인가전압시 음극측에 면했던 표면에 생성된 단사정량을 Fig. 7에 인가전압 시간에 따라 나타내었다. 인가전압 시간이 길수록 즉 산소공공의 양이 많을수록 단사정량은 현저히 증가했다. 이것은 전압을 가하며 열처리 했을 때 산소공공의 확산에 의해 환원량이 큰 시편일수록 공기중 220°C에서 산화 즉, 산소이온의 이동

이 빨리 일어난 것으로 장시간 전압을 가하며 열처리한 시편일수록 높은 산소이온 농도구배를 갖고 있기 때문으로 해석된다.

4. 결 론

인가전압하에서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 안정화된 정방정 지르코니아의 저온열화가 양극에 면한 시편 표면에 선택적으로 일어난 것은 시편내의 산소공공이 음극쪽으로 이동함에 따라 양극측에 산소이온의 과밀화가 일어나 정방정상의 불안정화됨에 기인한다. 이는 정방정 지르코니아의 저온열화기구는 저온 열처리시 산소공공의 확산이 그 기구임을 의미한다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처 기본연구사업(2E14721) 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, "Ceramic Steel?," *Nature*, 258,5537, 703-704 (1975).
2. D.L. Porter and A.H. Heuer, "Microstructural Development in MgO-Partially Stabilized Zirconia(Mg-PSZ)," *J. Am. Ceram. Soc.* 62(5-6), 298-308 (1979).
3. D.L. Porter, A.G. Evans and A.H. Heuer, "Transformation Toughening in Partially Stabilized Zirconia(PSZ)," *Acta Metall.*, 27(10), 1649-1654, (1979).
4. V. Gross and M.V. Swain, "Mechanical Properties and Microstructure of Sintered and Hot Isostatically Pressed Ytria-Partially Stabilized Zirconia," *J. Aust. Ceram. Soc.* 22(1) (1986).
5. T. Yamakawa, N. Ishizawa, K. Uematsu, N. Mizutani and M.Kato, "Growth of Ytria Partially Stabilized Zirconia and Fully Stabilized Zirconia Crystals by Xenon Arc Image Floating Zone Method," *J. Cryst. Growth*, 75, 623, (1986).
6. N.Claussen, "Microstructural Design of Zirconia Toughened Ceramics (ZTC)," in *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Eds N.Claussen, M. Rühle and A.H. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 325-351(1984).
7. U. Dworak, H.Olapinski and G. Thamerus, "Mechanical Strengthening of Alumina and Zirconia Ceramics through the Introduction of Secondary Phases," *Sci. Cer.*, 9, 543, (1977).
8. R.P. Ingel, "Structural-Mechanical Properties Relationships for Single Crystal Yttrium Oxide," Ph.D.thesis, The Catholic University of America, Washington, D.C., (1982).

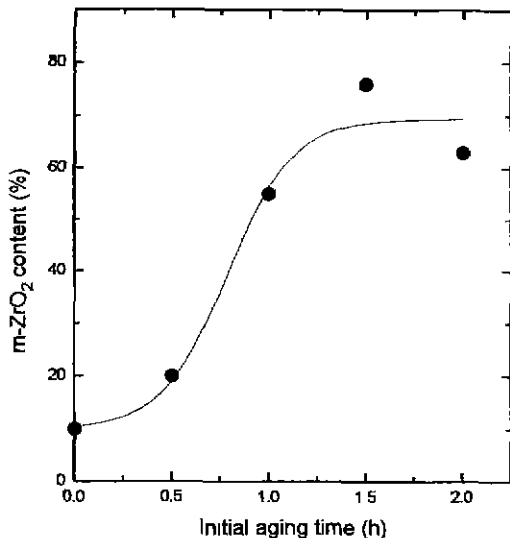


Fig. 7. Initial aging time dependence of degradation in air on the specimen surfaces, which were initially placed to the cathode, for 0.5, 1.0, 1.5, and 2h, respectively, under electric field of 1.1 kV/mm at 120°C. Subsequent aging treatment was performed for 3h at 220°C in air.

9. K. Tsukuma and M. Shimada, "Strength, Fracture, Toughness and Vickers Hardness of CeO<sub>2</sub>-stabilized Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Polycrystals(Ce-TZP)," *J. Mater. Sci.*, **20**, 1178,(1985).
10. K. Kobayashi, H. Kuwajima and T. Masaki, "Phase Change and Mechanical Properties of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Electrolytes after Aging," *Solid State Ionics*, 3-4 489 (1981).
11. G. M. Wolten, *J. AM. Ceram. Soc.*, **46**(9) 418-422 (1962).
12. M. Watanabe, S. Iio and I. Fukuhura, "Aging Behaviour of Y-TZP," in *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Eds N. Claussen, M. Rühle and A.H. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 391 (1984).
13. D.J. Kim, "Effect of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and HfO<sub>2</sub> Alloying on the Transformability of Stabilized Tetragonal ZrO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.* **73**(1) 115-20 (1990).
14. M. Masaki T. Soma and I. Oda "Effect of Microstructure on Strength of Y-TZP Components," in *Advances in Ceramics*, Vol 12, Eds N Claussen, M. Rühle and A.H. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 371(1984).
15. T. Sato, T. Ohtaki and M. Shimada, "Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air," *J. Mat. Sci.*, **20** (1985).
16. T. Masaki, "Mechanical Properties of Y-PSZ after Aging at Low Temperature," *Int. J. of High. Tech. Ceramics*, **2** (1986) 85.
17. T. Sato and M. Shimada, "Crystalline Phase Changes in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984) c-212.
18. H. Schubert, N. Claussen and M. Rühle, "Surface Stabilization of Y-TZP," *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **34**(1984) 157.
19. K. Tsukuma, K. Ueda and M. Shimada, "Strength and Fracture Toughness of Isostatically Hot-pressed Composites of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1985) c-4.
20. K. Tsukuma, and M. Shimada, "Thermal Stability of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partially Stabilized Zirconia(Y-PSZ) and Y-PSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites," *J. Mat. Sci. Lett.*, **4** (1985), 857.
21. M. Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata, and S. Somiya, "Role of H<sub>2</sub>O on the Degradation Process of Y-TZP," *J. Mat. Sci. Lett*, **6**, 465, (1985).
22. F.F. Lange, G.L. Dunlop and B.I. Davis, "Degradation during Ageing of Transformation-Toughened ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials at 250°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (1986) 237.
23. D.-J Kim, "Influence of Aging Environment on Low Temperature Degradation of Tetragonal Zirconia Alloys," *J. Eur. Ceram. Soc.* **17**(7) 897-903(1997).
24. D.-J Kim, H.-J Jung, and D.-H. Cho, "Phase Transformations of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Doped Tetragonal Zirconia during Low Temperature Aging in Air," *Solid State Ionics*, **80** 67-74 (1995).
25. S.-M. Ho, "On the Structural Chemistry of Zirconium Oxide," *Mater. Sci. Eng.*, **54**, 23-29, (1982).
26. P. Li, I.-W. Chen and J.E. Penner-Hahn, "Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: Trivalent Dopants," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**[1] 118-28 (1994).
27. D.-J. Kim, H.-J. Jung, J.-W. Jang and H.-L. Lee, "Fracture Toughness, Ionic Conductivity and Temperature Phase Stability of Tetragonal Zirconia Codoped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, Submitted.
28. J.O. Kwon, "Mechanical Property Change of PZT Ceramics on Poling Strength Variation," Master thesis, Yonsei University, (1993).
29. A.V. Virkar and R. L. K. Malsumoto, "Ferroelastic Domain Switching as a Toughening Mechanism in Tetragonal Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C224, (1986).
30. R. J. Borg, and G. J. Dienes, "An Introduction to Solid State Diffusion," Academic Press, Inc., San Diego, CA, 218 (1988).