

Sol-Gel 법에 의한 $Al_2O_3 - ZrO_2$ 계 분말제조에 있어서 결정화 및 Seeding 효과

오한석 · 홍기곤 · 이홍림
연세대학교 공과대학 요업공학과
(1988년 5월 4일 접수)

Effects of Crystallization and Seeding on Characteristics of $Al_2O_3 - ZrO_2$ Powder Prepared by a Sol-Gel Method

Han-Seog Oh, Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee
Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received May 4, 1988)

요 약

Boehmite와 Zirconium acetate를 출발물질로 하여 sol-gel 법으로 $\alpha - Al_2O_3 - 15 m/o ZrO_2$ 계의 미분말을 제조하였다. 이때 boehmite가 $\alpha - Al_2O_3$ 로 상전이하는 온도는 $Al_2O_3 - ZrO_2$ 계의 공결정화(coupled crystallization)에 의해서 증가하였으나 $\alpha - Al_2O_3$ 를 2 wt% seed로 첨가했을 때는 $\alpha - Al_2O_3$ 로의 상전이 온도를 낮출 수 있었다. 1100 °C에서 100 분간 가열하여 $\alpha - Al_2O_3 - 15 m/o ZrO_2$ 분말을 제조하였으며 분말의 비표면적은 13.2 m²/g이었다.

ABSTRACT

$\alpha - Al_2O_3 - 15 m/o ZrO_2$ powder was prepared by a sol-gel method from boehmite and zirconium acetate. The transformation temperature of boehmite to $\alpha - Al_2O_3$ in the system $Al_2O_3 - ZrO_2$ was increased due to the coupled crystallization. On the other hand, the transformation temperature from boehmite to $\alpha - Al_2O_3$ could be decreased when 2 wt% $\alpha - Al_2O_3$ was added to this system as a seed. The fine power of $\alpha - Al_2O_3 - 15 m/o ZrO_2$ could be prepared at 1100 °C for 100 min. The specific surface area of the product of $\alpha - Al_2O_3 - 15 m/o ZrO_2$ was 13.2 m²/g.

1. 서 론

이상복합체의 경우, 중간에 boehmite sol을 거쳐 $Al_2O_3 - ZrO_2$ 계를 제조한 연구가 Becher¹⁾ 등에 의해서 미해군 연구소에서 1978년에 최초로 시도되고, 계속적인 연구성

과들이²⁻³⁾ 나오고 있으나, 근본적인 실험과정들이 know-how로 되어있어 참고가 어려운 형편이다. 또한, boehmite colloid sol-gel법을 이용한 $Al_2O_3 - ZrO_2$ 계의 연마제를 1250 °C에서 제조한 연구⁴⁾가 있지만, 그 과학적 정밀성이 인정받지 못하여 인용이 제한되고 있다. 이외에

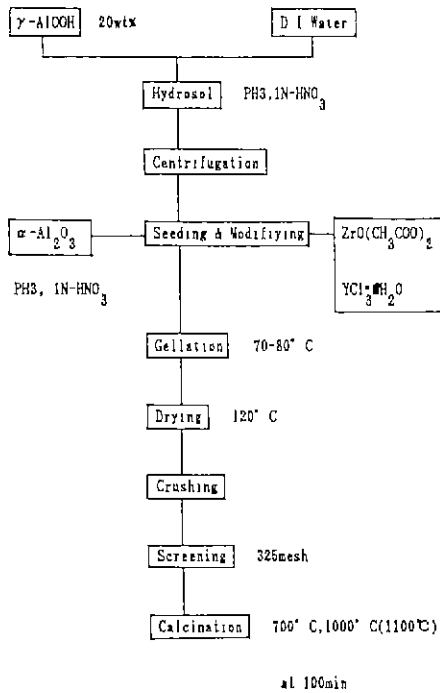


Fig.1 Experimental procedure

도 mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)를 boehmite sol과 silica sol을 혼합하여 1300°C 에서 제조한 연구가⁶⁾ 있었지만, 역시 mechanism을 밝히지는 못했다.

그러나, Messing⁶⁻⁷⁾ 등이 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 기타 일련의 seed들을 첨가하여 topotatic 전이의 핵형성 에너지를 낮추어 건이온도를 감소시키고, 핵형성시 핵의 밀도를 증가시켜 vermicular 구조를 제거시킴으로써 boehmite를 이용한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 제조를 저온에서 가능하게 하였다. 또한, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 계⁸⁾에도 seed를 첨가하여 결정화 온도를 1275°C 에서 1150°C 로 낮추고 효과를 얻어, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 이상복합체의 분말제조를 위한 공업적 이용의 활로를 모색하게 되었다.

여기에서, 본 실험의 목적은 sol-gel 법으로 $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ -15m/o ZrO_2 의 원료분말을 제조하는 것이다. 이때, seed를 첨가하여 공결정화도 인한 결정화 온도의 상승을 억제하여 보다 낮은 온도에서 원료분말을 제조하는 것이다.

2. 실험방법

본 실험의 공정도는 Fig. 1에 나타낸 바와 같다. 먼저

비정질 boehmite를 2차 증류수에 20wt% 첨가한 후, 1N-HNO₃를 첨가하여 pH3으로 조절하였다. 이렇게해서 만든 hydrosol을 20분 동안 초음파처리를 행한후, 원심분리기에서 2800RPM으로 5분간 원심분리시키고 0.1μm 이상의 입자는 제거하였다. 그리고, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 pH3의 hydrosol로 만들어 seed로 첨가하였으며 이때 seed첨가량은 2wt%로 고정시켰다.⁹⁾ seed첨가시에 ZrO_2 공급원으로 $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 를 사용하여 첨가량이 15m/o가 되도록 하였으며 ZrO_2 의 안정화제로서 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였는데 ZrO_2 에 대해서 Y_2O_3 가 3m/o 되도록 하여 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 에서 교반하면서 겔화시키고, 120°C 에서 건조시킨 후 분쇄하여 325mesh를 통과시켰다. 그리고, $700, 1000, 1100^\circ\text{C}$ 에서 각각 100분간 하소하여 분말을 제조한 뒤 BET, X-선 회절분석, IR 분광분석, 전자현미경 관찰을 행하여 분말특성을 조사하였다 또한 본 연구에서 사용한 시약을 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 와 $\text{AlOOH-ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 의 DTA/TGA 분석결과

Fig. 2에 $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $\text{AlOOH-ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 의 DTA/TGA 결과를 나타내었다. (a)의 경우는 $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 의 열분해 결과를 나타내었는데, 120°C 부근의 흡열피크는 부착수의 탈수를 나타내며 210°C 의 310°C 부근에서 OH^- 기의 2단계 탈수에 의한 흡열피크가 나타나고, 390°C 에서 OR기 인소에 의한 발열피크가 나타난다. 이때 TGA 분석결과 46wt%의 중량감소를 나타내었다. 또한 500°C 에서의 발열피크는 정방정 ZrO_2 의 결정화에 의한 것이며 860°C 에서의 발열피크는 ZrO_2 의 정방정 → 단사정으로의 전이에 의한 것이다.

일반적으로, ZrO_2 는 단사정이 상온에서 안정하나, 출발물질이 여러 화학반응을 거쳐 결정화하여 미세한 분말을 형성하는 습식 화학법에서는 정방정이 단사정보다 낮

Table 1. The Reagent of Specimens.

Reagent	Company	Grade of Reagent
$\gamma\text{-AlOOH}$	Keiser Chemicals	Guaranteed Grade
$\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Misawa Pure Chemicals	Chemical Pure
$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich Chemicals	Guaranteed Grade
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Sumimoto Chemicals	Guaranteed Grade

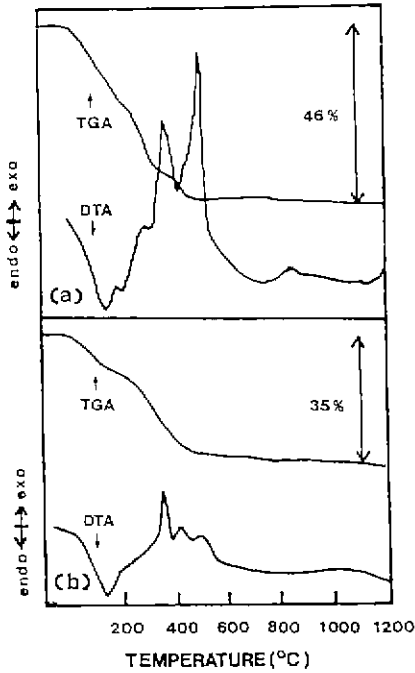


Fig. 2. DTA/TGA curves of ,
(a) $ZrO(CH_3COO)_2$
(b) $AlOOH-ZrO(CH_3COO)_2$

은 표면에너지를 갖는다는 표면에너지 효과와 임계입자크기 효과¹⁰⁻¹¹⁾에 의해 낮은 자유에너지를 갖는 정방정이 먼저 형성되고 온도증가에 따라 수산화물의 증발 효과¹²⁾와 입자성장에 의해 보다 안정한 단사정으로 전이한다.^{11,13)}

Fig. 3은 $ZrO(CH_3COO)_2$ 의 온도변화에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 여기서 상온에서는 비정질상을 유지하고 (a), 600 °C에서는 모두 정방정으로 결정화했으며 (b), 1000 °C에서 단사정으로 전이하여 (c), DTA 결과와 일치함을 알 수 있다.

Fig. 2의 (b)는 $AlOOH-ZrO(CH_3COO)_2$ 의 DTA/TGA 결과이며, TGA 분석결과 35 wt%의 중량감소를 나타내었고, DTA 결과에서는 120 °C 부근에서 부착수의 OH기의 탈수에 의한 광범위한 흡열피크를 나타내며, 350 °C에서 OR기의 연소, 410 °C에서 $\gamma-Al_2O_3$ 의 결정화피크가 나타났다. 500 °C에서는 정방정 ZrO_2 의 결정화피크가 나타났으나, 860 °C에서는 $ZrO(CH_3COO)_2$ 단독의 경우와는 달리 단사정로의 전이피크는 나타나지 않았다. 이는 안정화제로 ZrO_2 에 대해 3m/o의 Y_2O_3 를 첨가하였으며, ZrO_2 의 균일한 분산에 의해서 입자크기성장

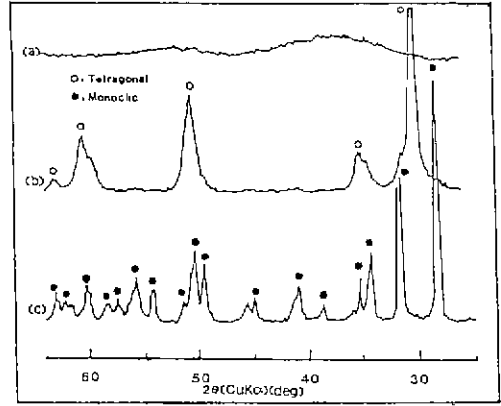


Fig. 3. XRD patterns of $ZrO(CH_3COO)_2$ as a function of temperature ,
(a) commercial, (b) 600 °C, (c) 1000 °C

이 모상인 Al_2O_3 에 의하여 제한되었기 때문이다. 이와 같은 현상은 alkoxide sol-gel 법에 의해 제조한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 계에서 Al_2O_3 에 의해 ZrO_2 의 결정성장이 방해되어 1700 °C 까지 단사정으로 전이한 양이 5%도 안되었다는 Pugar 등¹⁴⁾의 보고와 $\alpha-Al_2O_3$ hydrosol에 $Zr(NO_3)_2$ 를 첨가하여 $Al_2O_3-ZrO_2$ 계를 합성한 경우에는 정방정을 유지하나, ZrO_2 단미의 경우에는 1150 °C에서 단사정으로 전이된다는 Sproson 등¹⁵⁾의 보고와 일치하고 있다.

3. 2 $Al_2O_3-ZrO_2$ 계의 결정화와 seeding 효과

$Al_2O_3-ZrO_2$ 계의 공결정화(coupled crystallization)에 대한 연구는 습식화학법의 역사가 짧기 때문에 많이 진행되어 있지 않다. 그러나, $CaMg(CO_3)$ 에서 $CaO-MgO$ 계로의 결정화와 분해과정에서 두 상의 상호작용으로 결정화가 크게 방해됨이 확인된 바 있고,¹⁶⁾ 방사능 폐기물의 고정제로에 대한 연구¹⁷⁾에서 질산염과 알루미나에 수산화알루미늄, boehmite 등을 첨가성물질로 첨가하여 겔을 만들어 열처리하면, 서로의 결정화를 방해한다고 보고하였다. $Al_2O_3-ZrO_2$ 계의 경우는 알루미나드립에 의해 제조한 경우 Al_2O_3 의 결정화 방해현상이 나타남을 Pugar¹⁴⁾ 등이 보고하였다.

Fig. 4는 1000 °C에서의 $Al_2O_3-ZrO_2$ 계 X-선 회절분석 결과이다. seeding 한 경우(a), 부분적으로는 $\alpha-Al_2O_3$ 상이 존재하니 대부분 $\theta-Al_2O_3$ 와 정방정 ZrO_2 로 구성되어 있으며, seed를 첨가하지 않은 경우(b)에는 $\alpha-Al_2O_3$ 상이 아직 형성되지 않고 있다. Fig. 5는 1100 °C에서의 결과이며, seeding 한 경우(a)를 seeding 하지 않은 경우(b)와 비교해 보면 seed 첨가효과에 의해 $\alpha-Al_2O_3$

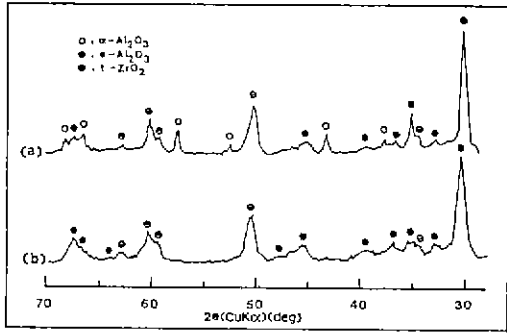


Fig. 4. XRD patterns of AlOOH - ZrO(CH₃COO)₂ heated at 1000 °C
(a) 2wt% seeded, (b) non-seeded powders

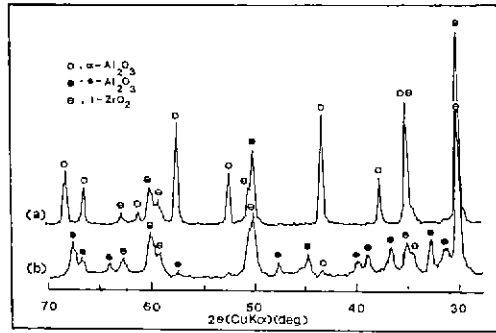


Fig. 5. XRD patterns of AlOOH - ZrO(CH₃COO)₂ heated at 1100 °C
(a) 2wt% seeded, (b) non-seeded powders

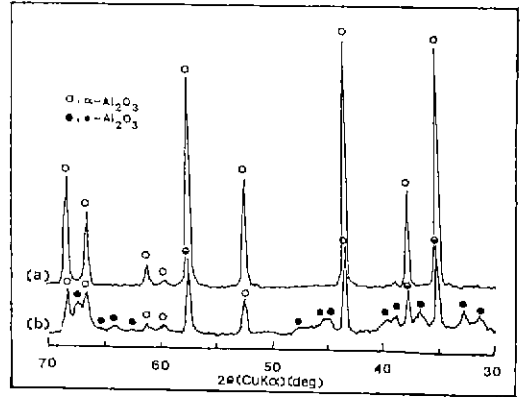


Fig. 6. XRD patterns of AlOOH heated at 1000 °C (Ref. 9)
(a) 2wt% seeded, (b) non-seeded AlOOH

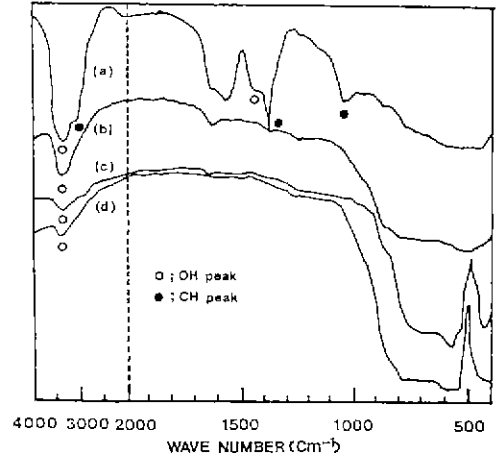


Fig. 7. IR-spectra of AlOOH - ZrO(CH₃COO)₂ as a function of temperature and seed,
(a) gel-fragment,
(b) non-seeded, heated at 1100 °C,
(c) 2wt% seeded, heated at 1100 °C,
(d) reference powder.

로의 완전한 전이가 일어났음을 알 수 있다. Fig. 6 과 비교해 보면 ZrO(CH₃COO)₂ 의 첨가로 Al₂O₃ 단독인 경우의 전이온도인 1000 °C 보다, 먼저 형성된 정방정 ZrO₂ 가 α-Al₂O₃ 로의 결정화를 방해하여, 100 °C 높은 1100 °C 에서 전이를 완료시켰음을 알 수 있다. Fig. 7 은 온도에 따른 IR 분석결과이며, Gel-fragment 의 경우(a)는 boehmite 특성피크 81400, 1650, 3500 cm⁻¹와 ZrO(CH₃COO)₂ 의 특성인 C-H 피크(1070, 3100 cm⁻¹)가 나타난다. 1100 °C 로 가열한 경우(b)에는 O-H, H-O-H, C-H 피크들이 사라지고, seed 를 첨가하고 1100 °C 로 가열한 경우(c)에는 완전히 결정화가 완료되어 400~1000 cm⁻¹ 영역에서 Al₂O₃ - 15m/o ZrO₂ 특성피크가 비교참조물질(Al₂O₃ 와 ZrO₂ 를 ball milling 으로 혼합한 분말)인 (d) 의 피크와 일치함을 알 수 있다. 이때, 부분적으로 나타

나는 3500 cm⁻¹에서의 OH 피크는 KBr 의 흡윤성에 의한 것으로 생각된다. Fig. 8 은 1100 °C 에서 가열한 Al₂O₃ - 15m/o ZrO₂ 계의 X-선 회절분석결과로 Garvie 의 검증 방법¹⁹⁾ 에 따라 입방정의(400)과 정방정의(004), (220) 피크를 조사하여 존재하는 ZrO₂ 상을 규명한 것이다. (a)는 상업용 입방정 ZrO₂ 의 피크이며, seeding 한 경우(b)에는 완전히 정방정만 존재함을 알 수 있고, seeding 하지 않은 경우(c)에도 정방정 ZrO₂ 만이 존재함을 알 수 있다.

3.3 제조된 분말의 비표면적 및 미세구조관찰

Table. 2에 열처리 전후에 있어서 비표면적의 변화를 나타내었다. 700°C에서는 seed 첨가에 관계없이 비슷한 비표면적의 값을 나타내었으나, 1100°C에서는 seed를 첨가한 경우 완전한 $\alpha-Al_2O_3$ 생성에 의하여 α, β 공존상을 나타내는 seed를 첨가하지 않은 경우에 비하여 비표면적이 감소함을 알 수 있다. 또한, Al_2O_3 단미의 경우보다 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합계에서 더 낮은 비표면적을 나타내었다.

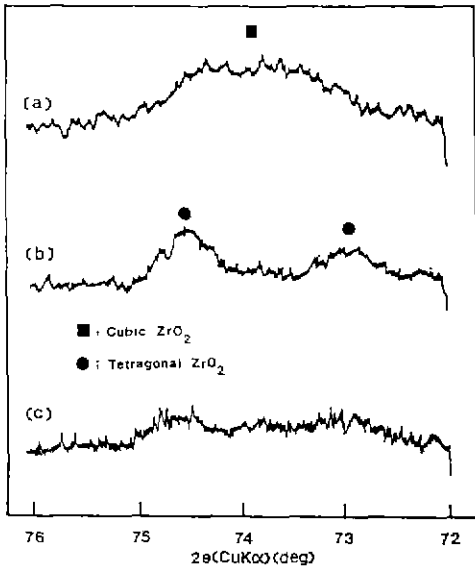


Fig.8. XRD patterns of $AlOOH-ZrO(CH_3COO)_2$ heated at 1100°C.
 (a) commercial cubic ZrO_2 ,
 (b) 2 wt% seeded, (c) non-seeded powder



(a)



(b)

Fig.9. TEM photographs of $Al_2O_3-15 m/o ZrO_2$ powder heated at 1100°C for 100 min.
 (a) non-seeded powder
 (b) 2 wt% seeded powder.

Table 2. The Specific Surface Area of Powders.

Component	Seed(wt%)	Temperature (°C)	Surface area(m ² /g)	Remark
$AlOOH$		Room Temp.	300.0	Ref. 9)
$AlOOH$		700	163.1	
$AlOOH$		1000	54.7	
$AlOOH$	2	700	156.5	
$AlOOH$	2	1000	16.3	
$AlOOH+ZrO(CH_3COO)_2$		700	162.3	Present Work
$AlOOH+ZrO(CH_3COO)_2$		1100	32.2	
$AlOOH+ZrO(CH_3COO)_2$	2	700	157.3	
$AlOOH+ZrO(CH_3COO)_2$	2	1100	13.2	

대 이는 ZrO_2 의 공결정화효과에 의하여 완전한 $\alpha-Al_2O_3$ 의 생성온도가 더 높았기 때문으로 생각된다. Fig. 9에 $Al_2O_3-15m/o ZrO_2$ 분말의 TEM 사진을 나타내었는데 (b)에서 보던 Becher²⁻⁴⁾ 등이 관찰한 것과 같이 미세한 ZrO_2 입자들이 Al_2O_3 의 입자내부에도 존재함을 알 수 있고, 이러한 ZrO_2 입자들은 Al_2O_3 입계의 이동원동력에 의하여 Al_2O_3 입계 또는 입내에 존재하게 될 것이며¹³⁾ 소결 후 Al_2O_3 의 기계적물성 증진에 효과적일 것으로 생각된다. 이때 1100°C에서 seed를 첨가하여 제조된 $Al_2O_3(\alpha)-15m/o ZrO_2$ 계의 비표면적은 13.2m²/g이었다.

4. 결 론

1. $ZrO(CH_3COO)_2$ 는 온도증가시 지방정상이 먼저 결정화되고, 단사정으로 진이렸으나 $AlOOH-ZrO(CH_3COO)_2$ 계의 변화는 단사정로의 진이가 억제되었다.
2. $Al_2O_3(\alpha)-15m/o ZrO_2$ 계의 분말은 먼저 형성된 지방정 ZrO_2 에 의해서 $\theta \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ 로의 진이가 방해되는 공결정화효과를 확인할 수 있었다.
3. $Al_2O_3(\alpha)-15m/o ZrO_2$ 계에서 ZrO_2 는 Al_2O_3 의 억제력에 의해서 상온에서도 정방정 ZrO_2 를 유지할 수 있었다.
4. $Al_2O_3(\alpha)-15m/o ZrO_2$ 계의 분말은 seed 첨가에 의해서 1100°C에서 제조되었으리 비표면적은 13.2m²/g이었다.
5. $Al_2O_3(\alpha)-15m/o ZrO_2$ 계에서 Al_2O_3 내부에 존재하는 ZrO_2 상을 확인할 수 있었다.

REFERENCE

1. P. F. Becher, et. al., "Ceramics Sintered Directly from Sol-Gel" pp 79-86 in Mat. Sci. Res. Vol. 11, Edited by H. Palmour, et. al., New York, 1978.
2. P. F. Becher et. al., "Fracture Toughness of $Al_2O_3-ZrO_2$ Composites", pp 383-399 in Fracture Mechanics of Ceramics Vol. 6, Edited by R. C. Bradt et. al., Plenum New York, 1988
3. P. F. Becher, "Slow Crack Growth Behaviour in Transformation-Toughened $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (7) 485-488 (1983)
4. M. A. Leitheiser, H. G. Sowman. "Non-Fused Aluminum Oxide Based Abrasive Materials", U. S. Pat No. 4314827, 1982.
5. M. G. M. U Ismail, et al., "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Prepared by the Sol-Gel Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1) C-7-C-8 (1987).
6. M. Kumagai and G. L. Messing, "Enhanced Densification of Boehmite Sol-Gels by $\alpha-Al_2O_3$ Seeding", *ibid.*, **67** (11) C-230-C-231 (1984).
7. R. A. Shelleman, G. L. Messing and M. Kumagai., " $\alpha-Al_2O_3$ Transformation in Seeded Boehmite Gels", *J. Non-Crys. Sol.*, **88** 277-285 (1986).
8. Y. Suwa, et. al., "Lowering Crystallization Temperatures by Seeding in Structurally Diphasic Al_2O_3-MgO Xerogels", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (9) C-238-C-240 (1985).
9. 이홍림, 오한석, 김경동, "Boehmite Sol-Gel 법에 의한 $\alpha-Al_2O_3$ 분말제조시 Seeding 효과", *요업학회지* **24** (5) 447-452 (1987).
10. R. C. Garvie, "Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", *J. Phys. Chem.*, **69** (4) 1238-43 (1965).
11. R. C. Garvie, "Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals", *ibid.*, **82** (2) 218-24 (1978).
12. Y. Murase, et. al., "Stability of ZrO_2 Phases in Ultrafine $ZrO_2-Al_2O_3$ Mixtures", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (2) 83-87 (1986).
13. E. Leroy, et. al., "Fabrication of Zirconia Fibers form Sol-Gels". pp 219-234 in Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites, Edited by L. L. Hench and D. R. Ulrich, Wiley, New York, 1984.
14. E. A. Pugar and P. E. D. Morgan, "Coupled Grain Growth Effects in $Al_2O_3/10vol\% ZrO_2$ ", *ibid.*, **69** (6) C-120-C-123 (1986)
15. D. W. Sproson and G. L. Messing, "Preparation of $Al_2O_3-ZrO_2$ Powders by Evaporative Decomposition of Solutions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (5) C-92-C-93 (1984).
16. P. E. D. Morgan, "Superpasticity in Ceramics": pp 251-71 in Ultrafine Grain Ceramics, Edited by J. J. Burke, N. L. Reed, and V. Weiss, Syracuse-

- e Univ. Press, Syracuse, NY, 1970.
17. P. E. D. Morgan, et. al., "High Alumina Tailored Nuclear Waste Ceramics", *ibid.*, 64 249-58 (1981).
 18. R. C. Garvie, et. al., "Ceramic Steel", *Nature*, 258 703-704 (1975).
 19. 홍기곤, "共沈法으로 제조된 $Al_2O_3-ZrO_2$ 係 세라믹스의 機械的性質", 延世大學敎 窯業工學科 碩士學位論文, (1985).