Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 16, No. 3, 1979
Printed in Republic of Korea

습식화학 방법에 의한 안정화된 ZrO_2의 제조 및 특성에 대한 연구

전승범, 변수일
한국과학원 재료공학과
(1979년 5월 15일 접수)

Preparation and Characteriztion of Stabilized ZrO_2 by Wet Chemical Methods

Seung-Beom Jeon, Su-Il Pyun
Dept. of Material Science, Korea Advanced Institute of Science
(Received May 15, 1979)

ABSTRACT

This study was to explore the characteristics of 6 mole % CaO stabilized ZrO_2 prepared by wet chemical methods. The results of the experiments were as follows:

1 The powder calcined at 1000°–1100°C was partly agglomerated. The morphology of agglomerate was spherical of 0.5–1 μm in size for Hot Petroleum Drying Method, chain-like of 1–2μm for Freeze Drying Method, and irrequlor of 2–3μm for Coprecipitation Method.

2 Optimum calcining conditions for powder prepared by wet chemical methods were found: 1100°C, 2h in air for Hot Petroleum Drying Method and Freeze Drying Method, and 1000°C, 2h in air for Coprecipitation Method.

3 When specimen was calcined at 1000°–1100°C in air for 2h and then sintered at 1600°C in air for 4h, the specimens prepared by wet chemical methods showed a high sintered density (94% of theoretical density) and a low open porosity (<0.8%); however, the sintered density of the specimen prepared by Oxide Wet Mixing Method was 90%.

4 The amount of cubic phase of sintered body prepared by wet chemical metheds was observed to be higher than the one prepared by Oxide Wet Mixing Method.

5 It was found that Hot petroleum Drying Method, Freeze Drying Method and Coprecipitation Method were nearly the same in respect of the results of stabilization grade and sintered density of CaO-stabilized ZrO_2.

1. 서 론

오래전 부터 ZrO_2는 약 2,700°C의 용융점을 가진 우수한 내열재로 알려져있다. 그러나 순수한 ZrO_2는 가열할 때 1050°~1100°C 정도에서 단사정계로 부터 정방정계로의 상변화가 일어나며 이때 두 상의 몰부피차이에 의한 7% 정도의 부피 감소가 일어나며 고온에서 상온으로 냉각할때 똑같은 정도의 부피증가로 인

하여 열적충격에 견디지 못하고 파괴되기 때문에 공업적으로 사용될 수 없었다. 그러나 Ruff등[1]이 1929년 처음으로 안정화된 ZrO_2를 관찰하였으며, ZrO_2가 안정화되려면 첨가 금속 산화물의 양이온의 반경이 Zr^{4+}의 반경과 비슷해야 하고 금속 산화물 자신이 입방정계로 결정화 되어야 한다고 보고하였다. 이 "안정화한다"는 의미는 두가지가 있는데 하나는 균일한 열팽창 계수를 갖는 입방정계로 바꾸어 줌으로써 순수한 ZrO_2에 비해서 열적충격에 파괴되지 않고 견딜 수 있는 동시에 화학적으로도 안정하다는 말이고 다른 하나는 산소이온 공격자들 만들어 이온전도도를 나타내게 한다는 의미이다.

ZrO_2에 소량의 Ca^{2+}, Mg^{2+}등의 2가나 Y^{3+}, Sc^{3+}등의 3가의 금속 산화물을 첨가시켜 안정화된 ZrO_2를 제조한다. 특히 이 안정화된 ZrO_2는 700°C 이상의 고온에서 거의 산소이온의 전기전도도를 나타내기 때문에 고온전지등의 고체 전해질 및 용융상태의 금속내 산소이온 농도를 측정하는 산소검출기 (*oxygen sensor*)로 사용된다. 이에 사용되는 안정화된 ZrO_2가 가져야 할 조건은 전자전도도가 이온 전도도보다 현격히 낮아야 하며, 열적충격에 안정해야 한다. 또한 소결체가 치밀하여야 하며 개기공도 (open porosity)가 낮아야 한다. 그러나 종래의 ball mill을 사용하여 고상반응법에 의하여 안정화된 ZrO_2를 제조하려면 2000°C 이상의 매우 높은 소결온도가 필요하고 또한 ball milling 방법으로 ZrO_2를 첨가 산화물과 균일하게 혼합시키는 것을 매우 어려운 일이다.

따라서 최근에는 앞에 열거한 단점들을 제거하기 위하여 습식화학방법 (wet chemical methods)을 이용하여 안정화된 ZrO_2를 제조하는 연구가 보고되었다. (Sol-Gel법 [2,3,4] 동결건조법[5], 공침법[6], 석유증발법[7] 본 연구에서는 석유증발법, 동결건조법, 공침법의 습식화학방법과 산화물 습식혼합방법(Oxide Wet Mixing Method)을 이용하여 산소검출기 제조에 적합한 안정화된 ZrO_2 분말을 제조하였다. 제조방법을 변수로 하여 각 제조방법이 분말의 특성과 소결체의 소결특성에 주는 영향을 조사하여 이들사이의 상호관계를 규명하였다.

일반적으로 부분 안정화된 ZrO_2가 완전히 안정화된 ZrO_2보다 열적충격에 강하므로 산소검출기 제조에 적합하다고 알려져 있다[8]. 따라서 본 연구에서는 부분안정화된 ZrO_2 조성으로서 94mole% ZrO_2, 6mole% CaO로 일정하게 하였다.

2. 실험과정

2-1. 시편제조

시편의 조성은 모두 ZrO_2+6mole% CaO가 되도록 Zr염과 Ca염을 각각 정량하였다. 석유증발법에 의해 Zr, Ca 혼합염 분말을 제조하는 장치와 조작법은 이미 발표된 논문[9]에 기술되어 있다. 이때 원료로서는 $ZrO(CH_3COO)_2$ (Vetron Co./U.S.A. extra pure), $Ca(CH_3COO)_2H_2O$(Hayashi Pure Chemical Co./Japan, extra pure)를 사용하였다.

동결건조법에 의한 분말제조는 Fig. 1에 나타낸 동결장치와 승화장치를 사용하였다. (Fig. 1)

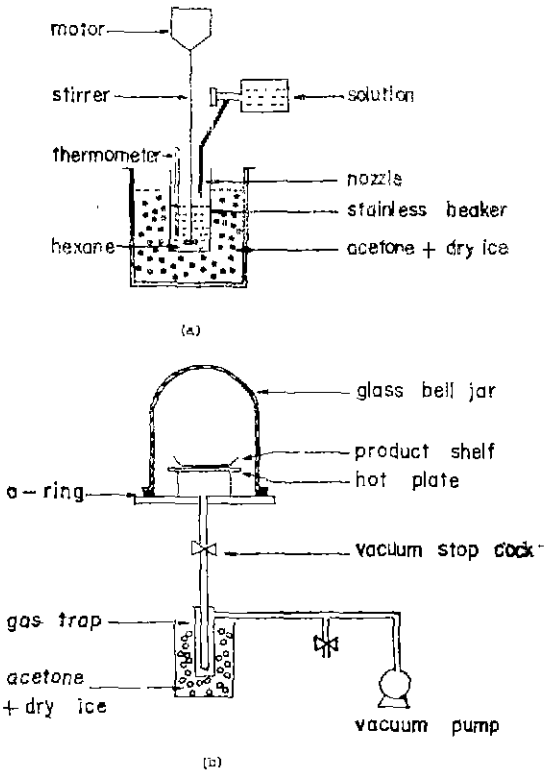


Fig. 1 Freeze drying apparatus, freezing apparatus (a) and sublimation apparatus (b)

동결장치는 dry ice와 aceton을 사용하여 −70°C 이하의 냉욕을 만들고 이 안에 hexane을 넣은 stainless beaker를 설치하였다. beaker내에는 hexane을 교반하는 교반기와 hexane의 온도를 측정할 수 있도록 온도계를 설치하였다. 이때 hexane을 사용한 것은 hexane이 비교적 낮은 빙점을 나타내며, 물에 거의 용해되지 않기 때문이다. 승화장치는 유리종을 이용한 진공용기와 진

공펌프 및 물을 승화시키기 위해 열을 가하는 가열판으로 구성되어 있다.

혼합염 분말을 얻는 방법은 먼저 혼합용액을 수동식 분무기를 통해 −40°C 이하로 유지되어 있는 hexane에 분무하여 미세한 혼합염 얼음 입자를 얻은 다음 이를 가열판 위에 놓고 10^{-6}MPa 이하로 압력을 내린다음 가열판을 서서히 가열하여 물을 완전히 증발시켜서 미세한 혼합염 분말을 얻었다. 원료는 석유증발법과 같은 시약을 사용하였다.

공침법에 의한 분말제조는 원료로서 $ZrOCl_2$ (Matheson Coleman & Bell Manufacturing Chemists/U. S. A.) 및 $Ca(NO_3)_2$ (Nakarai Co./Japan, extra pure)를 사용하여 methanol에 용해시킨 다음 pH 11 이상의 NaOH의 methanol 용액을 교반시키며 혼합용액을 부어 공침시켰다. 이다음 공침분을 NaOH가 들어있는 methanol 용액으로부터 여과한 다음, 공침물에 Na^+ ion이 정성적으로 제거될 때까지 methanol로 씻어내었다. 물대신 methanol을 용매로 사용한 이유는 $Ca(NO_3)_2$로 부터 $Ca(OH)_2$로 침전될 경우 이 수산화물의 일부가 물에 용해되기 때문이다.

원료로서 ZrO_2 (Semi-elements Inc/U. S. A.) 와CaO (Hayasi Co/Japan)를 mole 비가 94:6이 되도록 섞은 다음 막자사발을 이용, 물을 용매로 하여 약 10시간 milling 한 후, 110°C에서 24시간 건조하여 혼합분말을 얻었다.

최적의 하소온도를 결정하기 위하여 석유증발법, 동결건조법, 공침법에 의하여 제조된 혼합염 분말을 1000°, 1100°, 1200°C, 공기중에서 각각 2시간씩 하소하였다. 하소는 1.8KW의 Box형 노에서 시행하였으며 온도 오차한계는 ±2°C이내였다.

산화물 상태의 분말에 점결제로서 1wt% PVA 용액을 섞어서 공기중에서 건조시킨 후 원통형의 내경 10 mm인 floating 금형을 사용하여 성형압력 196MPa로 성형하였다. 성형한 시편을 100~110°C로 유지된 항온기내에서 24시간 동안 건조시킨 후 성형밀도를 측정하였다. 소결은 Box형 노(Rapid Temperature Furnace, C&M Inc/USA)를 사용하여 1600°C, 공기중에서 4시간 시행하였다. 가열 및 냉각속도는 1000°C 이하에서는 200°C/h, 1000~1600°C에서는 100°C/h로 하였다.

2-2 특성조사

건조된 acetate 염분말의 온도에 따른 상변화를 조사하기 위해서 각 분말을 200~800°C, 공기중에서 1시간 하소한 다음 X선 회절분석을 하였다.

최적의 하소조건을 결정하기 위해서 소결온도를 1600°C로 일정하게 하고 하소 온도를 1000°C 부터 1200°C까지 변화시켰다.

하소한 산화물의 입자크기 및 형태를 조사하기 위해서 분말을 ethanol에 넣은 후 초음파 진동자로 분말을 분산시킨 후 전자현미경으로 관찰하였다.

소결된 시료의 체적밀도는 ASTM Cro-74 방법에 의해서 측정하였다.

소결체의 개기공도는 Hg-porosimeter의 시편 holder에 시편을 넣은 후 압력을 10^{-6} MPa까지 내린 후 압력을 100MPa까지 서서히 증가시키며 수은을 침투시키며 측정하였다.

소결후의 미세조직을 관찰하기 위해서 시편을 0.3μm Al_2O_3분말로 30분~1시간동안 연마 (polishing)한후, 1450°C에서 20~30분간 열부식하여 광학 현미경을 사용하여 400배의 배율로 관찰하였다.

100% 입방정계 ZrO_2와 100%단사정계 ZrO_2를 무게비로 10%씩 변화시켜 가며 섞어서 "표준시료"를 만들고 X-선 회절분석을 행하여 시료중의 입방정계 ZrO_2의 양을 측정하는 표준으로 삼았다. 즉 X-선 회절분석결과 나타나는 입방정계 ZrO_2의 (111) peak와 단사정계 ZrO_2 (111) peak의 상대적인 회절강도를 peak 아래의 면적으로 측정한 후[10] 입방정계 (111)/단사정계(111)의 상대적인 회절강도비를 결정하여 시료의 입방정계 ZrO_2의 양을 결정하는 변수로 정하였다. 이때 X-선은 35KV 및 10mA의 조건에서 Cu target와 Ni-filter에 의한 Cu Kα선을 사용하였다.

3. 실험결과

3-1. 분말의 특성

석유증발법에 의하여 제조된 $Ca(CH_3COO)_2H_2O$, $ZrO(CH_3COO)_2$및 이들의 혼합염을 각각 200~800°C, 공기중에서 1시간씩 하소한 다음 X-선 회절분석으로 상을 분석하여 Table 1에 기록하였다.

석유용탕에서 건조된 acetate 염은 모두 무정형 상태로 존재함을 알 수 있다. calcium acetate는 300°C에서 500°C 사이에서 $CaCO_3$로 열분해되며 이것이 다시 600°에서 800°C 사이에서 CaO로 열분해되는 것을 알 수 있다. 800°C에서 CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$가 섞여서 나타나는 것은 이미 하소된 CaO가 공기중의 CO_2와 H_2O를 흡수하여 나타나는 것이다. 순수한 Zr염은 무정형 상태로 부터 420°~600°C 사이에서 정방정계의 ZrO_2로 결정화가 일어나며, Ca염과 혼합된 Zr염은 무정형 상태로부터 400°~600°C 사이에서 입방정계 ZrO_2로 결정화가 일어난다. 순수한 Zr 염은 600°~800°C

Table 1. X-Ray Diffraction Analysis for Calcium Acetate, Zirconyl Acetate, and Mixed Acetate Salt Prepared by Hot Petroleum Drying Method

Starting materials	Thermal treatment in air for 1h	Finding
Calcium Acetate	300°C	amorphous form
	500°C	$CaCO_3$
	600°C	$CaCO_3$
	800°C	$CaO+Ca(OH)_2+CaCO_3$
Zirconyl Acetate	200°C	amorphous form
	420°C	amorphous form
	600°C	metastable tetragonal ZrO_2
	800°C	monoclinic ZrO_2
94mole % Zirconyl Acetate +6mole % Calcium Acetate	200°C	amorphous form
	400°C	amorphous form
	600°C	metastable cubic ZrO_2
	700°C	metastable cubic ZrO_2

사이에서 정방정계의 ZrO_2가 단사정계로 상변태를 나타내므로 420°~600°C에서의 정방정계는 준안정상으로 생각된다.

석유증발법에 의하여 제조된 Ca염과 혼합된 Zr염을 1000°, 1100°, 1200°, 1300°, 1400°, 1500°, 1600°C에서 각각 공기중, 2시간 하소한 후의 입방정계의 양을 측정하면 (다음 항 참조) 각각 100, 95, 83, 61, 55, 65, 68%를 나타내었다. 1000°~1400°C까지는 입방정계의 양이 온도에 따라 감소하고 있으며, 1400°C 이상에서는 온도에 따라 증가하고 있다. 이것은 1000°C 이하에서 형성된 입방정계가 준안정상으로 존재하고 있음을 시사하여 주고 있다. 현재까지 보고된[11,12] 바에 의하면 준안정 정방정계는 400°~600°C에서 단사정계로 상변태를 한다고 알려져 있다. Haberko등[6]은 $ZrCl_4$와 YCl_3를 원료로 하여 6mole% Y_2O_3—안정화된 ZrO_2—공침물을 400°C에서 하소하여 입방정계의 ZrO_2를 얻었다고 보고하였다. 이 입방정계의 X-선 회절 data는 Mazdiyasni등 의 결과[13]와 잘 일치한다.

Table 1에서 흥미있는 사실은 600°C의 온도에서 단독염으로 calcium acetate는 CaO의 산화물로 완전히 열분해가 일어나지 않았음에 비하여, calcium acetate와 혼합한 zirconium acetate는 이미 ZrO_2 산화물로서 고용체화 되었다는 것이다.

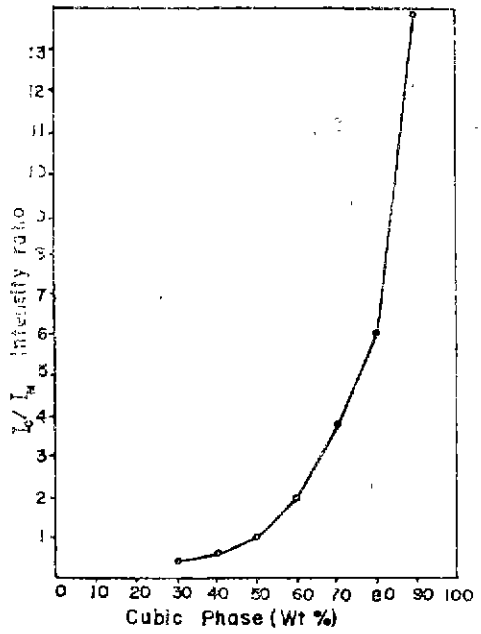


Fig 2. X-Ray diffraction relative intensity ratio of (111) cubic to (111) monoclinic line of standard sample as a function of percentage of cubic zirconia

Table 2. Cubic Phase Amount of Zirconia Powders Prepared by Wet Chemical Methods as a Function of Calcination Temperature

Calcination temperature (°C)	Amount of cubic zirconia (wt %)		
	Hot Petroleum Drying Method	Freeze Drying Method	Coprecipitation Method
1000	100	100	91
1100	95	95	81
1200	83	84	80

표준시료의 입방정계 (111)／단사정계 (111)의 회절강도비를 입방정계 양에 따라 plot하여 Fig. 2에 나타내었다.

각 분말제조 방법과 하소온도에 따른 입방정계의 양은 Fig. 2에 의해 결정하였으며 이 결과는 Table 2에 나타내었다.

석유증발법, 동결건조법, 공침법 모두 1,000°C 이하에서는 거의 100%의 입방정계의 양을 나타내었으나

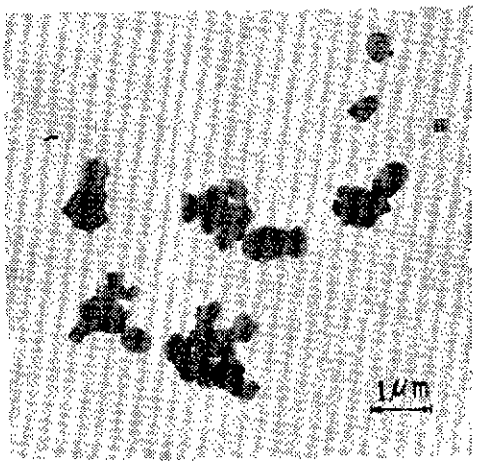
1000°C 이상으로 온도가 증가하면 입방정계의 양이 감소하며 단사정계와 입방정계 ZrO_2가 섞여서 나타나고 있다. 즉 고온에서의 입방정계는 단사정계로의 상변태 속도가 느리기 때문에 상온에서의 X-선 회절분석에서 입방정계로 나타나지만 고온에서 안정한 정방정계는 냉각할때 매우 대단히 빠른 속도로 martensitic 변태를 일으켜 상온에서 단사정계로 나타난다.

본연구에서 1000°C 이하에서의 준안정 정방정계 및 준안정 입방정계 ZrO_2가 형성되는것은 석유증발법, 동결건조법, 공침법등 습식화학방법에 의하여 제조된 분말이 μm 단위로 미세하기 때문이라고 생각된다. Garvie[14]는 단사정계가 안정한 낮은 온도에서도 분말이 미세하여지면 분말의 크기에 의한 표면에너지가 전체 자유에너지의 감소에 기여하기 때문에 준안정 정방정계가 나타난다고 보고하였다. 이것은 Mazdiyasni등[12]에 의하여 다시 한번 확인될 수 있었다.

하소한 분말의 전자현미경 사진은 Fig. 3에 나타내었다.

석유증발법의 경우에서는 0.5~1μm의 구형의 응집을 형성하며, 동결건조법에서는 1~2μm 사슬모양의 응집을, 공침법에서는 2~3μm의 불규칙한 모양의 응집을 나타낸다. 질소흡착 실험으로 부터 입자의 크기를 계산하여 Table 3에 표시하였다. 이론밀도는 X-선 회절분석에서 Nelson-Riley 외삽법[15]을 사용하여 계산하였다.

1100°C의 하소온도에서 석유증발법, 동결건조법의 경우 입자의 크기는 각각 0.5, 0.68μm를 나타내고 응집정도가 서로 비슷한 데 비하여 공침법에서는 1000°C에서 입자의 심한 응집상태를 보여주고 있다. 이 응집현상은 성형밀도에 많은 영향을 준다.



(a)

(b)

(c)

Fig. 3 Transmission electron micrographs of 6 mole % CaO-doped ZrO_2 powder prepared by Hot Petroleum Drying Method, calcined at 1100 °C in air 2h (a), Freeze Drying Method, calcined, at 1100°C in air for 2h (b), and Coprecipitation Method, calcined at 1000°C in air for 2h (c)

3-2 성형및 소결체의 특성

하소온도와 분말제조 방법에 따른 성형밀도와 소결밀도의 변화는 Fig. 4에 표시하였다.

성형밀도는 석유증발법, 동결건조법에서는 1000°C의 하소온도에서 제일 낮으며 1100°C에서 최대치를 나타내고 1200°C에서 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 성형밀도를 결정하는 요인은 입자의 크기, 크기분포,

Table 3. Specific Surface Area and Particle Size of ZrO_2 Powder prepared by Wet Chemical Methods as a Function of Calcination Temperature

Preparation methods	Calcination temperature T(°C)	Theoretical density ρ_{th} (g/cm³)	Specific surface area s (m²/g)	Particle** size d (μm)
Hot Petrolem Drying Method	1000	5.89	5.32	0.19
	1100	5.88	2.02	0.51
	1200	5.86	1.59	0.64
Freeze Drying Method	1000	5.89	1.63	0.62
	1100	5.88	1.50	0.63
	1200	5.86	0.75	1.37
Coprecipitation Method	1000	5.83	7.72	0.13
	1100	5.86	3.96	0.26
	1200	5.86	0.22	4.65

* $\rho_{theoretical}$ (monoclinic ZrO_2) = 5.73g/cm³

** $d=\frac{6}{\rho \ s}$: d (μm), ρ (g/cm³), s (m²/g)

모양 및 응집된 상태등 이려가지가 있지만, 1100°C에서 최적의 응집상태가 형성되어 성형밀도가 높아진 것으로 생각된다. 1200°C에서 분말의 입자가 커지고 또한 응집된 분말이 가압시 쉽게 깨어지지 않을 정도로 응집강도가 증가하게 되어 성형밀도가 감소한 것으로 생각된다. 공침법에서의 성형밀도가 위의 두 습식방법에 비해서 낮아진 것은 공침시 형성되는 gelation이 매우 단단한 응집을 만들기 때문이라고 생각된다. Fig. 4.

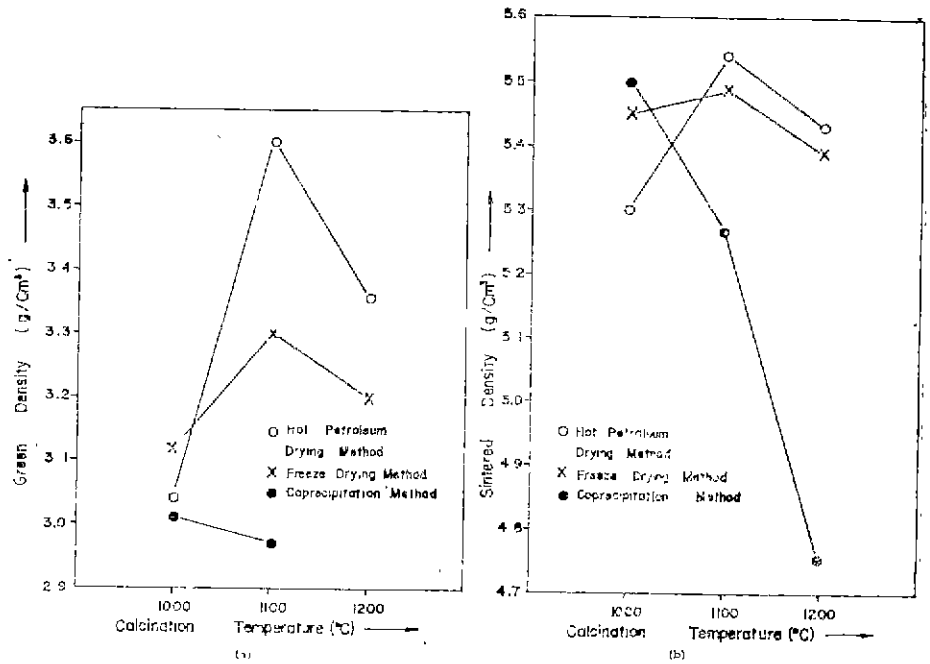


Fig 4. Green density of 6 mole % CaO- doped ZrO_2 powder prepared by wet chemical methods as a function of calcination temperature (a) and sintered density of the above mentioned specimens sintered at 1600°C in air for 4h as a function of calcination temperature (b)

에 나타난 성형밀도를 X-선 이론밀도에 대하여 상대적으로 계산하면, 대체로 51~61%의 범위의 상대 성형밀도를 보여준다.

소결밀도를 관찰하면 석유증발법, 동결건조법의 경우 1100°C의 하소온도에서 각각 5.54 및 5.49g/cm³ (94 및 94%의 상대 소결밀도)로서 최대치를 나타내고 있다. 즉 성형밀도가 높을수록 소결밀도가 높아지고 있음을 보여주고 있다. 동결건조법의 경우 1000°C와 1200°C의 하소온도에서 성형밀도는 거의 비슷하나 소결밀도는 1000°C에 비해서 1200°C에서 감소한 것은, 하소온도가 증가함에 따라 분말의 크기가 커져 분말의 반응성 (reactivity)이 저하되었기 때문이라 생각된다. 공침법의 경우에서도 이와 같은 현상을 관찰할 수 있다. 즉 1000°C에서 하소한 분말이 매우 낮은 성형밀도에도 불구하고 석유증발법, 동결건조법의 경우보다 높은 소결밀도를 보여주고 있다. 또한 1100°C에서 하소한 분말은 1000°C와 비슷한 성형밀도를 보여주면서 낮은 소결밀도를 나타내고 있다. 위의 결과를 종합하면 성형밀도는 주로 분말의 응집상태에 의해 결정되며, 소결밀도는 주로 성형밀도와 하소한 분말의 크기에 의하여 결정된다.

Fig. 4에 표시한 소결밀도를 X-선 이론밀도에 대하여 상대적으로 계산하여 Table 4에 표시하였다. 동시에 Table 4에 소결체의 안정화 정도(입방정계의 양)및 개기공도를 나타내었다.

석유증발법, 동결건조법, 공침법에 의하여 제조된

Table 4. Sintered Density, Amount of Cubic Zirconia and Open Porosity of 6 Mole % CaO-Doped ZrO_2 Powder Calcined at 1000°—1200°C in Air for 2h and Sintered at 1600°C in Air for 4 h

Preparation method	Calcination temperature T(°C)	Sintered density ρ_s (g/cm³)	Theoretical* density ρ_{th} (g/cm³)	Relative sintered density ρ_s/ρ_h (%)	Amount of cubic ZrO_2 (wt %)	Open porosity (%)
Hot Petroleum Drying Method	1000	5.30	5.88	94	68	0.44
	1100	5.54				
	1200	5,43				
Freeze Drying Method	1000	5.45	5.87	94	65	0.45
	1100	5.49				
	1200	5.39				
Coprecipitation Method	1000	5.50	5.86	94	61	0.79
	1100	5.27				
	1200	4.75				
Oxide Wet Mixing Method	no calcination	5.24	5.85	90	55	1.10

* $\rho_{theoretical}$ (cubic ZrO_2) = 5.95g/cm³

$\rho_{theoretical}$ (monoclinic ZrO_2) = 5.73g/cm³

소결체는 각각 68, 65, 61 wt%의 입방정계의 ZrO_2를 포함하고 있는 반면에 산화물 습식 혼합법에 의한 소결체는 55wt%의 입방정계를 나타내고 있다. 이것은 습식화학방법에 의하여 제조된 분말이 균일하고 반응성이 우수하기 때문에 ZrO_2의 안정화가 촉진된 것으로 생각된다. 또한 습식화학방법에 의하여 제조된 소결체는 1% 미만의 매우 낮은 개기공도를 나타내는 반면 산화물 습식혼합법에 의한 소결체는 이들보다 높은 개기공도를 보여주고 있다.

각 분말제조 방법에 따른 소결체의 현미경 조직은 Fig. 5에 나타나 있다. 입자의 크기는 linear intercept 방법에 의하여 계산한 결과, 석유증발법과 동결건조법에서 각각 25, 27μm, 공침법에서 20μm 정도로써 균일하게 나타나 있다. Wheat[16]는 동결건조법에 의하여 ZrO_2 분말을 제조하여 1525°C에서 소결한 결과 16μm의 입도의 소결체를 얻었으며 Haberko등[6]은 공침법에 의하여 제조한 ZrO_2의 소결체가 4μm의 입도를 나타낸다고 보고하였다. 이에 반하여 산화물 습식혼합법에 의하여 제조한 소결체의 현미경 조직은 입도의 성장이 균일하지 못하며, 습식화학 방법에 비해서 입도의 크기도 작았다 (~10μm)

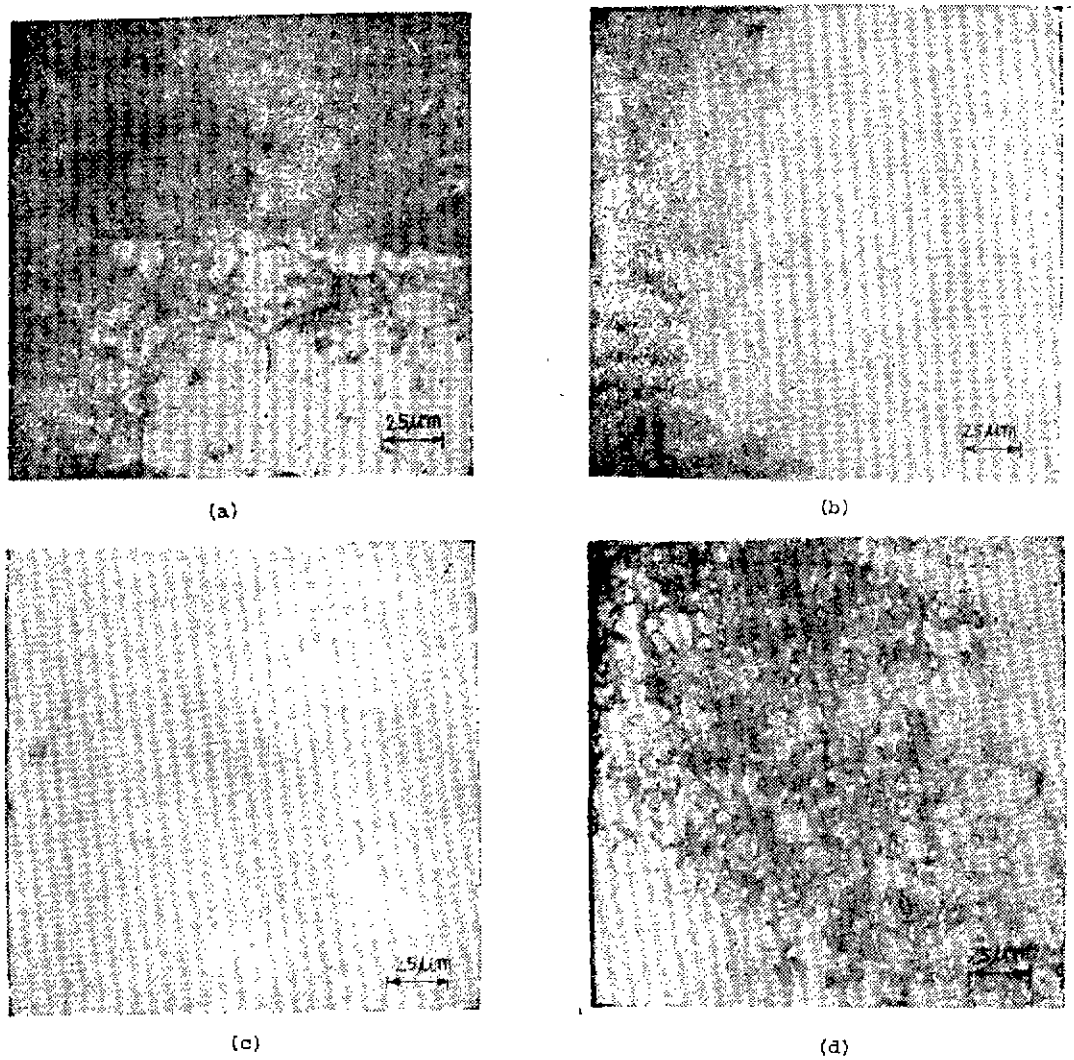


Fig. 5 Microstructures of sintered body for 6 mole % CaO-doped ZrO_2 powder prepared by Hot Petroleum Drying Method (a), Freeze Drying Method (b), Coprecipitation Method (c), Oxide Wet Mixing Method (d), calcined at 1000—1100°C in air for 2h, and sintered at 1600°C in air for 4h. Polished and thermally etched at 1450°C in air for 30 min 400x

4. 결 론

석유증발법, 동결건조법, 공침법, 산화물 습식혼합방법을 사용하여 혼합분말을 제조하였다. 제조된 분말의 특성과 소결체의 특성은 다음과 같다.

각 습식화학방법으로 제조한 분말을 하소할 때 형성되는 응집상태는 석유증발법의 경우 구형이며 크기는 0.5~1μm 이었다. 동결건조법의 경우는 사슬모양을 형성하며 크기는 1~2μm 이었다. 공침법은 매우 불규칙한 모양을 나타내며 2~3μm의 크기를 나타내었다.

최적의 하소조건은 석유증발법, 동결건조법의 경우 1100°C, 2h이며 공침법은 1000°C, 2h 이었다. 최적조건으로 부터 하소한 분말을 1600°C, 4h 소결할 경우 습식화학방법에 의한 소결체는 이론밀도의 94%를 나타내며 산화물 습식혼합에 의한 소결체는 90%의 상대 소결밀도를 보여주었다.

시편의 성형밀도는 주로 분말의 응집상태에 의해 결정되며 소결밀도는 성형밀도와 하소한 분말의 크기에

의해 결정되었다.

소결후 형성되는 입방정계의 양은 습식화학방법의 경우 60—70 wt%를 나타내었다. 습식화학방법에 반하여 산화물 습식혼합방법으로 제조한 소결체는 55wt%의 입방정계를 나타내었다.

각 습식화학방법은 소결밀도와 안정화정도, 개기공도에 있어서 거의 비슷한 결과를 나타내었다. 습식화학방법에 의해 제조한 CaO-안정화된 ZrO_2 분말은 비교적 저온의 소결에도 높은 소결밀도와 낮은 개기공도(<0.8%)를 나타내므로 산소검출기 제조에 유리하게 이용할 수 있을 것이다.

본 연구는 1979년 4월 28일 한국요업학회 연구발표회에서 발표한 내용의 일부임.

REFERENCES

1. O. Ruff and F. Ebert, "Beiträge zur Keramik Hochteuerfester Stoffe I. Die Formen des Zirkondioxyds". *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **180**, 19(1929)
2. P. A. Haas, S. D. Clition, and A. T. Kleinsteuber, "Preparation of UO_2 and UO_2-ZrO_2 Microspheres by a Sol-Gel Process", *Can. J. Chem. Eng.*, **44**, 348 (1966)
3. R. G. Wymer and J. H. Coors, "Preparation, Coating, Evaluation, and Irradiation Testing of Sol-Gel Oxide Microspheres", *Proc. Brit. Cer. Soc.*, **7**, 61 (1967)
4. J. L. Woodhead, "Stabilized Zirconia Particles by Sol-Gel Process," Science of Ceramics, vol. 4, p 105, Edited by G. H. Stewart, Published by the Brit. Ceram. Soc., 1968
5. T. A. Wheat, "Preparation and Characterization of Lime-Stabilized Zirconia" *J. Can. Ceram. Soc.*, **42**, 11 (1973)
6. K. Haberko, A. Ciesla, and A. Pron, "Sintering Behavior of Y_2O_3 Stabilized ZrO_2 Powders Prepared from Gels" *Ceramurgia Inter.*, **1**, 111 (1975)
7. S. I. Pyun, "Fabrication of Stabilized ZrO_2 by Hot Petroleum Drying Method", to be published *Ceramurgia Inter.*, **5** (2), (1979)
8. R. C. Garvie. "ZrO_2 nad some of its Binary Systems", Refractory Materials, vol. 5-II, p 117, Ed. Allen M. Alper, Academic press, New York (1970)
9. S. I. Pyun, "Hot petroleum Drying Method to the Preparation of Multicomponent Oxide Ceramic Material", 본지 **14**(3), 163(1977)
10. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", p 132, Addison-Wesley Pub. Co. Inc., 1967
11. G. L. Clark and D. H. Reynolds, "Chemistry of Zirconium Dioxide X-Ray Diffraction Studies," *Ind. Eng. Chem.*, **29** (6), 711(1937)
12. K. S. Mazdiyasni, C. T. Lyncch, and J. S. Smith, "Metastable Transitions of ZrO_2 Obtained from Decomposition of Alkoxides", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49**(5), 286 (1966)
13. K. S. Mazdiyasni, C. T. Lynch, and J. S. Smith, "Cubic phase Stabilization of Translucent Yttria-Zirconia at Very Low Temperatures", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50** (10), 532 (1967)
14. R. C. Garvie, "The Occurance of Metastable Tetragonal ZrO_2 as a Crystallite Size Effect", *J. Phys. Chem.*, **69**, 1238 (1965)
15. L. V. Azároff, "Elements of X-Ray Crystallography", p. 480, McGraw-Hill Books Co., 1968
16. T. A Wheat, "Fired Microstructure of Freeze-Dried, Lime-Stabilized Zirconia", *J. Can. Ceram. Soc.*, **43**, 5(1974)