

## 공침법을 이용한 $ZrO_2 + 12 \text{ mol\% } CeO_2$ 분말합성 및 소결특성

강희복 · 김윤호

한국과학기술연구원 세라믹스연구부  
(1994년 4월 13일 접수)

### The Synthesis of $ZrO_2 + 12 \text{ mol\% } CeO_2$ Powders by Coprecipitation Technique and Their Sintering Behaviors

Hee-Bog Kang and Yoon-Ho Kim

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology  
(Received April 13, 1994)

#### 요 약

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 를 출발염으로 사용하여  $ZrO_2 + 12 \text{ mol\% } CeO_2$  분말을 공침법으로 합성하였다. 합성된 분말들을 서로 다른 공정으로 건조한 다음, 상분석, 미세조직 관찰 및 소결성 등을 조사하였다. Azeotropic distillation으로 준비된 분말은 응집이 거의 없었으며,  $850^\circ C$ 에서 하소된 분말의 평균 입자크기는  $0.29 \mu m$ 이었다. 최적 소결조건은  $1300^\circ C$ 에서 2.5~10시간이었으며, 그 이상의 소결온도 및 소결시간에서는 정방정상에서 단사정상으로의 상전이로 생긴 미세균열로 인하여 소결밀도가 감소하였다.

#### ABSTRACT

Coprecipitation technique was used to synthesize  $ZrO_2 + 12 \text{ mol\% } CeO_2$  powders with  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  and  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  as starting materials. The powders were dried on different conditions such as distilled water, ethanol, and azeotropic distillation. The powders prepared by azeotropic distillation showed weak aggregation of particles and the average particle size of powders calcined at  $850^\circ C$  for 1 hour was  $0.29 \mu m$ . The optimum sintering temperature and holding time are  $1300^\circ C$  and 2.5~10 hours, respectively. Beyond the optimum conditions, a phase transition from tetragonal to monoclinic causes to produce cracks in the sintered bodies and to decrease the density.

#### 1. 서 론

순수한 지르코니아는 상온상압에서는 단사정(monoclinic),  $1170^\circ C$ 에서  $2370^\circ C$ 의 온도 범위에서는 정방정(tetragonal), 그리고  $2370^\circ C$ 에서 용융온도인  $2680^\circ C$  사이의 온도 범위에서는 입방정(cubic) 결정구조를 가짐으로서 각각의 온도 범위에서 안정한 결정상으로 존재한다. 특히, 순수한 지르코니아는 정방정에서 단사정으로 상전이 시 약 4~7%의 부피팽창을 수반하므로 열충격에 매우 약하여 내열재료 및 구조용 재료로서의 응용에 제약이 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해서 금속산화물들( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$  또는  $CeO_2$  등)을 순수한 지르코니아에 첨가하여 상온에서 정방정상 또는 입방정상으로 안정화시켜 구조용재료 또는 고체 전해질로 이용하고 있다<sup>1,2)</sup>.

대부분의 안정화 지르코니아 분말은 공침법을 이용하여 제조되고 있다<sup>3)</sup>. 즉, 일정량의 지르코니아 염과 안정화제 염을 칭량한 다음, 공통 수용액을 만든 후, 암모니아 수용액 등의 알칼리용액을 침전제로 사용하여 수산화물 상태로 침전시킨 후, 건조 및 하소시킴으로써 안정화 지르코니아 분말을 제조한다. 공침법으로 제조된 안정화 지르코니아 분말은 모세관 힘 또는 그밖의 다른 결합력<sup>4)</sup>에 의해 약한 응집입자(soft agglomerate)를 형성하게 되며, 하소한 후에는 불밀 등으로 쉽게 썬 수 없는 강한 응집입자(hard agglomerate)를 형성하게 된다. 이러한 강한 응집입자를 함유한 분말을 사용하여 성형하면 분말의 불균일한 충전율 유발하여 성형체의 성형밀도를 저하시키고 응집입자간에 커다란 공극을 형성시켜 소결 시에 입자들이 치밀하게 충전된 응집입자내에서 우선소

결(preferred intergranulate sintering)이 진행되어 렌즈형 기공을 잔류시킴으로써 소결밀도를 저하시킨다<sup>9-11</sup>. 따라서 공침법을 이용하여 안정화 지르코니아 분말을 제조시에는 분말의 특성을 극대화하기 위해서 소결과정의 이전단계에서 분말의 응집화 문제를 극복하는 것이 필요하다.

본 연구에서는  $ZrO_2 + 12 \text{ mol\% } CeO_2$  분말을 제조하기 위하여  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 를 각각  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ 의 출발염으로 사용하여 증류수에 용해한 다음, pH가 10 이상으로 유지된 암모니아 수용액에 적하시켜 수산화물계 침전물을 얻었다. 이 침전물들을 증류수, 에탄올, 그리고 n-butanol에 분산시킨 후 azeotropic distillation으로 각각 세척 및 건조한 다음, 상분석, 미세조직 관찰 및 소결성 등을 조사하였다.

### 2. 실험방법

본 실험에서는  $ZrO_2$ 와  $CeO_2$ 의 출발물질로  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Kanto Chemical Co, GP급)와  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich Chemical Co, 99%)를, 침전제로  $NH_4OH$ (Kanto Chemical Co, EP급)를 각각 사용하였다.

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 를 칭량한 후 증류수에 녹여 1 M  $ZrOCl_2$  수용액과 0.5 M  $Ce(NO_3)_3$  수용액을 각각 제조하였다.  $ZrO_2 + 12 \text{ mol\% } CeO_2$  분말을 제조하기 위해서 적정량의  $ZrOCl_2$  수용액과  $Ce(NO_3)_3$  수용액을 혼합하여 공통 수용액을 만든 다음, 격렬하게 교반중인 암모니아 수용액(6 M  $NH_4OH$ )에 단번에 쏟아 부어 침전시켰다. 균일한 침전물을 얻기 위해서 3시간 동안 계속해서 반응시켰으며, 이때 반응용액의 pH는 항상 10 이상이 되도록 하였다. 반응이 완료된 후 침전물을 진공펌프를 이용하여 진공여과 하였다. 여과된 침전물을 나중에 분말의 소결특성을 저하시키는 것으로 알려져 있는  $Cl^-$  이온<sup>9,10</sup>을 제거하기 위해서 증류수를 사용하여 반복해서 5번 세척 및 진공여과하였다.  $Cl^-$  이온이 제거된 수산화물계 침전물을 3가지 다른 방법으로 건조하였다(Fig.1 참조). 'WD 100'은  $Cl^-$  이온이 제거된 침전물을 100°C에서 건조한 분말이다. 'ED 100'은  $Cl^-$  이온이 제거된 침전물을 에탄올에 분산시켜 3번 반복해서 세척한 다음 100°C에서 건조한 분말이다. 'AD 100'은  $Cl^-$  이온이 제거된 침전물을 n-butanol에 분산시켜 azeotropic distillation을 행하여 수분을 제거한 뒤 100°C에서 건조한 분말이다. 수산화물계 침전물은 비정질상이기 때문에 결정화시키기 위해서 850°C에서 1시간 동안 하소하였으며, 이때 승온속도 및 냉각속도는 5°C/min이었다.

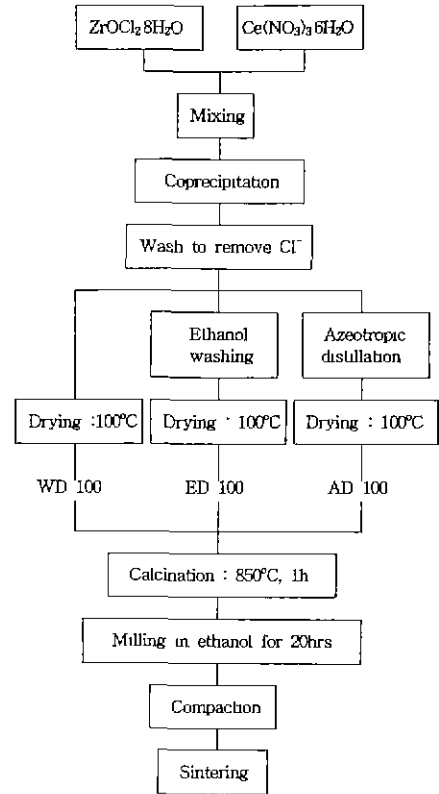


Fig. 1. Flow diagram of the experimental procedure.

다. 하소된 분말을 알루미늄 유발에서 분쇄한 후 지르코니아볼과 플라스틱병을 이용하여 에탄올 용매속에서 20시간 동안 블링딩하였다. 건조된 분말은 300 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 이용하여 일축방향으로 가압성형한 후 170 MPa의 압력으로 냉간 정수압성형하였다. 성형된 시편을 백금 foil 위에 놓은 다음  $MoSi_2$  발열체를 사용한 박스형 전기로를 이용하여 1100~1500°C의 온도 범위에서 2.5시간 동안 소결하여 소결온도에 따른 소결체의 제반특성을 고찰하고자 하였다. 또한 소결시간에 따른 소결체의 특성을 고찰하고자 'AD 100'의 성형체를 1300°C에서 1~20시간 동안 소결하였다. 이때 승온속도 및 냉각속도는 5°C/min이었다.

수산화물계 침전물 및 하소한 분말의 결정화 정도를 분석하거나 소결체 표면에 존재하는 결정상을 분석하기 위해서 X-선 회절 분석을 하였다. 사용한 X-선 회절 기기는 Philips사 model ADP 1700이었다.  $Cu K\alpha$ 선을 이용하여  $27^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$ 의 회절각도 범위에서 측정하였으며, X-선 발생을 위한 가속전압은 30 kV이었다. 수산화물계 침전물과 하소분말의 입자형상을 관찰하기 위하여

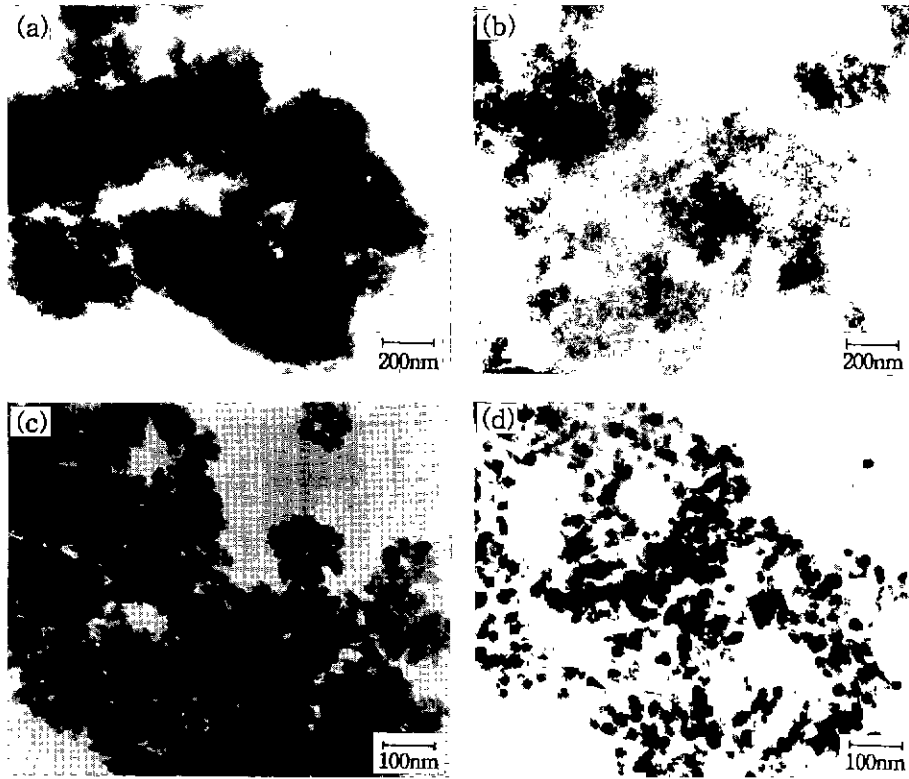


Fig. 2. Transmission electron micrographs of powders as-dried (a) and calcined at  $850^\circ\text{C}$  for 1 hr (c) of 'WD 100', and as-dried (b) and calcined at  $850^\circ\text{C}$  for 1 hr (d) of 'AD 100'.

분산제로 에탄올을 사용하여 초음파로 분산시킨 후 투과 전자현미경(TEM, Jeol 200CX)으로 관찰하였다. 소결밀도는 소결체를 증류수에 넣고 5시간 동안 끓인 다음 냉각시킨 후 상온에서 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였다. 소결체의 미세구조는 소결체 표면을 Au코팅한 후 주사 전자현미경(SEM, Akashi DS-130)을 이용하여 관찰하였다. 소결체의 평균 입자크기는 lineal intercept 방법<sup>11)</sup>으로 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 분말의 특성

Fig. 2는 건조분말 및  $850^\circ\text{C}$ 에서 하소된 분말의 투과 전자현미경 사진이다. 'WD 100'은 입자들이 응집되어 커다란 입자덩어리를 형성하고 있으나, 'AD 100'은 응집이 거의 없고 비교적 양호하게 분산되어 있다. 증류수로 세척한 후 건조된 'WD 100'은 입자표면에 표면장력이 큰 수분을 흡착·응축시켜 얇은 수분층을 형성하여 입자들이 접촉하는 지점에서 모세관현에 의해 응집되어

하소시 응집된 입자들 사이에 확산이 일어나기 때문에 초음파로 썬 수 없는 강한 응집체를 형성하는 것으로 여겨진다. Azeotropic distillation에 의해 준비된 'AD 100'의 경우 'WD 100'과는 달리 응집이 거의 없고 양호하게 분산되어 있는것은 응집체를 형성시키는 주요인인 수분을 강제적으로 제거할 수 있었기 때문으로 여겨진다. 따라서, 공침법으로 안정화 지르코니아 분말을 제조할 경우 형성되는 강한 응집체는 n-butanol에 분산시킨 후 azeotropic distillation으로 해결할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은  $850^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 공기중에서 하소된 분말을 에탄올 용액에서 초음파로 1분 동안 분산시킨 후, 레이저 산란법으로 측정한 입도분포를 나타낸것이다. 'WD 100', 'ED 100', 그리고 'AD 100'의 평균입자 크기는 각각  $0.61 \mu\text{m}$ ,  $0.48 \mu\text{m}$ ,  $0.29 \mu\text{m}$ 이다. 'WD 100' 및 'ED 100'은 입자크기에 있어서 약간의 차이는 있지만 거의 비슷한 입도분포 경향을 나타내고 있다. 즉, 평균입자 크기에 비해 커다란 입자( $4\sim 5 \mu\text{m}$ )들이 존재하고 있다. 이에 반해 'AD 100'은 거의 대칭적인 입도분포를 보이고 있다. 이 측정결과는 분산용액을 초음파로 처리한 후

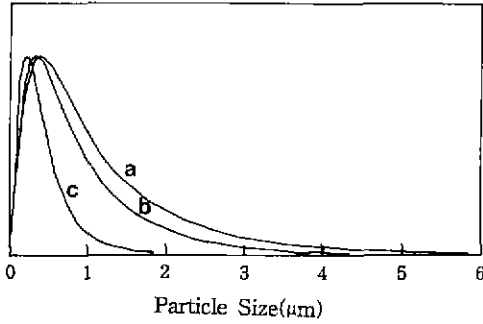


Fig. 3. Particle size distribution of (a) 'WD 100', (b) 'ED 100', and (c) 'AD 100' calcined at 850°C for 1 hr.

행하여 졌으므로 하소분말에 존재하는 응집입자의 강도를 나타내는 척도로 생각할 수 있다. 따라서 'WD 100' 및 'ED 100'이 'AD 100'보다 강하게 응집되어 있음을 알 수 있다.

3.2. 소결 특성

3.2.1. 성형밀도

성형밀도는 성형체를 120°C 에서 12시간 동안 건조한 뒤 무게를 측정하고 마이크로미터로 성형체의 크기를 측정하여 계산하였으며, 'WD 100', 'ED 100', 그리고 'AD 100'의 성형밀도는 각각 2.86 g/cm<sup>3</sup>, 2.85 g/cm<sup>3</sup>, 2.93 g/cm<sup>3</sup>이었다. Fig. 4는 성형체를 파단한 표면의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다. 'WD 100', 'ED 100' 성형체의 파단면에서는 높은 압력(170 MPa)에서도 깨지지 않고 존재하는 커다란 응집입자 덩어리를 보이고 있으나, 'AD 100' 성형체의 파단면에서는 미세한 입자들이 균일하게 분포되어 있다. 성형체에 존재하는 응집입자 덩어리는 응집입자간에 커다란 공극을 형성시킬 뿐만 아니라 입자들을 불균일하게 충전시키는 역할을 하기 때문에 'WD 100' 및 'ED 100'의 성형밀도가 낮게 나타난 것으로 여겨진다.

3.2.2. 소결밀도

Fig. 5는 소결온도에 따른 소결밀도의 변화를 나타낸 것이다. 소결온도 상승과 더불어 소결밀도는 증가하여 1300°C 에서 'WD 100', 'ED 100', 그리고 'AD 100' 소결체의 소결밀도는 각각 이론밀도(6.248 g/cm<sup>3</sup>)의 97.17%, 97.49%, 99.41%에 해당하는 값을 가지며, 1400°C 이상의 온도에서는 소결밀도가 오히려 감소하였다. 'WD100' 및 'ED 100' 소결체의 소결밀도가 'AD 100' 소결체의 소결밀도 보다 낮게 나타난 것은 Fig. 4에서 보이는 것처럼 성형후에도 존재하는 응집입자들과 관계가 있는 것으로

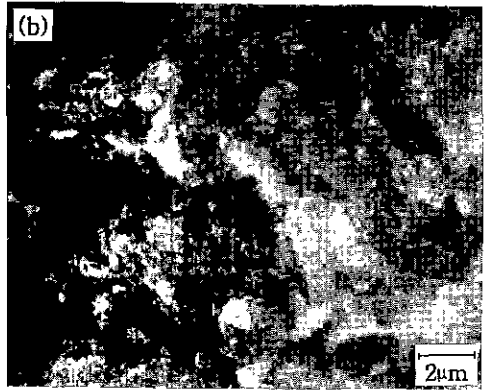
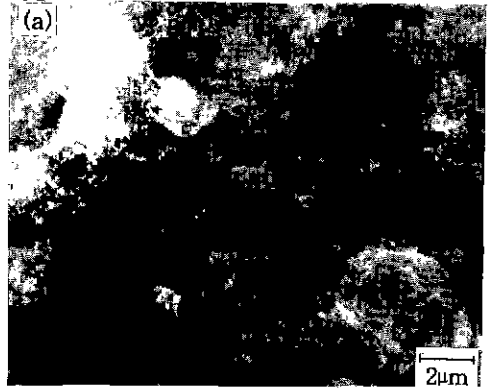


Fig. 4. Scanning electron micrographs of the fractured surface of the green bodies. (a) 'ED 100' (b) 'AD 100'

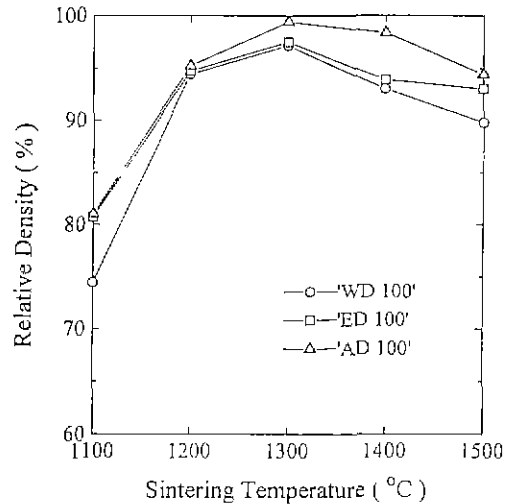


Fig. 5. Relative densities as a function of sintering temperature.

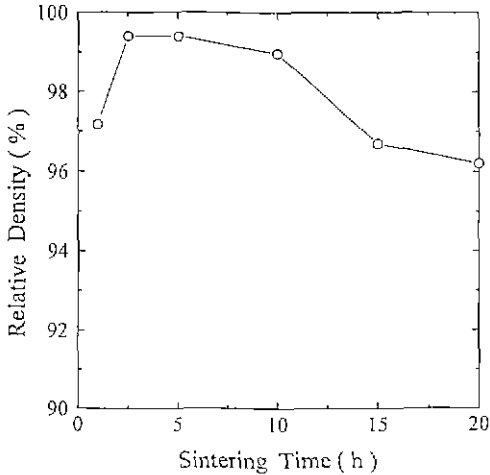


Fig. 6. Relative densities as a function of sintering times for the sample 'AD 100' sintered at 1300 °C.

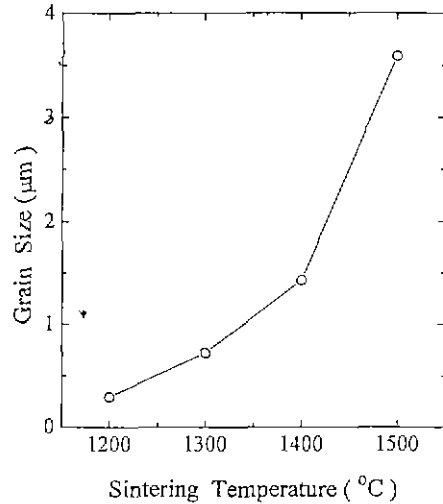


Fig. 7. Grain size variation of the sample 'AD 100' sintered at different temperatures for 2.5 hrs.

여겨진다. 즉, 응집입자들을 함유한 성형체를 소결하면 응집입자 내에서는 입자들이 치밀하게 충전되어 있어 기공의 크기가 작으며, 이러한 기공들은 소결이 진행되면서 확산거리가 짧기 때문에 빨리 소멸되어 치밀화가 일어난다<sup>7)</sup>. 반면에 응집입자 덩어리간에 존재하는 큰 기공들은 수축속도가 느려서 소결후에도 소결체내에 존재하기 때문에 소결밀도를 저하시킨다. 따라서 하소후에 존재하는 강한 응집입자들은 성형밀도 뿐만 아니라 소결밀도를 낮추는 요인임을 알 수 있다.

Fig. 6은 'AD 100'의 성형체를 1300°C에서 1~20시간 동안 소결하여 소결시간에 따른 소결밀도의 변화를 나타낸 것이다. 소결시간이 증가함에 따라 소결밀도도 증가하여 2.5~5시간 동안 소결했을 때 가장 소결밀도가 높게 나타났으나, 15시간 이상 소결한 시편의 경우 소결밀도는 오히려 감소하였다.

### 3.2.3. 미세구조

Fig. 7은 1200~1500°C 온도 범위에서 2.5시간 동안 소결한 'AD 100' 소결체 표면의 주사 전자현미경 사진들로 부터 구한 평균 입자크기를 나타낸 것이다. 평균 입자크기는 소결온도가 상승함에 따라 증가하였다. 1400°C 미만의 소결온도에서는 입자가 서서히 성장하다가 1400°C 이상의 소결온도에서 급격한 입자성장을 보인다. 1200°C에서 소결된 소결체의 미세구조는 아직 치밀화가 이루어지지 않아 입체에 많은 기공들이 존재하였으나, 1300°C에서 소결한 소결체의 표면에는 기공이 거의 없이 입자들이 균일하게 분포되어 있다. 1400°C 이상의 소결

온도에서 소결한 소결체의 표면에는 미세한 균열들이 존재하였다(Fig. 8(a)).

Fig. 9는 1300°C에서 1~20시간의 범위내에서 소결시간을 변화시켜 소결한 'AD 100' 소결체의 평균입자 크기를 나타낸 것이다. 소결시간이 1~5시간에서는 입자들이 급격하게 성장하다가 10시간 이상에서는 완전한 입자성장을 보이고 있다. 15시간 이상 동안 소결된 소결체표면에는 미세균열들이 존재하였다(Fig. 8(b)).

Gupta<sup>12)</sup>는 Y-TZP에서 소결온도가 최고 소결밀도를 갖는 온도에 해당하는 최적 소결온도 이상에서는 소결밀도가 오히려 감소한다고 보고하였다. 그는 소결후 냉각시 정방상이 단사정상으로 상전이가 진행되어 부피팽창으로 시편표면에 미세균열이 생기게 되어 소결밀도가 낮아진다고 주장하였다. 또한 Ce-TZP<sup>13)</sup>에서도 입체 소결온도 이상에서는 냉각중에 정방정상에서 단사정상으로의 상전이에 의해 미세균열이 생성되어 소결밀도가 낮아진다고 보고되었다. 본 연구에서 1400°C 이상의 소결온도 및 1300°C에서 15시간 이상에서 소결밀도가 감소한 것은 냉각중에 정방정에서 단사정상으로 전이할 때 부피팽창에 따른 미세균열들이 Fig. 8과 같이 소결체 표면에 생성되었기 때문으로 여겨진다.

### 3.2.4. 정방정상 지르코니아의 상은 안정성

소결온도 및 소결시간의 변화에 따라 소결체 표면에 존재하는 정방정상을 조사하기 위해서 소결체 표면에 대해 X-선 회절 분석을 하였다. 소결체 표면에 존재하는 정방정상은 Garvie-Nicholson식<sup>14)</sup>으로 정량분석을 행하

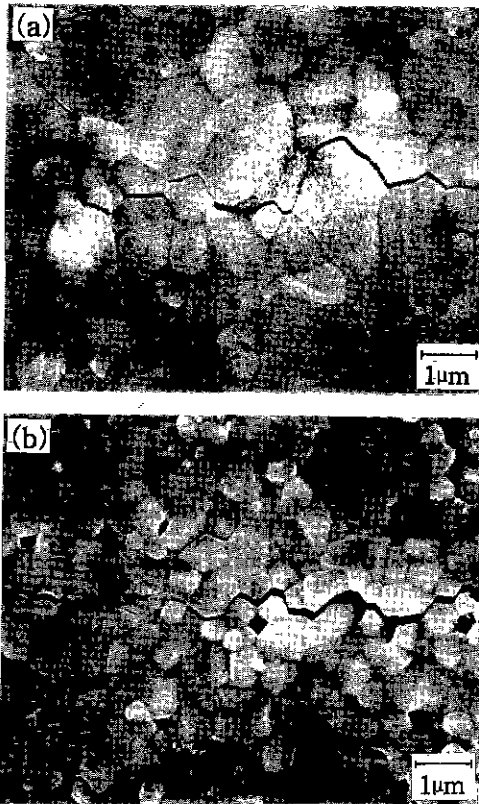


Fig. 8. Scanning electron micrographs of the samples sintered at (a) 1400°C for 2.5 hrs and (b) 1300°C for 15 hrs.

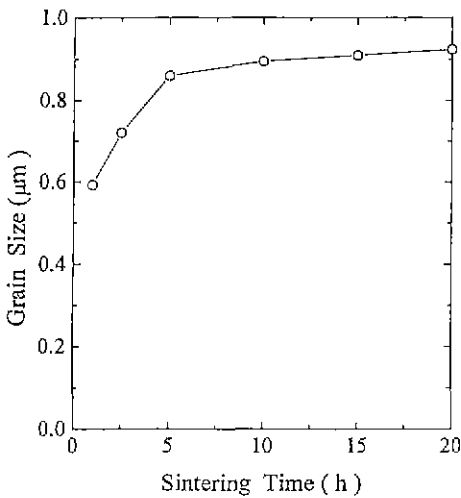


Fig. 9. Grain size variation of the sample 'AD 100' sintered at 1300°C for different times.

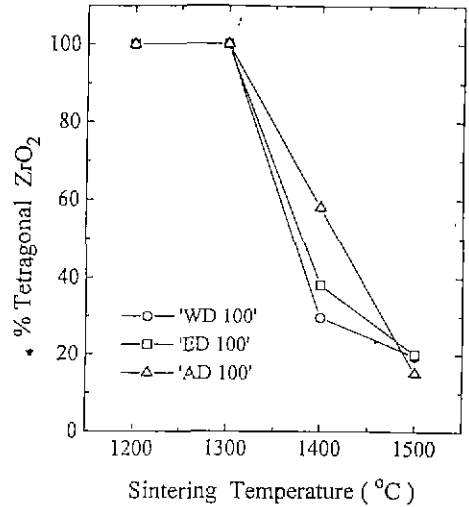


Fig. 10. Amount of tetragonal ZrO<sub>2</sub> for the samples sintered at different temperatures for 2.5 h.

였다.

Fig. 10은 1200°~1500°C 온도 범위에서 2.5시간 동안 소결한 소결체 표면의 X-선 회절결과로부터 구한 정방정상의 양을 나타낸 것이다. 1300°C 이하의 소결온도에서 소결된 소결체의 표면에는 상온에서 정방정 단일상으로 안정화 되었으나, 1400°C에서 소결된 'WD 100', 'ED 100', 그리고 'AD 100' 소결체 표면에는 정방정상의 양이 각각 29.5%, 38%, 57% 존재하였다. 또한 1300°C에서 소결된 소결체표면에는 소결시간이 10시간 이하의 경우에는 정방정상만이 존재하였으나, 15시간 이상 소결했을 때는 단사정상이 약 11% 존재하는 정방정상으로 안정화되었다(Fig. 11). 이와같이 1400°C 이상의 소결온도에서 또는 1300°C에서 15시간 이상 동안 소결된 소결체 표면에서 정방정 상의 양이 감소된 것은 소결후 냉각시 임계 입자크기 이상으로 성장한 정방정상이 단사정상으로 전이하였기 때문으로 여겨진다. 이러한 정방정상에서 단사정상으로의 전이에는 약 4~7%의 부피팽창을 수반하므로 소결체 표면에는 많은 미세한 균열들이 발생하고 이에 따라 소결밀도나 강도, 인성 등이 크게 감소하게 된다.

#### 4. 결 론

ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O와 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O를 출발염으로 사용하여 ZrO<sub>2</sub>+12 mol% CeO<sub>2</sub> 분말을 공침법으로 합성하였다. 합성된 분말들을 서로 다른 공정으로 건조한 다음, 상

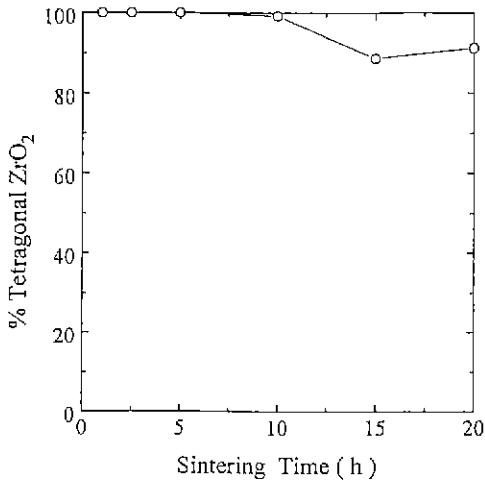


Fig. 11. Amount of tetragonal  $ZrO_2$  for the sample 'AD 100' sintered at  $1300^\circ\text{C}$  for different times.

분석, 미세조직 관찰 및 소결성 등을 조사하였으며, 그 결론은 다음과 같다.

1. 증류수세척, 에탄올세척 그리고 n-butanol에 분산시킨 후 azeotropic distillation으로 준비된 분말들을  $850^\circ\text{C}$ 에서 하소했을 때 평균 입자크기는 각각  $0.61 \mu\text{m}$ ,  $0.48 \mu\text{m}$ ,  $0.29 \mu\text{m}$ 이었으며, 증류수세척 및 에탄올세척 분말에는 강한 응집입자가 존재하였다.

2. 증류수세척, 에탄올세척 그리고 azeotropic distillation으로 준비된 분말의 성형체를  $1300^\circ\text{C}$ 에서 2.5시간 동안 소결 후 얻은 소결밀도는 각각 이론밀도의 97.2%, 97.5%, 99.4%에 해당하였다.

3. 최적 소결조건은  $1300^\circ\text{C}$ 에서 2.5~10시간이었으며, 이 이상의 소결온도 및 소결시간에서는 냉각중에 정방정에서 단사정으로의 상전이가 일어나 소결체 표면에 미세균열들이 생겨 소결밀도가 감소하였다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술처에서 시행한 한·러 국제 공동 과제(UO1230)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. E.C. Subbarao, "Zirconia-an Overview," pp. 1-24 in *Advances in Ceramics*, Vol. 3, Edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981.
2. R. Stevens, "An Introduction to Zirconia," Magnesium Elektron Ltd., 1986.
3. K. Haberko, "Characteristics and Sintering Behavior of Zirconia Ultrafine Powders," *Ceram. Int.*, **5**(4), 148-54 (1979).
4. H. Rumpf and H. Schubert, "Adhesion Forces in Agglomeration Process," pp. 357-76 in *Ceramic Processing before Firing*, Edited by G.Y. Onoda, Jr., and L.L. Hench, Wiley & Sons, New York, 1978.
5. C.F. Zukoski, M.K. Chow, G.H. Bogush, and J.-L. Look, "Precipitation of Uniform Particles: The Role of Aggregation," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **18**, 131-140 (1990).
6. A. Roosen and H. Hausner, "Techniques for Agglomeration Control during Wet-Chemical Powder Synthesis," *Adv. Ceram. Mat.*, **3**(2), 131-37 (1988).
7. F.F. Lange, "Sinterability of Agglomerated Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(2), 83-89 (1984).
8. W.H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Ytria-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 19-22 (1981).
9. C.E. Scott and J.S. Reed, "Laundering Zirconia Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**(6), 587-590 (1979).
10. M.J. Readey and D.W. Readey, "Sintering of  $ZrO_2$  in HCl Atmospheres," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(7), 580-582 (1986).
11. J.C. Wurst and J.A. Nelson, "Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two Phase Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(2), 109 (1972).
12. T.K. Gupta, "Sintering of Tetragonal Zirconia and Its Characteristics," *Sci. of Sint.*, **10**(3), 205-216 (1978).
13. T. Sato and M. Shimada, "Transformation of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Annealing in Water," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(10), 1382-1384 (1985).
14. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(6), 303-305 (1972).