

Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ 구조세라믹스의 제조 및 특성:

I. 분말의 합성 및 소결성

오혁상 · 이윤복 · 김영우* · 오기동 · 박홍채

부산대학교 무기재료공학과

*포항산업과학연구원

(1996년 7월 12일 접수)

Preparation and Characteristics of Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ Structural Ceramics:

I. Synthesis and Sinterability of Powder

H. S. Oh, Y. B. Lee, Y. W. Kim*, K. D. Oh and H. C. Park

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Pusan Nat. Univ.

*Research Institute of Industrial Sci. and Tech.

(Received July 12, 1996)

요 약

수용성 염으로부터 Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ 분말을 공침법으로 합성하였다. 산화물의 생성과정 및 건조방법에 따른 하소분말의 특성을 조사하였다. 산화반응은 400°C 부근에서, ZrO₂의 주된 결정화는 600°C에서 일어났다. 600°C 하소시, 가열램프에 의한 건조분말은 평균입경 2.27 μm, 비표면적 68.3 m²/g을 갖는 비교적 둥근입자들로 구성되어져 있었으며, 분무건조한 분말은 평균입경 1.35 μm, 비표면적 11.0 m²/g의 응집성이 적고 치밀한 구상의 입자들로 구성되어져 있었다. 동결건조한 경우의 하소물은 0.1~60 μm 정도의 넓은 입자크기분포와 비표면적 24.5 m²/g를 갖는 얇은 껍질모양의 2차 입자구조를 나타내었다. 20 MPa 하에서의 성형밀도(36.8~41.6% 이론밀도)는 건조방법에 거의 의존하지 않았으나, 가압에 따른 충전능은 동결건조분말의 하소물(≈6.24)이 가장 우수하였다. 1500°C까지의 연속가열에 따른 소결성은 가열램프에 의하여 건조된 하소물이 가장 좋았다. 최종 소결밀도는 가열램프 건조분말의 하소물이 이론밀도의 약 96%(1500°C)로 가장 컸다.

ABSTRACT

Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ powders were prepared from water-soluble salts using a coprecipitation method. The forming process of oxide and the characteristics of the calcined powders treated in different drying conditions were investigated. The oxidation was occurred at the temperature of around 400°C and the main crystallization of ZrO₂ around 600°C. On calcination at 600°C, heating lamp-dried powders consisted of agglomerates of globular morphology with average agglomerate size of 2.27 μm and specific surface area of 68.3 m²/g, and spray dried powders contained dense spheric particles with average agglomerate size of 1.35 μm and specific surface area of 11.0 m²/g, which exhibited low agglomeration tendency. Removal of the water by a freeze-drying technique produced calcined powders containing flake-like secondary particle structures with wide agglomerate size distribution of 0.1~60 μm and specific surface area of 24.5 μm. The 20 MPa-pressed density (36.8~41.4% T.D) of calcined powders did not nealy depend on drying methods, whilst compaction ratio of calcined powders derived from freeze-drying was the highest (≈6.24) among three drying methods. On continuous heating up to 1500°C, the sinterability of calcined powders derived from heating lamp-drying was superior to those derived from spray- and freeze-drying. The final sintered density of calcined powders was the highest (96% T.D at 1500°C) in case of heating lamp-drying.

Key words: Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ powders, Oxidation, Crystallization, Calcination, Sinterability, Heating lamp-drying, Spray-drying, Freeze-drying

1. 서 론

다결정 정방정 지르코니아 소결체는 우수한 강도와 인성을 보유하므로 구조용 세라믹 재료로서 각광을 받고 있다. 상온에서 정방정상의 안정화를 위하여 소결과정 중 입자의 크기를 어떤 임계값(1~3 μm 정도) 이하로 제어할 필요가 있는데, 이를 위하여 Y_2O_3 , CeO_2 , MgO , CaO 등과 같은 산화물이 널리 사용되고 있다¹⁻⁴⁾.

이 중에서 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 는 높은 강도(~ 1500 MPa)를 나타내나 대기중이나 습기를 다량 함유하고 있는 분위기 중에서 저온시효동안 단상정상으로의 상전이로 인하여 강도가 현저히 감소한다⁵⁾. 한편, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 는 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 에 비하여 인성(35 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)이 높을 뿐만 아니라 열적, 화학적 안정성이 뛰어나지만 소결성이 낮으므로, 이의 치밀화를 위하여 높은 소결온도 및 긴 소결시간이 필요하고, 따라서 과도한 입성장이나 강도의 저하를 초래하는 결점이 있다⁶⁾. 따라서, 이들 계의 단점을 보완하기 위하여 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 계에 대하여 관심을 갖기 시작하였다⁷⁾.

본 연구에서는 수용성 염을 사용하여 공침법에 의하여 균질한 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 소결성 분말을 제조하고자 시도하였다. 합성과정을 검토하고, 공침물의 건조방법이 하소분말의 특성에 미치는 영향과 하소분말의 특성이 성형성 및 소결성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

수용성의 $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich사제, 순도 98%), $\text{YCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich사제, 순도 99%) 및 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich사제, 순도 99.95%)를 출발물질로 사용하여 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 = 2 : 10 : 88(\text{mol}\%)$ 이 되도록 0.2M의 양이온 농도를 갖는 용액을 제조하고, 균질한 혼합을 위하여 3시간동안 교반하였다. 이 혼합수용액을 pH 10 이상으로 조절된 암모니아수(Junsei사, 특급시약)에 적하시켜 공침시켰다. 공침물을 진공여과하고 탈이온 증류수를 사용하여 Cl^- 이온이 감지되지 않을 때까지 반복하여 수세하였다⁸⁾.

수세된 겔상의 공침물을 건조하기 위하여 다음과 같은 3가지 방법을 채택하였다. 첫째, 얻은 겔의 일부를 에틸알코올로 탈수한 뒤 적외선 가열램프를 사용하여 건조(이하 건조분말 'HL'이라 표기함)시켰다. 나머지 겔을 탈이온 증류수에 분산시킨 후 둘째, 그 일부를 분무건조기(Büchi사제, Mini Spray Dryer B-191)를 사용하여 분무건조(이하 건조분말 'SD'라고 표기함)하였고 셋째, 나머지를 액체질소로 동결시킨 후 동결건조기(Western

Medics사제, Labconco-77540)를 사용하여 동결건조(이하 건조분말 'FD'라 표기함)하였다. 여분의 수분 및 알코올을 제거하기 위하여 이들 분말을 건조기를 사용하여 110°C에서 24시간동안 건조시킨 후 데시케이트에 보관하였다.

가열에 따른 건조분말의 열적거동을 조사하고 상분석을 위하여 TG/DTA(Rigaku사제, PTC-10A), FTIR 분광분석장치(Nicolet사제, Impact 400D) 및 X-선 회절분석장치(Rigaku사제, D-Max 3)를 사용하였다.

이상의 분석결과를 토대로 하여 하소조건을 600°C, 1시간으로 결정하였다. 건조방법에 따른 하소분말의 특성을 알아보기 위하여, 주사형 전자현미경(Jeol사제, JSM-840A)과 입자크기분석장치(Cilas-Alcatal사제, HR 850)를 사용하여 입자형상 및 응집상태, 입자크기분포를 각각 조사하였고, 질소흡착을 이용한 BET법(Quanta-Chrome사제, Quantasorb Jr)으로 비표면적을 측정하였다. tap 밀도는 분말체적의 감소가 더 이상 일어나지 않을 때까지 메스실린더를 진동시키고, 그때의 무게와 부피로부터 계산되었다. 성형밀도는 20 MPa로 일축가압성형 후 무게와 부피로부터 구하였다. 승온에 따른 압분체의 밀도변화를 조사하기 위하여, 고온열팽창기(Anter사제, Workhorse III)를 사용하여 건조분말을 20 MPa의 압력으로 일축가압 성형한 후 300 MPa로 냉간정수압 성형한 3×10×50 mm 크기의 시편을 공기 중에서 승온속도 5°C/mm으로 가열하여 1500°C까지의 연속적인 수축을 측정하고, 정방정상 지르코니아의 이론밀도를 기준으로 하여 부피와 무게로부터 해당온도에서의 상대밀도를 계산하였다. 아울러, 승온에 따른 수축속도를 측정하였다. 이와는 별도로 내경 10 mm인 원통형 금형에 약 2 g의 분말을 주입하여 300 MPa로 일축가압 성형한 압분체를 1400°C에서 2시간 소결한 후 밀도측정기기(Micromentics사제, AccuPyc 1330)를 이용하여 밀도를 측정하고 이들 시편의 표면을 연마, 열에칭한 후 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화물의 생성과정

건조분말 'HL' 시료에 대한 TG/DTA곡선을 Fig. 1에 나타내었다. DTA곡선에서 50~150°C에 걸친 일련의 흡열피크와 421°C를 정점으로 하는 발열피크가 확인되었다. 150°C 이하에서의 흡열피크는 주로 흡착수 및 OH 기의 휘발에 의한 것이며, 발열피크는 산화물의 결정화에 따른 것으로 생각된다. 한편, TG곡선에서는

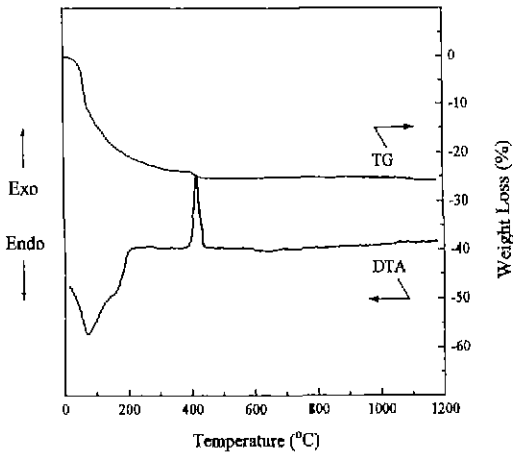


Fig. 1. DTA and TG curves for dried powder 'HL'

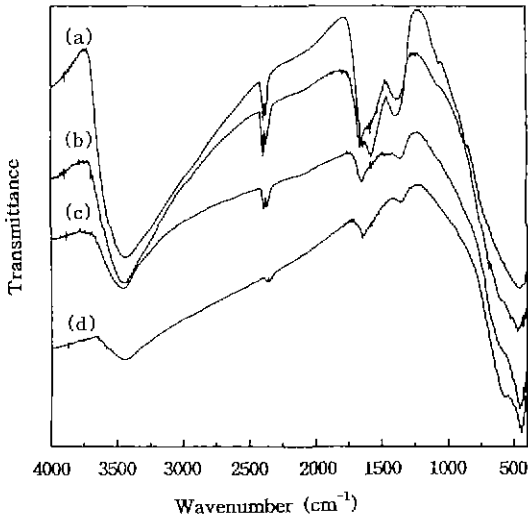


Fig. 2. FTIR spectra for dried powder 'HL' after calcination at various temperatures.

(a) as-dried (b) 400°C (c) 600°C (d) 1000°C

430°C까지 24.2%의 무게 감량이 일어났고, 이는 구성 수산화물을 기준으로 하여 계산한 이론 감량 21%보다 다소 컸으며, 그 이후 1000°C까지 0.9% 정도의 추가 감량이 발생하였다. 이론감량과 실제감량의 이러한 차이는 흡착수 및 미량 잔존하는 Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺기의 휘발 때문으로 추정된다. 이러한 열분석 결과를 확인하기 위하여 동일한 건조시료를 300~1000°C 범위 내에서 열처리하고, 이들에 대하여 FTIR(Fig. 2) 및 X-선 회절 분석(Fig. 3)을 행하였다.

FTIR스펙트럼에서 3400~3500 cm⁻¹에서의 강한 흡수

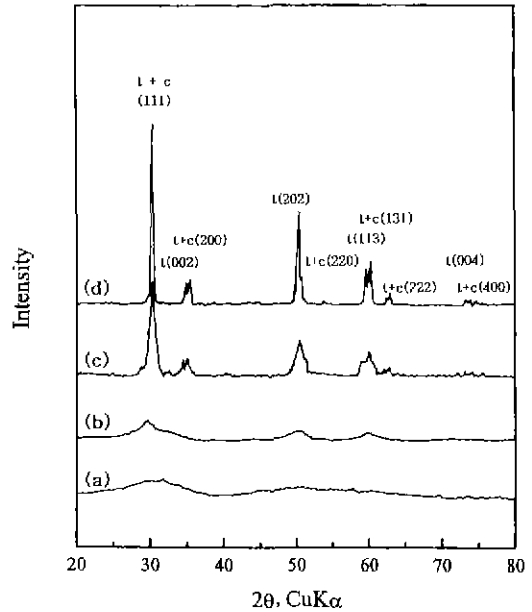


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for dried powder 'HL' after calcination at various temperatures. (a) as-dried (b) 400°C (c) 600°C (d) 1000°C

밴드와 1600~1650 cm⁻¹에서의 흡수밴드는 각각 흡착수나 결정수에 기인한 O-H stretching vibration과 H-O-H bending motion에 해당하며 1300 및 1700 cm⁻¹ 부근에서의 흡수밴드는 각각 NO₃⁻와 NH₄⁺기에 의한 것이다 이들 흡수밴드의 강도는 400°C에서 급격히 감소하였는데, 이는 이 온도이하에서 OH⁻기 및 기타 잔류물들이 제거되었기 때문에 열분석의 결과와도 잘 일치하고 있다. Zr-O의 기본 흡수밴드는 400, 423, 473, 577 cm⁻¹에서 나타나는 것으로 보고¹⁰⁻¹²⁾되어 있는데, 본 실험의 결과에서도 확인되었다. XRD분석결과, 비정질상의 건조물은 온도의 상승과 더불어 400°C에서 부분적으로 미결정의 ZrO₂로 변화하였으며 600°C를 지나면서 뚜렷한 ZrO₂의 결정성 회절피크를 나타내었다. 1000°C에서의 ZrO₂는 대부분 정방정상(≈99%)이었으며 소량의 입방정상이 혼재하였다. 건조분말 'SD'와 'FD'의 경우도 이와 유사한 경향을 나타내었다.

이상의 분석결과, 비정질상의 Y,Ce-ZrO(OH)₂ 건조염은 온도의 상승과 더불어 400°C까지 대부분의 흡착수, 결정수, 암모늄기가 휘발하고, 600°C 이상에서 정방정상의 ZrO₂로 결정화하였으나, 이들 휘발성분들은 그 이상의 상당히 높은 온도까지 잔존하였다.

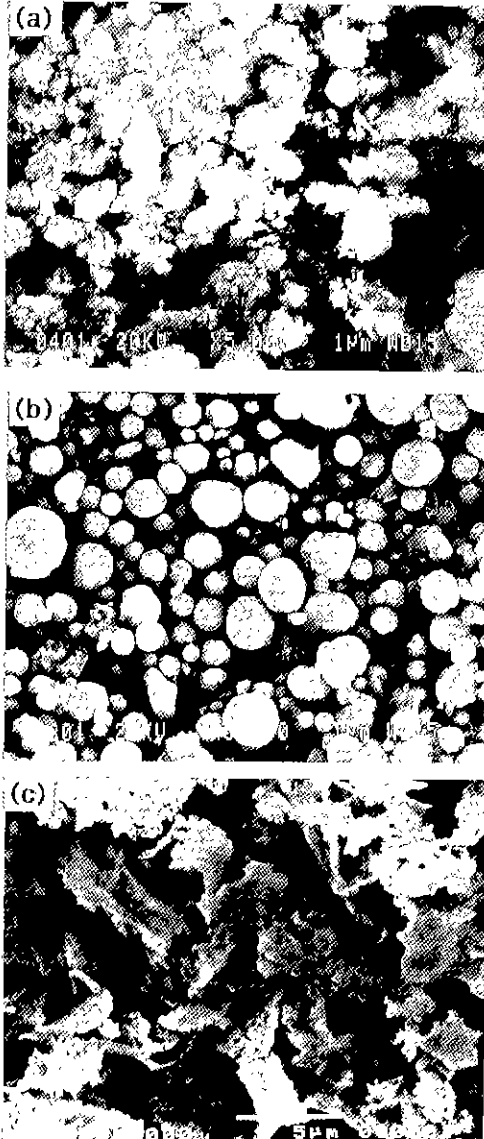


Fig. 4. Scanning electron micrographs of dried powders (a) 'HL', (b) 'SD' and (c) 'FD' after calcination at 600°C for 1 hr.

3.2. 하소분말의 특성

건조방법에 따른 600°C 하소분말의 SEM사진을 Fig. 4에 나타내었다. 건조분말 'HL'의 하소물은 구성입자들이 서로 아주 치밀하게 결합된 다양한 크기의 비교적 둥근 모양의 응집체를 함유하고 있었다. 이에 반하여, 건조분말 'SD'의 하소물은 0.5 μm 정도의 구상입자들로 구성되어 있었으며, 응집체간 결합은 거의 나타내지 않았다. 건조분말 'FD'의 하소물은 얇은 껍질모양의 2차 입자구조를 나타내었다. 건조분말 'SD'의 하소물은 0.1~8 μm의 비교적 좁은 입자크기분포를 나타낸 반면에, 건조분말 'FD'의 하소물은 0.1~60 μm 정도의 넓은 입자크기분포를 가졌으며, 건조분말 'HL'의 하소물은 10 μm 이하의 크기를 갖는 입자들로 구성되어 있으나, 특히 0.5 μm 이하의 크기를 갖는 미세한 입자의 함량은 3가지 건조방법 중에서 가장 컸다(Fig. 5). 하소분말을 초음파처리 후 X-선 침전입자크기 분석을 행하였기 때문에, 위의 입자크기분포 결과는 출발 응집체의 강도에 대한 정성적인 정보를 제공할 수 있는데, 특히, 건조분말 'HL'의 하소물이 초음파처리에 의하여 보다 작은 크기(<10 μm)로 부서졌음을 알 수 있으며 이는 건조분말 'HL'의

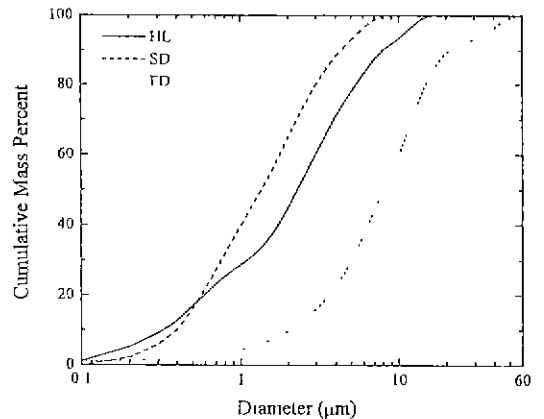


Fig. 5. Particle size distribution of dried powders 'HL', 'SD' and 'FD' after calcination at 600°C for 1 hr.

Table 1. Powder Characteristics after Calcination at 1600°C for 1 hr.

Sample	Morphology	Average Particle Size (μm)	Specific Surface Area (m ² /g)	Tap Density (%TD)	Pressed Density (%TD)	Compaction ratio (CR)*
HL	Globular	2.27	68.3	21.74	41.79	1.92
SD	Sphere	1.35	11.0	38.36	45.63	1.19
FD	Flake	8.00	24.5	5.90	36.79	6.24

*CR = D_{pressed}/D_{tap}

하소물이 약한 응집체를 형성하고 있음을 말해준다.

이들 하소분말의 특성을 Table 1에 요약하였다. 건조분말 'HL'의 하소시료는 비표면적이 68.3 m²/g로 다른 두 건조분말의 하소시료에 비하여 상대적으로 큰 값을 보유하고 있다. 이는 다른 두 시료분말에 비하여 미세입자 (<0.5 μm)의 다량 존재와 다공성의 응집체의 존재에 기인한 것으로 생각된다. 한편, 건조분말 'SD'의 하소시료는 평균입경(1.35 μm)이 제일 작았는데도 불구하고 11.0 m²/g 정도밖에 되지 않는 비표면적을 가졌는데, 이로부터 이들 구형의 2차 입자들은 매우 치밀할 것으로 추정된다. 하소분말의 tap 밀도는 건조분말 'SD'의 경우가 이론밀도의 약 38.4%로 가장 높았으며, 건조분말 'FD'의 경우가 약 5.9%로 가장 낮았다. 건조분말 'SD'의 하소물의 높은 tap 밀도는 구성입자의 부피밀도가 크고 구형으로써 유동성이 좋았기 때문이며, 건조분말 'FD'의 하소물의 경우는 다공성의 비교적 큰 껍질모양의 응집체로 이루어져 있기 때문으로 생각된다. 그러나, 성형밀도는 가해진 압력 하에서 응집체의 파괴에 의한 재충전의 결과 건조방법에 따라 큰 차이를 나타내지는 않았으나 충전능은 건조분말 'FD'(≈6.24)의 경우가 우세하였다.

3.3. 소결성

가열에 따른 600°C 하소분말의 압분체의 연속적인 밀도의 변화에 미치는 건조방법의 영향을 알아보기 위하여, 열팽창기를 사용하여 얻은 수축곡선으로부터 컴퓨터를 이용하여 상대밀도로 환산하고¹³⁾, 그 결과를 Fig. 6에, 그리고 온도에 따른 수축속도의 변화를 Fig. 7에 각각

나타내었다. 최종 소결밀도(1500°C)는 건조분말 'HL' 및 'FD'의 하소물의 압분체의 경우가 이론밀도의 약 96%, 건조분말 'SD'의 경우가 약 91%를 나타내었다. 그러나 이론밀도의 80%의 치밀화를 나타내는 온도는 건조분말 'HL'의 하소물의 압분체의 경우 1240°C 정도로 비교적 낮았는데 반하여 건조분말 'HL' 및 'FD'의 하소물의 압분체의 경우는 1440~1480°C로 높았다.

건조방법에 따른 하소분말의 비슷한 성형밀도값(Table 1)에도 불구하고 이러한 치밀화 거동의 차이는 주로 하소분말의 서로 다른 비표면적에 기인하는 것 같다. 가장 높은 비표면적값(68.3 m²/g)을 갖는 건조분말 'HL'의 하소물의 압분체의 경우가 가장 낮은 온도인 1100°C 부근에서 최대수축속도(0.89%/min)를 나타내었다. 이와는 별도로, 1400°C에서 2시간 소결한 시편의 밀도도 선 수축으로부터 계산한 밀도값과 동일한 경향을 나타내었으며, 건조분말 'HL'의 하소물의 압분체의 경우가 이론밀도의 약 96.3%, 건조분말 'FD'의 경우가 93.7%, 건조분말 'SD'의 경우가 88.6%를 나타내었다.

본 실험에서 건조분말 'SD' 하소물의 높은 성형밀도에도 불구하고 낮은 소결밀도를 나타내는 이유를, 낮은 비표면적(11.0 g/m²)과 수축속도곡선(Fig. 6)으로 부터 다음과 같이 개략적으로 모델링하여 보았다^{14,15)}(Fig. 8). i) 1차 입자들이 분무건조과정에서 치밀한 구형의 분말을 형성하고 하소과정에서 어느 정도 강도를 가지면서 응집될 것으로 생각된다(Fig. 8(a)). ii) 성형과정에서 이들 구형입자는 거의 파괴되지 않고 충전될 것으로 생각되며, 소결과정에서는 1차 입자들이 보다 치밀하게 충전되어 소결구동력이 더 높은 구형입자 내에서 소결이 먼저

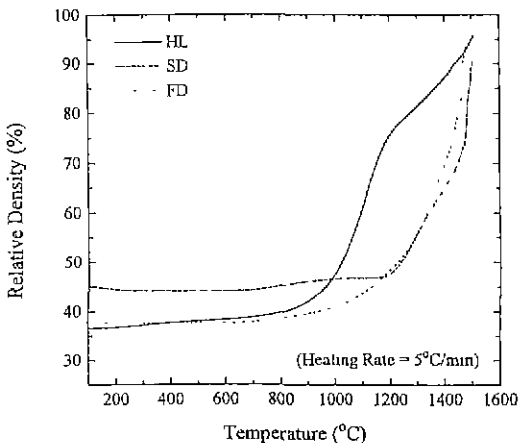


Fig. 6. Relative density vs temperature of calcined powder compacts.

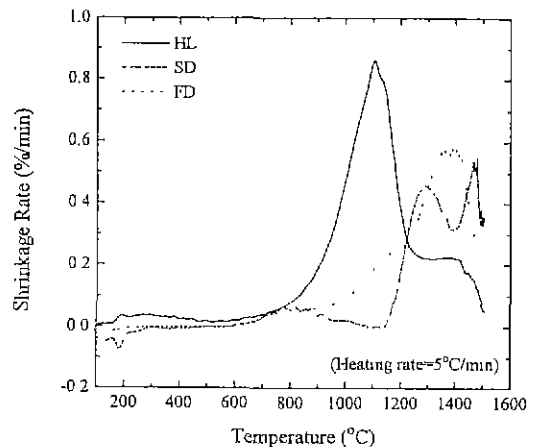


Fig. 7. Shrinkage rate vs temperature of calcined powder compacts.

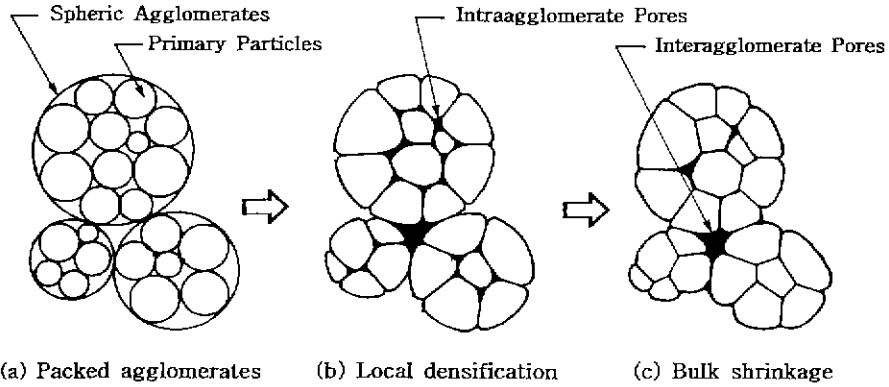


Fig. 8. Schematic for the densification of the spray-dried spheric agglomerate.

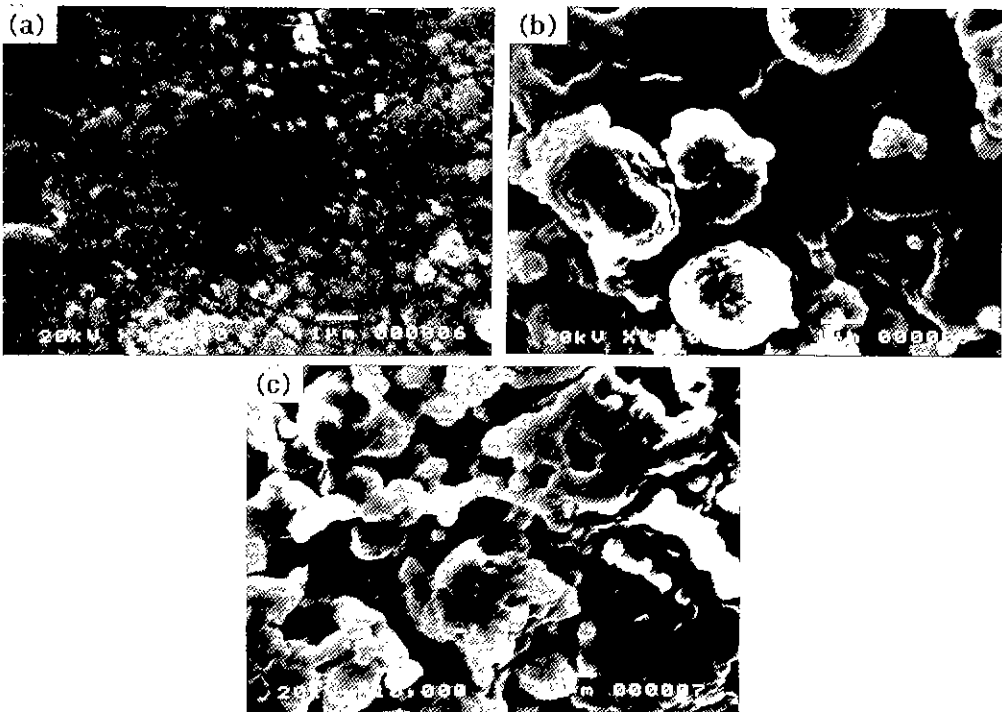


Fig. 9. Scanning electron micrographs of compacts sintered at 1400°C for 2 hrs. (a) HL (b) SD (c) FD

시작되고 이 때의 소결수축으로 인하여 낮은 온도에서의 최대수축속도 피크가 나타날 것으로 생각된다(Fig. 8(b)).
 iii) 더 높은 온도에서 소결이 진행됨에 따라 구형입자 내의 소결과 함께 구형입자간 소결도 진행되며, 이 때의 소결수축은 보다 높은 온도에서 나타나는 최대수축속도 피크의 원인이 된다. 또한 입자간 기공은 구형입자내의 소결이 진행됨에 따라 상대적으로 확장되며, 이 기공은 높은 온도에서 소결이 진행되어 구형입자간 소결이 이루어지면서 제거되기 시작하지만 큰 기공의 경우 완전히

제거되기 어려우므로 소결 후에도 잔존하게 되고 따라서 소결밀도가 낮게 나타나는 원인이 된다(Fig. 8(c)).

1400°C, 2시간 소결시편의 SEM사진을 Fig. 9에 나타내었다. 건조분말 'HL'의 소결체는 비교적 치밀한 미세구조를 나타내었다(Fig. 9(a)). 건조분말 'SD'의 경우 파괴되지 않은 구형의 입자가 큰 공극내부에서 관찰되었다(Fig. 9(b)). 건조분말 'FD'의 소결체의 경우, 복잡한 형태의 입자와 응집체가 성형과정에서 완전히 파괴되지 않으므로 해서 치밀화가 되지 않고, 영성한 미세구조를

나타내는 부분이 많이 관찰되었다(Fig. 9(c)).

4. 결 론

Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ 분말을 공침법에 의하여 합성하였으며, 공침물의 서로 다른 건조방법이 하소물의 특성에 미치는 영향을 검토하였다. 건조방법에 따른 600°C 하소분말의 특성은 다음과 같았다.

1. 가열램프를 사용하여 건조한 경우는 비표면적 68.3 m²/g의 어느 정도 둥근 입자형상을 갖는 약 0.1~10 μm의 입도분포를 가지며, 특히 0.5 μm 이하의 미세입자가 상대적으로 많이 존재하였다. 분무건조한 경우는 비표면적 11.0 m²/g의 치밀한 구형의 입자형상을 갖는 0.2~0.8 μm 범위의 입도분포를 나타내었으며 응집의 경향은 거의 없었다. 동결건조한 경우는 24.5 m²/g의 비표면적을 갖는 깎질모양의 응집체가 얽힌 복잡한 형상을 나타내었고, 평균입경이 8 μm 정도로 입도분포가 비교적 넓었다.

2. tap 밀도는 분무건조한 경우가 이론밀도의 38.4%로 가장 높았으며, 동결건조한 경우가 가장 낮았다. 그러나, 성형밀도에 미치는 건조방법의 영향은 그렇게 크지 않았다.

3. 가열램프를 사용하여 건조한 하소물의 압분체는 분무건조, 동결건조한 경우에 비하여 낮은 온도(1100°C)에서 최대수축속도를 나타내었으며 소결밀도도 이론밀도의 96% 정도(1500°C)로 제일 컸다.

감사의 글

이 연구는 1996년도 한국과학재단 핵심전문연구과제(과제번호: 961-0802-018-1) 지원에 의한 결과의 일부이며, 당 재단에 감사드립니다.

REFERENCES

1. E.O. Subbaro, "Zirconia-an Overview," pp. 1-24 in *Advances in Ceramics*, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia ed. by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981.
2. T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo, and M. Shimada, "Improvement to the Thermal Stability of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Alloying with Various Oxides," pp. 29-37, in *Advances in Ceramics*, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III. ed by S. Sumiya, N. Yamamoto, and H. Hanagida, The American Ceramic Society, 1988.

3. W. Pada and D. Haberko, "Zirconia Stabilized with Mixture of the Rare Earth Oxides," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **10**, 453-459 (1992).
4. G.S.A.M. Theunissen, A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, "Effect of Dopants on the Sintering Behaviour and Stability of Tetragonal Zirconia Ceramics," *J. Euro Ceram Soc.*, **9**, 251-263 (1992).
5. K. Tsukuma, Y. Kubota, and T. Tsukudate, "Thermal and Mechanical Properties of Y₂O₃-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals," pp. 382-390 in *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, ed. by N. Claussen and M. Rühle, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1983.
6. K. Tsukuma, "Mechanical Properties and Thermal Stability of CeO₂ Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals," *Am Ceram Soc Bull.*, **65**(10), 1386-89 (1986).
7. J.G. Duh and H.T. Dai, "Sintering, Microstructure, Hardness, and Fracture Toughness Behaviour of Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 813-19 (1988).
8. J.G. Duh and M.Y. Lee, "Fabrication and Sinterability in Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂," *J. Mater. Sci.*, **24**, 4467-4474 (1989).
9. M.J. Readey and D.W. Readey, "Sintering of ZrO₂ in HCl Atmospheres," *J. Am Ceram. Soc* **67**(7), 580-582 (1986).
10. R.A. Nyquist and R.O. Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800~45 cm⁻¹)," ed. by Academic Press Inc., Nancourt Brace Jorandrich, Publishers.
11. C.M. Phillippi and K.S. Mazdiyasi, "Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(5), 254-258 (1971).
12. V.G. Keramidas and W.B. White, "Raman Scattering Study of the Crystallization and Phase Transformations of ZrO₂," *J. Am. Ceram Soc.*, **57**(1), 22-24 (1973).
13. R.E. Loehmann and L.E. Fitzparick, "Characterization of Ceramics," ed. by Butterworth-Heinemann INC., 1993.
14. F.F. Lange and B.I. Davis, "Sinterability of ZrO₂ and Al₂O₃ Powders: The Role of Pore Coordination Number Distribution," pp. 699-713 in *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, ed. by N. Claussen and M. Rühle, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1983.
15. A. Roosen and H. Hausner, "Sintering Kinetics of ZrO₂ Powders," pp. 714-726 in *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, ed. by N. Claussen and M. Rühle, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1983.