Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 22, No. 5, 1985
Printed in Republic Korea

제조방법에 따른 Y-PSZ 분말의 응집 및 소결특성

이종국 · 김 환 · 황규홍*
서울공대 무기재료공학과
*경상대학 재료공학과
(1985년 5월 11일 접수)

The Characteristic of Agglomerate and Sintering of Y-PSZ Powders Prepared by Different Processes

Jong-Kook Lee, Hwan Kim and Kyu-Hong Hwang*
Dept. of Inorg. Mat. Eng. Seoul National Univ.
*Dept. of Materials Eng. Kyung Sang Univ.
(Received 11 May, 1985)

ABSTRACT

Agglomeration of Y-PSZ and its related properties were studied. The ultrafine ZrO_2 powder containg 3 mole% Y_2O_3 was prepared by a) coprecipitation method, b) hot petroleum drying method. c) sol-gel method, and the characteristics of calcined powders and the microstructures of sintered body were observed.

Powder prepared by the coprecipitation method was about 125Å in crystallite size and 0.1~1.0μm of intra-agglomerate pore size when calcined at 600°C for 1 hour. Because of small crystallite size and weak agglomerate strength, resultant densification of sintered body was high. But above the temperature of 1300°C, efflorescent phenomena due to anions attached to powder surface was observed.

Powder prepared by hot petroleum drying method was 65Å in crystallite size and 1~10μm of intraagglomerate pore size, and it was observed that the agglemerates were formed during the calcining process. In this case despite of small crystallite size the rate of sintering was slow and the existing lenticular interagglomerate pore was not eliminated to the final stage of sintering.

Powder prepared by sol-gel method showed solid agglomerates due to rapid hydrolysis reaction. In this powder which involves strong solid agglomerates overall sintering rate was determined by the sintering between the agglomerates and therefore sinterability of powders made by sol-gel method was very poor.

I. 서 론

ZrO_2의 정방→단사 상전이를 이용한 고강도 · 고인성 지르코니아 ceramics가 갖추어야 할 기본요건으로서 상온에서 정방정 ZrO_2상이 안정화될 수 있어야 한다는 점과 고밀도 및 flaw가 없는 소결체를 얻을 수 있어야 한다는 점을 들 수가 있다. 이를 위하여는 소결 방법이나 성형방법의 control 뿐 만 아니라 출발원료의 제조방법을 control 하여야 하는데 그 중에서도 출발원료의 제조공정은 성형 및 소결공정에 커다란 영향을 미치기 때문에 매우 중요하게 된다.

일반적으로 기계적 방법에 의한 요업체의 분말제조는 불순물의 혼입과 미세한 분말을 얻기가 어렵기 때문에 혼합이 균일하고 submicron의 미세한 분말을 제조할 수 있는 습식화학방법이 많이 이용되고 있다. 그러나 제조되는 분말의 크기가 submicron 이하로 아

주 미세하게 되면 분말제조시에 형성되는 응집입자의 영향때문에 소결구동력이 크게 저하되어 전체적인 소결밀도가 크게 감소하며, 따라서 치밀한 소결체를 얻기 위하여는 미세하고도 응집입자가 형성되지 않는 분말의 제조가 요구된다[1~6].

응집입자는 보통 1차입자가 갖는 표면력에 의하여 형성되는 약한 응집입자와 소결이나 화학적 반응에 의하여 확산결합으로 형성되는 고상응집입자로 나누어진다. 표면력은 입자사이의 전기장이나 Van der Waals 힘 또는 입자내에 존재하는 액상에 의한 모세관력으로 구분되어 지는데 이러한 표면력으로 형성된 응집입자는 외부의 힘으로 쉽게 부서질 수 있으나 입자사이의 bond에 의하여 형성된 고상응집입자의 경우에는 결합력이 매우 강하기 때문에 보통의 성형압력으로는 부서지지 않고 그대로 유지된다[7].

본 실험에서는 상은에서 정방정 ZrO_2를 안정화시키는데 있어서 임계입자크기가 가장 커다란 3mole% Y_2O_3-ZrO_2 조성의[8] 초미립 부분안정화 ZrO_2 분말을 공침법 석유증발법, 졸-겔법으로 각각 제조한 다음 각각의 분말에 대하여 분말의 응집특성을 응집입자내 기공의 형성을 중심으로 고찰하였으며 이러한 응집입자가 성형 및 소결에 미치는 영향을 구명하였다.

Ⅱ. 실험방법

Ⅱ-1. 비정질 ZrO_2분말의 제조

공침법에 의한 분말제조는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Junsei. Chem. Co; chemical pure)와 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (Kishida. Chem. Co; 99.9% pure)를 3mole% Y_2O_3-ZrO_2가 되도록 칭량한 다음 0.2M의 혼합수용액을 만들고 이 수용액에 암모니아수를 가하여 공침수화물을 얻은 다음 이온교환증류수로 Cl^-이온이 제거될 때까지 충분히 세척한 후 에탄올을 용매로 알루미나 pot mill에 24시간 분쇄하고 80°C에서 건조시켜 미세한 분말을 얻었다. (이 분말을 이하 EYA로 약칭한다.)

석유증발법에 의한 분말제조는[9] 공침법에서와 마찬가지로 Cl^- 이온이 제거된 공침수화물을 제조하고 이 침전물에 이온교환증류수 300ml, 석유 60ml, 계면활성제 span #80 8 ml를 넣어 72시간 교반하여 물과 석유가 균일하게 혼합된 현탁액을 만든 다음 석유응탕의 온도를 160~180°C로 유지되도록 조절하고 자성교반기로 교반하면서 현탁액을 한 방울씩 떨어뜨려 순간적으로 물을 증발시킨 후 플라스크 윗벤에 있는 석유를 떨어내고 건조기에서 24시간 건조시켜 미세한 분말을 제조하였다. (이 분말을 이하 PYA로 약칭한다.)

졸겔법에 의한 분말제조는[10] $Zr(iOC_3H_7)_4$ (Fluka AG, CH-9470 Buchs: technical pure)와 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich Chem Co; 99.9% pure)를 3 mole% Y_2O_3-ZrO_2 분말이 되도록 칭량하고 iso-propanol에 녹여 졸을 만든 다음 PE 필름으로 입구를 봉하여 가수분해 속도를 120시간으로 조절하면서 겔을 형성시킨다. 이때 졸에서 겔로의 가수분해 반응식은 $Zr(iOC_3H_7)_4 + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 4C_3H_7OH$이며 가수분해 반응이 끝난 후 남아있는 propanol을 건조기에서 증발시켜 미세한 분말을 제조하였다. (이 분말은 이하 SYA로 약칭한다.)

Ⅱ-2. 정방정 ZrO_2 분말 및 시편의 제작

비정질 분말의 결정화 온도를 알기 위하여 DTA 분석을 행하고 이를 토대로 box형 전기로에서 비정질분말들을 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C로 공기중에서 1시간씩 각각 하소하였다. 또한 하소한 분말들을 1.2 tons/cm² 압력으로 10mmϕ×5mm로 성형하여 1200°C, 1300°C, 1500°C, 1700°C로 공기중에서 5시간씩 소결하였으며 가열 및 냉각속도는 5°C/min으로 하였다.

Ⅱ-3. ZrO_2 분말의 특성관찰

하소한 분말에 있어서 정방정상의 상은안정화를 확인하기 위한 X-선 회절분석과 응집입자의 형성과정 및 응집입자내기공의 크기를 관찰하기 위하여 Hg-porosi-

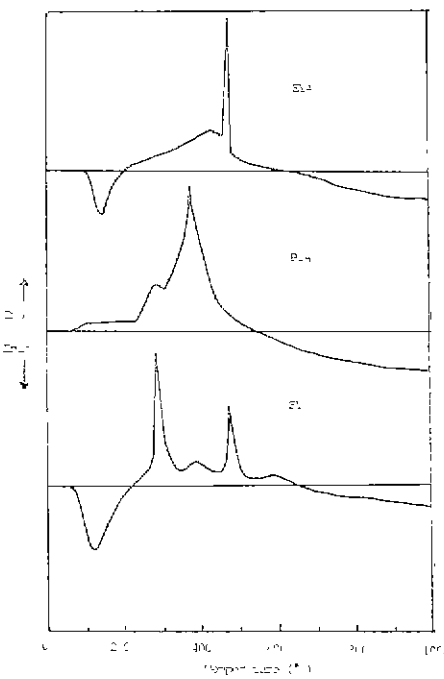

Fig. 1. DTA curve of EYA, PYA, SYA powders (heating rate 20°C/min)

meter (Microelectrics Co:porosi 1300)로 비정질 ZrO_2 분말과 600°C로 하소한 분말들의 기공분포를 관찰하였다.

또한 TEM (JEOL-JEM 120C/SEG)을 이용하여 가속전압 100KV로 분말의 응집상태 및 1차입자크기를 관찰하였으며 BET 법으로 비표면적 및 입자크기를 구하였다.

Ⅱ-4 ZrO_2 성형체 및 소결체의 특성관찰

하소온도 및 분말제조 방법에 따른 성형및 소결밀도를 측정하였으며 상대밀도는 겉보기밀도와 이론밀도의 백분율로 결정하였다. 또한 Hg-Porosimeter로 성형체의 pore size distribution을 관찰하였으며 주사전자현미경 (ISI Model Sx-30)을 이용하여 가속전압 30KV로 성형체및 소결체의 파단면을 관찰하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

Ⅲ-1. ZrO_2 분말의 특성

공침법, 석유증발법, 졸겔법으로 제조한 비정질 분말들의 DTA 곡선을 Fig. 1에 나타내었으며 이 결과를 토대로 600°C에서 1시간 하소한 분말과 출발 비정질 분말들의 개기공분포도를 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 응집입자를 형성하는 분말에서의 기공은 1차입자(crystallite)의 단순한 aggregate에 의해 생기는 미세기공과 agglomeration에 의해 생기는 비교적 큰 응집입자내 기공 (intraagglomerate pore)으로 나눌 수 있는데 미세기공의 크기는 대략 1차입자 크기와 비슷하며 응집입자내 기공의 크기는 응집입자의 크기에 비례하는 것으로 보고되어 있다[10]. Fig. 2를 보면 공침법

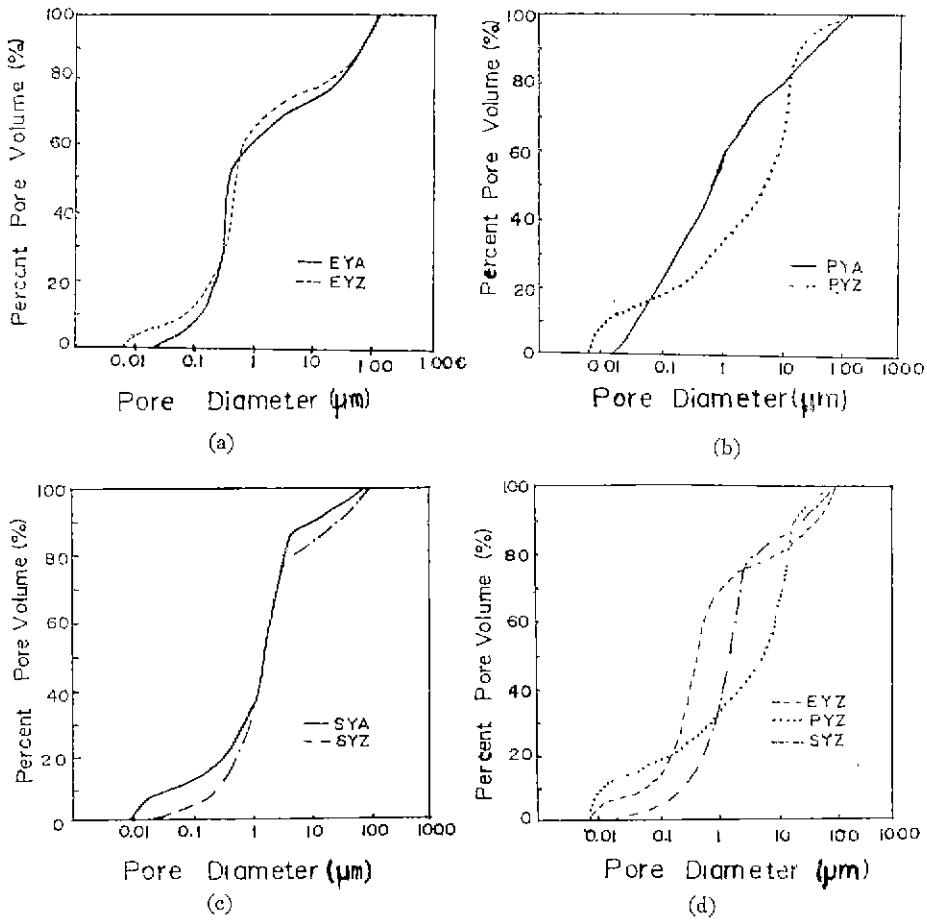

Fig. 2. Pore size distribution of amorphous powders and powders calcined at 600°C for 1 hour.
(a) coprecipitation method (b) hot petroleum drying method.
(c) sol-gel method (d) powders calcined at 600°C

경우 응집입자내 기공의 크기가 하소전 비경질 분말(EYA) 에서나 600°C로 하소한 분말(EYZ)에서나 모두 0.1~1.0μm 정도로 관찰된 것으로 미루어 제조된 분말의 응집이 건조공정중에 형성됨을 보여주었다. 그러나 석유증발법으로 제조된 경우에는 비정질 분말(PYA)에서는 응집입자의 형성이 나타나지 않지만 600°C로 하소한 후(PYZ)에는 응집입자 내에 1~10μm 크기의 매우 큰 응집입자내 기공이 형성되는 것으로 미루어 석유증발법의 경우 응집이 하소공정 중에 형성됨을 알 수 있었다. 또한 졸겔법으로 제조한 분말에서는 하소전(SYA)에는 0.01μm 정도의 미세기공과 1μm 내외의 응집입자내 기공이 존재하였으나 하소후(SYZ)에는 미세기공이 거의 소멸된 것으로 미루어 하소중에 벌써 1차입자간에 우선소결이 일어남을 알 수 있었다. 그러므로 600°C에서 하소한 분말들을 비교할 때 agglomerate에 의해 생기는 응집입자내 기공의 크기는 석유증발법으로 제조된 경우에 가장 크게 나타났으며 공침법으로 제조한 경우에 가장 작게 나타났다.

Fig. 3은 600°C에서 1시간 하소한 분말들의 1차입자 및 응집입자의 형상을 투과전자현미경으로 관찰한 사진으로 Fig. 2의 기공분포도와 대체적으로 일치하고 있다. 여기서 보면 공침법으로 제조된 분말은 입자가 다소 크지만 입자끼리의 연결이 사슬모양으로 응집력이 비교적 작게 나타나고 있지만 석유증발법으로 제조된 분말은 1차입자가 매우 미세하고 균일한 구형의 형상을 가지나 복잡하고 비교적 커다란 응집입자를 형성하고 있다. 또한 졸겔법으로 제조된 분말에서는 입자사이가 거의 구분되지 않을 정도로 강한 응집형태를 이루고 있는데 이는 안정화제로 첨가한 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$의 결정수가 가수분해 초기에서 부터 free water로 작용하여 입자들 사이에 강한 결합을 유발시킴으로써 고상응집입자를 형성시키는 것으로 생각된다[10].

Table 1은 하소온도에 따른 입자크기를 BET 법으로 측정한 비표면적과 TEM으로 촬영한 사진으로 부터 각각 입자의 크기를 구한 결과로 BET 법으로 측정한 입자의 크기가 TEM으로 관찰한 입자의 크기보다 크게 관찰되었다. 이러한 경향은 졸겔법으로 제조된 분말에서 더욱 심하게 나타났는데 이는 고상응집입자의 경우 질소기체의 흡착이 일어나지 않는 결정입자의 경계면이 보다 많이 존재함을 나타내는 것이다. 또한 하소온도가 높아지면 두 값의 차이가 점차 크게 벌어지는데 이는 하소온도가 높아지면 응집입자내의 우선소결에 의해 질소기체의 흡착이 일어나지 않는 입계면이 늘어나는 즉 응집이 더 심해지기 때문이며 이러한 경향은 응집입자내 기공의 크기가 작은 공침법 분말에서보다도 응집입자내 기공의 크기가 커다란 석유증발법의 분말에서 보다 강하게 나타났다.

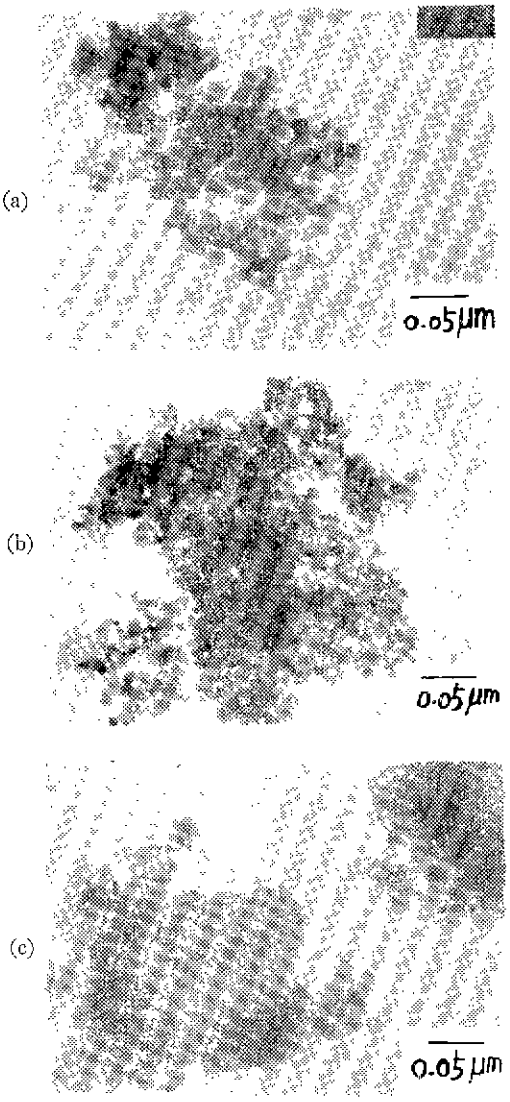

Fig. 3. Transmission electron micrographs of powders calcined at 600°C for 1 hour. (a) EYZ (b) PYZ (c) SYZ

Ⅲ-2. ZrO_2 성형체및 소결체의 특성

하소온도에 따른 성형밀도의 변화를 Fig. 4에 600°C에서 하소한 분말들의 성형체의 기공분포를 Fig. 5에 나타내었다. 먼저 성형체의 기공분포를 보면 공침분말의 성형체의 경우 성형에 의해 약 0.01μm의 미세기공

Table 1. Mean Particle Size by TEM and Calculated from Surface Area by BET at Various Calcined Temperature

Measurements / Specimen	Calcination temperature (°C)	Particle size by TEM (Å)	Particle size by BET (Å)
EYZ	600	125	195
	800	220	485
	1000	375	1610
	1200	750	4760
PYZ	600	65	110
	800	125	270
	1000	250	2320
	1200	940	9520
SYZ	600	75	210
	800	190	3120
	1000	440	4090
	1200	815	5380

은 사라지고 0.1μm 정도의 입자간 기공만 존재하게 되지만 석유증발법에 의한 분말의 성형체에서는 분말에서 10μm 정도의 커다란 intraagglomerate pore는 성형에 의해 0.5μm 정도로 부서졌지만 미세기공은 사라지지 않은 것으로 미루어 하소시 석유 및 계면활성제의 연소에 의해 1차입자간에 강한 결합이 일어난 것으로 생각된다. 반면 졸겔 분말의 성형체의 경우는 분말이나 성형체나 비슷한 기공분포를 보이는 것으로부터 강한 응집을 이룸을 알 수 있다.

한편 성형밀도는 분말의 입경이나 입도분포, 응집입자의 형상및 응집강도에 크게 의존하는데[10~13] 여기서는응집입자를 형성하는 미세분말의 경우 1차입자가 미세할수록 성형밀도가 저하됨을 알 수 있다. 이는 미세분말의 경우 응집물이 복잡한 형상을 띠기 때문에 입자들 사이의 유동성이 나쁜데 주로 기인하며[14] 하소온도가 증가하면 입자성장이 일어남과 동시에 응집입자의 형상도 비교적 단순화하기 때문에 성형밀도가 증가하게 된다. 이러한 현상은 응집입자내 기공의 크기가 작고 응집력이 비교적 작은 공침법 분말에서 보다는 응집입자내 기공의 크기가 커다란 석유증발법분말및 응집력이 커다란 졸겔법 분말에서 더욱 심하게 나타났다.

Fig. 6은 성형체의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진으로 공침으로 제조한 분말의 성형체는 응집입자의 크기가 작고 약한 응집력을 나타내기 때문에 성형압력에 의한 응집입자의 파괴가 일어나 전체적으로 균일한 입자들의 배열을 나타내고 졸겔 분말의 성형체는 고상응

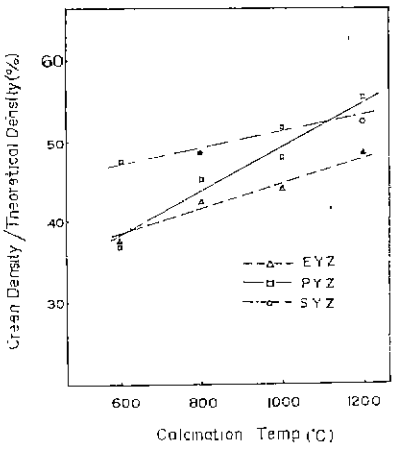

Fig. 4. Plot of green density vs calcination temperature

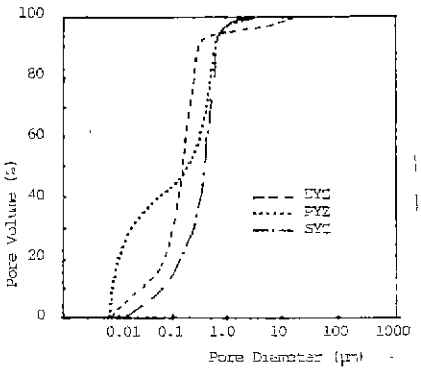

Fig. 5. Pore Size distribution of powder compact. (powder calcined at 600°C for 1 hour.)

집입자가 성형압력으로도 파괴되지 않아 그 사이에 메워지지 않은 큰 기공을 보유하고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 7은 하소온도에 따른 소결밀도를, Fig. 8은 600°C에서 하소한 분말에 있어서 소결온도에 따른 소결밀도를 각각 나타내고 있다. Fig. 6에서는 하소온도가 증가함에 따라 성형밀도가 증가하였는데 Fig. 7에서는 하소 온도가 증가할수록 반대로 소결밀도가 떨어지고 있다. 이것은 응집입자를 형성하는 분말에 있어서 하소온도가 높아지면 응집입자내의 소결에 의해 입자가 단순화되면서 성형밀도는 증가하지만 성형체의 소결구동력은 응집된 2차입자의 소결구동력에 의존하기 때문에 소결밀도가 감소하게 되는 것이며[10] 또한 응집입자내 기공의 크기가 크고 응집력이 강한 석유증발법및

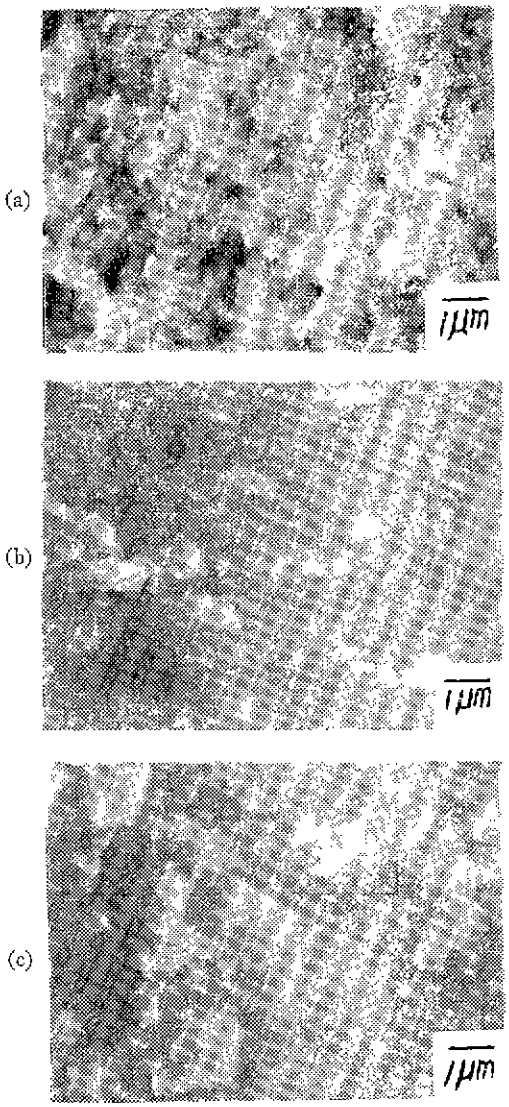

Fig. 6. SEM photographs of fracture surface of powder compacts calcined at 600°C (a) EYZ (b) PYZ (c) SYZ

졸겔법으로 제조된 분말에서의 소결밀도가 응집입자내 기공의 크기가 작고 응집력이 약한 공침법으로 제조된 분말보다 낮게 나타난 것으로 미루어 응집입자나 응집입자내 기공의 크기가 크고 응집력이 강할수록 분말의 활성이 작음을 알 수 있다.

Fig. 9는 1300°C로 소결한 시편의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진으로 공침법으로 만들어진 시편은 입자

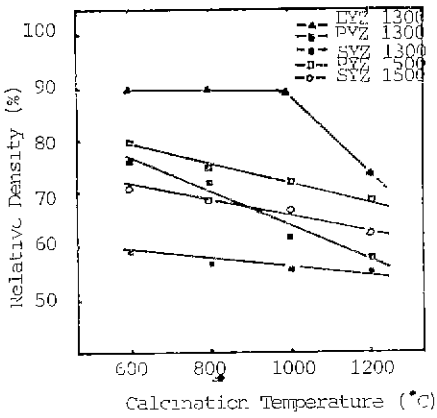

Fig. 7. Plot of relative density vs calcination temperature. (Compact sintered at 1300°C and 1500°C for 5 hrs.)

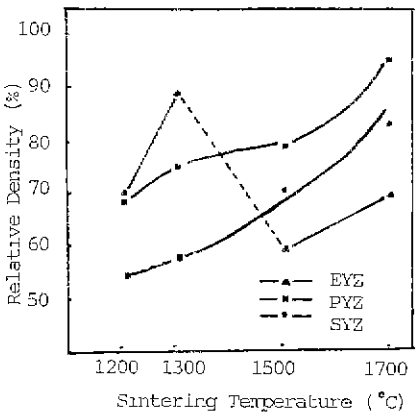

Fig. 8. Plot of relative density vs sintering temperature

크기및 분포가 비교적 균일한 반면 석유증발법으로 제조된 시편에서는 미립자가 응집된 커다란 응집입자로 불균일하게 분포되어 있으며 졸겔법으로 제조된 시편에서는 고상응집입자내의 소결만이 주로 진행되어 입자들이 응집입자 크기로 구성되어 있다. 또한 이 사진으로 부터 응집입자가 크고 응집력이 강하게 형성된 소결체에서의 파단면은 응집입자의 경계면을 따라 형성됨을 볼 수 있는데 이는 응집입자가 소결체의 파괴강도를 크게 떨어뜨림을 의미한다[15].

Fig. 10의 SEM사진은 석유증발법및 공침법으로 만들어진 시편에서의 렌즈형 기공과 efflorescent에 의한 크고 둥근 기공들을 각각 보여주고 있다. 렌즈형 기공

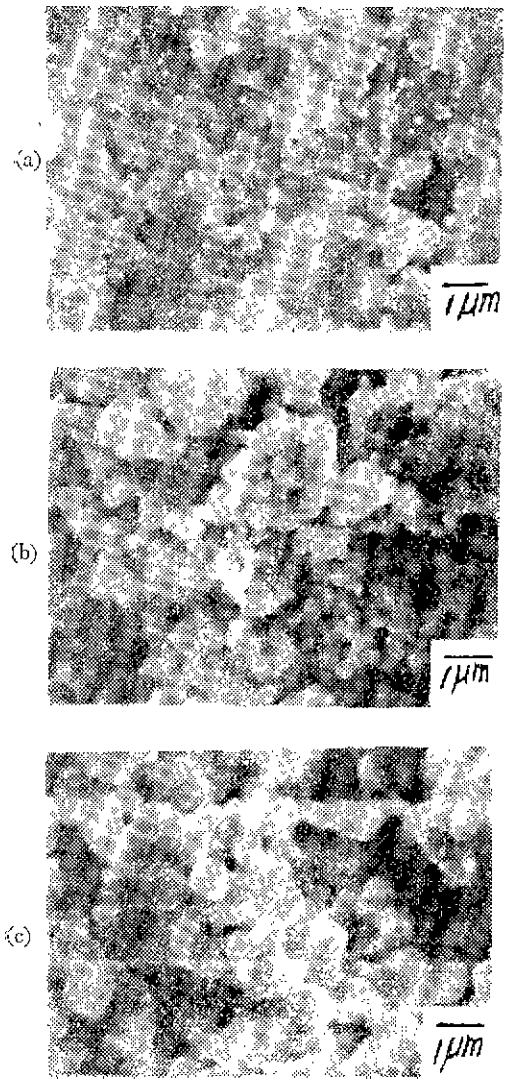

Fig. 9 SEM photogmphs of fracture surface of sintered body (sintered at 1300°C for 5 hrs) (a) EYZ (b) PYZ (c) SYZ

들은 소결초기에 커다란 응집입자의 입자내 우선 소결(differential sintering)에 의해 응집입자가 크게 수축하게 되고 그에 따라 응집입자의 경계면에 형성되는데 이러한 기공들은 소결후기에도 없어지지 않기 때문에 높은 소결밀도를 얻는데 제일 큰 방해가 될뿐 아니라 소결체의 파괴거동시에 균열의 핵으로 작용하게 되어 파괴강도 저하의 주 원인이 된다[16].

한편 Fig. 8에서 공침분말의 경우 1300°C 이상의 온

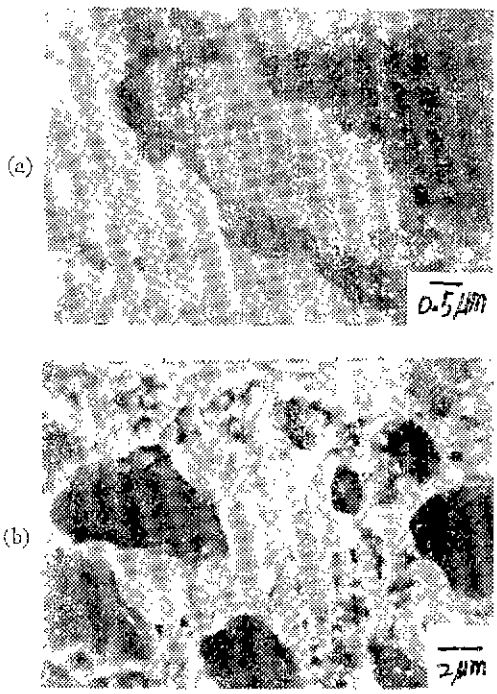

Fig. 10 Lenticular voids due to imra-agglomerates sintering in PSZ and efflorescent phenomena due to anions attached to ZrO_2 powder surface in EYZ. (a) PYZ sintered at 1300°C for 5 hrs (b) EYZ sintered at 1500°C for 5 hrs

도에서는 소결밀도가 다시 저하되는데 이는 공침시에 ZrO_2 표면에 흡착된 Cl^-등 음이온이 하소후에도 날아가지 않고 남아있다가 1300°C 이상에서 Cl_2 가체로 된 다음 기공에 모이게 되고 온도가 증가하면서 보다 큰 기공으로 이동하기 때문에 크고 둥근 기공이 존재하게 된다[17][18] (Fig. 10. 6). 따라서 높은 소결밀도를 얻기위해서는 공침시 Cl^-이온의 완전제거가 필요함을 알 수 있었다.

Ⅳ. 결 론

미세한 3 mol% Y_2O_3 부분안정화 ZrO_2 분말을 공침법, 석유증발법 및 졸겔법으로 제조하고 제조된 분말에 있어서 응집입자의 거동을 중심으로 한 분말의 특성은 아래와 같이 고찰되었다.

1) 공침법으로 제조한 분말에서는 600°C에서 1시간 하소한 경우 평균입자크기가 약 125Å이였으며 응집입자내 기공은 건조공정 중에서 0. 1~1. 0μm 크기로

형성되었다. 이러한 분말은 1차입자가 미세하고 응집력이 작으며 응집입자내 기공의 크기가 작아 소결이 빨리 진행되는 활성분말이었으나 1300°C 이상의 온도에서는 분말의 표면에 고착된 Cl^-이온에 의해 나타나는 efflorescent 현상 때문에 고밀도의 소결체를 얻기가 어려웠다.

2) 석유증발법으로 제조한 분말은 평균입자크기가 약 65Å으로 매우 미세하였지만 하소공정중에 응집입자내 기공이 약 1~10μm로 크게 성장하여 소결밀도가 낮아지는 원인이 되었으며 이러한 분말에서는 응집입자내의 우선적인 소결에 의하여 소결후기 까지도 치밀화되지 않는 렌즈형 기공들을 형성하기 때문에 소결체의 파괴가 응집입자의 경계면을 따라 진행하였다.

3) 졸겔법에 있어서 급격한 가수분해 반응은 분말중에 고상응집입자를 유발시켜 분말의 활성을 크게 떨어뜨렸고 이러한 분말에서의 소결거동은 미세입자가 단단히 응집된 고상응집입자에 의해 주로 지배되었다.

이상의 결론을 종합하여 볼 때 분말중에 형성된 응집입자는 1차입자가 미세하여도 전체적인 소결밀도를 크게 떨어뜨리는 주원인이 될 뿐 아니라 소결체의 파괴시 균열의 핵으로 작용하기 때문에 보다 치밀하고 고강도의 소결체를 얻기 위해서는 응집을 방지할수 있는 공정, 또는 응집입자가 형성되더라도 응집력및 응집입자의 크기가 작은 분말의 제조방법, 응집입자의 제거방법 등에 관한 연구가 앞으로 매우 필요하다.

"감사의 글"

본 실험의 pore distribution 측정에 도움을 주신 KAIST 김종희 교수께 감사를 드립니다.

References

1) R C. Garvie, et al., "Ceramic Steel?", Nature, 258, 703~704, (1975)
2) K. S. Mazdiyasni, et al., "Powder Synthesis from Metallorganic Precursors", *Ceram. Inter*, 8(2), 42~56 (1982)
3) N. Claussen, "Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (1~2), 85~86 (1978)
4) K. Haberko, et al., "Ceramic Powders". pp. 623~634, Edited by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Publishing Co, Amsterdam-Oxford-New York (1983)
5) F. F. Lange, "Transformation Toughening; Part I", *J. Mat. Sci.* **17**(1) 225~234 (1982)
6) A. Roosen, et al., "Ceramic Powders" pp. 773~782, Ed by p. Vincenzini, Elsevier Scientific Publishing Co, Amsterdam-Oxford-New York (1983)
7) G. Y. Onoda, et al., "Ceramic Processing before Firing". pp. 35~37, John Wiley & Sons, New York (1978)
8) F. F. Lange, "Transformation Toughening; Part Ⅲ", *J. Mat. Sci.* **17**(1) 240~246 (1982)
9) S. Y. Pyun, "Fabrication of Stabilized ZrO_2 by Hot Petroleum Drying Method", *Ceram. Inter.* 5(2) 61~65 (1979)
10) M. A. C. G. van de Graaf and A. J. Burggraaf, "Wet-Chemical Preparation of Zirconia Powders; Their Microstructure and Behavior," pp. 744~765 in Advances in Ceramics, Vol. 12, Edited by A. H. Heuer, American Ceramic Society, Inc., (1984)
11) K. S. Mazdiyasni, et al., "Cubic Phase Stabilization of Translucent Yttria-Zirconia at Very Low Temperatures" *J. Am. Ceram. Soc.* **50**(10), 532~537 (1967)
12) C. Orr. "Ceramic Processing before Firing." Edited by G. Y. Onoda pp. 39~59. John Wiley & Sons, New York (1978).
13) D. E. Niesz, et al., "Ceramic Processing before Firing", Edited by G. Y Onoda, pp. 61~64. John Wiley & Sons New York (1978)
14) I. B. Cutler. "Ceramic Processing before Firing" Edited by G. Y. Onoda. pp. 21~26. JohnWiley & Sons. New York (1978)
15) W. H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia." *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(1) 19~22. (1981)
16) F. F. Lange, "Ceramic Powder" Edited by P. Vincenzini pp. 635~650. Elsevier Scientific publishingCo. Amsterdam- New York-Oxford (1983)
17) C. E. Scott, et al., "Analysis of Cl^- ions Laundered from Submicron Zirconia Powders," *Ceram. Bull.*, **57**(8) 741~743 (1978)
18) M. H. Leipold, et al., "Effect of Anions on Hot-Pressing of MgO," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(4) 200~203 (1973).