Y₂O₃안정화제 첨가량에 따라 수열합성법으로 제조된 ZrO₂-Xmol% Y₂O₃분말의 합성 및 기계적 특성

이학주 · 김택남^{*†} · 배성철^{*} · 고명원^{**} · 류재경^{***}

배재대학교대학원 재료공학과, ^{*}배재대학교 정보전자소재공학과,
^{**}광양보건대학 치기공과, ^{***}신흥대학 치기공과

Hydrothermal Synthesis and Mechanical Characterization of ZrO₂ by Y₂O₃ Stabilizer Contents

Lee Hak Joo, Kim Taik Nam^{*†}, Bea Sung Chul^{*}, Go Myung Won^{**} and Ryu Jae Kyung^{***}

Department of Materials Science and Engineering, Paichai University, Daejeon 302-735, Korea

^{*}Department of Information and Electronic Materials Engineering, Paichai University, Daejeon 302-735, Korea

^{**}Department of Dental lab. Technology, Kwamng Yang Health College University

^{***}Department of Dental Technology, Shinheung College University

(2010년 9월 1일 접수 : 2010년 10월 1일 최종수정 : 2010년 10월 4일 채택)

Abstract In this study, partially stabilized zirconia was synthesized using a chemical Y₂O₃ stabilizer and hydrothermal method. First, YCl₃-6H₂O and ZrCl₂O-8H₂O was dissolved in distilled water. Y-TZP (a Y₂O₃-doped toughened zirconia polycrystalline precursor) was also prepared by conventional co-precipitates in the presence of an excess amount of NH₄OH solution under a fixed pH of 12. The Y-TZP precursors were filtered and repeatedly washed with distilled water to remove Cl⁻ ions. ZrO₂-Xmol%Y₂O₃ powder was synthesized by a hydrothermal method using Teflon Vessels at 180°C for 6 h of optimized condition. The powder added with the Xmol%- Y₂O₃ (X = 0,1,3,5 mol%) stabilizer of the ZrO₂ was synthesized. The crystal phase, particle size, and morphologies were analyzed. Rectangular specimens of 33 mm × 8 mm × 3 mm for three-point bend tests were used in the mechanical properties evaluation. A tetragonal phase was observed in the samples, which contains more than 3 mol% Y₂O₃. The 3Y-ZrO₂ agglomerated particle size was measured at 7.01 μm. The agglomerated particle was clearly observed in the sample of 5 mol % Y₂O₃-ZrO₂, and the agglomerated particle size was measured at 16.4 μm. However, a 20 nm particle was specifically observed by FE-SEM in the sample of 3 mol% Y₂O₃-ZrO₂. The highest bending fracture strength was measured as 321.3 MPa in sample of 3 mol% Y₂O₃-ZrO₂.

Key words Y-TZP, hydrothermal, bending strength, tetragonal phase.

1. 서 론

지르코니아는 높은 용융온도(2700°C)를 지닌 내열성재료로서 열전도도가 낮고 내식성이 우수하여 현재 고온구조재료분야에 폭넓게 이용되고 있다. 그러나 지르코니아는 이러한 장점에도 불구하고 세라믹재료가 가지고 있는 단점인 취성 때문에 그 사용이 제한되어 있다.¹⁾ 그러나, 1975년 Garvie 등에 의해 상변태에 의하여 강도가 증진되고 세라믹스의 단점인 취성을 개선할 수 있음이 밝혀졌다.²⁾ 그 후 고강도 및 고인성의 지르코니아 분말 제조의 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 일반적으로 CaO,

MgO, Y₂O₃등의 산화물을 안정화제로 첨가하여 단점인 취성을 개선하고자 하는 여러 연구자들의 연구가 계속되고 있으나 Y₂O₃가 용해도면과 소결성면에서 다른 첨가제들보다 효율이 좋음이 밝혀진 후 Y₂O₃ 첨가제를 중심으로 많은 연구가 진행되고 있다.³⁻⁶⁾

또한 이러한 지르코니아가 갖는 장점 때문에 최근에는 치과용 재료분야에서도 연구 및 개발이 행해지고 있다.⁷⁻⁸⁾ 일반적으로 지르코니아 세라믹재료는 자연치아의 에나멜보다 강도가 강하여 치아를 마모시키고, 취성이 있어 낮은 인장강도 하에서도 쉽게 파괴되는 단점이 있다. 그러나 이러한 취성을 보완하고 지르코니아 재료의 장점인 생체친화성과 화학적 안정성 및 내변색성의 물성을 잘 활용한다면 치과용 재료분야의 주요재료로 대체 될 수 있을 것이다.

부분안정화 지르코니아 분말의 일반적인 제조법은 생산

[†]Corresponding author

E-Mail : tnkim@pcu.ac.kr (K. T. Nam)

적인 측면을 고려하여 고상법을 위주로 생산되어 왔다. 그러나 고상법을 이용하여 제조된 지르코니아 분말들은 일반적으로 입자크기가 크고, 입자의 분포도 넓으며, 입자의 형상도 불규칙적이다.⁹⁾ 따라서 소결체의 물리적, 화학적 특성이 떨어진다. 이에 반하여 습식법인 졸-겔법,¹⁰⁾ 수열합성법,¹¹⁻¹⁴⁾ 알콕사이드법, 침전법¹⁵⁻¹⁶⁾ 등은 미세하고 고순도의 분말을 제조할 수 있기 때문에, 많은 연구가 이루어져왔고 그 장점 또한 이미 규명이 된 상황이다. 그러나 분말제조에 있어 경제성을 고려하였을 때 제조시간이나 온도 등의 조건이 명확하게 규명되어 있지 않은 실정이다. 본 연구에서는 치과용 인공치아재료로 활용할 수 있는 미세하고 고순도의 부분안정화 지르코니아 분말을 경제적인 측면을 고려하여 수열합성법으로 제조하였고, 안정화제인 Y₂O₃의 첨가량에 따른 최적조건의 부분안정화 지르코니아 분말제조와 인공치아로 이용하기 위한 기계적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 합성방법 및 성형

본 실험에서 합성에 사용한 출발 시약은 ZrCl₂·8H₂O (90%, F.W-322.25, Aldrich, USA)과 YCl₃·6H₂O (99.9% F.W-303.36 Aldrich, USA)을 사용하였다. ZrO₂-Xmol% Y₂O₃ (X=0,1,3,5)를 제조하기 위하여, 증류수 100 ml에 ZrCl₂·8H₂O와 YCl₃·6H₂O를 용해 시킨 후 NH₄OH (7.56 M, DC chemical, Korea)을 이용 pH=12로 조절하고 공침시켜, ZrO₂-Xmol% Y₂O₃ precursor 용액을 제조하였다. 제조된 ZrO₂-Xmol% Y₂O₃ precursor에서 NH₄⁺ 이온 및 Cl⁻ 이온을 제거하기 위해 원심분리기를 이용하여 10000 rpm, 3회 증류수 150 ml로 세척하였다. 세척된 ZrO₂-Xmol% Y₂O₃ precursor와 증류수 70 ml를 Teflon Vessels에 담아 Heating Jacket을 열원으로 사용하여 Autoclave (100cc, 302AC, Parr, USA) 내에서 반응시간을 6시간으로 고정하고 반응온도 150°C~200°C에서 수열합성하였고 그런 다음 수열합성된 분말을 70°C의 건조기에서 12시간 건조하여 각각의 Y₂O₃가 첨가된 지르코니아 분말을 얻었다.

또한 기계적 특성을 살펴보기 위한 시편제작은 각각의 분말을 가로 33 mm, 세로 8 mm, 높이 1 mm의 직육면체 시편으로 만들기 위해 프레스를 이용하여 380MPa로 일축가압 성형하였다. 그런 다음 직육면체 시편을 전기로를 사용하여, 승온속도 5°C/min로 1500°C에서 1시간 소결하고 로냉하였다. 이 과정을 Fig. 1에 도식화하여 나타내었다.

2.2 특성분석

합성된 ZrO₂-Xmol% Y₂O₃분말의 결정상 분석을 위해, XRD (Shimadzu, Japan)를 이용하여 2°/min, CuKα1, 20°~

80°의 조건으로 조사하였다. 입자의 크기와 미세구조 관찰을 위해서 주사전자현미경 SEM (Optiphot-100, Japan), FE-SEM (Sirion, FEI, Netherlands)을 이용하여 관찰하였으며, 열적거동을 관찰하기 위해 TG-DTA (MAC-TG-DTA 2000, Japan)를 사용하고, 분석조건은 1000°C까지 승온속도 5°C/min으로 공기분위기하에서 조사하였다. 합성된 분말의 응집입자크기 및 분포를 관찰하기 위해 입도분석기 (Master sizer 2000, Malvern, Germany)를 이용하여 조사하였다. 또한 기계적 특성인 굽힘강도 측정을 위해서는 직사각형 시편형태로 성형되어 소결된 시편을 만능시험기 (Hounsfield, England)를 이용하여 3점 굽힘강도 시험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

수열합성법으로 최적의 3 mol% Y₂O₃가 첨가된 ZrO₂ 분말 합성조건을 알아보기 위해 합성시간을 고정하고 반응온도를 변화시켜 실험을 행하였다. Fig. 2은 150~200°C의 반응온도 조건에서 6시간동안 수열합성하였을 때, 얻

Fig. 1. Schematic diagram procedure of Xmol%Y-ZrO₂.

Fig. 2. XRD patterns of obtained 3 mol%Y-ZrO₂ powder by hydrothermal reaction at various temperatures for 6 h. a) 150°C-6 h, b) 160°C-6 h, c) 170°C-6 h, d) 180°C-6 h, e) 190°C-6 h and f) 200°C-6 h.

Fig. 3. XRD patterns of obtained Xmol%Y-ZrO₂ powder by hydrothermal reaction. a)precursor, b)ZrO₂, c)1Y-ZrO₂, d)3Y-ZrO₂ and e)5Y-ZrO₂.

어진 3Y-ZrO₂ 분말의 결정상을 분석한 XRD 결과이다. 각각의 반응온도에 상관없이 모든 조건에서 결정성이 좋은 정방정(Tetragonal) 결정상을 보이는 분말을 얻을 수 있었다. 정방정 결정상의 주피크 강도가 150°C 에서부터 180°C 까지, 반응온도가 증가함에 따라 점점 증가하는 경향을 보이다가, 190°C 이상에서는 더 이상 증가하지 않은 것을

Fig. 5. FE-SEM image of obtained 3mol%Y-ZrO₂ powder by hydrothermal at 180°C for 6 h.

볼 수 있었다. 따라서 본 실험에서 결정성이 좋은 정방정 결정상을 보이는 3 mol% Y₂O₃가 첨가된 부분안정화 지르코니아 분말의 최적 수열합성조건은 180°C, 6시간으로 판단되었고, 따라서 모든 일련의 실험들은 180°C, 6시간 수열합성조건을 기준으로 실험하였다.

일반적으로 공침한 precursor 들의 결정상들은 비정질을 나타낸다. 대표적으로 공침시킨 순수한 지르코니아의 precursor의 XRD 결정상을 Fig. 3(a)에 나타내었다. 상기에서 180°C, 6시간의 수열합성 최적조건으로 제조된 Y₂O₃의 첨가 함량을 변수로 한 지르코니아 분말의 XRD 결과를 Fig. 4(b-e)에 나타내었다. 순수ZrO₂와 1Y-ZrO₂ 분말 시료에서는 단사정(Monoclinic)과 정방정의 두 결정상이 공존하는 분말이 얻어져, 3 mol% 이하의 Y₂O₃가 첨가되었을 때는 정방정 결정구조를 가지는 분말 대부분에 Y₂O₃의 첨가량에 따른 단사정 결정구조를 가지는 분말이 혼합되어 얻어지는 것을 알 수 있었다. 3Y-ZrO₂와 5Y-ZrO₂ 분말에서는 최적 수열합성 조건(180°C, 6시간)에서 전형적인 고온 안정상인 정방정 결정상 분말을 얻을 수 있었다.

한편 순수한 ZrO₂와 Y₂O₃가 첨가된 1Y-ZrO₂, 3Y-ZrO₂ 분말을 180°C, 6시간의 조건에서 수열합성 한 분말의 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Y₂O₃ 함량변화에 무관하게 전반적인 평균입자크기가 대략 10 μm의 응집되어 있는 분말로 SEM 사진으로는 구별할 수 없을 정도로 차이가 관찰되지 않았다. 이러한 응집은 건조과정상에서 수

Fig. 4. SEM image of obtained Xmol%Y-ZrO₂ powder by hydrothermal at 180°C for 6 h. a) ZrO₂, b) 1Y-ZrO₂ and c) 3Y-ZrO₂.

분의 증발에 따른 것으로 생각된다. Fig. 3(c)에 나타난 것과 같이 수열합성하여 제조한 3Y-ZrO₂ 분말입자들의 응집상태를 관찰하기 위해 고배율, 고해상도의 FE-SEM을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 응집입자 크기는 0.2~1 μm 정도로 보이고 있으며, 이 응집입자에 초기 입자크기가 약 20 nm 정도를 가지는 구형으로 이루어져 있는 것을 볼 수 있었다.

합성한 분말의 열분해 과정 및 적절한 하소온도를 결정하기 위해 열중량 및 열시차 분석을 TG-DTA를 통해 1000°C까지 실시하였다. 정방정 결정구조로 얻어질 수 있는 3Y-ZrO₂ 분말의 공침만 시킨 precursor의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 중량이 감소하고 전체 약 19%의 중량감소를 나타내었다. 특히, 200°C 까지 부착수 및 수산화기의 증발에 따른 급격한 감량이 큰 것으로 나타났다. DTA 결과는 100°C 부근에서 수분증발에 기인한 흡열피크가 관찰되었고 420°C 부근에서는 공침시킨 precursor의 비정질이 결정질로 변하는 것에 기인한 급격한 발열피크가 관찰되었다. 따라서 비정질에서 정방정의 3Y-ZrO₂ 결정질 분말을 얻기 위해서는 적어도 420°C

Fig. 6. TG-DTA result of obtained 3Y-ZrO₂ precursor powder.

Fig. 7. TG-DTA result of obtained 3Y-ZrO₂ powder by hydrothermal at 180°C for 6 h.

이상의 열에너지가 필요하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7는 수열합성 과정을 거쳐 정방정 결정상을 보인 3Y-ZrO₂ 분말의 열적 거동을 관찰하기 위해 수열합성된 3Y-ZrO₂ 분말의 TG-DTA 결과를 나타낸 것이다. 제조된 분말을 1000°C까지 5°C/min 조건으로 승온한 결과, 온도가 증가함에 따라 약 9.5% 중량감소를 나타냈다. 또한 400°C 이하에서는 부착수의 증발 및 수산화물의 분해에서 기인한 질량감소가 나타났다.¹⁸⁾ DTA의 결과를 보면, 100°C 부근에서 한 개의 흡열 피크와 250°C, 420°C 부근의 두 개의 발열피크가 관찰되었다. 이러한 100°C 부근에서의 흡열 피크는 부착수의 증발에 기인한 것이고, 250°C 부근의 발열 피크는 수산화물 분해에 기인한 것 이라고 생각되며, 420°C 부근의 발열 피크는 비정질의 이트리아가 첨가된 수산화 지르코니아가 분해되어 결정상으로 변화하는 것에 기인한 것으로 생각된다.¹⁸⁾ 비록 XRD 결과에서는 최적의 수열합성 조건에서 정방정 결정구조의 3Y-ZrO₂ 분말이 얻어진 것으로 분석하였으나 TG-DTA 분석결과 일부 미량의 비정질 분말이 400°C의 조건에서 결정질 분말로 변화는 것을 보았을 때 반응온도 및 반응시간을 조절하며 전부 결정질의 분말을 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 또한 Fig. 6 과 비교하여 공침한 비정질 precursor를 결정질 분말로 얻기 위해 필요한 열에너지 보다 낮은 수열합성 온도에서 얻어지기 때문에 에너지 절약 측면과 중량감소가 적은 이트리아 첨가된 지르코니아 결정질 분말이 직접 얻어지는 장점을 가지고 있다.

Fig. 8은 Y₂O₃ 함량에 따른 수열합성된 지르코니아 분말의 평균응집입자크기를 분석한 결과이다. 순수한 지르코니아에서 Y₂O₃ 를 첨가함에 따라 3mol%- Y₂O₃ 함량까지는 평균 입자크기가 10 μm 에서 7 μm 이내로 감소하는 것을 알 수 있었고 Fig. 5의 SEM 측정과도 유사한

Fig. 8. Particle size D(0.5) of obtained Xmol%Y-ZrO₂ with Y₂O₃ contents.

결과를 얻을 수 있었다. 이는 수열합성과정에서 가해진 열 에너지 및 압력 또는 Y_2O_3 첨가로 인해 결정구조가 단사정보다 작은 정방정으로 상전이가 일어나고, Y_2O_3 가 첨가됨에 따라 상온에서 격자크기가 작은 정방정을 유지하기 위해 입자평균크기가 감소한 것으로 사료된다.¹⁷⁾ 또한 15 μm 의 크기를 가지는 3Y-ZrO₂ precursor는 수열합성 처리 후, 7 μm 로 입자크기가 작아졌는데 수열합성의 결정화과정 동안 180°C의 높은 온도에서 공침된 precursor의 표면으로부터 탈수작용에 기인한 것으로 사료된다. 한편 5 mol% Y_2O_3 첨가한 분말에서는 16.4 μm 로 급격히 증가하였다. 5Y-ZrO₂ 분말에서의 갑작스런 평균응집입자크기의 증가는 G. Dell'Agli 에 연구에서 보듯이, Y_2O_3 의 첨가에 의한 ZrO₂의 입자성장 때문이라고 생각된다.⁴⁾

Y_2O_3 의 함량에 따른 ZrO₂ 소결시편의 굴곡강도 측정결과를 Fig. 9에 나타내었다. 각각의 시편을 380 MPa의 압력으로 일축가압으로 성형하고, 1500°C에서 1시간 열처리한 후, 각각 조건의 분말들의 샘플 5개씩을 3점 곡강도 측정기로 굴곡강도를 측정하여 얻어진 평균값이다.

$$\sigma_{b3} = \frac{3PL}{2wt^2} \quad (1)$$

σ_{b3} : 3점 곡강도(MPa)

P: 시험편 파괴시 최대하중(N)

L: 하부지점간의 거리

w: 시험편의 너비

t: 시험편의 두께

순수ZrO₂와 1Y-ZrO₂ 소결시편의 경우, 3점 곡강도 평균값은 9MPa에서 1 mol% Y_2O_3 첨가되어 18MPa로 증가하였으나 비교적 낮은 강도 값을 보였다. 3Y-ZrO₂에서는 최대값인 321.3MPa를 나타내었으며, 5Y-ZrO₂에는 다시 213.6MPa로 값이 낮아진 것을 알 수 있었다. 소

Fig. 9. 3 point bending strength of Xmol%Y-ZrO₂ sample sintered at 1500°C for 1 h after hydrothermal reaction 180°C for 6 h.

Fig. 10. XRD patterns of Xmol%Y-ZrO₂ sample sintered at 1500°C for 1 h after hydrothermal reaction at 180°C for 6 h. a) ZrO₂, b) 1Y-ZrO₂, c) 3Y-ZrO₂ and d) 5Y-ZrO₂.

결밀도 측정결과에서도 곡강도 값과 비슷한 경향으로 순수ZrO₂ 1Y-ZrO₂는 77.3%정도로 측정되었고, 3Y-ZrO₂는 88.9%, 5Y-ZrO₂는 87.5%로 곡강도 값이 최대였던 3Y-ZrO₂ 시편이 가장 높은 소결밀도를 나타내었다. 이러한 결과는 일반적인 부분안정화 지르코니아 소결체 곡강도인 평균 900~1200MPa과 비교했을 때 낮은 값을 보이고 있으나,¹⁹⁾ 본 연구에서 이용하고자 하는 자연치아 곡강도인 평균 700~800MPa의 대체용 재료로서는 성형방법을 보완하여 밀도를 향상시킨다면 충분한 곡강도 특성을 나타내고 있는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9에서 제조한 소결체 시편에 대한 XRD 분석결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 9에서 얻어진 결과와 같이 순수한 지르코니아와 1Y-ZrO₂ 소결체의 곡강도가 낮은 이유는 비록 수열합성에서 일부 단사정이 혼재되어 있고 주결정상이 정방정인 분말들이 얻어졌지만 Fig. 10(a)와 (b)의 XRD 결과에서처럼 1500°C에서 소결 후 냉각하여 상온으로 되돌아온 결과, 정방정에서 단사정으로 전부 상전이가 일어난 것을 알 수 있고 이로 인한 부피팽창으로 소결시편에서 균열이 발생하여 강도가 상당히 낮은 결과가 얻어진 것으로 사료된다.²⁰⁾ 반면 각각 3Y-ZrO₂와 5Y-ZrO₂ 소결시편의 경우 상온에서도 안정한 정방정 결정상을 유지하는 것을 알 수 있었고 3점 굴곡강도도 순수지르코니아 또는 1Y-ZrO₂에 비해 10배 이상의 높은 강도 값을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 치과용 심미보철재료로서 널리 이용되고 있는 지르코니아 분말을 수열합성법을 이용하여, 고순도의 미분말을 제조하였고 얻어진 분말을 이용하여 소결

시편에 대한 기계적 물성을 측정하였으며, 본 실험을 통하여 3 mol% Y₂O₃의 첨가에 따라, 상온에서도 안정한 정방정 결정상의 부분안정화 지르코니아를 제조할 수 있었다. 지르코니아에 Y₂O₃를 3 mol% 이상 첨가하여 수열합성의 최적조건인 180°C, 6시간에서 분말을 얻을 수 있었다. 이 때 3 mol% Y₂O₃ 첨가된 지르코니아의 초기입자 크기는 20 nm이며 평균응집입자는 7 µm의 크기를 가지는 분말을 얻을 수 있었다. Y₂O₃ 첨가량이 0 mol%와 1 mol% 소결시편에서, 결정구조의 상전이에 기인하여 3점 굴곡강도는 최소값을 보이는 것을 확인하였고, 3Y-ZrO₂ 시편에서 상온에서도 안정한 정방정 결정구조를 유지하면서 최대 3점 굴곡강도인 321.3 MPa의 소결체를 얻을 수 있었다. 결론적으로 본 연구에서 치과보철물재료인 인공치아로 활용이 가능한 물성을 가지는 부분안정화 지르코니아 분말을 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청 창업과제(과제번호 2010S-PT0111-20-0039) 지원의 일환으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 논 문

1. F. F. Lange, J. Mater. Sci., **17**, 225 (1982).
2. R. C. Garvie, J. Phys. Chem., **69**(4), 1238 (1965).
3. P. Kundu, D. Pal and S. Sen, J. Mater. Sci., **23**, 1539 (1988).
4. G. Dell'Agli and G. Mascolo, J. Eur. Ceram. Soc., **20**, 139 (2000).
5. F. F. Lange, H. Shubert, N. Claussen and M. Ruhle, J. Mater. Sci., **21**, 768 (1986).
6. T. K. Gupta, F. F. Lange and J. H. Bechtold, J. Mater. Sci., **13**, 1464 (1978).
7. T. Kosmač, C. Oblak, P. Jevnikar, N. Funduk and L. Marion, Dent. Mater. **15**, 426 (1999).
8. J. H. Lee and J. H. Song, Journal of the Korea Research Society for Dental Materials, **36**, 109 (2009) (in Korean) (ISSN: 1225-1631).
9. Y. Hirata, M. Nakamura, M. Miyamoto, Y. Tanaka and, X. H. Wang, J. Am. Ceram. Soc., **89**(6), 1883 (2006).
10. H. Kumazawa, T. Inoue and E. Sada, Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J., **55**, 93 (1994).
11. W. Pyda, K. Haberko and M. M. Bucko, J. Am. Ceram. Soc., **74**(10), 2622 (1991).
12. H. Nishizawa, N. Yamasaki, K. Matsuoka and H. Mitsushio, J. Am. Ceram. Soc., **65**(7), 343 (1982).
13. E. Tani, M. Yoshimura and S. Somiya, J. Am. Ceram. Soc., **64**(12), C-181 (1981).
14. E. Tani, M. Yoshimura and S. Somiya, J. Am. Ceram. Soc., **66**(1), 11 (1983).
15. M. Déchamps, B. Djurićić and S. Pickering, J. Am. Ceram. Soc., **78**(11), 2873 (1995).
16. K. Matusui, H. Suzuki, M. Ohagi and H. Arashi, J. Am. Ceram. Soc., **78**(1), 146 (1995).
17. F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc., **69**(3), 240 (1982).
18. J. Wang, L. S. Ee, S. C. Ng, C. H. Chew and L. M. Gan., Mater. Lett., **30**, 119 (1997).
19. T. Masaki, J. Am. Ceram. Soc., **69**(8), 638 (1986).
20. K. Tsukuma, Y. Kubota, and T. Tsukidate, Advances in Ceramics 12, Science and Technology of Zirconia II, (American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1984) edited by N. Claussen, M. Ruhie, and A. H. Heuer, p. 382.