

## 금속 알콕사이드로부터 구형의 단분산 Y-doped ZrO<sub>2</sub> 미립자 제조

김병익 · 이중윤 · 최상훈  
한양대학교 무기재료공학과  
(1992년 1월 23일 접수)

### Preparation of Spherical Monodispersed Y-doped ZrO<sub>2</sub> Powders from Metal Alkoxide

B.I. Kim, J.Y. Lee and S.H. Choi

Dept. of Inorganic Materials Eng., Han Yang Univ.  
(Received January 23, 1992)

#### 요 약

0.097 mol/l Zr(n-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>/ethanol과 0.006 mol/l Y(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>/ethanol에 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 mol/l H<sub>2</sub>O/ethanol을 각각 첨가하여 가수분해에 의해 Y-doped ZrO<sub>2</sub> 미립자를 제조하였다. 부분 안정화된 구형의 단분산 Y-doped ZrO<sub>2</sub> 미립자는 0.2 mol/l H<sub>2</sub>O/ethanol로 가수분해하였을 때 얻을 수 있다. 이때 입자의 평균크기는 약 0.5 μm이었다. 합성된 분말은 비정질이며 수화물이었고 고온에서의 결정상은 450~800°C까지는 cubic상만을 보이고 있었으며 1000°C부터는 tetragonal상으로 전이하였다. 각 온도로 하소한 분말에 있어서 800°C 이상으로 열처리한 것은 tetragonal과 monoclinic이 공존해 있었으며 800°C 이하에서는 tetragonal상만이 존재하였다.

#### ABSTRACT

3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> powders were prepared by hydrolysis with 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 mol/l H<sub>2</sub>O/ethanol into 0.1 mol/l zirconium and yttrium alkoxide/ethanol. Spherical monodispersed yttria-partially stabilized zirconia particles with an average diameter of about 0.5 μm were prepared by hydrolysis with 0.2 mol/l H<sub>2</sub>O/ethanol. The as-prepared powder was amorphous and with heating it transformed into cubic up to 800°C and into tetragonal over 1000°C. 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> powders calcined over and up to 800°C were a mixture of tetragonal and monoclinic and only tetragonal as determined by X-ray diffraction, respectively.

#### 1. 서 론

원료 분말의 특성이 고신뢰성과 제현성있는 세라믹스를 제조하는데 중요한 인자임은 널리 알려진 사실로서, 이상적인 미분말 제조에 대한 많은 연구<sup>1-7)</sup>가 진행되고 있으며, 본 연구자들도 구형의 단분산 ZrO<sub>2</sub> 미분말을 제조 보고<sup>8)</sup>한 바 있다.

Metal alkoxide를 출발물질로하여 분말을 합성하는 경우 다른 양이온이나 음이온의 첨가가 불필요하기 때문에 고순도의 것이 얻어지며, 좁은 입도분포를 갖는 sub-micron 크기의 단분산 입자들로 원자 level의 균일 혼합이 가능하다<sup>9)</sup>.

순수 ZrO<sub>2</sub>는 1000°C 부근의 상전이로 체적변화를 일

으켜 파괴된다. 이와같이 현상을 방지하고 강도와 인성이 큰 zirconia용 원료분말로서는 부분 안정화된 소결성이 좋은 고순도 미분말이 바람직하다.

Fegley 등<sup>10)</sup>은 출발원료로 zirconium propoxide를 가수분해하여 Y-doped ZrO<sub>2</sub> 입자를 제조하였으나, 입자들끼리 응집되어 있었으며, 입자 형태도 구형이 아니었다. Uchiyama 등<sup>11)</sup>은 zirconium butoxide와 yttrium isopropoxide의 혼합물을 가수분해하여 단분산된 Y-doped ZrO<sub>2</sub> 입자를 제조하였으며, 단분산 입자 제조조건으로서 aging 기간과 온도가 필수적인 조건임을 보고하였다.

본 연구에서는 zirconium propoxide와 yttrium isopropoxide로부터 응집되어 있지 않는 구형의 단분산 미립자 제조와 생성입자의 형태, 크기, 응집상태 등에 미

치는 인자와 고온에서의 결정상에 대하여 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분말의 제조

Zirconium(iv) n-propoxide( $Zr(n-OC_3H_7)_4$ )와 yttrium iso-propoxide( $Y(i-OC_3H_7)_3$ )를 출발원료로 하여 ethanol (99.9%, James Burroughs사)에 용해시켜 ethanol 용액으로 하여 사용하였다.

$Y_2O_3$ 를 함유한  $ZrO_2$ 를 제조하기 위해  $Zr(n-OC_3H_7)_4$ 와  $Y(i-OC_3H_7)_3$ 를 ethanol로 용해시켜 같은 비이커내에서  $70^\circ C$ 에서 4시간 동안 refluxing을 행하여 0.1 mol alkoxide/ethanol 용액으로 하였다. 증류수는 0.1~0.6 mol//  $H_2O$ /ethanol 용액으로 한 후, 일정량을 취해서 alkoxide/ethanol 용액에 떨어뜨리면서 자석 교반기로 교반, 상온에서 가수분해를 행하였다.  $H_2O$ /ethanol 용액은 뷰렛을 사용하여 alkoxide 용액에 첨가하였으며, 이때 소요되는 시간을 측정하였다. 가수분해하여 얻어진 생성 입자들은  $60^\circ C$ 로 설정된 물중탕내에서 24시간 숙성시켰다. 백색 현탁액 상태로 된 것은 원심분리기를 사용하여 고액분리를 행한 후  $100^\circ C$ 의 건조기내에서 건조하였다. 건조된 분말은 초음파 세척기내에서 ethanol로 3회 분산 세척한 후 다시  $100^\circ C$ 의 건조기내에서 건조하여 분말을 제조하였으며, alkoxide와  $H_2O$  혼합비는 Table 1과 같다.

### 2.2. 특성 평가

생성입자의 크기, 형태, 입도분포, 응집상태 등의 특성은 주사형 전자현미경으로 관찰하였다. 시차열분석(DTA)과 열중량분석(TG)으로 열적 변화 특성을 분석하였으며, 이때의 승온속도는  $10^\circ C/min$ 로 공기 중에서 행하였다

제조한 분말들은  $1200^\circ C$ 까지 온도별로 열처리하여 각각의 온도에서 1시간 유지시킨 후 냉각한 시료에 대해 X선 회절분석으로 결정상의 변화를 분석하였다. 또 고온에서의 결정상은 고온 X선 회절 분석기를 사용하여 분석하였으며 이때의 승온속도는  $4^\circ C/min$ 이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 단분산 미립자의 제조

3 mol%  $Y_2O_3$ 를 함유하는 구형의 단분산 미립자를 제조하기 위해 0.097 mol//  $Zr(n-OC_3H_7)_4$ /ethanol과 0.006 mol//  $Y(i-OC_3H_7)_3$ /ethanol 혼합용액에 대해  $H_2O$ /ethanol 용액의 농도를 0.1~0.6 mol//로 변화시켜 미립자를

**Table 1.** Mixing ratio of metal alkoxide and  $H_2O$  into ethanol 100 ml

Sample No.	$Zr(OC_3H_7)_4$	$Y(i-OC_3H_7)_3$	$H_2O$
13Y1	3.1775 g	0.1599 g	0.18 g
13Y2	〃	〃	0.36 g
13Y3	〃	〃	0.54 g
13Y4	〃	〃	0.72 g
13Y5	〃	〃	0.90 g
13Y6	〃	〃	1.08 g
23Y6	6.3550 g	0.3198 g	1.08 g
18Y3	3.0137 g	0.4264 g	0.54 g

합성하였다. 가수분해 반응시간은  $H_2O$ /ethanol 용액을 금속 알콕사이드 용액에 적하시켰을 때 백색으로 변하는데 소요되는 시간으로 하였다. 반응시간은  $H_2O$  농도가 0.1, 0.3, 0.6 mol//  $H_2O$ /ethanol일 때 각각 약 135, 10, 5분으로  $H_2O$ /ethanol 농도가 증가함에 따라 가수분해의 유도시간이 짧아지는 것을 알 수 있었다. 이는  $H_2O$ /ethanol 농도가 증가할수록 가수분해와 polymerization이 빨라진다는 것을 의미하는 것이다.

Fig. 1은  $Zr(n-OC_3H_7)_4$ /ethanol과  $Y(i-OC_3H_7)_3$ /ethanol 혼합용액에  $H_2O$ /ethanol 용액의 농도를 0.1~0.6 mol//로 변화시켰을 때 생성된 입자들의 SEM 사진이다. 0.2 mol//  $H_2O$ /ethanol 용액으로 합성한 입자들은 평균 지름이 약  $0.5 \mu m$ 이며 형태는 구형으로 입자끼리도 응집되어 있지 않은 양호한 단분산성을 나타내고 있으며, EDX 분석결과  $ZrO_2$  67.38%,  $Y_2O_3$  2.73%의 조성을 갖고 있었다. 0.3 mol//  $H_2O$ /ethanol로 가수분해한 경우는 입자의 형태는 구형을 유지하고 있었으나 입도 분포면에 있어서 각각의 입자크기 차이가 크게 된 것을 보여주고 있다. 이와같이 다분산된 것은  $H_2O$ /ethanol 용액을 alkoxide/ethanol 용액에 첨가할 때  $H_2O$ /ethanol 용액이 균일하게 혼합되기 전에 일부에서 가수분해가 진행되고 계속하여 핵 생성 및 입성장이 일어나게 되어 다분산 입자를 형성했다고 생각할 수 있다. 0.4 mol//  $H_2O$ /ethanol 이상의 농도로 제조한 분말에 있어서는 입자의 형상도 구형이 아닌 형태로 변해하고 있으며, 입자들끼리도 심하게 응집되어 있는 것을 보여주고 있다. 즉 0.2 mol//  $H_2O$ /ethanol 이상의 농도로 가수분해를 행해 얻어진 분말들의 특성은 단분산→다분산→응집체 순으로 생성물이 얻어졌다. 0.4 mol//  $H_2O$ /ethanol 이상의 온도로 제조했을 때 응집체로 된 것은 가수분해와 polymerization이 빨라져 짧은 시간내에 많은 핵이 형성되고 이러한 핵들이 밀집성장되었기 때문이다. 따라서 어느 일정한  $H_2O$ /etha-

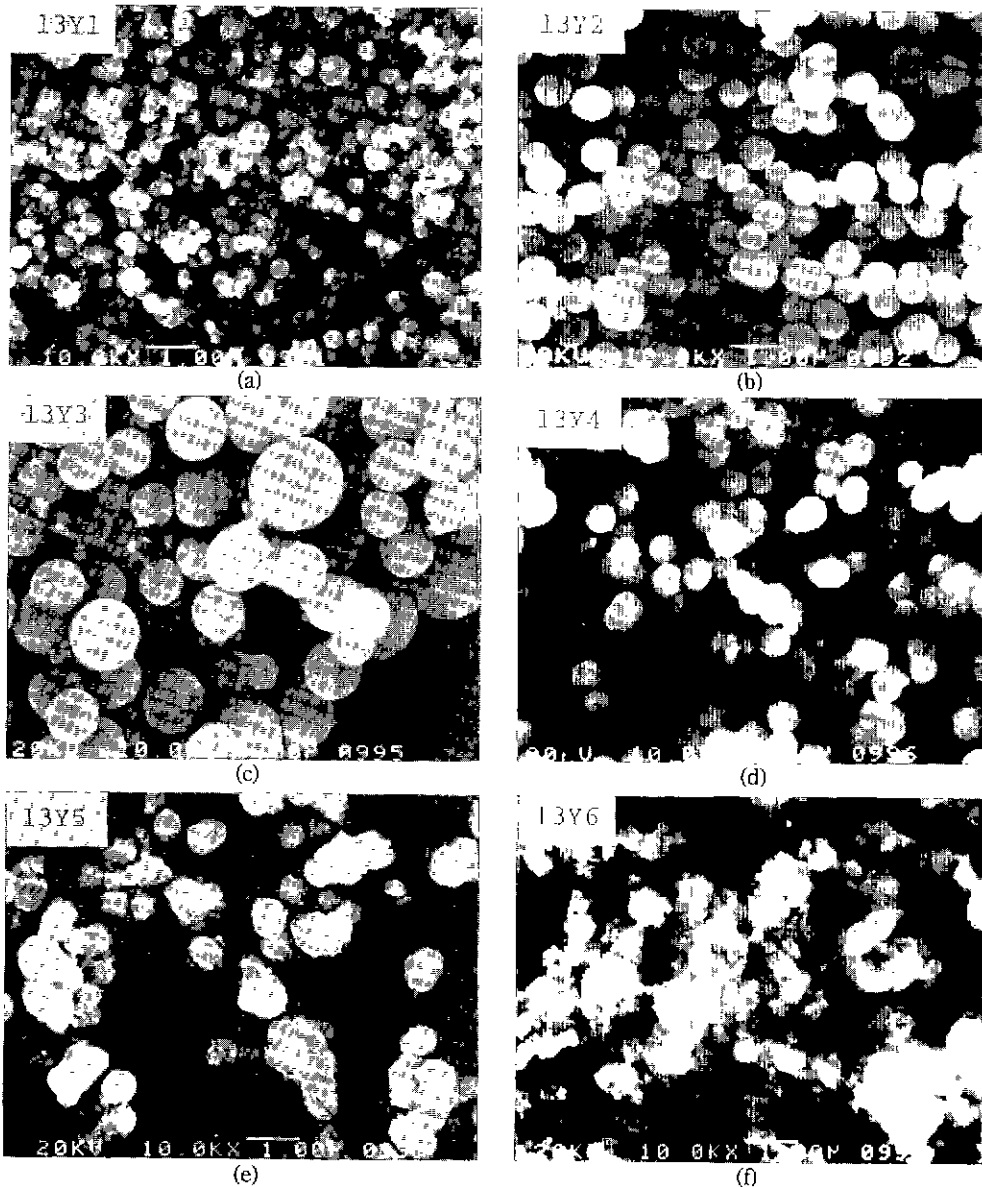
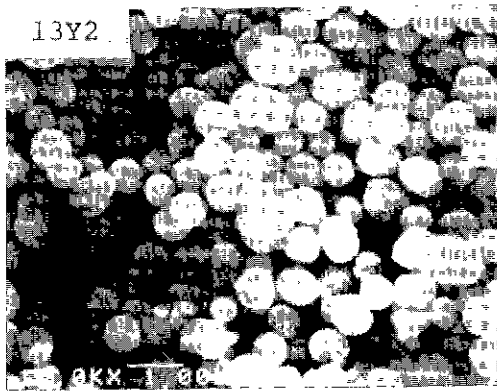


Fig. 1. SEM photographs of Y-doped ZrO<sub>2</sub> particles prepared by hydrolyzing Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> and Y(i-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> with (a) 0.1 mol/l, (b) 0.2 mol/l, (c) 0.3 mol/l, (d) 0.4 mol/l, (e) 0.5 mol/l, (f) 0.6 mol/l H<sub>2</sub>O/EtOH.

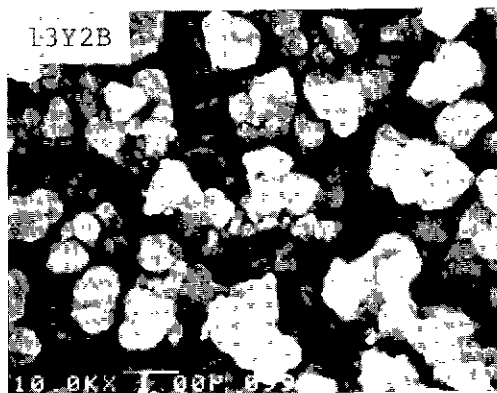
nol 농도 범위내에서만 구형의 단분산 미립자를 얻을 수 있으며, 본 실험조건에서는 0.2 mol/l로서, 이 H<sub>2</sub>O/ethanol 농도가 금속 알콕사이드의 가수분해 반응에 있어서 중요한 인자 중의 하나이다.

Fig. 2는 용매로서 (a)는 ethanol (b)는 벤젠을 사용하여 제조한 분말들의 SEM 사진이다. Ethanol을 용매로 사용한 것에서는 구형의 단분산 입자를 얻을 수 있었으나, 같은 제조조건으로 벤젠을 용매로 사용하였을 때는

입자들이 심하게 응집되어 있으며 입자의 형태도 일정한 형태를 갖고 있지 않았다. 즉 용매의 변화에 따라 생성 입자의 크기, 형태, 응집상태 등이 전혀 다른 것을 알 수 있다. 여러 알콜 용매에 대해 H<sub>2</sub>O 농도를 변화시켰을 때 H<sub>2</sub>O 농도 증가에 따라 가수분해 유도기간이 감소하는 경향은 어느 용매에서나 일치하고 그 기울기도 큰 차는 없으나 탄소수가 많은 용매일수록 가수분해하여 용액이 백색으로 변하는데 필요한 물의 양이 많게 된다는 Mizu-



(a)



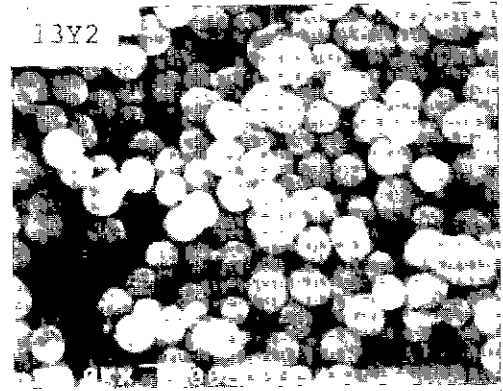
(b)

Fig. 2. SEM photographs of Y-doped  $ZrO_2$  particles prepared by hydrolyzing at EtOH and benzene.  
 (a) alkoxide 0.1 mol/l,  $H_2O$  0.2 mol/l, solvent; EtOH  
 (b) alkoxide 0.1 mol/l,  $H_2O$  0.2 mol/l, solvent; benzene

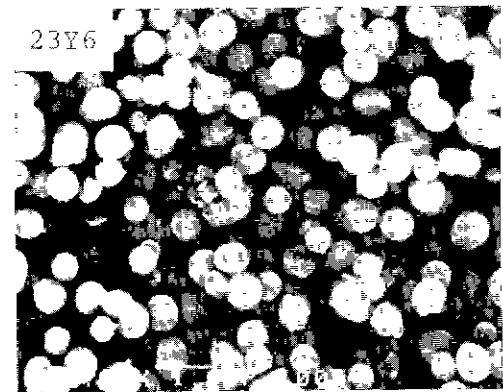
tani 등<sup>20)</sup>의 보고와 본 실험결과로부터 용매의 종류에 따라 단분산 미립자를 얻을 수 있는 제조조건이 달라진다는 것을 알 수 있다

Fig. 3은 alkoxide,  $H_2O$ , 용매(ethanol) 모두의 양을 두배로 하였을 때 생성된 입자들의 특성을 비교하기 위한 SEM 사진이다. 용매의 양을 같게 하고 alkoxide와  $H_2O$ 의 양만을 두배로 하였을 경우 alkoxide/ $H_2O$ 비 뿐만 아니라 양에 따라서도 생성입자의 특성이 달라지고 있으니<sup>8)</sup> alkoxide,  $H_2O$ , 용매 모두를 두배로 하였을 때는 모두 입자크기가 0.5~0.7  $\mu m$ 의 구형 입자로 생성입자의 크기, 형태, 응집상태 등에는 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는  $Zr(n-OC_3H_7)_4$ /ethanol과  $Y(i-OC_3H_7)_3$ /ethanol을 4시간 동안 refluxing한 후  $H_2O$ /ethanol 용액을



(a)

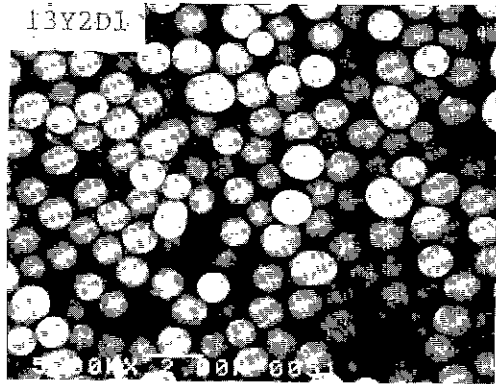


(b)

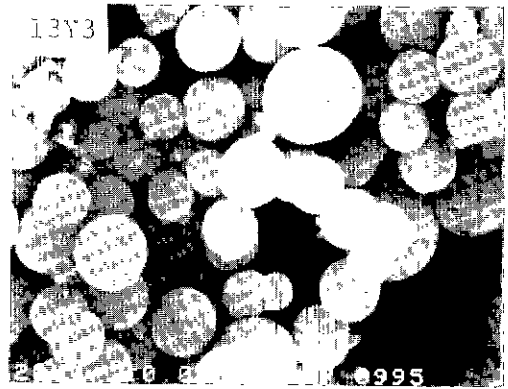
Fig. 3. SEM photographs of powders.  
 (a) alkoxide; 0.1 mol/l,  $H_2O$ ; 0.2 mol/l, solvent EtOH; 100 ml  
 (b) alkoxide; 0.2 mol/l,  $H_2O$ ; 0.4 mol/l, solvent EtOH; 200 ml

첨가하여 가수분해를 행할 때,  $H_2O$ /ethanol 용액의 첨가속도를 달리하여 제조한 분말의 SEM 사진으로 (a)의 첨가속도는 1 cc/sec, (b)는 5 cc/sec이다. (a), (b) 모두 응집되지 않은 구형의 단분산 분말을 얻었으나, (a) 입자들의 평균입경은 약 1.0  $\mu m$ 이고 (b)는 약 0.5  $\mu m$ 로써  $H_2O$ /ethanol 첨가속도가 빨라지면서 입자크기가 작아진다는 것을 알 수 있었다. 이는 첨가속도가 빠를수록 많은 핵들이 동시에 형성되기 때문에 생성된 입자의 크기가 작아진 것이다<sup>13)</sup>.

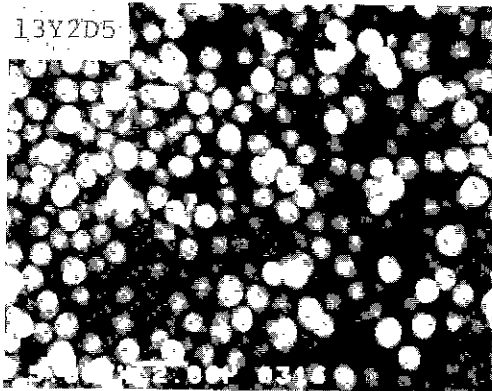
Fig. 5는 열처리 전과 후의 분말 입자의 SEM 사진으로 (a)는 열처리전, (b)는 (a)를 1200°C에서 열처리한 것이다. 1200°C로 열처리하였을 때 탈수와 결정화 과정을 거치면서 입자의 표면상태가 거칠어졌으며, 입자의 크기도 약간 감소하였으나, 입자의 형태는 계속 구형을



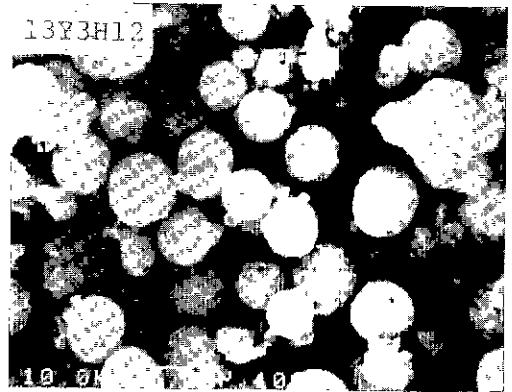
(a)



(a)



(b)



(b)

**Fig. 4.** Changes in Y-doped ZrO<sub>2</sub> particles size with dropping rate of H<sub>2</sub>O/EtOH solution into alkoxide/EtOH solution (dropping rate: (a) 1 cc/sec, (b) 5 cc/sec).

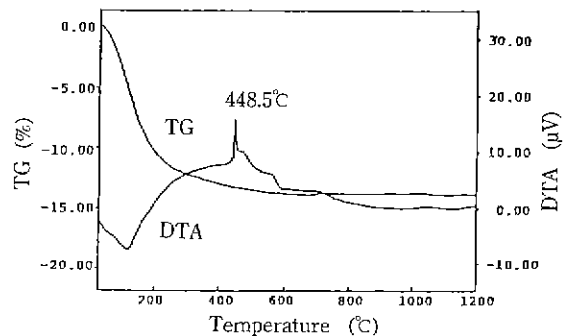
**Fig. 5.** SEM photographs of powders. (a) as-prepared (b) after heat-treatment at 1200°C.

유지하고 있음을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 물리적 특성

Fig. 6은 합성분말의 TG-DTA 곡선으로 100°C 부근의 흡열피크는 부착수분의 탈수에 의한 것으로 금속 알콕사이드의 가수분해법에 의해 얻어진 분말은 수화물임을 알 수 있으며 448.5°C의 예리한 발열피크는 합성분말의 결정화에 의한 것으로 고온 X선 회절분석 결과로부터 cubic상으로 결정화한 것으로 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 합성한 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유하는 ZrO<sub>2</sub> 분말에 대해 각각의 온도로 1시간 열처리한 후 냉각한 상태에서의 분말 X선 회절분석 결과이다. 합성한 분말과 200°C로 열처리한 분말 모두 비정질 상을 보이고 있으며 400°C 처리시는 결정화가 일어나고 있음을 보여주고 있으며 이때의 결정상은 tetragonal이었다. 600°C로 가열 처리한



**Fig. 6.** TG-DTA curves of prepared 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> powders.

분말 역시 400°C 처리 때와 같은 peak를 나타내나 회절강도가 강하게 나타냄을 알 수 있다. 800, 1000, 1200°C 처리시는 tetragonal과 monoclinic이 공존해 있었다. 금속알콕사이드의 가수분해에 의해 합성한 단분산 ZrO<sub>2</sub>

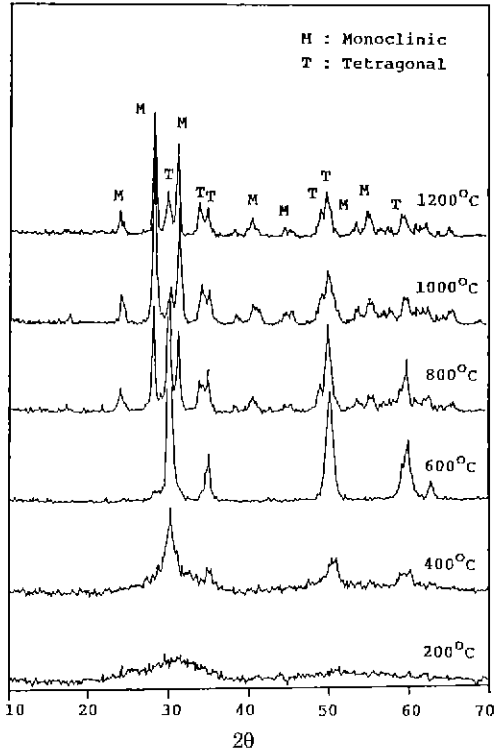


Fig. 7. XRD patterns of 3 mol%  $Y_2O_3$ -doped  $ZrO_2$  powders heat-treated at various temperatures.

분말<sup>12)</sup>의 경우에 있어서 600°C 이하의 온도로 열처리한 것의 결정상은 tetragonal로 3 mol%  $Y_2O_3$ 를 함유하는  $ZrO_2$  분말과 같은 결정상이었으나 800°C 이상 처리시는 monoclinic상만이 존재하였다. 이와같이 pure zirconia의 monoclinic/tetragonal 전이온도 이하의 온도영역에서 준안정 tetragonal zirconia 생성이 관찰되는데 이의 생성원인으로는 크게 구별하여 표면에너지 또는 변형에너지에 의해 tetragonal쪽이 monoclinic보다도 열역학적으로 안정하게 되어 tetragonal이 생성된다는 열역학적 안정화설<sup>14,15)</sup>과 결정상의 energy level이 비정질>tetragonal>monoclinic 순으로 되어 있지만 각각의 전이간에는 energy 장벽이 있고 충분한 활성화에너지가 주어지지 않으면 비정질도 tetragonal도 준안정상으로서 존재할 수 있다는 동력학적 생성설<sup>16,17)</sup>이 있다. 이에 대해 최근 Murakami 등<sup>18)</sup>은 고온 영역에서는 상변태가 일어나지 않고 저온영역에서 상변태가 일어나는 현상을 확인하므로써 동력학적 생성설(활성화에너지 장벽설)로는 설명이 곤란하다는 보고를 하였다.

합성한 3 mol%  $Y_2O_3$ 를 함유하고 있는  $ZrO_2$  분말에

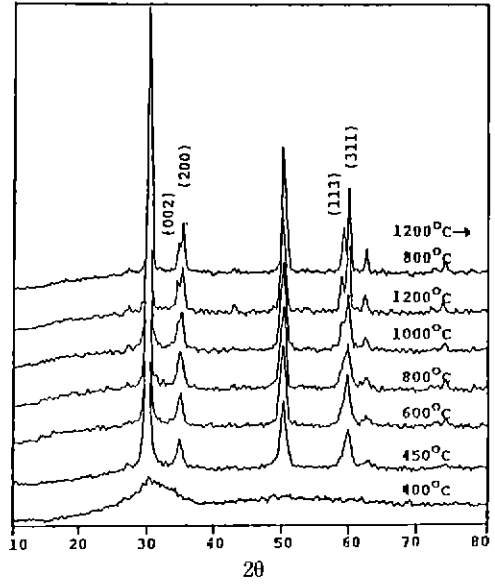


Fig. 8. High temperature XRD patterns of synthesized 3 mol%  $Y_2O_3$ -doped  $ZrO_2$  powders.

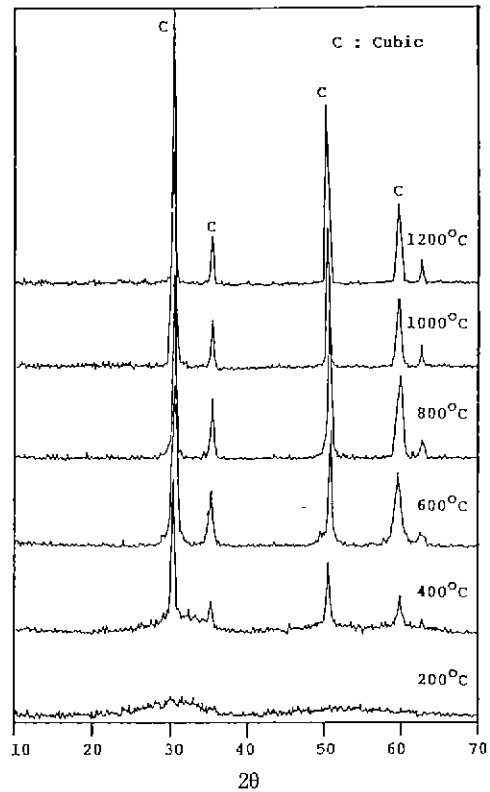


Fig. 9. XRD patterns of 8 mol%  $Y_2O_3$ -doped  $ZrO_2$  powders heat-treated at various temperatures.

대하여 각 온도에서의 고온 X선 회절분석 결과는 Fig. 8과 같다. 고온 X선 회절에서 450°C에서 800°C까지는 cubic상만이 보이고 있고, 1000°C부터는 cubic의 면지수 (200)과 (311)이 (002) (200)과 (113) (311)로 각각 2개의 회절선으로 분열하면서 tetragonal상으로 전이하였으며, 1200°C까지 온도를 올린 후 800°C로 냉각시켜 측정된 X선 회절분석 결과와 상온에서 800°C로 온도를 올려 측정된 결과는 서로 다른 결정상이었다. 이상의 Fig. 7, 8 결과로부터 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유하는 zirconia 분말의 상변태는 승온시(상온에서 1200°C)에는 비정질 → cubic → tetragonal로 전이하였고, 냉각과정 중에서는 monoclinic이 생성되면서 tetragonal과 공존하였으며, 이는 tetragonal의 일부가 monoclinic으로 전이한 것을 알 수 있었다. 또 승온과정에서 tetragonal/cubic 전이온도 이하의 영역에서 생성된 cubic도 순수 zirconia에서 보여준 준안정 tetragonal과 같이 준안정상태로 존재하는 것이라 생각할 수 있다.

Fig. 9는 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> 분말(0.016 mol Y(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>를 첨가하여 제조)의 X선 회절분석 결과이다. 200°C로 열처리한 분말은 비정질상은 보이고 있으며, EDX 분석결과 ZrO<sub>2</sub> 60.8%, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.54%의 조성을 갖고 있었다. 400°C 처리시 결정상이 cubic으로 결정화가 일어나기 시작했으며 1200°C까지 열처리한 분말 모두에서 cubic상만을 나타내고 있다. 따라서 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> 분말과 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> 분말의 X선 회절분석 결과를 비교해 볼 때 금속 알콕사이드로부터 가수분해에 의해 분말을 제조할 경우 정확하고 균질한 dopant의 첨가가 가능하다는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Zr(n-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>와 Y(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>를 출발원료로 하여 부분 안정화시킨 구형의 단분산 Y-doped ZrO<sub>2</sub> 미립자를 제조하는 것과 생성입자 특성에 영향을 미치는 인자들에 대해 조사 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 부분 안정화된 구형의 단분산 Y-doped ZrO<sub>2</sub> 미립자는 0.097 mol/l Zr(n-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>/ethanol와 0.006 mol/l Y(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>/ethanol에 0.2 mol/l H<sub>2</sub>O/ethanol 용액을 첨가하여 가수분해했을 때 얻을 수 있었고, 이때 생성된 입자의 평균 입경은 0.5~0.7 μm이었다.

2) H<sub>2</sub>O/ethanol 용액의 농도가 생성입자의 단분산성, 응집상태에 영향을 미치는 중요한 인자이며, alkoxide/ethanol 용액에 H<sub>2</sub>O/ethanol의 첨가속도를 변화시킴으로써 생성입자의 크기를 제어할 수 있다.

3) 합성된 3 mol% Y-doped ZrO<sub>2</sub> 입자는 비정질이었으며 고온에서의 결정상은 450°C에서 800°C까지는 cubic상만을 보이고 있으며, 1000°C 이상에서는 tetragonal로 전이하였다. 800°C 이상으로 열처리한 후 냉각한 분말들은 tetragonal과 monoclinic이 공존해 있었다.

4) 3 mol% Y-doped ZrO<sub>2</sub>와 8 mol% Y-doped ZrO<sub>2</sub> 분말에 대한 X선 회절분석과 EDX 분석결과로부터 metal alkoxide의 가수분해에 의해 균일하고 정확하게 dopant를 첨가할 수 있다는 가능성을 얻었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학재단의 연구비 지원으로 이루어진 것의 일부로 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

- Gary, L. Messing, William T. Muehan, "Synthesis of Ceramic Powders from Metal Alkoxide," *J. Japan Ceram. Soc.*, **99**(10), 1036-1046 (1991).
- W. Stober, A. Fink, E. Bohn, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62-69 (1968).
- E.A. Barringer, H.K. Bowen, "Formation, Packing and Sintering of Monodisperse TiO<sub>2</sub> Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 199-201 (1982).
- B. Fegley, Jr., E.A. Barringer, H.K. Bowen, "Synthesis and Characterization of Monodispersed Doped TiO<sub>2</sub> Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(6), 113-115 (1984).
- B. Fegley, Jr., E.A. Barringer, "Synthesis, Characterization and Processing of Monodispersed Ceramic Powders," in *Better Ceramics through Chemistry*; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 32. Edited by C.J. Brinker, p. 187-197, Elsevier, NY, 1983.
- K.S. Mazdiyasi, "Powder Synthesis from Metal-Organic Precursors," *Ceramics International*, **8**(1), 42-56 (1982).
- W.H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 19-22 (1981).
- B.I. Kim, K.S. Min, S.H. Choi, "Preparation of Spherical Monodispersed ZrO<sub>2</sub> Fine Powders by Metal Alkoxide Method," *J. Korea Ceram. Soc.*, **27**(8), 1064-1070 (1990).
- Y. Arai, T. Yasue, "Synthesis and Structure of Fibrous Inorganic Compounds," *Gypsum and Lime*, No. 216 (1988).
- B. Fegley, Jr., P. White, H.K. Bowen, "Processing and Characterization of ZrO<sub>2</sub> and Y-doped ZrO<sub>2</sub> Powders,"

- Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(8), 1115-1120 (1985).
11. K. Uchiyama, T. Ogihara, T. Ikemoto, N. Mizutani, M. Kato, "Preparation of Monodispersed Y-doped  $ZrO_2$  Powder," *J. Material Sci.*, **22**, 4343-4347 (1987).
  12. K.S. Lee, M. Ikeda, N. Mizutani, "Influence of Alcoholic Solvents on the Formation of Monodispersed Particles by Hydrolysis of Zirconium Tetra-n-Butoxide," *J. Japan Ceram. Soc.*, **99**(4), 300-304 (1991).
  13. T. Yasue, Y. Tsuchida, Y. Arai, "Synthesis of Hexagonal Plate-like Crystal of Calcium Hydroxide," *Gypsum and Lime*, No. 189, 83-91 (1984).
  14. R.C. Garvie, "Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals," *J Phys. Chem.*, **82**, 218-224 (1978).
  15. F.F. Lange, "Transformation Toughening," *J. Mater. Sci.*, **17**, 225-234 (1982).
  16. K.S. Mazdiyashi, C.T. Lybch, J.S. Smith, "Metastable Transformation of Zirconium Oxide Obtained from Decomposition of Alkoxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 45-60 (1983).
  17. 吉村昌弘, 宗宮重行編, "ジルコニア セラミックス I," 45-60, 内田老鶴圃 (1983).
  18. H. Murakami, H. Ohno, "Stability of Metastable Tetragonal Zirconia," *J. Japan Ceram. Soc.*, **99**(12), 1234-1239 (1991).