

Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ 구조세라믹스의 제조 및 특성 :

II. 소결체의 기계적 성질 및 열적 안정성

오혁상 · 이윤복 · 김영우* · 오기동 · 박홍채

부산대학교 무기재료공학과

*포항산업과학연구원

(1996년 12월 11일 접수)

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

II. Mechanical Properties and Thermal Stability of Sintered Body

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 December 11, 1996)

요 약

수용성의 ZrOCl₂ · 8H₂O, YCl₃ · 6H₂O 및 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O를 사용하여 공침법으로 다양한 조성의 Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ 분말을 합성하고, 이들의 압분체를 1400, 1500°C에서 2시간동안 공기 중에서 상압소결하였다. 2 mol%Y₂O₃-ZrO₂ 조성의 1400°C 소결체는 강도(1003 MPa)와 미세경도(12.6 GPa) 면에서 제일 우수하였으나, 인성은 10 mol%CeO₂-ZrO₂의 경우가 13.3 MPa·m^{1/2}로 제일 높았다. CeO₂-ZrO₂에 Y₂O₃의 첨가는 소결체의 평균 결정입자의 크기를 감소시켰고, 이로 인하여 강도와 경도는 증가하지만 인성은 감소하였다. 반면에 Y₂O₃-ZrO₂에 CeO₂의 첨가는 수열분위기에서 장시간 저온시효동안 정방정상의 안정화를 향상시키는 효과를 나타내었다.

ABSTRACT

ZrO₂ powders stabilized with Y₂O₃ and CeO₂ of various compositions were prepared by the coprecipitation of water-soluble ZrOCl₂ · 8H₂O, YCl₃ · 6H₂O and Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, and their compacts were pressurelessly sintered at 1400 and 1500°C for 2hrs in air. 2 mol%Y₂O₃-ZrO₂ showed the most superior strength (1003MPa) and microhardness (12.6GPa), while 10 mol%CeO₂-ZrO₂ had the highest toughness (13.3 MPa·m^{1/2}) after sintering at 1400°C. The addition of Y₂O₃ into CeO₂-ZrO₂ decreased mean grain size and increased strength and hardness but decrease toughness. On the other hand, the addition of CeO₂ into Y₂O₃-ZrO₂ enhanced the stability of tetragonal phase during low-temperature aging for a long time under hydrothermal atmosphere.

Key words : Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ powders, Strength, Microhardness, Toughness, Stability of tetragonal phase, Low-temperature aging, Hydrothermal atmosphere

I. 서 론

Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ 계에서 거의 100% 정방정상을 갖는 Y-TZP 또는 Ce-TZP는 우수한 강도와 인성을 보유하므로 구조용 세라믹 재료로서 주목을 받고 있다.¹⁻⁴⁾ TZP의 높은 강도와 파괴인성은 정방정상의 단사정으로서의 응력 유지 상변태에 기인하는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 그런데, 이 상변태는 안정화제의 종류와 양, 입자크기 및 형상, 지지상의 역제(matrix constraint), 입계상과 같은 미세

구조적 또는 조성변수에 의해서 크게 영향을 받는다. Ce-TZP는 Y-TZP에 비하여 열적 안정성이 우수하고 높은 인성을 가지나 강도는 상대적으로 낮다.^{6,7)} 따라서 이들의 단점을 보완하기 위해서 안정화제로서 Y₂O₃와 CeO₂를 동시에 고용시킨 Y,Ce-TZP에 대하여 관심을 가지기 시작하였다.^{8,9)}

본 연구실에서는 공침법으로 Y,Ce-TZP 소결성 분말을 제조하고, 공침물의 건조방법이 하소물의 특성에 미치는 영향과 하소분말의 특성이 성형성 및 소결성에 미

치는 영향을 조사하여 1차적으로 보고¹⁰⁾한 바 있다. 금번 연구에서는 여러 조성을 갖는 Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ 소결체를 제조하고, 이들의 기계적 성질 및 저온 시효동안의 상변태에 미치는 조성의 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말 조제

출발물질로 수용성의 ZrOCl₂·8H₂O(Aldrich사제, 순도 98%), YCl₃·6H₂O(Aldrich사제, 순도 99.95%) 및 Ce(NO₃)₃·6H₂O(Aldrich사제, 순도 99%)를 사용하였다. Y₂O₃:CeO₂:ZrO₂의 몰비(mol%)가 2:0:98(이하 '조성 Z2Y'라 표기함), 2:6:93(조성 Z2Y6Ce), 2:10:88(조성 Z2Y10Ce), 1:10:89(조성 Z1Y10Ce) 및 0:10:90(조성 Z10Ce)가 되도록 이들 염을 칭량하여 혼합한 후 증류수에 용해시켜 0.2M 농도의 혼합 수용액을 제조하고, 균질한 혼합을 위하여 3시간 동안 교반하였다.

pH 10으로 조절된 암모니아 수(Junsei사제, 특급시약)에 혼합수용액을 약 2 ml/min의 속도로 적하시켜 공침시킨 후, 공침물을 진공여과하고 소결성을 저하시키는 것으로 알려진 Cl⁻이온¹¹⁾을 제거시키기 위하여 탈이온 증류수를 사용하여 반복 수세하였다. 수세된 겔상의 공침물을 약 80°C에서 건조시킨 후 850°C에서 1시간 하소시켰다.

플리에틸렌 용기에 하소물과 지르코니아 불을 넣고 에틸알코올을 분산매로 하여 24시간 동안 ball milling하였다. 분쇄물을 건조시킨 후 140 mesh 분급망을 사용하여 체가름 하였다.

2.2. 성형 및 소결

15×15×60 mm 각형의 금형몰드에 과립화된 분말을 투입하고 20 MPa의 압력으로 일축가압한 뒤 200 MPa의 압력으로 3분간 냉간 정수압 성형하였다. 성형체를 super kanthal로(Lenton사제, LTD 1700)를 사용하여 4°C/min의 속도로 승온하여 1400, 1500°C에서 각각 2시간 유지시켜 소결한 후 4°C/min의 속도로 실온까지 냉각하였다.

2.3. 소결체의 상분석, 밀도, 미세구조

소결체의 결정상을 동정하고 정량분석 및 격자정수를 측정하기 위하여 X-선회절분석(Rigaku사제, D-MAX 3)을 행하였다. 격자정수 및 정량분석을 위하여 Si 표준 분말을 사용하여 피크의 위치를 보정하고, Ni-filtered CuK α , 40 KV, 20 mA, step scanning speed 0.25°/min 조건으로 피크의 위치를 결정하고, 회절도의 적분 강도를 구하였다. 단사정상과 정방정상의 체적분율은

Toraya식¹²⁾을 적용하여 계산하였다.

소결체의 밀도를 측정하기 위하여 헬륨(He)기체를 이용한 밀도측정장치(Micromeritics사제, Acc-Pyc 1330)를 사용하였다.

소결시편을 표면연마, 열에칭 후 주사형 전자현미경(Jeol사제, JSM-5400)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 결정입자의 크기를 Image Analyzer(Cambridge Instrument사제, Quantiment 570)를 사용하여 결정하였다.

2.4. 기계적 성질

취입강도는 multi-cutter(Maruto사제, MX-833)를 사용하여 3×4×38 mm의 크기로 소결체를 절단한 후 0.5 μ m 다이아몬드 분말로 표면연마한 시편을 만능시험기(Instron사제, Model 6025)를 사용하여, inner span 10 mm, outer span 30 mm, cross head speed 0.5 mm/min의 조건으로 측정하였다. Vickers경도와 파괴인성은 Vickers미세경도 시험기(Matsuzawa사제, DVK-1)을 사용하여 하중 10 kg, loading time 10초, loading speed 70 μ m/sec의 조건으로 압자압입법에 의하여 측정하였다. 파괴인성은 B. R. Lawn 등¹³⁾에 의하여 제안된 식으로 구하였다.

2.5. 시효조건

저온에서 정방정상의 열적 안정성을 조사하기 위하여 autoclave를 사용하여 온도 150°C에서 24, 48, 96, 192시간동안 수열 분위기에서 각각 유지시킨 후 X-선회절분석 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X-선 회절 분석

1400°C에서 소결한 시편에 대한 X-선회절패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 1500°C 소결체의 회절 패턴도 이와 유사하였다. 조성 Z10Ce의 소결체는 결정성이 낮은 단사정상으로 거의 구성되어져 있었으나(Fig.1(e)), 그 이외의 조성을 갖는 소결체에서는 정방정상이 주상으로 확인되었다. 이는 CeO₂만을 사용하여 상온에서 정방정상을 안정화시키기 위해서는 12 mol% 이상의 CeO₂가 필요하다는 기존의 보고¹⁴⁾와 일치하였다.

X-선회절도의 적분강도로부터 계산한 소결체의 조성에 따른 정방정상의 체적분율을 Table 1에 나타내었다. 조성 Z10Ce 소결체의 경우 23~46vol% 정도의 낮은 할량의 정방정상이 존재하였으나, 그 이외의 다른 조성을 갖는 소결체에서는 상온하에서 97vol% 이상의 정방정상이 유지되었다. 특히, 조성 Z2Y10Ce 소결체의 경우는

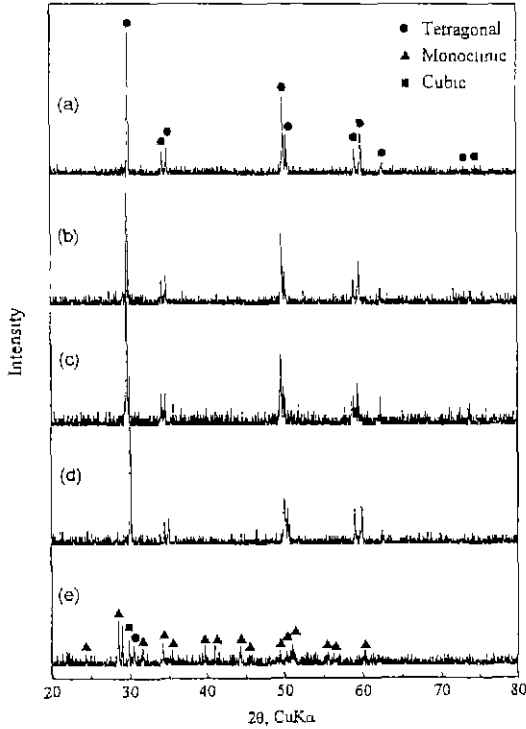


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of specimens sintered at 1400°C for 2hrs. (a) Z2Y (b) Z2Y6Ce (c) Z2Y10Ce (d) Z1Y10Ce (e) Z10Ce

냉각과정중 상변태가 거의 일어나지 않은 것으로 확인 되었다. 따라서 정방정상의 안정화의 관점에서만 본다면 Y_2O_3 와 CeO_2 의 총 첨가량이 12 mol%의 경우가 가장 효과적이었다. 정방정상의 함량이 낮은 조성 Z10Ce 소결체의 경우 소결온도가 1400°C에서 1500°C로 증가함에 따라서 정방정상의 감소율은 50.4% 정도로 컸으나, 그 이외의 조성에서는 감소율이 1%이하로 미미하였다.

본 실험에서 사용한 안정화제로서의 Y_2O_3 와 CeO_2 는 둘 다 상온에서 안정한 입방정상을 가지고, 이트륨(Y^{3+} : 0.1019 nm)과 세리움(Ce^{4+} : 0.097 nm)은 지르코늄(Zr^{4+} : 0.084 nm)보다 큰 이온반경을 갖는다. 이러한 관점에서 보면, Zr^{4+} 에 보다 근접하는 이온반경을 갖는 CeO_2 가 보다 효과적인 안정화제로 작용⁵⁾할 것으로 생각된다. 그러나 Ce-TZP의 경우 고온, 공기 분위기 하에서 소결시 세리움은 이온반경이 Y^{3+} 보다 큰 Ce^{4+} (0.1143 nm)상태로 존재할 수 있고¹⁹⁾, 또한 정방정상에서 단사정상으로의 자발적인 변태를 일으키기 위한 임계입자크기 이상으로 보다 용이하게 입성장을 일으키므로⁴⁾ Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 Z2Y 소결체가 냉각시 정방정상을 유지하는데 반하여 Z

Table 1. Volume Fraction of Tetragonal Phase of Sintered Specimens.

Batch Composition	Volume Fraction (%)	
	1400°C, 2hrs	1500°C, 2hrs
Z2Y	99.9	98.9
Z2Y6Ce	99.9	99.9
Z2Y10Ce	100	100
Z1Y10Ce	98.7	97.9
Z10Ce	46.0	22.8

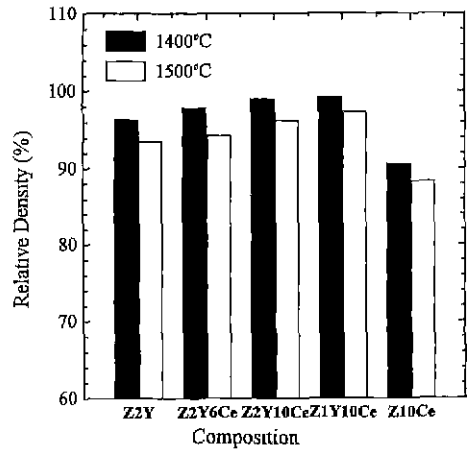


Fig. 2. Relative density of specimens sintered at 1400°C and 1500°C for 2hrs.

10Ce 소결체는 다량의 입자가 단사정상으로 상전이 하는 것 같다.

3.2. 소결체의 밀도 및 미세구조

1400, 1500°C 소결체의 조성에 따른 상온에서의 상대밀도를 Fig. 2에 나타내었다. 동일한 조성의 경우 1400°C 소결체에 비하여 1500°C 소결체의 밀도가 전반적으로 2~4% 정도 감소하였다. 상온에서 XRD 분석결과 단지 23~46vol% 정방정상을 보유한 조성 Z10Ce 소결체의 상대밀도가 88~90%로 가장 낮았으며, 조성 Z1Y10Ce 소결체의 상대밀도가 97~99%로 가장 높았다.

1400°C 소결체의 미세구조를 Fig. 3에, 1400, 1500°C 소결체의 평균입자크기를 Fig. 4에 나타내었다. 1500°C 소결체의 미세구조는 입성장을 제외하고는 1400°C 소결체의 경우와 유사하였다. 조성 Z10Ce 소결체가 가장 큰 평균입자크기(0.93~1.60 μm)를 나타낸 반면에 조성 Z2Y 소결체가 가장 적은 평균입자크기(0.35~0.42 μm)를 나타내었다. 또한 Y_2O_3 와 CeO_2 가 동시에 첨가된 소결체 (Y,Ce-TZP)의 평균입자크기는 이들의 사이값을 가졌다. 조성에 따른 입자크기의 이러한 차이는 입계의 이동도의

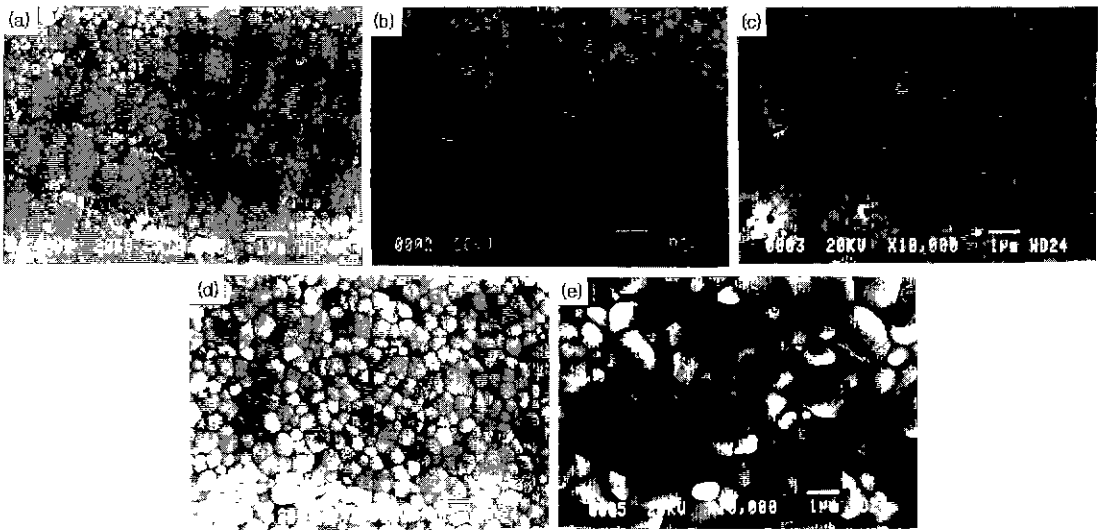


Fig. 3. Scanning electron micrographs of specimens sintered at 1400°C for 2hrs. (a) Z2Y (b) Z2Y6Ce (c) Z2Y10Ce (d) Z1Y10Ce (e) Z10Ce

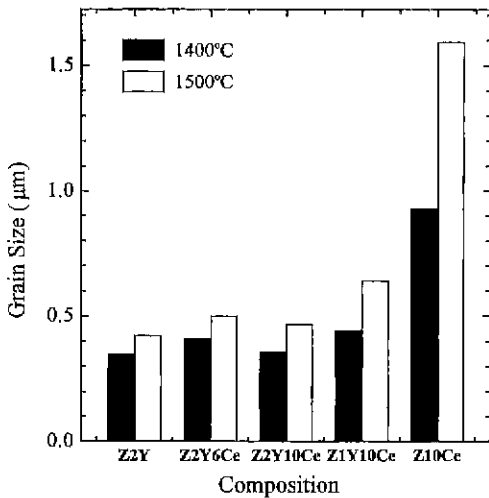


Fig. 4. Mean grain size of specimens sintered at 1400°C and 1500°C for 2hrs.

차이에 기인한다. Y₂O₃-ZrO₂계에서의 입성장은 용질에 의한 방해기구(solute drag mechamsm)에 의하여 억제된다.¹⁵⁾ 즉, Y-TZP와 Y,Ce-TZP에 있어서 이트륨이 입계에 편석되고, 이것이 입성장을 억제시키는 요인으로 작용하나 Ce-TZP의 경우는 입계에 세륨이 편석되지 않음으로 이러한 효과가 나타나지 않는다.^{4,15)} 따라서 Ce-TZP의 입성장을 억제시키기 위한 소량의 Y₂O₃의 첨가는 상당히 효과적이라 하겠다.

정방정 지르코니아의 단사정으로의 자발적인 변태는

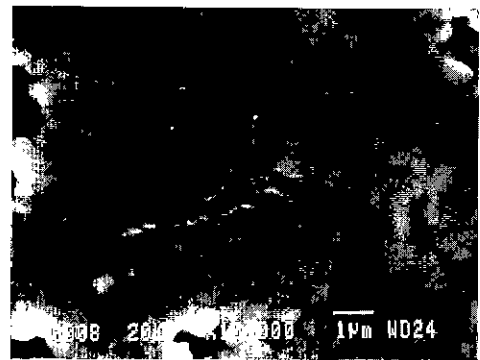


Fig. 5. Scanning electron micrograph of Z2Y10Ce specimen sintered at 1500°C for 2hrs.

조성뿐만 아니라 입자크기에 의존한다. 변태온도는 입자 크기가 감소할수록 낮아지며, 이러한 사실은 정방정상의 안정화의 정도는 작은 입자를 갖는 소결체의 경우가 큰 입자를 갖는 소결체에 비하여 크다는 것을 의미한다. 조성에 따라서 다소간의 차이가 있지만 10 mol%CeO₂-ZrO₂에서의 정방정상에서 단사정으로의 자발적인 상변태를 위한 임계입자크기는 대략 1µm이하이고, Y₂O₃-ZrO₂계에서는 0.5~1.0µm인 것으로 보고^{27,16,17)}되어 있다. 본 실험에서 얻은 조성 Z10Ce 소결체의 평균입자크기가 0.9µm 정도임을 감안한다면 냉각시 상당량의 정방정 입자가 단사정으로 변태(Table 1)하였을 것이고, 이로 말미암아 생성된 격자 팽창과 미세균열이 소결밀도를 낮추는(Fig. 2) 주된 요인으로 작용한 것으로 추정된다.

합성분말의 압분체를 1500°C까지 연속가열시 지속적인 수축¹⁰⁾을 나타내었음에도 불구하고 1500°C 소결체가 1400°C 소결체에 비하여 상온에서의 밀도가 전반적으로 낮은 것은 냉각과정 중 상대적으로 많은 양의 임계크기 이상의 정방정 입자가 단사정으로 상변태하였고 또한 부분적으로 과도한 입성장에 따른 큰 기공의 생성(Fig. 5)에 기인한다 하겠다.

Table 1과 Fig. 4의 data에서 측정된 단사정상의 부피분율과 평균입자크기와의 단순한 관계(Fig. 6)로부터 평균입자크기가 0.7 μm에서 0.9 μm으로 증가함에 따라 단사정상의 존재량이 급격히 증가함을 알 수 있었다.

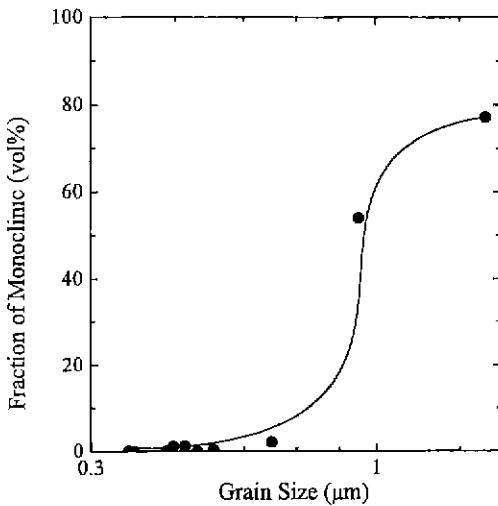


Fig. 6. Relationship between mean grain size and volume fraction of monoclinic phase.

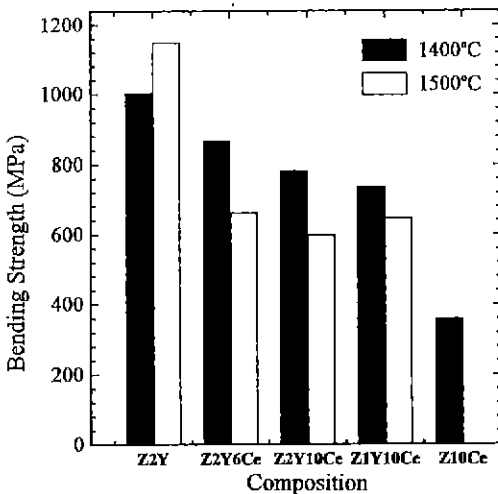


Fig. 7. Four-point bending strength of specimens sintered at 1400 and 1500°C for 2hrs.

3.3. 기계적 성질

소결체의 조성에 따른 4점 쪼임강도(σ_f), Vickers 미세경도(H_v) 및 파괴인성(K_{Ic}) 값을 Fig. 7, 8, 9에 각각 나타내었다. 전반적으로 살펴보면, Ce-TZP(Z10Ce) 소결체에 비하여 Y-TZP(Z2Y) 소결체가 높은 σ_f 및 H_v 값을 보유했으나 K_{Ic} 값은 상대적으로 낮았다. 또한 Y, Ce-TZP 소결체의 기계적 물성은 Y-TZP와 Ce-TZP 소결체의 사이값을 나타내었다.

조성 Z2Y의 1500°C 소결체의 σ_f 가 1130 MPa 정도로 가장 컸으며, 조성 Z10Ce의 1400°C 소결체의 σ_f 가 360 MPa으로 가장 낮았다. 조성 Z10Ce의 1500°C 소결체는

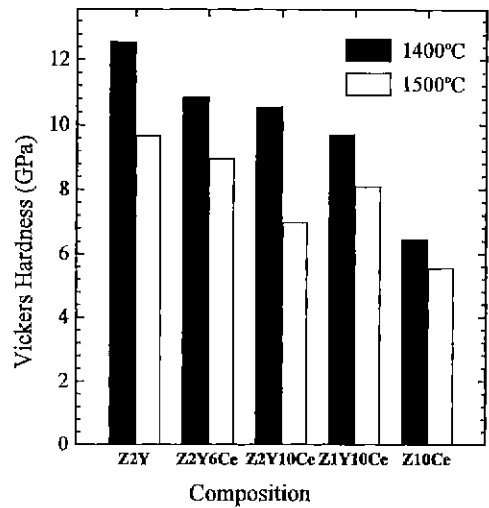


Fig. 8. Vickers hardness of specimens sintered at 1400 and 1500°C for 2hrs.

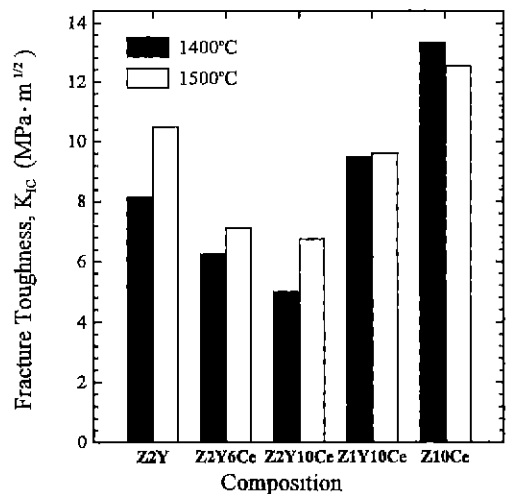


Fig. 9. Fracture toughness of specimens sintered at 1400 and 1500°C for 2hrs.

냉각과정 중 생성된 다량의 균열로 인하여 꺾임강도 규격에 맞는 시편을 제작할 수 있었다. 동일한 조성을 갖는 경우 Z2Y를 제외하고는 평균입자크기가 작은(Fig. 4) 1400°C 소결체가 1500°C 소결체에 비하여 높은 α_f 값을 나타내었다. J. Wang 등¹⁹⁾에 의하면, Y-TZP(2, 2.5, 3 mol% Y₂O₃ 함유)의 파괴강도와 인성은 소결온도로부터 냉각될 때 정방정상의 단사정으로의 자발적인 변태가 일어나는 임계크기까지 입자의 크기가 증가할 때 거의 직선적으로 증가하나, 이와는 반대로 Ce-TZP의 경우는 감소한다. 따라서 본 실험에서 순수한 Y-TZP에 해당하는 조성 Z2Y 소결체의 입자크기가 임계입자크기 이하인 0.4 μ m까지의 증가는 정방정상의 단사정으로의 변태를 일으키는데 요구되어지는 응력을 증가시키고 이로 말미암아 파괴강도값을 증가시키는 것으로 생각된다. Z10Ce 소결체의 K_{IC}값이 13.3 MPa.m^{1/2}으로 가장 높았다. Y₂O₃의 첨가는 CeO₂-ZrO₂에 비하여 파괴인성을 감소시켰다. Z10Ce 소결체의 정방정상의 부피분율이 단지 46 vol%(1400°C)와 23 vol%(1500°C)으므로 이 소결체에 있어서 높은 파괴인성은 전적으로 응력유기 상변태 기구에 기인한 것 같지는 않다. 따라서 이 소결체의 경우 상대적으로 낮은 밀도(Fig. 2)와 냉각과정 중 다량의 입자들의 상변태(Table 1)로 인하여 생성된 미세균열에 의한 microcrack toughening 기구에 의한 인성의 증가로 예상되거나 자세한 것은 추후 더 검토하여야 할 것이다. 조성 Z10Ce를 제외한 97%이상의 정방정상을 보유하는 다른 조성의 소결체에서는 조성에 따라 다소간의 차이가 있으나 평균입자크기가 증가할수록 인성이 증가하였다. 소결체에 대한 XRD 분석에 의한 격자정수값의 측정결과, 안정화제의 첨가량이 증가할수록 소결체의 격자정수값은 증가하였으나 c축에 비하여 a축의 증가율이 높기 때문에 c/a값은 감소하였다. 특히 조성 Z2Y10Ce 소결체는 제일 작은 격자정수비, c/a=1.0147±0.0005를 나타내었으며, 이는 무변태성 정방정상(non-transformable tetragonal)의 생성 가능성이 높다는 것을 의미하고,¹⁸⁾ 이로 인하여 이 조성을 갖는 소결체가 상대적으로 낮은 인성을 보유하는 것으로 생각된다.

3.4. 정방정상의 안정성

1400°C 소결체를 autoclave를 이용한 150°C 수열 분위기에서 0~192시간 동안 시효(aging)시킨후 단사정상의 생성량을 Fig. 10에 나타내었다. 조성 Z2Y 소결체의 경우 50시간 이내에 거의 100 vol%까지 단사정상의 양이 급격히 증가하였고, 거시적으로도 이 시편에 많은 균열이 생기고 모서리가 떨어져 나가는 현상을 확인할 수 있었다. 조성 Z2Y6Ce, Z2Y10Ce, Z1Y10Ce 소결체의 경우 192시간까지 거의 상변태가 일어나지 않았다. 따라

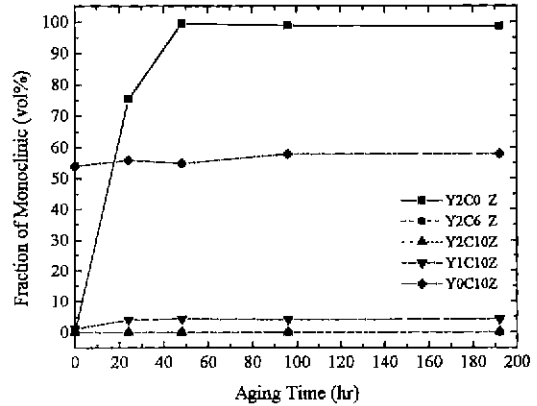


Fig. 10. Formation of m-ZrO₂ by aging at 150°C of 1400°C-sintered specimens.

서 Y-TZP에 CeO₂를 첨가함으로써 정방정상을 안정화시킬 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

공침법으로 합성된 여러 조성을 갖는 Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ 소결체를 제조하고, 이의 기계적 성질, 미세구조, 저온열화 저항성 등을 검토하였다.

1. 1400, 1500°C에서 2시간 소결하여 조성 Z10Ce를 제외한 전 조성에서 97 vol% 이상의 정방정상을 갖는 TZP 소결체를 제조할 수 있었다. 소결밀도는 조성 Z10Ce의 경우가 이론밀도의 90%이하로 비교적 낮았고, 나머지 조성을 갖는 소결체의 경우 94% 이상을 나타내었다.
2. CeO₂-ZrO₂에 Y₂O₃의 첨가는 결정입자의 성장을 억제하였고, 이로 인하여 경도 및 파괴강도가 증가하였으나 인성치는 감소하였다.
3. Y-TZP의 수열분위기에서의 저온열화현상은 CeO₂의 첨가에 의해서 개선시킬 수 있었고 Y,Ce-TZP의 경우 150°C, 192시간 시효동안 정방정상의 단사정상으로의 자발적인 상변태가 일어나지 않음을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 1996년도 한국과학재단 핵심전문연구과제(과제번호 : 961-0802-018-1) 지원에 의한 결과이며, 당재단에 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 & 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. Haberk, "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 D. J. Green, R. H. J. Hannink and M. V. Swain, "Transformation Toughening of Ceramics," CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 17-95(1989).
 - 6 K. Tsukuma, Y. Kubota and T. Tsukidate, "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.
 - 7 K. Tsukuma, "Mechanical Properties and Thermal Stability of CeO₂ Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(10), 1386-89(1986).
 - 8 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).
 - 9 J.G. Duh and M.Y. Lee, "Fabrication and Sinterability in Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂," *J. Mater. Sci.*, **24**, 4467-4474(1989).
 10. H. S. Oh, Y. B. Lee, Y. W. Kim, K. D. Oh and H. C. Park, "Preparation and Characteristics of Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ Structural Ceramics : I. Synthesis and Sinterability of Powder," *J. Kor Ceram. Soc.*, **33**(9), 1057-1063(1996).
 11. M. J. Ready and D. W. Ready, "Sintering of ZrO₂ in HCl Atmospheres," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(7), 580-582(1986).
 12. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Quantitative Analysis of Monoclinic-Stabilized Cubic ZrO₂ Systems by X-Ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(3), C-183-C-184(1984).
 13. B. R. Lawn and E. R. Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mat. Sci.*, **10**, 2016-2024(1975).
 14. E. Tani, M. Yoshimura and S. Somiya, "Revised Phase Diagram of the System ZrO₂-CeO₂ Below 1400°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(7), 506-510(1983).
 15. M. M. R. Boutz, A. J. A. Winnubst and A. J. Burggraaf, "Yttria-Ceria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals Sintering, Grain Growth and Grain Boundary Segregation," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **13**, 89-102(1994).
 16. V. C. Pandolfilli, A. J. Rodrigues and R. Stecers, "Effects of TiO₂ Addition on the Sintering of ZrO₂. TiO₂ Compositions and on the Retention of the Tetragonal Phases of Zirconia at Room Temperature," *J. Mater. Sci.*, **26**, 5327-5334(1991).
 17. K. Tsukuma and M. Shimada, "Strength, Fracture Toughness and Vickers Hardness of CeO₂-Stabilized Tetragonal ZrO₂ Polycrystals(Ce-TZP)," *J. Mater. Sci.*, **20**, 1178(1985).
 18. W. E. Lee and W. M. Rainforth, "Ceramic Microstructures ; Property Control by Processing," Published by Chapman and Hall, 317-380(1994)
 19. J. Wang, X. H. Zheng and R. Stevens, "Fabrication and Microstructure-Mechanical Relationships in Ce-TZPs," *J. Mater. Sci.*, **27**, 5348-5356(1992).