

## 초음파 분무 열분해 구형 미립자를 이용한 Y-TZP 소결체의 제조

김복희 · 이정형

전북대학교 재료공학과  
(1994년 9월 12일 접수)

### Y-TZP Sintered with Spherical Fine Powders Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis

Bok-Hee Kim and Jeong-Hyung Lee

Dept. of Mater. Eng., Chonbuk National University  
(Received September 12, 1994)

#### 요 약

출발용액의 농도를 변화시켜 초음파 분무 열분해법으로  $Zr_{0.94}Y_{0.06}O_{1.97}$ 의 분말을 합성하고 소결체를 제조하여 합성분말의 특성이 소결체에 어떠한 영향을 주는지 조사하였다. 합성된 분말은 구형의 미세한 입자로 결정질이며 응집되지 않고 조성이 균질하며 좁은 입도분포를 보였다. 출발용액의 농도가 0.01에서 0.1 mol/l로 높아질수록 평균입경은 0.24에서 0.38  $\mu\text{m}$ 로 증가하였으며, 비표면적은 14.2에서 2.9  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 감소하였다. 평균입경이 증가할수록 소결밀도는 저하되었으며, 0.01 mol/l에서 합성한 분말의 소결체가 1,450°C에서 가장 좋은 98%의 상대밀도를 보였고, 1,550°C에서는 단사정상이 생성하였다. 또, 원료분말의 평균입경이 클수록 단사정상의 생성 온도가 낮아졌다.

#### ABSTRACT

$Zr_{0.94}Y_{0.06}O_{1.97}$  powder was synthesized by the ultrasonic spray pyrolysis with various concentrations of starting solution and the influence of powder characteristics on sintering behavior was investigated. Powders prepared at 750°C were characterized as narrowly distributed submicron spherical particles, which were crystalline, nonagglomerated, and compositionally homogeneous. The changes in concentration from 0.01 to 0.1 mol/l increased mean particle size from 0.24 to 0.38  $\mu\text{m}$  and decreased the specific surface area from 14.2 to 2.9  $\text{m}^2/\text{g}$ . The relative density of the specimen from the powders, prepared with the solution concentration of 0.01 mol/l, was 98% after sintering for 2 hr at 1,450°C and the monoclinic phase was observed after sintering at 1,550°C. As the concentration of starting solution was increased, the formation temperature of monoclinic phase was lowered.

**Key words:** Y-TZP, Ultrasonic spray pyrolysis, Powder synthesis, Spherical powder, Sintered body

#### 1. 서 론

고인성, 고강도 Y-TZP( $Y_2O_3$ -Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal)의 치밀한 소결체를 제조하기 위하여, 원료분말에 요구되는 성질은 일반적으로 잘 알려져 있는 것으로서 미립자이고 구형이며, 입도분포가 좁고 고순도이며, 응집하지 않고 안정화제인  $Y_2O_3$ 가 균질하게 분포되어야 한다<sup>1)</sup>. 이러한 특성을 만족시키는 분말을 합성하기 위하여 고상반응법<sup>2-4)</sup>, 공침법<sup>5-7)</sup>, 단분산 미립자 합성법<sup>8,9)</sup>, 분무열분해법 등<sup>10,11)</sup>, 많은 연구가 이루어지고 이용되고 있다.

고상반응법은 균질혼합이 어려워 소결체의 미세구조의 불균질에 의한 물성저하를 초래하며, 공침법에서는 고상반응법보다 균질한 조성의 분말합성이 가능하나 비정질이고 응집현상이 현저하여 주의 깊은 후 처리가 필요하다. 금속 알콕시드를 사용한 단분산 미립자의 합성법은 이상적인 분말을 제조할 수는 있으나, 생성물이 비정질이어서 건조 및 하소공정에서 변형 및 응집에 의하여 본래의 이상적인 입자 형상을 유지할 수 없게 된다. 그러나 분무 열분해법은 금속염이나 알콕시드 등의 용질을 물이나 알콜 용매에 용해하여 이류화 노즐(nozzle), 회전 desk, 초음파 진동자(ultrasonic vibrator) 등의

분무장치를 이용하여 미소액적으로 분무하고, 가열하여 용매를 제거하고, 용질을 열분해하여 목적하는 산화물 입자를 합성할 수 있다. 그러나 이류화 노즐을 이용하는 방법은 구형이고 비교적 다량의 분말을 합성할 수 있으며 고점도 용액을 사용할 수 있으나, 분무되는 액적의 입경이 수 10  $\mu\text{m}$ 에 이르기 때문에 건조 및 열분해 과정에서 표면의 고화로, 얻어진 분말이 hollow 형으로 되기 쉽다. 이를 이용하여 고밀도 소결체를 얻기 위해서는 분쇄처리가 필요하며<sup>12,13</sup>, 연속 사용과 산의 사용으로 노즐로부터 불순물이 유입될 수 있고, 원료로서 알콕시드를 사용하는 경우에는 고가이고 취급에 어려움이 많다. 그러나 초음파 분무 열분해법은 값싼 금속염을 사용하여 수용액으로 하고, 이들 수용액을 소정의 조성에 맞도록 잘 혼합함으로써 균질한 수용액을 제조하고, 이를 초음파 분무기로 미세하게 분무하여 전기로 중에서 짧은 시간에 열분해시킴으로써 화학조성이 균질하고 결정질이며, 좁은 입도분포를 갖는 구형의 미립자이고, 응집하지 않는 고순도의 이상적인 원료분말을 합성할 수 있다.

위에 열거한 이상적인 원료분말의 특성이 소결체에 미치는 영향을 검토하고자 본 연구에서는  $\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{1.97}$  (이하 3Y-TZP라 약칭한다)의 조성을 선정하고, 분말합성법으로 분말을 합성한 후, 후 처리가 필요없고 얻어진 분말을 그대로 성형하여 소결체를 제조할 수 있는 초음파 분무 열분해법을 채택하였다<sup>14</sup>. 입도를 조절하기 위하여 3Y-TZP 조성의 혼합용액의 농도를 3Y-TZP로 환산하여 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1 mol/l이 되도록 변화시켰다. 각기 합성된 원료분말의 특성을 조사하고 이들을 이용하여 소결체를 제조하고 소결체의 특성, 결정상 및 미세구조를 분석하여 원료분말의 특성이 소결체에 어떠한 영향을 미치는지 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 정방정상을 형성하여 기계적 성질이 뛰어난 것으로 알려진  $\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{1.97}$ 를 조성으로 선정하였다<sup>15</sup>. Zr 원료로서는  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Junsei Chemical Co., Ltd.)를 증류수에 용해하여 수용액으로 하고, 여기에 암모니아수를 가하여 침전물을 얻고 잘 세척하여  $\text{Cl}^-$ 를 제거한 뒤, 이를 질산에 용해하여 수용액으로 제조하였다. Y원료로서는  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical Company, Inc., 99.9%)를 증류수에 용해하여 수용액으로 하였다. 각기 제조된 수용액은 침전법으로 농도를 측정하여 3Y-TZP 조성에 맞도록 각 원료 수용액으로부터 소정의 양을 채취하고, 혼합용액의 농도가 3Y-TZP로 환산하여

0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1 mole/l이 되도록 변화시키고 자력교반기로 24시간 혼합하여 균질한 혼합용액을 제조하였다.

혼합용액은 초음파 분무장치(발전주파수:  $1.65 \pm 0.03$  MHz)를 이용하여 분무 속도 약 2 cc/min로 미세한 액적으로 만들고, 이를 10 l/min의 공기를 운반체로 하여, 미분해물이 없이 3Y-TZP가 합성되는 것으로 확인된 온도인 750°C로 유지된 직경 40 mm, 길이 840 mm의 전기로에 도입, 열분해하여 3Y-TZP 분말을 합성하고 이를 진공펌프로 여과지위에 포집하였다. 합성된 분말의 결정상을 X선 회절분석기로 분석하였고, 입도 및 평균입경은 주사전자현미경의 분말사진을 확대하여 500개 이상 측정하고 갯수기준으로 기하평균경을 구했으며, 비표면적을 BET 법으로 측정하였다.

합성분말은 아무런 후 처리 없이 그대로 사용하여 직경 13 mm 두께 3 mm의 디스크와  $4 \times 4 \times 30$  mm의 bar로 1차 300 kg/cm<sup>2</sup>, 2차 2 ton/cm<sup>2</sup>으로 가압 성형하여 49~51%의 green density를 갖는 성형체를 제조하고, 1,350°C부터 1,600°C까지 50°C 간격으로, 800°C까지는 5°C/min, 800°C부터 최고 온도까지는 3°C/min의 승온속도로 가열하고, 각 최고 온도에서 2시간 유지한 다음, 5°C/min의 냉각속도로 냉각하였다.

제조된 소결체에 대하여, 무게와 크기를 측정하여 밀도를 계산하였으며, 소결체 표면을 0.3  $\mu\text{m}$ 의 다이아몬드 suspension으로 경면연마하고 Vickers Hardness Tester (Amsler Co.)를 사용하여 10 kg·f의 압흔하중으로 다이아몬드 콘을 시료표면에 압흔한 후 30초를 유지하고, 압흔된 콘의 크기 및 균열의 길이를 Vickers Hardness Tester에 부착된 현미경을 사용하여 측정함으로써 미소경도를 구하였으며, 인성은 Lawn<sup>16</sup> 식으로 계산하였다.

소결체의 결정상은 소결체 표면의 X선 회절분석으로, 미세구조는 소결체의 표면을 0.3  $\mu\text{m}$ 의 다이아몬드 suspension으로 경면연마한 뒤 소결온도보다 50°C 낮은 온도에서 30분간 열에칭하여 주사전자현미경으로 관찰하였다.

## 3. 결 과

### 3.1. 합성분말의 특성

750°C에서 합성한 분말의 X선 회절분석에서는 결정이 크게 성장하지 못함으로써 피크의 형상이 날카롭지 못하여 정방정인지 혹은 입방정인지 확인할 수는 없었지만 3Y-TZP는 정방정상을 갖는 조성<sup>17</sup>이므로 이 경우에도 결정상은 정방정상으로 간주되며, 합성분말 각각의 입

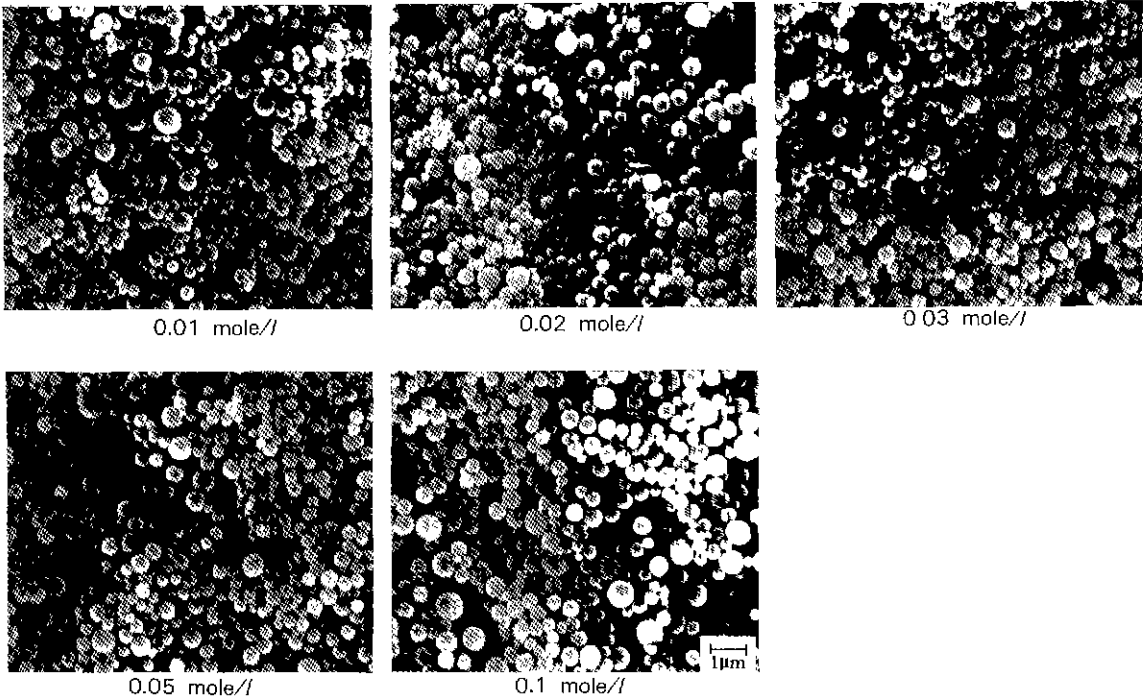


Fig. 1. SEM photographs of powders prepared from solutions of various concentrations. The powders were synthesized at 750°C.

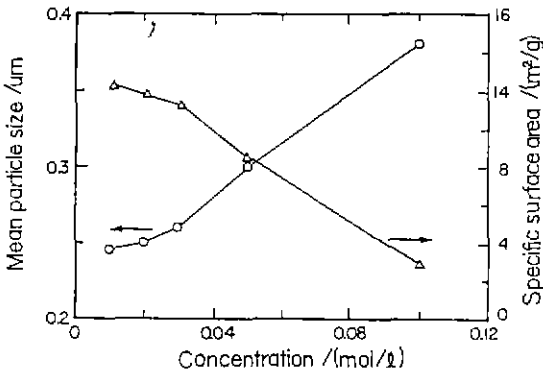


Fig. 2. Average particle size and specific surface area of powders synthesized at 750°C as a function of solution concentration.

자에 대하여 화학조성을 EDS로 분석한 결과, 입자마다의 조성에 큰 차이가 없음을 확인하였다<sup>4)</sup>, 합성분말의 형상을 주사전자현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 1로 입자의 형상은 혼합용액의 농도에 무관하게 모두 완전한 구형을 하고 있고 입도분포는 0.1~1.0 µm 범위로 매우 좁았다. 이들의 평균 입경과 비표면적은 Fig. 2와 같으며, Fig. 2

에서 평균입경과 비표면적은 혼합용액의 농도가 높아질수록 평균 입경은 증가하고 비표면적은 그 반대 현상을 보였다. 이것은 분무되는 액적의 크기가 동일하더라도 혼합용액의 농도가 증가하면 그 액적 내에 존재하는 용질의 농도가 높아지고, 따라서 합성되는 분말의 입경이 커지며 또한 1차 입자도 좀 더 크게 성장하기 때문이라고 생각된다.

### 3.2. 소결체의 밀도

1,350~1,600°C에서 소성한 소결체의 밀도를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보면 혼합용액의 농도변화가 소결양상에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 혼합용액의 농도가 0.01~0.03 mol/l에서는 1,450°C까지 밀도가 증가하여 최고치를 보이다가 그 이상의 소결온도에서는 밀도가 감소하는 유사한 소결양상을 보이는데, 혼합용액의 농도가 높아질수록 소결체의 밀도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 특히 0.01 mol/l에서 합성한 분말의 소결체는 1,450°C 소성에서 98%의 높은 상대밀도를 보였다. 혼합용액의 농도가 0.05 mol/l에서는 1,500°C에서 가장 높은 밀도를 보이고 그 이상의 소결온도에서는 다시 낮아졌으며, 0.1 mol/l에서는 1,550°C에서 가장 높은 밀도를 보



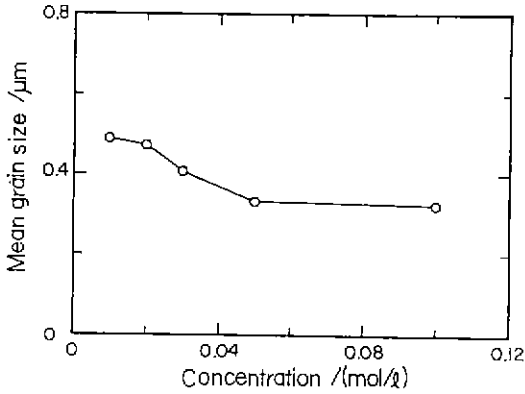


Fig. 6. Mean grain size of samples prepared from various solution concentrations after sintering at 1,450°C.

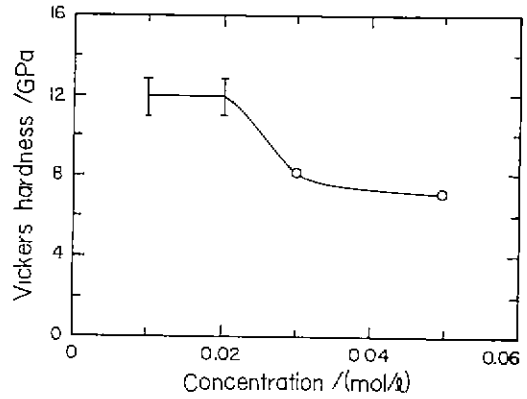


Fig. 7. Vickers hardness of samples prepared from various solution concentrations after sintering at 1,450°C.

혼합용액의 농도를 변화시키고 소성온도를 1,450°C로 고정한 소결체의 표면사진으로부터 입의 크기를 측정하고, 평균입경을 구하여 Fig. 6에 보였다. 혼합용액의 농도가 높을수록 입의 크기가 작아지고, Fig. 6의 평균입경도 0.48 μm에서 0.32 μm로 입성장이 억제됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 2의 혼합용액의 농도에 따른 입경과 비표면적의 변화에서 추론할 수 있다. 즉 혼합용액의 농도가 높아지면 분말입자의 크기가 증가하고 1차 입자가 크게 성장함으로써 분말의 활성이 떨어져 물질의 이동이 어렵고, 이는 밀도변화에서도 알 수 있는 바와 같이 소결을 어렵게 하는 요인이 된다.

### 3.5. 기계적 특성

혼합용액의 농도가 0.01~0.05 mol/l의 경우 소성온도에 따른 소결체의 밀도변화가 유사한 경향을 보이는데 비하여 그 이상의 농도에서는 밀도도 낮고 그 경향도 달라 여기서는 0.01~0.05 mol/l의 소결체에 대해서만 경도를 측정하고 그로부터 파괴인성 값을 계산하였다. 0.05 mol/l의 경우를 제외하고 나머지 세가지 농도의 경우는 모두 1,450°C에서 가장 높은 밀도를 보였으므로 1,450°C에서 소성한 소결체의 Vickers 경도를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 0.01 및 0.02 mol/l에서는 12 GPa 정도의 같은 값을 보이는 반면에, 0.03~0.05 mol/l의 소결체에서는 7~8 GPa 정도의 낮은 값을 가졌다. 이와같이 0.03~0.05 mol/l의 소결체에서 낮은 경도값을 보이는 것은 소결체의 밀도가 다른 소결체에 비하여 상당히 낮은 값을 가지며, 이러한 밀도저하는 소결체내에 기공이 많이

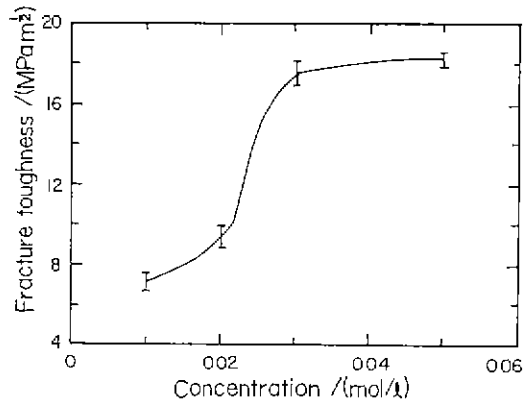


Fig. 8. Fracture toughness of samples prepared from various solution concentrations after sintering at 1,450°C.

존재함을 의미하고, 이 기공이 미소경도를 감소시키는 것으로 생각된다.

동일한 시편에 대하여 파괴인성을 측정한 결과는 Fig. 8과 같다. Fig. 8에서 0.01~0.02 mol/l의 소결체는  $K_{Ic}$ 가 7~9 MPa·m<sup>1/2</sup> 값을 보이는데 비하여 밀도가 낮은 0.03~0.05 mol/l의 소결체에서는 17 MPa·m<sup>1/2</sup> 이상의 높은 값을 보였다. 이와같이  $K_{Ic}$ 가 밀도가 낮은 시편에서 높게 나타나는 것은 밀도저하에 따른 Young's modulus의 보정이 이루어지지 않았고, 또한, crack의 전파가 기공에서 흡수되어 진행하지 못함으로서 큰 값을 보인다고 생각된다.

#### 4. 고 찰

상온에서 기계적 성질이 뛰어난 3Y-TZP를 대상으로 하여 이상적인 원료분말의 합성방법으로 초음파 분무 열분해법으로 분말을 제조하고, 이들을 소성하여 소결체를 제조하고 결정상, 미세구조, 및 물리적 특성을 조사하였다.

초음파 분무 열분해법으로 합성한 원료분말은 1) 결정질이요, 2) 미립자이며, 3) 구형이고, 4) 입도분포가 좁으며(0.1~1.0 μm), 5) 응집하지 않고, 6) 조성이 균질한 특성을 가진다. 따라서 원료분말을 합성한 후 열처리 등의 후처리 없이 그대로 소결체를 제조할 수 있으므로 평균입경을 달리하여 소결체를 제조하는 경우 원료분말의 특성이 소결체에 미치는 영향을 연구하는데 적합할 것으로 판단되었다. 합성분말의 입경을 제어하기 위하여 혼합용액의 농도를 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1 mol/l로 변화시켰으며, 각 혼합용액으로부터 얻어진 분말의 평균입경(μm)(비표면적 (m<sup>2</sup>/g))은 각각 0.24(14.2), 0.25(13.8), 0.27(13.4), 0.3(8.5), 0.38(2.9)이었다. 평균입경이 다른 합성분말을 성형하고 소성한 소결체는 밀도와 결정상 분석으로부터 소결량상과 결정상이 서로 다름을 확인할 수 있었다. 즉, 혼합용액의 농도가 낮을수록 이 소결성을 보여 0.01 mol/l의 경우 1,350°C 소성에서 90% 이상의 상대밀도를 나타내었고, 1,450°C 소성에서는 98% 이상으로 가장 좋은 소결성을 보이며, 그 다음이 0.02 mol/l로 1,450°C에서 96%의 상대밀도를 보였다. 이와같이 혼합용액의 농도가 높을수록 소결성이 나빠지는 것은 혼합용액의 농도가 높아질수록 비표면적이 적어지는 것으로 부터 1차 입자의 크기가 커지는 것을 알 수 있고, 1차 입자가 클수록 활성이 낮아지고 물질이동이 늦어져 난소결성이 되는 것에 기인한다고 설명할 수 있겠다.

또 모든 소결체에서 어느 소성온도까지 밀도가 증가하여 가장 높은 밀도를 보이고, 그 이후부터는 다시 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 소결체의 결정상이 정방정상으로부터 단사정상이 생성되기 시작하는 소결온도 근처에서 밀도가 감소하는 경향을 보인다고 판단된다. 좀 더 자세히 논하기 위하여 혼합용액의 농도가 0.01 mol/l의 경우를 들어보면 밀도는 1,450°C에서 최대를 보이고 1,500°C에서부터는 약간 감소하는 것에 대하여, X선 회절분석에서는 1,550°C에서부터 단사정상의 생성을 확인할 수 있어 밀도변화와 결정상의 변화가 서로 일치하지 않는 것처럼 생각될 수 있으나, 1,500°C에서 소성한 소결체에 X선 회절분석으로 확인하기 어려운 정도의 단사정상이 생성한 것이라면 밀도변화와 결정상 변화는

서로 관련성을 갖는 것으로 해석될 수 있다. 이 같이 추론할 수 있는 것은 1,550°C보다 1,600°C의 경우가 단사정상의 피크의 강도가 높아진 것에서 소성온도가 높아질수록 입이 성장하여 정방정상-단사정상의 상변태가 용이해지므로 단사정상의 양이 많아지기 때문이다. 혼합용액의 농도가 다른 경우에도 유사하게 설명할 수 있다고 보이며, 단, 혼합용액의 농도가 0.05와 0.1 mol/l의 소결체에서처럼 밀도가 낮은 경우에도 대체로 단사정상이 생성되는 소성온도에서 밀도가 낮아지지만, 기공의 양이 많아져서 이 기공들이 밀도에 영향을 미치지 못해 해석하는데 어려움이 따른다고 하겠다.

이상의 논의에서 이상적인 입자 형상의 원료분말이 우수한 특성을 갖는 소결체 제조에 필수조건이기는 하나 평균입경과 1차 입자의 크기의 차는 소결성과 소결체의 특성에 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다. 따라서 단순히 이상적인 입자형상을 미립자이고, 구형이며 응집이 없고, 입도분포가 좁고 균질해야 한다는 것으로만 소결체의 특성을 논의하기는 어려우며, 여러가지 다른 인자들을 고려해야 한다고 생각된다.

#### 4. 결 론

혼합용액의 농도를 변화시켜 초음파 분무 열분해법으로 구형이고 결정질이며 응집하지 않는 미립자로 평균입경을 달리하는 원료분말을 합성하고, 소결체를 제조하여 원료분말의 특성이 소결체에 미치는 영향에 대하여 연구하고 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1 혼합용액의 농도가 높아질수록 합성된 원료분말의 평균입경은 증가하고 비표면적은 감소하여 난소결성을 보였다.
2. 최적의 소결 특성은 0.01 mol/l에서 합성된 원료분말을 1,450°C, 2 hr 소성에서 얻은 상대밀도는 98%였다.
3. 모든 농도에서 합성한 분말의 소결체는 특정한 온도에서 최대밀도를 보이고 그 이상의 소결온도에서는 감소하는 경향을 보였는데 이것은 단사정상의 생성과 관계가 있다.
4. 혼합용액의 농도가 높아질수록 단사정상의 생성온도가 낮아졌다.

#### 감사의 글

본 연구는 93년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌음.

REFERENCES

1. 櫻井 修, "超音波噴霧熱分解法によるセラミックス微粒子の合成に関する研究," 東京工業大學 博士學位 論文, 116-118 (1989).
2. T. Yamakawa, N. Ishizawa, K. Uematsu, and N. Mizutani, "Growth of Ytria Partially and Fully Stabilized Zirconia Crystals by Xenon Arc Image Floating Zone Method," *J. Cry. Growth*, **75**, 623-629 (1986).
3. 鳥井秀雄, 沖中秀行, 宮澤俊彦, 滿田雄通, "部分安定化ジルコニア磁器の劣化現象(I)." 粉體および粉末冶金, **31** (5), 23-26 (1984)
4. 森川日出貴, 清水川 豊, 丸茂文幸, 原澤 毅, 正川博行, "Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化正方晶 ZrO<sub>2</sub>中のY原子の局所構造," 日本セラミックス協會學術論文誌, **96**(3), 256-258 (1988).
5. K.S. Mazdiyasi, C.T. Lynch, and J.S. Smith, "Cubic Phase Stabilization of Translucent Ytria-Zirconia at very Low Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 532-537 (1967).
6. 안영필, 김복희, 성상현, "(1-x)ZrO<sub>2</sub>-xY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계 미분말의 합성 및 소결체 제조에 관한 연구," 요업학회지, **24**(3), 235-242 (1987).
7. 平野正典, 稻田 博, "(Y,Ce)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の作製とその性質," 日本セラミックス協會學術論文誌, **99**(4), 329-333 (1991).
8. K. Utiyama, T. Ogihara, T. Ikemoto, N. Mizutani, and M. Kato, "Preparation of Monodispersed Y-doped ZrO<sub>2</sub> Powder," *J Mater. Sci.*, **22**, 4343-4347 (1987).
9. T. Ogihara, N. Mizutani, and M. Gato, "Growth Mechanism of Monodispersed ZrO<sub>2</sub> Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(3), 421-426 (1989).
10. 金福熙, 植田和茂, 櫻井 修, 水谷維蒸, "超音波噴霧熱分解法による Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 微粒子の合成," 日本セラミックス協會學術論文誌, **100**(1159), 246-249 (1992).
11. H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mizutani, and M. Kato, "Homogeneous Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized ZrO<sub>2</sub> Powder by Spray Pyrolysis," *Ceram. Bull.*, **65**(10), 1399-1403 (1986).
12. 野中一洋, 矢野澤彦, 大津賀 望, "噴霧熱分解粉末を用いた Y-TZP の低温焼結," 日本セラミックス協會學術論文誌, **97**(9), 941-946 (1989).
13. 天野豊彦, 野中一洋, 齊藤勝一, 大津賀 望, "イットリア部分安定化ジルコニアの粉末性狀に及ぼす噴霧熱分解條件の影響," 窯業協會誌, **95**(9), 882-886 (1987).
14. 이정형, 김복희, 최의석, 황제석, "초음파 분무 열분해법에 의한 Y-TZP 미립자의 합성," 요업학회지, **30**(4), 325-331 (1993).
15. M. Matsui, T. Soma, and I. Oda, "Stress-Induced Transformation and Plastic Deformation for Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals," *J. Am Ceram. Soc.*, **69**(3), 198-202 (1968).
16. B.R. Lawn, A.G. Evans, and D.B. Marshal, "Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System," *J. Am Ceram. Soc.*, **63**(9), 574-581 (1980).
17. F.F. Lange, "Part 3 Experimental Observations in the ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System," *J Mater Sci*, **17**, 240-246 (1982).
18. W.D. Kungery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlman, "Introduction to Ceramics," John Wiley & Sons, 529 (1976)
19. R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystal Size Effect," *J. Phys Chem.*, **69**(4), 1238-1243 (1965).
20. F.F. Lange, "Transformation Toughening, Part 1 Size Effects Associated with Thermodynamics of Constrained Transformation," *J Mater. Sci.*, **17**(1), 225-239 (1982)