

## 침전법으로 제조한 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 계 분말의 특성

김준태 · 홍기곤 · 이홍림  
연세대학교 공과대학 요업공학과  
(1987년 1월 7일 접수)

### Properties of the Powders of the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Prepared by Precipitation Method

Joon-Tai Kim, Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee  
Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University  
(Received January 7, 1988)

#### 요 약

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 하여 침전법으로 제조한  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  계의 분말 특성에 관하여 연구하였다.

침전법으로 제조한 비정질 알루미늄 수화물은 가열함에 따라서  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 과정을 거쳐서  $1100^\circ\text{C}$ 에서 완전히  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 전이하였다.  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 계 분말을 공침법에 의해서 제조할 때에는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  첨가량이 증가함에 따라서  $\text{ZrO}_2$ 의 결정화 온도가 높아졌고 비정질 수화물을 가열할 때 정방정  $\text{ZrO}_2$ 가 가장 먼저 생성되었다. 공침법으로 제조한  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 계 분말에서는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{ZrO}_2$ 의 상호 결정화 억제작용으로 인하여  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 정방정  $\text{ZrO}_2$ 가 생성되는 온도가 각각  $1250^\circ\text{C}$ 와  $1000^\circ\text{C}$ 로 높아졌으며 분말의 형태를 TEM으로 관찰한 결과  $\text{Al}_2\text{O}_3$  입자의 표면과 내부에 구형  $\text{ZrO}_2$  입자들이 분포하였으며, 내부에 위치하는  $\text{ZrO}_2$ 가 표면에 존재하는 것에 비하여 훨씬 미세하였다.

#### ABSTRACT

The properties of the powders of the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  prepared by precipitation method were investigated.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were used as starting materials.

Amorphous aluminum hydrate prepared by precipitation method was completely transformed to alpha  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as a result of calcining at  $1100^\circ\text{C}$  for 1 h and gamma, delta and theta phases appeared as transition phases. In  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  system prepared by co-precipitation method, the crystallization temperature of  $\text{ZrO}_2$  was increase with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  contents. The coupled crystallization occurred in co-precipitated  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  system, therefore the formation temperature of alpha  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and tetragonal  $\text{ZrO}_2$  were raised to  $1250^\circ\text{C}$  and  $1000^\circ\text{C}$ , respectively, compared with single phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  system. In this ternary system, the powder morphology showed a particular shape which was composed of large  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grains having small spherical  $\text{ZrO}_2$  particles within large  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grain and relatively large  $\text{ZrO}_2$  particles along the grain boundaries.

## 1. 서 론

최근 파인 세라믹스의 제조에 있어서 요구되고 있는 고순도이며 미세하고 균질한 분말을 얻기 위하여 알콕사이드의 가수분해법, 무기염의 열분해법, 석유증발법, 졸-겔법 침전법에 관하여 연구가 많이 진행되고 있으나, 이들 대부분의 방법들은 원료 및 장치상 비용이 많이 들거나 최종 생성물의 수율이 낮은 단점을 갖고 있다.<sup>1-3)</sup> 그러나 침전법은 값싼 원료와 간단한 장치만으로도 우수한 분말을 얻을 수 있고, 또 분말특성을 적절히 조절할 수 있으므로 공업적으로 가장 유용한 방법이라 생각된다.

$Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$  계 분말을 공침법으로 합성할 경우와  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  및  $Y_2O_3$  분말을 기계적으로 혼합한 경우에 있어서, 소결체의 미세구조와 기계적 성질에 차이가 생긴다는 사실은 이미 보고된 바 있다.<sup>4)</sup> 따라서 침전법 분말로 제조한  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$  계의 소결체를 얻기 이전에 침전법으로 제조한  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$  계 분말의 특성을 각각에 대하여 연구할 필요가 있을 것이다.

본 연구에서는 침전법으로 제조한  $Al_2O_3$  가  $\alpha-Al_2O_3$  로 전이하는 과정과 분말특성 그리고 공침법으로 제조한 비정질  $ZrO_2-Y_2O_3$  계 분말의 특성 및 하소 온도와  $Y_2O_3$  함량에 따르는 정량적  $ZrO_2$  에서 단사정  $ZrO_2$  로의 전이 과정을 고찰하였으며, 공침법으로 제조한 비정질  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$  계의 분말 특성과  $Al_2O_3$  와  $ZrO_2$  의 상호 결정화 억제작용에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험 과정

### 2-1 분말 합성

#### 2-1-1 침전법에 의한 $\alpha-Al_2O_3$ 분말의 합성

본 연구에서는 고순도의 미세한 분말을 얻기 위하여 침전법을 사용하였다. 출발 물질인  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  에 2차 증류수를 가하여 수용액을 만든 후 자력 교반기를 사용하여 강하게 휘저어 주면서  $NH_4OH$  (28 wt %  $NH_3$  함유) 를 가하여 침전물을 얻었다.  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  수용액의 pH는 3.5였으며  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  를  $NH_4OH$  로 침전 반응시킬 경우 종결 pH가 7인 경우는 비정질 수화물, 종결 pH가 9인 경우는 boehmite, 종결 pH가 10인 경우는 boehmite + bayerite, 그리고 종결 pH가 11인 경우는 bayerite + gibbsite 가 얻어진다.<sup>5)</sup> 본 실험에서는 소결시 vermicular 구조를 나타내는 boehmite 와  $\alpha-Al_2O_3$  로의 전이 온도가 높으리라고 예상되는 pH 범위를 피하여 최종

침전물의 pH를 7로 고정시켰다.

이렇게 하여 얻어진 침전물을 진공여과 시키면서 2차 증류수를 사용하여 세척한 다음 iso-propanol 로 다시 세척하였다. 여기서 세척은 1N  $BaCl_2$  용액을 적하하여 여액중에 존재하는  $(SO_4)^{-2}$  가 침전 반응을 나타내지 않을 때까지 행하였다. 진공 여과 후 남은 여과물을 iso-propanol 에 분산시킨 다음 iso-propanol 의 비점에서 휘발시켜 비정질 수화물을 얻었고, 이것을 여러 가지 온도에서 1시간 동안 하소하여 분말을 합성 하였다.

#### 2-1-2 공침법에 의한 $ZrO_2-Y_2O_3$ 계 분말의 합성

$ZrO_2$  와  $Y_2O_3$  의 출발 물질로서 각각  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  와  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  를 사용 하였으며, 이들 출발 물질을 여러 조성으로 칩량한 후 2차 증류수에 용해시켜 공통 수용액을 만든 후 자력 교반기를 사용하여 강하게 휘저어 주면서  $NH_4OH$  (28 wt %  $NH_3$  함유) 를 가하여 침전물을 얻었다. 이때 공통 수용액의 pH는 1.5였으며, 최종 침전물의 pH는 7로 고정 하였다.

얻어진 침전물을 2-1-1 항과 같은 방법으로 처리하였으나 이 경우에는 여액 중의  $Cl^-$  의 존재 여부를 알아보기 위하여 0.1N  $AgNO_3$  용액을 사용하였다. 이렇게 하여 얻어진 비정질 수화물을 여러가지 온도에서 1시간 동안 하소하여  $Y_2O_3$  로 안정화 된  $ZrO_2$  분말을 합성 하였다.

#### 2-1-3 공침법에 의한 $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ 계 분말의 합성

$Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  및  $Y_2O_3$  의 출발 물질로서 각각  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  및  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  를 사용하였으며, 이들을 여러 조성으로 칩량하고 각각을 2차 증류수에 용해시킨 후 공통 수용액을 만들고  $NH_4OH$  (28 wt %  $NH_3$  함유) 를 가하여 침전물을 얻었다. 이때 공통 수용액의 pH는 2.5였으며 최종 침전물의 pH는 7로 고정하였다. 이로 부터 얻어진 침전물을 2-1-2 항과 같은 방법으로 처리하여 비정질 수화물을 얻었으며, 이 분말을 여러가지 온도에서 1시간 동안 하

Table 1. Starting Materials.

Reagent	Maker	Purity
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	MERCK (Germany)	
$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	Kokusen Chemical Works Ltd. Tokyo Japan	chemical pure
$YCl_3 \cdot 6H_2O$	Sigma Chemical Company st. Louis, Mo. 63178 U. S. A	99.9%

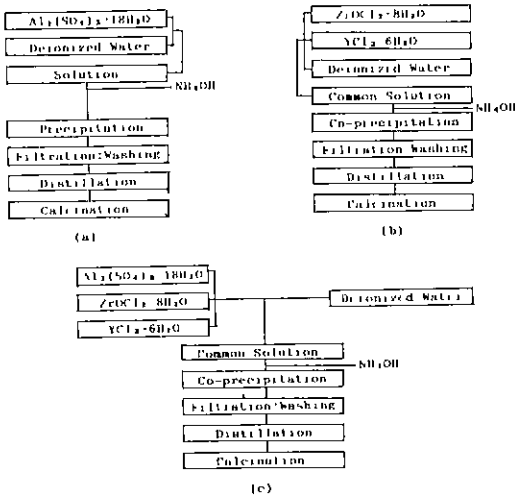


Fig. 1. Experimental procedure

- (a) Preparation of  $Al_2O_3$  powder
- (b) Preparation of  $ZrO_2-Y_2O_3$  powder
- (c) Preparation of  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$  powder

소하여  $\alpha-Al_2O_3$ 와  $Y_2O_3$ 로 안정화 된  $ZrO_2$ 의 혼합 분말을 합성하였다.

위에서 설명한 출발 물질과 실험 공정의 개략도를 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다.

2-2 분석 및 측정 방법

2-2-1 X-선 회절 분석

하소 온도와  $Y_2O_3$  첨가량에 따른  $ZrO_2-Y_2O_3$ 계 분말의 정방정  $ZrO_2$ 와 단사정  $ZrO_2$ 의 존재비를 정량적으로 결정하고, 열처리 온도에 따른  $Al_2O_3$ 계와  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$  계의 전이과정을 살펴보기 위하여 X-선 회절 분석(저리 조건: Ni-filtered Cu-K $\alpha$  radiation, 30kV, 15mA)을 행하였다. 이 때 정방정  $ZrO_2$ 와 단사정  $ZrO_2$ 의 존재비는 Garvie와 Nicholson<sup>8)</sup>에 의해서 보고된 polymorph method를 사용하여 식(1)로부터 계산하였다.

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_t(111)} \dots\dots (1)$$

여기서,  $X_m$ : 단사정  $ZrO_2$ 의 분율

$I_m(111)$ : 단사정  $ZrO_2$ 의 (111)면의 회절 강도

$I_m(11\bar{1})$ : 단사정  $ZrO_2$ 의 (11 $\bar{1}$ )면의 회절 강도

$I_t(111)$ : 정방정  $ZrO_2$ 의 (111)면의 회절 강도

2-2-2 시차 열분석

침전법으로 얻은  $ZrO_2-Y_2O_3$  계 비정질 수화물의 결

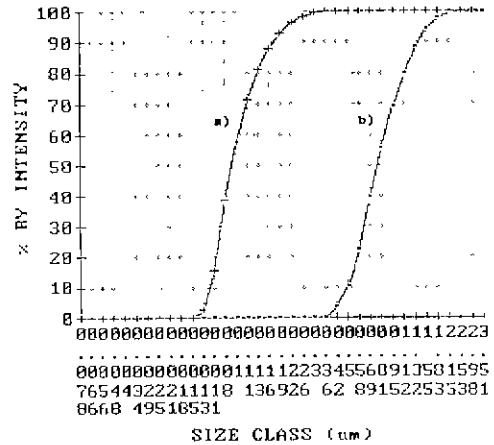


Fig. 2. Particle size distributions of a) amorphous aluminum hydrate and b) alpha  $Al_2O_3$  powders

정화 온도를 측정하기 위하여 시차 열분석을 1200 °C 까지 행하였다. 이 때 승온속도는 10 °C/min 으로 고정시켰다.

2-2-3 비표면적 측정

분말 제조 방법에 따른 비표면적의 크기를 비교하기 위하여 Micromeritic사 제품의 Specific Surface Area Analyser 848을 사용하여 각 분말의 비표면적을 구하였다.

2-2-4 입도 분포 및 평균 입경 결정

MALVERN사의 laser 입도 분석기인 Autosizer IIc를 사용하여 입도 분석을 행하였다.

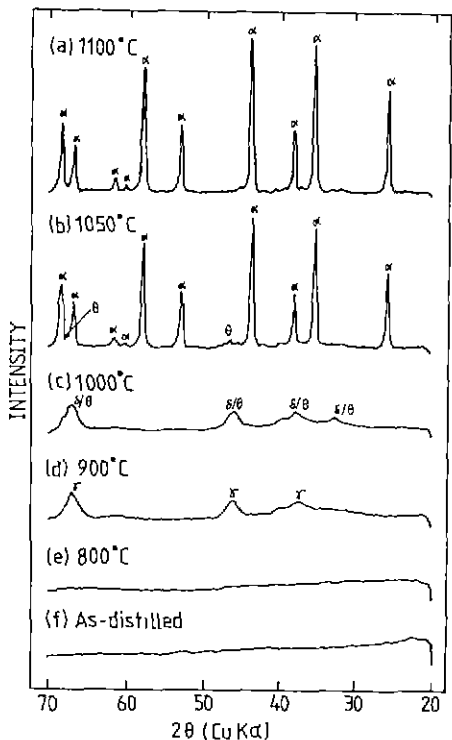
2-2-5 분말의 형태 관찰

본 실험에서 제조한 분말의 형태를 관찰하기 위하여 투과 전자 현미경을 사용하였으며, 합성한 분말을 ethyl alcohol에 넣고 초음파로 5분간 분산시켜서 시편을 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1  $Al_2O_3$  계의 분말 특성

침전법으로 제조한 비정질 알루미늄 수화물과 이것을 1100 °C에서 1시간 동안 하소하여 얻은  $\alpha-Al_2O_3$ 의 입도 분포를 Fig. 2에 나타내었다. 비정질 알루미늄 수화물의 경우는 0.015 ~ 0.30  $\mu m$  범위의 분포를 나타내었고,  $\alpha-Al_2O_3$ 는 0.36 ~ 2.53  $\mu m$  범위의 분포를 나타내었으며, 평균 입경은 비정질 수화물의 경우 0.09  $\mu m$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ 의 경우 0.75  $\mu m$ 였다. 즉 비정질 알루미늄 수화물이  $\alpha-Al_2O_3$ 로 전이될 때 핵 생성과



**Fig. 3.** XRD patterns representing the alumina transformation as a function of temperature, heat-treated for 1h and furnace cooled.

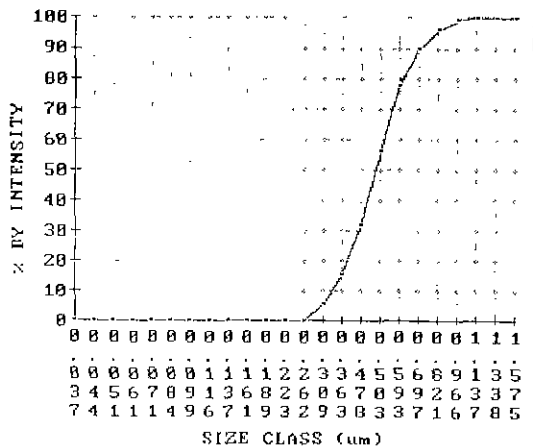
더불어 입자 성장이 일어난 것을 알 수 있다.

Fig.3은 침전법으로 제조한 비정질 알루미늄 수화물을 여러 온도에서 각각 1 시간 동안씩 하소한 후 X-선 회절 분석으로 상 분석을 하여 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 전이 과정을 밝힌 그림이다. 여기서 하소시 승온속도는 25°C/min로 일정하게 유지하였으며, 냉각시에는 느랭 하였다.

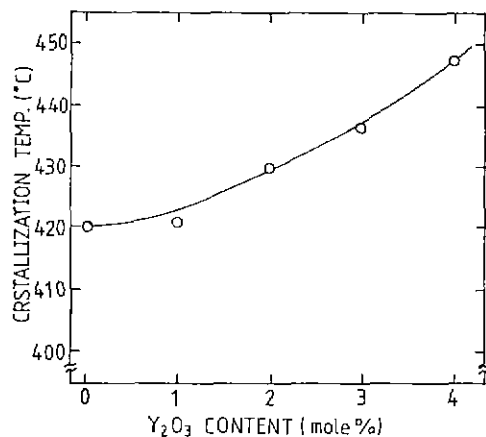
침전법으로 제조한 비정질 알루미늄 수화물로부터 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 전이 과정은 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 밝혀졌으며 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 출현 온도는 약 900°C였고, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 완전히 생성된 온도는 약 1100°C였다.

### 3-2 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 분말 특성

공침법으로 제조한 ZrO<sub>2</sub>(+ 3mole % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 분말의 입도 분포를 Fig.4에 나타내었는데 입도 범위는 0.26 ~ 0.97 μm 이고 평균 입경은 0.5 μm 였다. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 따른 비정질 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 분말의 결정화 온도의 따른 비정질 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 분말의 결정화 온도의 변화를 DTA로 측정하여 Fig.5에 나타내었는데 비정질 ZrO<sub>2</sub> 단머의 결정화 온도는 약 420°C 였고 ZrO<sub>2</sub>에 첨



**Fig. 4.** Particle size distribution of ZrO<sub>2</sub>(+3 mole % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powder.



**Fig. 5.** Crystallization temperature change of co-precipitated ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder.

가된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 증가함에 따라서 결정화 온도가 계속 높아지는 경향을 보이고 있다. 이는 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 경우 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 ZrO<sub>2</sub>와 치환형 고용체<sup>1)</sup>를 이루게 되는데 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양이 증가함에 따라서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 ZrO<sub>2</sub>에 치환되기 위해서 더 많은 에너지가 필요하기 때문 이라고 생각된다.

공침법으로 제조한 비정질 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 분말을 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량을 변화시키면서 여러 온도에서 하소한 후 이 때 존재하는 정방정 ZrO<sub>2</sub>와 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 상대비를 Fig.6에 나타내었다. 여기서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 3mole % 첨가한 경우에는 전 온도에 걸쳐 97% 이상이 정방정 ZrO<sub>2</sub>로 존재하였고 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양이 2, 1.5 1 mole %로 감소할 때 하소온도의 증가에 따라서 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 생성량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 공침법

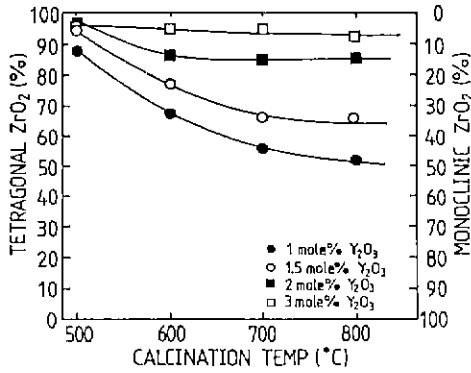


Fig. 6. Monoclinic-to-tetragonal  $\text{ZrO}_2$  ratio of co-precipitated  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  powder as a function of temperature, calcined for 1h at each temperature and furnace-cooled.

으로 제조한 분말의 경우에는 일반적인  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 계 상평형도에 나타난 것과는 달리 비정질 상이 결정화 되면서 정방정  $\text{ZrO}_2$  가 먼저 생성되는 것으로 나타났다.

Garvie<sup>8)</sup> 등은 준안정 정방정  $\text{ZrO}_2$  가 상온에서 유지되는 이유를 입자 크기 효과면에서 관찰하였는데, 이에 따르면 단사정  $\text{ZrO}_2$  의 표면 에너지 증가가 정방정  $\text{ZrO}_2$  의 표면 에너지 증가보다 크기 때문에 임계 입자 크기보다  $\text{ZrO}_2$  입자 크기가 작아지면 다음 식과 같은 경우가 생겨서 정방정  $\text{ZrO}_2$  가 상온에서 안정하게 된다.

$$G_m + V_m A_m \geq G_t + V_t A_t \dots\dots\dots (2)$$

여기서, G :  $\text{ZrO}_2$  의 몰 자유에너지

V : 표면에너지

A : 몰 표면적 (molar surface)

첨자 m과 t는 각각 단사정  $\text{ZrO}_2$  와 정방정  $\text{ZrO}_2$  를 나타낸다.

그리고 Lange와 Green<sup>9)</sup> 은  $\text{ZrO}_2$  에 첨가되는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  의 양이 증가할 수록 정방정  $\text{ZrO}_2$  에서 단사정  $\text{ZrO}_2$  로 전이될 수 있는 임계 입자 크기가 증가하고  $\text{Y}_2\text{O}_3$  를 2와 3 mole % 첨가한 경우 임계 입자 크기가 각각 0.2와 1.0  $\mu\text{m}$  라고 보고하였다. 따라서 공침법  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  계 분말의 경우 비정질 상태에서 0.05  $\mu\text{m}$  이하의 미세한 분말을 나타내므로 (Fig. 7) 하소시에 정방정  $\text{ZrO}_2$  가 먼저 생성된 것이다.

또한 각 하소 온도에서  $\text{Y}_2\text{O}_3$  양이 감소함에 따라 단사정  $\text{ZrO}_2$  양이 증가한 것은  $\text{Y}_2\text{O}_3$  양이 감소함에 따라 준안정 정방정  $\text{ZrO}_2$  의 안정성이 떨어지기 때문이

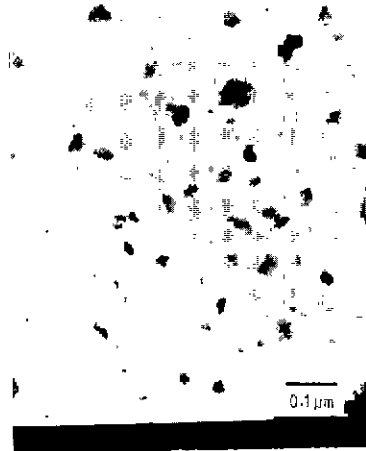


Fig. 7. TEM photograph of amorphous zirconium hydrate (+ 3 mole % amorphous yttrium hydrate) prepared by co-precipitation method.

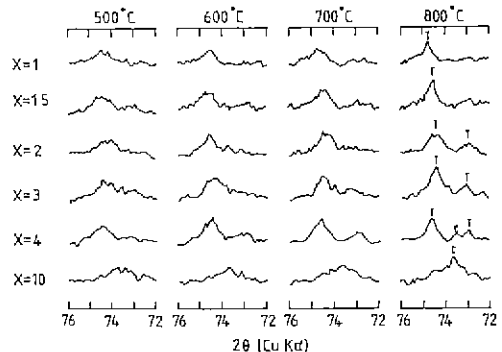


Fig. 8. XRD patterns of  $\text{ZrO}_2$  (+ X mole %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) powders prepared by co-precipitation method, calcined at various temperatures  
T = tetragonal zirconia, C = cubic zirconia

며, 온도가 높아지면 정방정  $\text{ZrO}_2$  의 입자가 성장하여 임계 입자 크기를 초과하는 입자의 양이 많아지기 때문에 하소 온도가 증가함에 따라서 단사정  $\text{ZrO}_2$  의 생성량이 증가한 것이다.<sup>9)</sup>

X-선 회절 분석으로  $\text{ZrO}_2$  의 상 분석을 할 경우 정방정  $\text{ZrO}_2$  와 입방정  $\text{ZrO}_2$  의 peak를 저 각도에서 구별한다는 것은 어렵다. 따라서  $2\theta$  값이  $72^\circ \sim 76^\circ$  인 각도에서 이 두상을 구별하는 방법을 사용하였으며 이를 Fig.8에 나타내었다. 이 그림은 본 실험에서 합

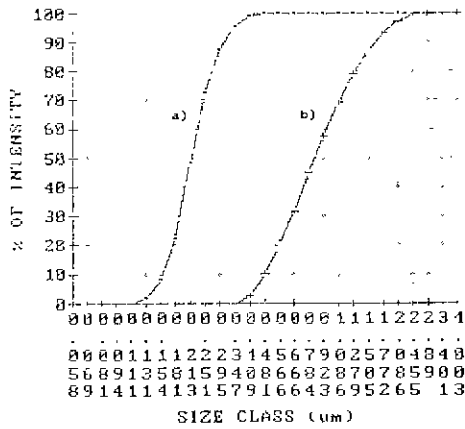


Fig. 9. Particle size distributions of  
 a) Amorphous hydrate  
 b)  $Al_2O_3 + 15 \text{ vol } \% ZrO_2 (+3 \text{ mole } \% Y_2O_3)$

성한  $ZrO_2 - Y_2O_3$ 계 분말의 X-선 회절 분석 결과중 고 각도 부분을 하소 온도와  $Y_2O_3$  함량의 변화에 따라서 나타낸 것이다. 예를 들어 800 °C에서 하소할 경우 10 mole %  $Y_2O_3$  첨가 시에는 입방정  $ZrO_2$  만이 존재하였고 4 mole %  $Y_2O_3$ 의 경우에는 정방정과 입방정  $ZrO_2$ 가 공존하였으며 3 mole %  $Y_2O_3$ 의 경우에는 정방정  $ZrO_2$  만이 존재하였고, 1 mole %  $Y_2O_3$ 를 첨가한 경우에는 정방정  $ZrO_2$ 와 단사정  $ZrO_2$ 가 공존하였다.

3-3  $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$  계의 분말 특성

Fig. 9는 공침법으로 제조한  $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ 계 분말의 입도 분포를 나타낸 그림이다. 비정질 수화물의 경우 0.111 ~ 0.409  $\mu m$  범위의 정상 분포를 보였고, 1250°C에서 1시간 동안 하소할 후에는 0.347 ~ 2.890  $\mu m$  범위의 정상 분포를 나타내었으나 하소할 후에는 입도 분포의 범위가 약간 더 넓어진 것을 알수 있다. 또한 하소하기 전과 후의 평균 입경은 각각 0.2와 1.0  $\mu m$ 로 나타났다. 3-1항의  $Al_2O_3$ 의 경우와는 달리 하소 전후의 입도 분포의 형태가 약간 달라진 원인은 하소시에  $Al_2O_3$ 와  $ZrO_2$ 가 동시에 결정화 되면서 입자 형태에 변화가 생겼기 때문으로 추정된다.<sup>4)</sup>

$Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ 계 비정질 수화물을 1250°C에서 1시간 동안 하소한 분말의 TEM 사진을 Fig.10에 나타내었는데 입자중에 검게 나타난 부분이  $Y_2O_3$ 가 고용된  $ZrO_2$  입자들이다. 이때  $Y_2O_3$ 는  $ZrO_2$ 에만 고용되고  $Al_2O_3$ 와는 반응하지 않는다고 이미 보고된 바 있다.<sup>10)</sup> 이 사진에서  $Al_2O_3$  입자 내부에 존재하는  $ZrO_2$ 는 구형이며,  $Al_2O_3$  입자 표면에 위치하는 것에

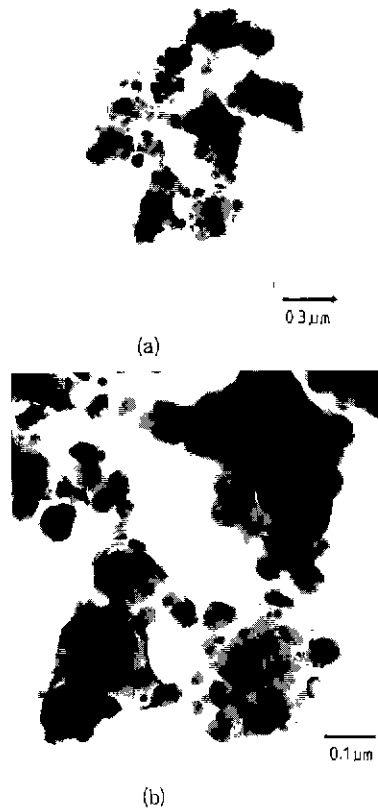


Fig. 10. TEM photograph of ( $Al_2O_3 + 25 \text{ vol } \% ZrO_2 (+3 \text{ mole } \% Y_2O_3)$ ) powder prepared by co-precipitation method calcined at 1250°C for 1 h.  
 (a):  $\times 100000$ , (b):  $\times 300000$

비하여 매우 작다는 사실을 알 수 있는데 내부에 존재하는 이러한  $ZrO_2$ 는 소결 후 파괴시에 untransformable 정방정  $ZrO_2$ 로 남으리라 생각된다.

공침법으로 제조한  $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ 계 비정질 수화물을 여러 온도에서 1시간 동안 하소할 후 X-선 회절 분석으로 상 분석을 하여 Fig.11에 나타내었다.

비정질 수화물로부터의 전이 과정은 온도가 상승함에 따라서  $Al_2O_3$ 의 경우  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha - Al_2O_3$ 의 경로를 거쳤으며,  $ZrO_2$ 의 경우는 정방정  $ZrO_2$  → 단사정  $ZrO_2$ 의 과정을 거쳤다. 그러나  $\gamma - Al_2O_3$ 와 정방정  $ZrO_2$ 가 출현하는 온도는 약 1000 °C로서 3-1항의  $Al_2O_3$  단미의 경우에 비하여  $\gamma - Al_2O_3$  출현 온도는 약 100°C 높아졌고 3-2항의  $ZrO_2$  단미의 경우에 비하여 정방정  $ZrO_2$ 의 출현 온도는 약 550°C 높아졌다. 또한  $\alpha - Al_2O_3$ 가 완전히 생성된 온도는 약 1250°C로서 3-1항에 비하여 약 150°C 정도 높게 나타났

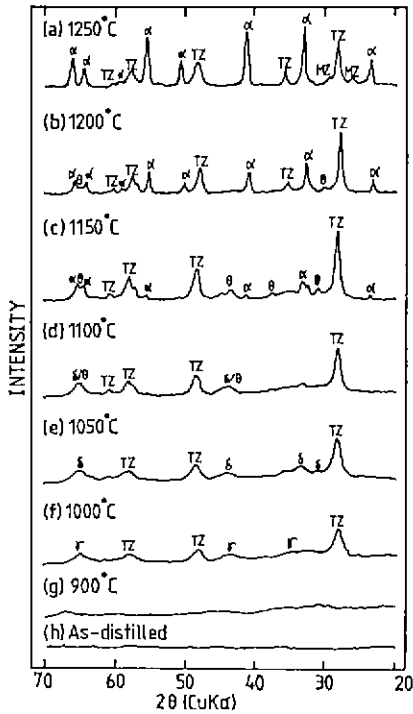


Fig. 11. XRD patterns representing phase transformation of  $Al_2O_3 + 15 \text{ vol } \% ZrO_2 (+ 1.5 \text{ mole } \% Y_2O_3)$  as a function of the temperature, heat treated for 1 h and furnace-cooled.

MZ : Monoclinic  $ZrO_2$   
 TZ : Tetragonal  $ZrO_2$   
 $\alpha$  :  $\alpha-Al_2O_3$

다. 이러한 결과가 나타나는 이유는  $Al_2O_3$  와  $ZrO_2$  가 동시에 결정화 되면서 공결정화 효과 (coupled crystallization effect)에 의해서 상호 결정화를 방해<sup>11, 12)</sup> 하였기 때문이라고 생각된다.

#### 3-4 침전법으로 제조한 분말의 비표면적

본 실험에서 제조한 분말의 비표면적과 평균 입경을 Table 2에 나타내었다. 침전법으로 만든 미정질  $Al_2O_3$ , 미정질  $ZrO_2$ , 그리고 미정질 ( $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ ) 분말의 경우 큰 비표면적을 갖고 있었으며, 각각을 하소할 후에는 입자의 성장으로 인하여 비표면적의 감소를 보였다.

#### 4. 결 론

침전법으로 제조한  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$  계의 분말 특

Table 2. Powder Properties Prepared by precipitation Methods.

Prepared Powders	Specific surface Area ( $m^2/g$ )	Mean Particle Size ( $\mu m$ )	Remark
Amorphous $Al_2O_3$	345	0.09	*
$\alpha-Al_2O_3$	27	0.75	**
Amorphous $ZrO_2$	326	—	*
$ZrO_2$ (+ 3 mole % $Y_2O_3$ )	40	0.5	**
Amorphous ( $Al_2O_3$ + 15 vol % $ZrO_2$ (+ 3 mole % $Y_2O_3$ ))	298	0.2	*
$\alpha-Al_2O_3$ + 15 vol % $ZrO_2$ (+ 3 mole % $Y_2O_3$ )	7	1.0	**

\* before calcination

\*\* after calcination

성에 관한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 침전법으로 제조한 비정질 알루미늄 수화물의 경우에는 가열시에  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ 의 전이 없이  $\alpha-Al_2O_3$ 로 전이한다.

2. 공침법으로 제조한  $ZrO_2-Y_2O_3$  계 분말의 경우에는 일반적인 상평형도에 나타나는 것과는 달리 미정질상이 결정화되면서 정방정  $ZrO_2$ 가 먼저 생성된다. 그리고  $ZrO_2$ 의 결정화 온도는  $Y_2O_3$ 의 첨가량에 따라서 증가한다.

3. 공침법으로 제조한  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$  계 분말에서는  $Al_2O_3$ 와  $ZrO_2$ 의 상호 결정화 억제작용으로 인하여 완전히  $\alpha-Al_2O_3$ 로 전이하는 온도는  $1250^\circ C$ 이다. 그리고  $Al_2O_3$  입자 내부에 분산되어 있는  $ZrO_2$ 가 입자에 존재하는 것보다 미세하고  $ZrO_2$ 의 입자 형태는 구형이며  $Al_2O_3$  입자들은 서로 응집되어 있다.

#### REFERENCES

1. David W. Johnson, JR., "Nonconventional Powder Preparation Techniques", *Am. Cream. Soc. Bull.*, **60**(2) 221-243 (1981).
2. David W. Johnson, JR., "Powder Preparation-Ceramics", in *Advanced in Powder Technology* 23-37, American Society for Metals.

3. David W. Johnson, JR., "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(12) 1597-1602 (1985).
4. H. L. Lee, J. T. Kim, G. G. Hong and H. B. Lee, "Effect of  $Y_2O_3$  Contents on Properties of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  Ceramics", *J. Eng. Research Institute, Yonsei Univ.*, **18**(2) 257-264 (1986).
5. G. G. Hong and H. L. Lee, Unpublished Work.
6. R. C. Garvie and P. S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System", *J. Am Ceram. Soc.*, **55**(6) 303-305 (1972).
7. H. G. Scott, "Phase Relations in the Zirconia-Yttria System", *J. Mat. Sci.*, **10**(9) 1527-35 (1975).
8. R. C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", *J. Phys. Chem.*, **69**(1965) 1238.
9. F. F. Lange and D. J. Green, "Effect of Inclusion Size on the Retention of Tetragonal  $ZrO_2$ : Theory and Experiments", in *Advanced in Ceramics*, Vol. 3. "Science and Technology of Zirconia", The Am. Ceram. Soc. Inc., (1981) 217-225
10. T. Kosmac et. al., "Diffusion Process and Solid State Reactions in the Systems  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ (Stabilizing Oxide) ( $2O_3$ , CaO, MgO)", in *Advanced in Ceramics* Vol. 12, "Science and Technology of Zirconia", The Am. Ceram. Soc. Inc., (1984) 546-552.
11. Keiji Daimon and Etsuro Kato, "Effect of  $ZrO_2$  Ultrafine Particle Additive on the Formation of  $Al_2O_3$  from Sulfate", *Yogyo-Kyokai-Shi* **95**(4) 412-417 (1987)
12. Elosei A. Pugar and Peter E.D. Morgan, "Coupled Grain Growth Effects in  $Al_2O_3$ /10 vol. %  $ZrO_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(6) C-120-C-123 (1986).