

공침법으로 제조한 $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15 \text{ v/o } \text{ZrO}_2 (+3 \text{ m/o } \text{Y}_2\text{O}_3)$ 계 분말의 특성

홍기곤 · 이홍림

연세대학교 공과대학 요업공학과

(1988년 11월 3일 접수)

Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15 \text{ v/o } \text{ZrO}_2 (+3 \text{ m/o } \text{Y}_2\text{O}_3)$ Powder Prepared by Co-Precipitation Method

Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received November 3, 1988)

요 약

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ 와 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ 및 $\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 하여 pH가 7, 9, 10, 11인 조건에서 공침법으로 제조한 $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15 \text{ v/o } \text{ZrO}_2 (+3 \text{ m/o } \text{Y}_2\text{O}_3)$ 계의 분말특성을 연구하였다. 지르코늄 수산화물은 AlOOH 형태의 알루미늄 수산화물의 비표면적은 감소시키고 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 형태의 알루미늄 수산화물의 비표면적은 증가시켰으며, 알루미늄 수산화물과 $\text{Al}-\text{O}-\text{Zr}$ 형태의 co-network 구조를 형성시켰다. $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 로의 전이속도는 $\text{pH}=7 \approx \text{pH}=10 > \text{pH}=9 > \text{pH}=11$ 의 순서로 나타났다. Al_2O_3 와 ZrO_2 는 coupled grain growth를 일으켰으며 ZrO_2 의 결정입자 성장은 $\theta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 속에서 급격히 일어났다. 편석현상은 일어나지 않았으며, Y_2O_3 는 ZrO_2 의 안정화제로서 작용했다. 정방정 ZrO_2 는 Al_2O_3 의 억제력 때문에 lattice strain이 증가되었다.

ABSTRACT

The properties of the powder of $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15 \text{ v/o } \text{ZrO}_2 (+3 \text{ m/o } \text{Y}_2\text{O}_3)$ system prepared by co-precipitation method at the pH values of 7, 9, 10 and 11 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 and NH_4OH as a precipitation agent. Zirconium hydroxide decreased the specific surface area of aluminum hydroxide of AlOOH type, while increased the specific surface area of aluminum hydroxide of $\text{Al}(\text{OH})_3$ type, and formed co-network structure of $\text{Al}-\text{O}-\text{Zr}$ type with the aluminum hydroxides. The rate of transition to $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ from co-precipitated materials occurred in the order of 7, 10, 9 and 11 of pH values. Al_2O_3 and ZrO_2 interacted to bring about coupled grain growth, and the growth of ZrO_2 crystallite size rapidly occurred within $\theta-\text{Al}_2\text{O}_3$ matrix. Segregation did not occur in the system $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15 \text{ v/o } \text{ZrO}_2 (+3 \text{ m/o } \text{Y}_2\text{O}_3)$ and Y_2O_3 acted as a stabilizer to ZrO_2 . The lattice strain of tetragonal ZrO_2 was increased by the constraint effect of Al_2O_3 matrix.

1. 서론

세라믹스는 기계적, 전기적, 화학적 물성이 금속재료나 고분자재료에 비해 뛰어난 특성을 지니고 있음에도 불구하고 세라믹 재료의 고유한 특성인 취성파괴 현상 때문에 동적구조재료로서의 사용이 제한되어 왔으며, 이러한 세라믹 재료의 취성파괴현상을 극복하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중에서 세라믹스-세라믹스 복합체에 관한 연구는 martensite 전이를 하는 ZrO_2 분산효과에 의한 응력유기상전이 효과¹⁾와 미세균열파괴 효과²⁾를 이용하는 것과, 기지와 이차상과의 열팽창계수 차이에 의해 발생하는 잔류응력을 이용하여 균열의 경로가 편향(deflection)되게 하거나³⁾ 이차상에 의해 균열의 선단이 고정(pinning)되도록⁴⁾하여 세라믹스의 파괴인성을 증진시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 출발원료의 가격이 저렴하고, 생성수율이 높으며, 간단한 장치만으로도 분말특성을 적절히 조절할 수 있어서 공업적으로 유망한 침전법을 사용하였으며, Al_2O_3 세라믹스의 기계적 특성을 증진시키기 위한 이차상으로서 ZrO_2 를 균질하게 분산시키기 위하여 공침법으로 분말을 제조하여 $Al_2O_3-15\text{v/o } ZrO_2 (+3\text{m/o } Y_2O_3)$ 계에 있어서 Al_2O_3 과 ZrO_2 의 상호작용과 분말특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2-1. 공침분말의 합성

본 연구에서 사용된 실험과정을 Fig.1에 나타내었다. Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 의 공급원으로 각각 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (Merck사, 독일), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Kokusen Chemical Works Ltd., 일본), $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma Chemical Co., 미국)를 사용하였으며, 조성은 $Al_2O_3-15\text{v/o } ZrO_2$ 가 되도록 하고 ZrO_2 의 안정화제로서 Y_2O_3 가 3 mole% 첨가되도록 칭량한 후 증류수를 가하여 pH가 2.5인 공통수용액을 만들었다. 공통수용액을 자력교반기를 사용하여 상온의 공기중에서 교반시키면서 pH가 7, 9, 10, 11이 되도록 NH_4OH (NH_3 28~30 wt% 함유)를 $1\text{cm}^3/\text{min}$ 로 가하여 공침물을 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 공침물을 잉여 NH_4OH 를 제거하기 위하여 진공여과시켰으며, SO_4^{2-} 이온과 Cl^- 이온을 제거하기 위하여 1N $BaCl_2$, 1N $AgNO_3$ 용액에 의하여 각각 $BaSO_4$ 와 $AgCl$ 의 침전반응이

일어나지 않을때 까지 증류수로 세척하였다 또한, 공침물의 응집성을 줄이기 위하여 다시 ethanol로 세척하였다. 세척후에 건조기를 사용하여 100°C 에서 24시간 건조시켜 $Al_2O_3-15\text{v/o } ZrO_2 (+3\text{m/o } Y_2O_3)$ 계 수산화물을 제조하였으며 이 수산화물을 여러 온도에서 하소하여 분말특성을 연구하였다.

2-2. 분석 및 측정방법

2-2-1. X선 회절분석

pH 변화에 따른 공침물의 상과 하소온도 변화에 따른 생성상을 관찰하기 위하여 X선 회절분석기(D-Max. 3, Rigaku, Japan)를 사용하여 회절각(2θ) $10^\circ \sim 80^\circ$ 범위에서 다음과 같은 조건으로 X선 회절분석을 하였다.

Target : $CuK\alpha$, Filter : Ni, Power : 30 Kv - 10 mA, Scanning Speed : $8^\circ(2\theta)/\text{min}$ Full Scale : 2000 cps, Time Constant : 0.5 sec

2-2-2 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 분석

단일 침전법에 의하여 pH가 11인 조건에서 제조된 알루미늄 수산화물과 지르코늄 수산화물, 그리고 공침법에 의하여 pH가 11인 조건에서 제조된 공침물의 결정수의

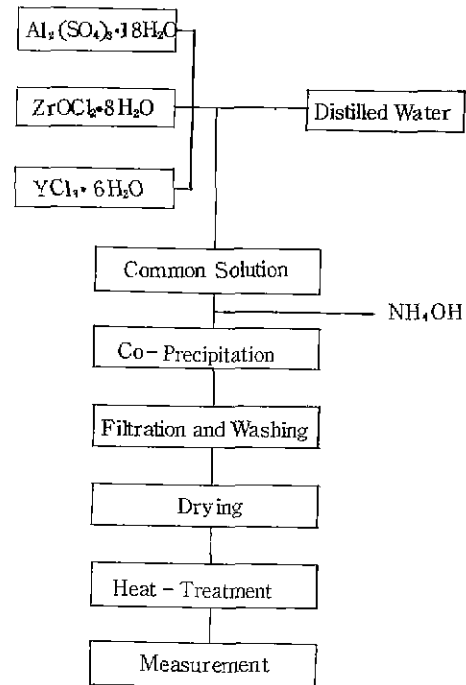


Fig 1. Experimental procedure.

탈수온도를 관찰하기 위하여, Dupont 사 Model 990 Thermal Analyzer 를 사용하여 공기분위기에서 10°C/min 의 속도로 승온시켜 상온 ~600°C 의 온도범위에 걸쳐서 행하였다.

2-2-3. FTIR 분석

단일 침전법에 의하여 pH 가 11 인 조건에서 제조된 알루미늄 수산화물과 지르코늄 수산화물, 그리고 공침법에 의하여 pH 가 11 인 조건에서 제조된 공침물의 결합형태를 관찰하기 위하여 FTIR-Spectroscopy (Mattson Instruments Co., 미국)를 사용하여 KBr 법으로 적외선 분광분석을 하였으며, 측정범위는 400~4000 cm⁻¹의 파수였다.

2-2-4. 비표면적 측정

공침물과 1250°C에서 하소시킨 분말의 비표면적을 측정하기 위하여 Micromeritics 사 제품의 Surface Area Analyser 848 을 사용하여 120°C에서 측정용 분말을 건조시켜 수분을 제거한후, -196°C에서 N₂ gas 를 흡착시키 비표면적을 구하였다.

2-2-5. 입도분석

1250°C에서 하소시킨 Al₂O₃-15 v/o ZrO₂(+3m/o Y₂O₃)계 분말의 입도분포를 조사하기 위하여 laser 입도분석기인 Autosizer II c (Malvern 사, 미국)를 사용하였으며, 측정조건은 다음과 같다.

온도 : 25°C, 점도 0.8911, 굴절율 : 1.330,

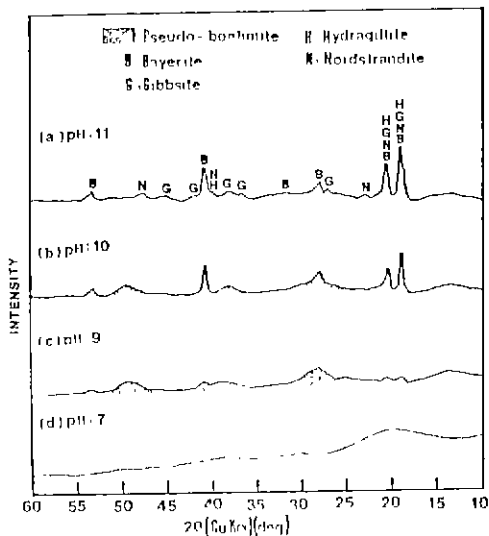


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of co-precipitated materials as a function of pH.

각도 : 90.0°

2-2-6. morphology 관찰

공침물과 1250°C에서 하소시킨 분말의 morphology 를 관찰하기 위하여 분산매로 에탄올을 사용하여 초음파 세척기로 분산시킨 후, TEM 관찰을 하였다.

2-2-7. 결정입자크기(Crystallite Size)계산

Al₂O₃-15 v/o ZrO₂(+3m/o Y₂O₃)계 공침분말을 하소온도를 변화시켜 가면서 일처리하였을때, Al₂O₃와 ZrO₂의 결정입자 크기의 변화를 측정하기 위하여 다음과 같은 Scherrer 식¹⁾을 사용하였으며, Warren 의 방법으로 보정하였다.

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta}$$

여기에서, t=결정입자의 크기(nm)

λ = Target 으로 사용된 CuKα 의 파장(nm)

θ = Bragg angle (degree)

B = 회절각도의 높이가 높어 되는 곳에서의 회절선의 폭(radians).

3. 결과 및 고찰

3-1. pH 변화에 따른 생성상의 변화 및 특성

Fig.2와 Table 1 에 pH 변화에 따른 생성상의 변화를 나타내었다. pH 가 증가할수록 OH⁻기의 농도가 높아지므로 비정질로부터 AlOOH 형태의 Pseudo-boehmite 를 거쳐서 Al(OH)₃형태의 Bayerite, Gibbsite, Hydragillite, Nordstrandite 로 변화하고 있음을 알 수 있으며, 지르코늄 수산화물의 형태는 관찰되지 않았다.

Table 2 에는 pH 변화에 따른 공침분말의 비표면적 변화를 나타내었는데, 침전법으로 제조된 알루미늄 수산화

Table 1. Phase Change of Co-Precipitated Materials as a Funtion of pH

pH	Co-precipitated Materials
7	Amorphous
9	Pseudo-boehmite, [Al(OH) ₃ type]
10	Pseudo-boehmite, Nordstrandite, Bayerite, Gibbsite, Hydragillite
11	Nordstrandite, Bayerite, Gibbsite, Hydragillite

*Subscript t= Trace.

Table 2. Specific Surface Area of Co-Precipitated Materials as a Function of pH.

pH	Specific Surface Area (m^2/g)
7	298
9	250
10	279
11	218

물의 비표면적¹⁾과 비교해 볼때 지르코늄 수산화물이 세제됨으로써 $Al(OH)_3$ 형태의 알루미늄 수산화물의 비표면적은 감소되고 $Al(OH)_3$ 형태의 알루미늄 수산화물의 비표면적은 증가됨을 알 수 있다. 먼저 pH가 7인 비정질 상태

의 공침물을 생각하면, Al_2O_3 의 출발물질인 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 수용액의 출발 pH는 3.5인 반면에 ZrO_2 의 공급원인 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 의 수용액은 출발 pH가 1.5이므로 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 와 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 의 공통수용액의 pH가 2.5인 것으로 설명할 수 있다. 즉 최종반응 종결 pH가 7에 이르는데 있어서 pH가 3.5인 것 보다는 pH가 2.5인 것이 더 많은 OH^- 가 공급되므로 비정질 알루미늄 수산화물보다는 공침물의 경우가 결정성이 보다 더 좋아지므로 비표면적이 감소된 것이라 생각되며, pH가 9인 Pseudo-boehmite의 경우는 지르코늄 수산화물이 제재됨으로써 morphology가 다공성의 솜털모양(flossy shape)¹⁾에서 Fig. 3의 (b)에 나타낸 것과 같이 $0.15\ \mu m$

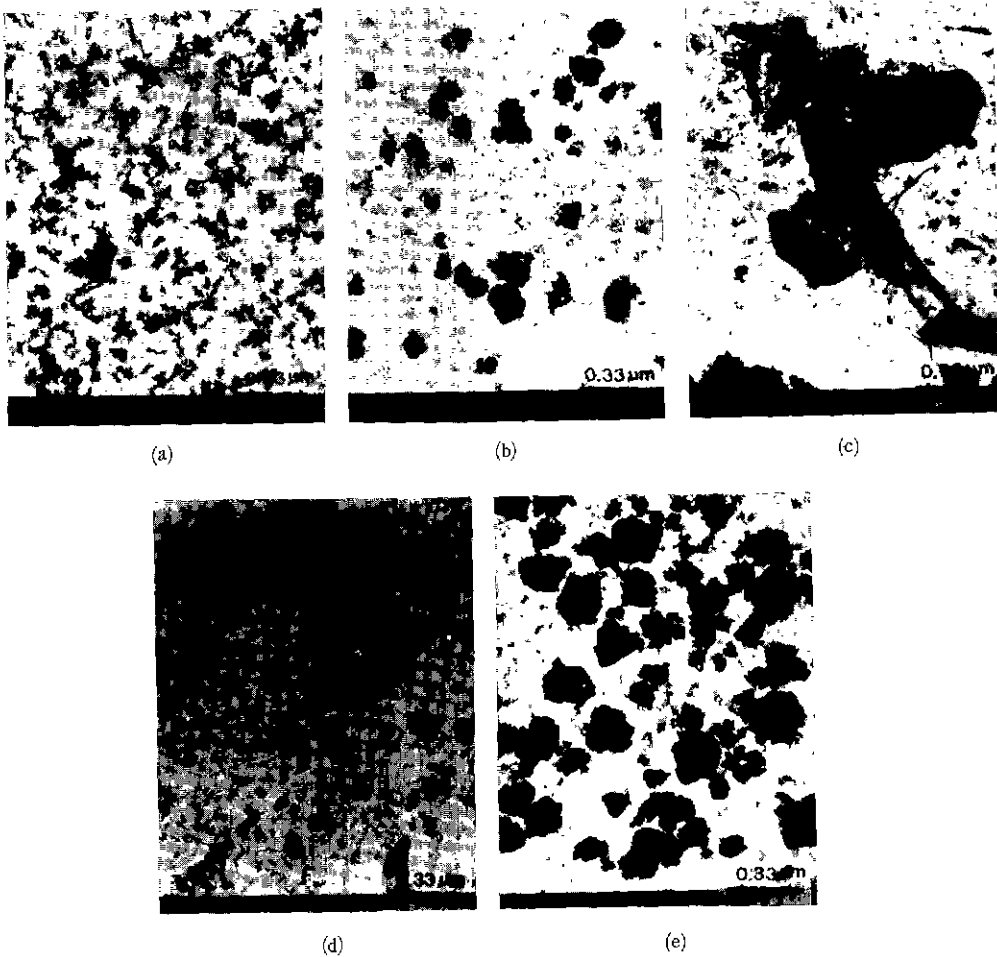


Fig. 3. TEM photographs representing morphology of co-precipitated materials as a function of pH. (a) pH=7 (b) pH=9 (c) and (d) pH=10 (e) pH=11

정도의 판상형태로 입자모양이 변화했기 때문으로 생각된다. pH가 11인 경우에는 단미의 알루미늄 수산화물의 비표면적²⁾보다 공침물의 비표면적이 더 크게 나타났는데 이것은 Fig.4에서 알 수 있듯이 공침물의 경우가 결정성이 보다 더 떨어지기 때문이라 생각된다.

Fig.3에 pH 변화에 따른 공침물의 morphology를 나타내었다. pH가 7인 경우는 1~6 nm 정도의 입자들이 응집되어 사슬모양(chain shape)으로 연결되어 있음을 알 수 있으며, pH가 9인 경우는 pH가 7인 경우에 나타난 형태의 입자들과 0.06~0.24 μm 범위의 입자크기를 갖고 있는 판상형태의 입자들이 공존해 있음을 알 수 있다. pH가 10인 경우는 장축이 0.60~2.64 μm 이고 단축이 0.07~0.33 μm 정도인 침상형태의 입자와 0.03~0.33 μm 정도의 입도분포를 나타내고 있는 판상형태의 입자가 혼재되어 있음을 알 수 있으며 pH가 11인 경우는 0.03~0.33 μm 정도의 입도분포를 갖는 판상형태를 나타내고 있음을 알 수 있다

3-2. 공침반응에 있어서 알루미늄 수산화물과 지르코늄 수산화물의 상호작용

Fig 4에 pH가 11인 조건에서 제조된 알루미늄 수산화물과 공침물의 X선 회절분석 결과를 나타내었는데 알루미늄 수산화물(a)보다 공침물(b)의 경우가 결정성이 훨씬

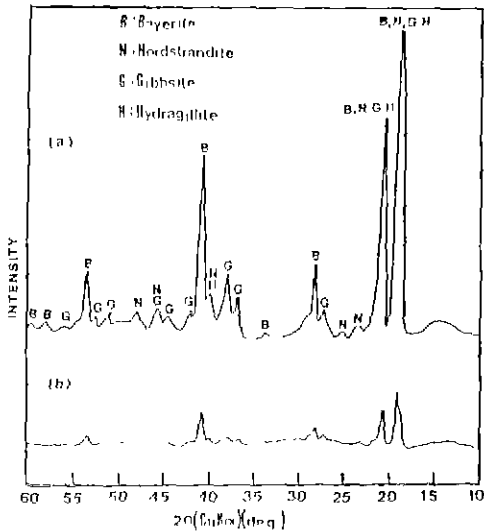


Fig.4. X-ray diffraction patterns of (a) aluminum hydroxide (pH=11) and (b) co-precipitated hydroxide of Al_2O_3 -15 vol% ZrO_2 (+3 mole% Y_2O_3) (pH=11)

감소되어 있다는 사실을 알 수 있다. 이것으로부터 공침물의 경우에 있어서 알루미늄 수산화물과 지르코늄 수산화물 사이의 상호작용을 밝히기 위하여 적외선 분광분석, DSC 분석, 적자상수의 변화, 결정화 순서를 고찰한 결과를 Fig.5, 6과 Table 3, 4에 각각 나타내었다.

먼저, pH가 11인 조건에서 제조된 알루미늄 수산화물, 지르코늄 수산화물, 공침물의 FTIR 분광분석 결과를 Fig.5에 나타내었다. (a)의 알루미늄 수산화물의 경우에는 3460 cm^{-1} 의 파수부근에 분자수(molecular water)와 구조수(structural water)에 의한 O-H stretching vibration이 나타나고 1630 cm^{-1} 의 파수부근에 분자수에 의한 H-O-H bending vibration이 나타나고 있으며 1070 cm^{-1} , 760 cm^{-1} , 668 cm^{-1} , 518 cm^{-1} 의 파수부근에 구조수에 의한 AlOH bending vibration을 나타내고 있다. (b)의 지르코늄 수산화물의 경우에는 3460 cm^{-1} 과 1630 cm^{-1} 의 파수부근에 분자수에 의한 peak가 나타나고

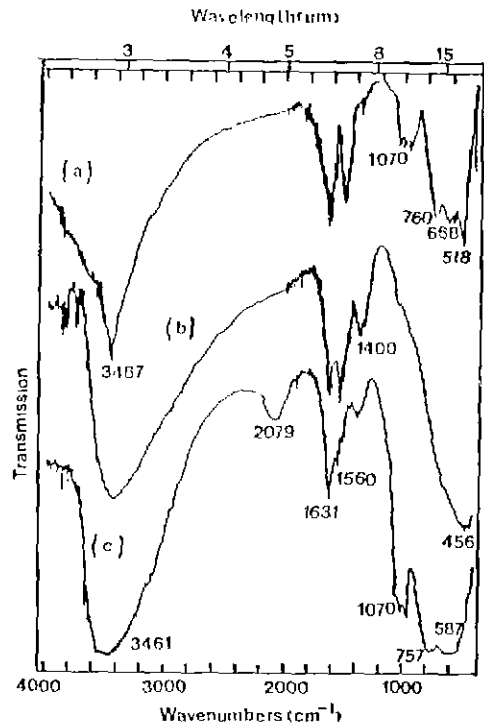


Fig.5. FTIR spectra of (a) aluminum hydroxide (pH=11), (b) co-precipitated hydroxide of ZrO_2 +3 mole% Y_2O_3 (pH=11) and (c) co-precipitated hydroxide of Al_2O_3 +15 vol% ZrO_2 (+3 mole% Y_2O_3) (pH=11)

Table 3. Change of Lattice Parameters and Cell Volume of Bayerite Prepared by Single-Precipitation Method and Co-Precipitation Method in Condition of pH=11.

Preparation Method	System	Lattice Parameter (Å)			Cell Volume (Å ³)	β (deg.)
		a-axis	b-axis	c-axis		
Single-Precipitation Method	Al_2O_3 only	5.062	8.671	4.713	206.86	90.27
Co-Precipitation Method	$Al_2O_3-15 \text{ v/o } ZrO_2 (+3 \text{ m/o } Y_2O_3)$	5.001	8.671	4.700	203.80	89.87

Table 4. Phases Formed on Heat-Treatment at Various Temperatures for 1 h as a Function of pH.

Temp. (°C)	pH			
	7	9	10	11
600	Amorphous	γ	γ, η, χ	γ, χ
700	Amorphous	γ, T_t	γ, η, χ, T_t	η, χ, T_t
800	Amorphous	γ, T	γ, η, χ, T	η, χ, T
900	γ, T	γ, T	δ, η, χ, T	η, χ, T
1000	γ, δ, T	γ, δ, T	δ, η, χ, T	η, χ, T
1100	α, θ, T	δ, θ, T	θ, χ, T	θ, χ, T
1150	α, θ, T	α, θ, T	α, χ, θ, T	α, θ, χ, T
1200	α, θ, T	α, θ, T	α, θ, T	α, θ, T
1250	α, T	α, θ, T	α, T	α, θ, T

*T=Tetragonal ZrO_2

*subscript t=Trace

*subscript s=Small

*Heat-treatment with a constant rate of 25°C/min after soaking at 600°C for 2 h, followed by air quenching

1400 cm^{-1} 과 456 cm^{-1} 의 파수부근에 구조수에 의한 ZrOH peak 가 나타나고 있다. (c)의 공침물의 경우는 (a)의 760, 668, 518 cm^{-1} 의 파수부근에서 나타났던 AlOH bending vibration 에 의한 peak 와 (b)의 456 cm^{-1} 의 파수에서 나타났던 구조수에 의한 ZrOH peak 가 사라지고, 757 cm^{-1} 과 587 cm^{-1} 의 파수부근에 구조수에 의한 새로운 peak 가 생성되고 2079 cm^{-1} 의 파수부근에 (a)와 (b)에서는 관찰되지 않았던 새로운 peak 가 검출된 것으로 미루어 볼때, (c)의 경우는 지르코늄 수산화물과 알루미늄 수산화물이 별개로 존재하는 것이 아니라 금속 Al과 Zr 이 화학적으로 상호 결합된 형태로 존재할 것이라는 것을 짐작할 수 있다.

Fig. 6에 pH가 11인 조건에서 제조된 알루미늄 수산화물, 지르코늄 수산화물, 공침물의 DSC 분석 결과를 나타

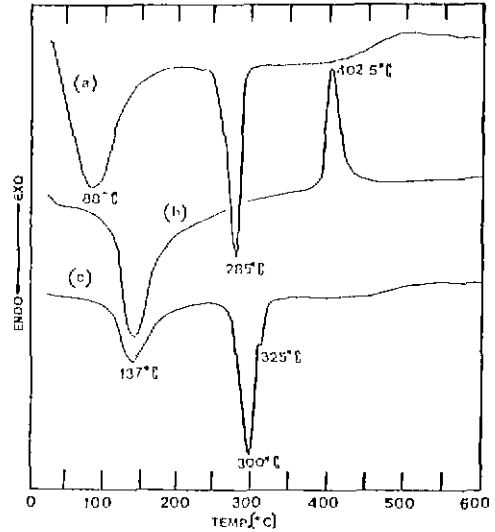


Fig. 6. DSC analysis of precipitated materials.

(a) single-precipitated aluminum hydroxide ; pH=11

(b) co-precipitated hydroxide of $ZrO_2-3 \text{ mole\% } Y_2O_3$; pH=11

(c) co-precipitated hydroxide of $Al_2O_3-15 \text{ vol\% } ZrO_2 (+3 \text{ mole\% } Y_2O_3)$; pH=11

내었다. (a)의 알루미늄 수산화물의 경우는 285°C부근에 결정수의 탈수에 의한 흡열 peak 가 관찰되었으며, 지르코늄 수산화물의 경우 (b)는 135°C부근과 402°C부근에 각각 결정수의 탈수에 의한 흡열 peak 와 정방정 ZrO_2 로의 결정화에 의한 발열 peak 가 관찰되었다. 공침물의 경우 (c)는 (a)에서 나타났던 알루미늄 수산화물의 결정수 탈수에 의한 흡열 peak 가 15°C정도 더 높은 온도에서 관찰되었고 (b)의 402°C 부근에서 나타났던 정방정 ZrO_2 로의 결정화에 의한 발열 peak 가 사라졌으며 325°C 부근에 (a)와 (b)에서는 관찰되지 않았던 새로운 흡열 peak 가 확인되었으므로 금속 Al과 Zr 이 화학적으로 상호 결합된

형태로 존재할 것이라는 것을 짐작할 수 있다.

Table 3에 pH가 11인 조건에서 제조된 알루미늄 수산화물과 공침물에 있어서 Bayerite의 격자상수와 cell 부피의 변화를 나타내었으며 Fig.4에서 볼 수 있듯이 주된 peak가 겹치지 않는 결정상이 Bayerite이므로 편의상 Bayerite만을 선택하여 계산하였다. 단미의 알루미늄 수산화물에 비해서 공침물의 경우가 격자상수와 cell 부피가 감소되어 있다는 것을 알 수 있으며 이것으로 미루어 볼 때 Zr의 이온반경이 Al의 이온반경보다 더 크므로 matrix인 알루미늄 수산화물의 금속 Al에 Zr이 치환되어지는 것이 아니라 Al과 Zr이 새로운 형태의 화학결합을 생성시킨다는 것을 알 수 있다.

Table 4에는 공침물의 열처리온도 변화에 따른 생성상의 변화를 나타내었는데 전이알루미늄보다 결정화 온도가 더 낮은 정방정 ZrO_2 보다 전이알루미나가 먼저 생성된 것으로 미루어 볼때, 공침물에서는 알루미늄 수산화물과 지르코늄 수산화물이 화학적으로 결합해 있음을 알 수 있다.

Fig.5, 6과 Table 3, 4에서 고찰한 결과를 근거로 하여 알루미늄 수산화물과 지르코늄 수산화물과의 상호작용을 Fig.7에 그림으로 나타내었다. $ZrO(OH)_2$ 의 결합형태를

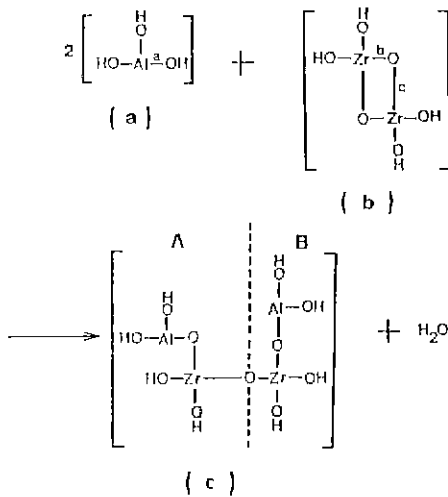


Fig.7. Schematic diagram representing condensation reaction of $Al(OH)_3$ and $ZrO(OH)_2$.
 (a) $Al(OH)_3$ bond
 (b) $ZrO(OH)_2$ bond
 (c) Product bond of $Al(OH)_3$ and $ZrO(OH)_2$ reaction

나타낸 (b)에서 보면 Zr은 두개의 산소와 결합되어 있는데 b결합력이 c결합력보다 훨씬 크므로 c결합이 끊어지면서 $Al(OH)_3$ 형태의 결합력을 나타낸 (a)의 Al과 결합하여 (c)의 A 형태의 결합을 형성하며 OH^- 기가 빠져나온다. 동시에, (a)의 a 결합에서 OH 중의 H^+ 가 빠져나오고 (b)의 c결합이 없어진 Zr과 결합하여 (c)의 B 형태의 결합을 형성하며 결과적으로 H_2O 가 생성되는 응축반응을 일으키는 것으로 생각되어 진다.

3-3. 열처리에 따른 공침분말의 특성

Table 4에 공침물의 열처리 온도 변화에 따른 생성상의 변화를 나타내었다. pH가 7인 경우에 나타낸 비정질의 상태는 비정질 산화물이며 각 pH에 있어서 $\alpha-Al_2O_3$ 로의 전이과정과 $\alpha-Al_2O_3$ 로의 전이속도가 달라지는 이유⁸⁾에 대해서는 이미 발표한 바 있다. 공침물에서는 ZrO_2 보다 Al_2O_3 가 먼저 결정화함을 알 수 있으며 이것은 Zr 원자가 network 속에 밀접하게 연결되어 있으며 전이 알루미늄의 defect matrix 속에 들어있다는 것을 알 수 있다. 침

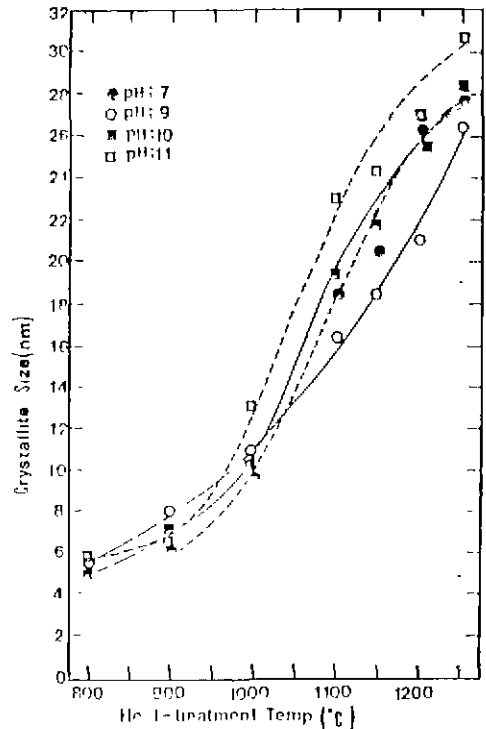


Fig.8. Scherrer line broadening crystallite size of ZrO_2 measured from tetragonal $ZrO_2(101)$ line as a function of heat-treatment temperature ; soaked for 1h at each temperature.

Table 5. Phases and (hkl) Used in Calculating Crystallite Sizes of Al₂O₃ from Scherrer Line Broadening Method.

pH		Heat-Treatment Temperature(°C)							
		600	700	800	900	1000	1100	1150	1200
7	Phase	—	—	—	γ	γ	θ	θ	θ
	(hkl)	—	—	—	(400)	(400)	(200)	(200)	(200)
9	Phase	γ	γ	γ	γ	δ	θ	θ	θ
	(hkl)	(400)	(400)	(400)	(400)	(4.0.12)	(200)	(200)	(200)
10	Phase	γ	η	η	η	η	θ	θ	θ
	(hkl)	(400)	(440)	(440)	(440)	(440)	(200)	(200)	(200)
11	Phase	η	η	η	η	η	θ	θ	θ
	(hkl)	(440)	(440)	(440)	(440)	(440)	(200)	(200)	(200)

전법으로 제조한 알루미늄 수산화물 단미의 경우¹¹⁾와 비교해 볼때 pH가 7인 경우는 전이알루미나의 출현온도와 α-Al₂O₃의 출현온도가 100°C 더 높아졌으며, pH가 9, 10, 11인 경우는 α-Al₂O₃의 출현온도가 150°C 정도 더 높아졌는데 이것은 ZrO₂가 전이 알루미나에서 α-Al₂O₃로의 reconstructive transition을 방해¹²⁾했기 때문이다. 또한,

α-Al₂O₃로의 전이속도는 pH=7≃pH=10 > pH=9 > pH=11의 순서로 나타났다.

Fig. 8과 Fig. 9에 각각 공침물중의 ZrO₂와 Al₂O₃의 열처리온도 변화에 따른 결정입자크기의 변화를 나타내었으며, ZrO₂의 경우는 정방정 상의(101)면으로 부터 계산되었으며, Al₂O₃의 경우는 Table 5에 나타난 전이알루미나의 상과면을 사용하여 계산하였다. 열처리온도가 높아짐에 따라 ZrO₂와 Al₂O₃의 두상 모두 결정입자크기가 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 이것은 한 상의 성장은 다른 상의 성장을 일으킨다는 coupled grain growth가 일어남을 알 수 있다. 또한, ZrO₂는 1000°C를 지나면서 급격한 결정입자크기의 성장을 일으키고 있는데, Table 4에 나타난 존재상과 비교해 볼때 ZrO₂의 성장은 주로 θ-Al₂O₃ matrix에서 일어난다는 것을 알 수 있다.

3-4. pH 변화에 따른 Al₂O₃-15 v/o ZrO₂(+3m/o Y₂O₃)계 분말의 특성

Table 6, 7과 Fig. 10에 각각 1250°C에서 α-Al₂O₃로의

Table 6. Phase and Surface Areas of Al₂O₃-15 v/o ZrO₂(+3 m/o Y₂O₃) Powders as a Function of pH after Heat-Treatment at 1250°C

pH	Soaking Time (min)	Phase	Specific Surface Area (m ² /g)
7	60	α, T	15.7
9	90	α, T	5.6
10	60	α, T	10.2
11	120	α, T	8.2

* α=α-Al₂O₃
* T=Tetragonal ZrO₂

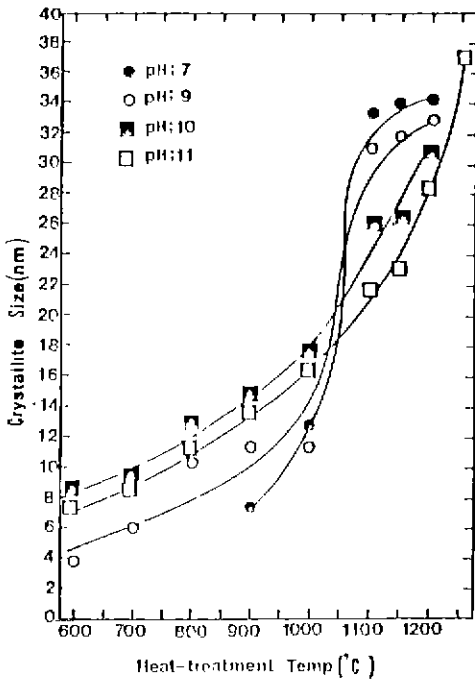


Fig. 9. Scherrer line broadening crystallite size of Al₂O₃ as a function of heat-treatment temperature; soaked for 1 h at each temperature.

Table 7. Particle Size Distributions as Functions of pH and Soaking Time at 1250°C

pH	Soaking Time (min)	Particle Size Range(μm)	Average Particle Size(μm)
7	60	0.365-3.011	0.87
9	90	0.925-2.926	1.71
10	60	0.488-2.265	0.69
11	120	0.165-3.170	0.76

전이가 완결된 유지시간에 있어서의 $\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{ vol}\% \text{ZrO}_2$ (+3 m/o Y_2O_3)계 분말의 비표면적과 입도분포 그리고 morphology 를 나타내었다. 비표면적의 경우는 $\text{pH}=7 > \text{pH}=10 > \text{pH}=11 > \text{pH}=9$ 의 순서로 크게 나타났으며, 평균입경의 크기는 $\text{pH}=10 > \text{pH}=11 > \text{pH}=7 > \text{pH}=9$ 의 순서로 작게 나타났다. pH 가 7인 경우에 비표면적은 다른 pH 조건에 비하여 가장 크게 나타났으나 평균입경의 경우는 다르게 나타났다. 이것은 Fig.10에서 보듯이 pH

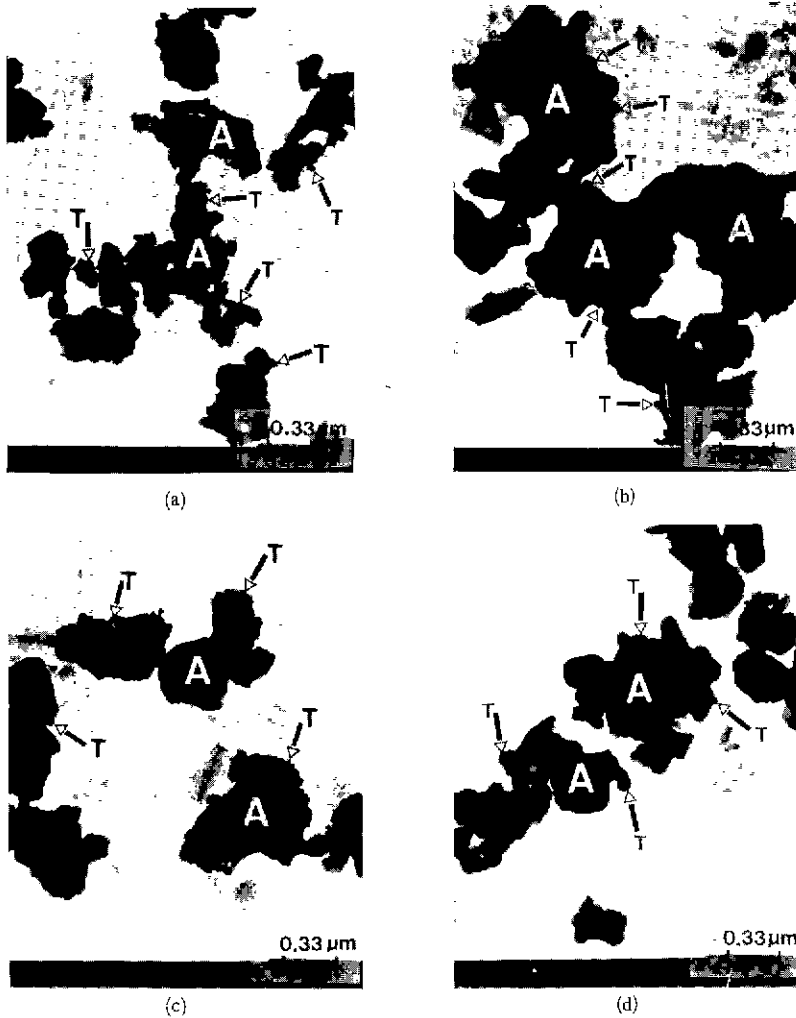


Fig.10. TEM photographs representing morphology of $\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{ vol}\% \text{ZrO}_2$ (+3 mole% Y_2O_3) powders as functions of pH and soaking time.

- (a) pH=7, soaking time ; 60 min.
- (b) pH=9, soaking time ; 90 min.
- (c) pH=10, soaking time ; 60 min.
- (d) pH=11, soaking time , 120 min.

*A=alpha alumina, T=tetragonal zirconia.

Table 8. Lattice Parameters of Tetragonal ZrO_2 Prepared by Co-Precipitation Method.

Y_2O_3 Content (mol%)	pH	Lattice Parameter (\AA)		c/a Ratio	Cell Volume (\AA^3)	System
		a-axis	c-axis			
0	-	5.120	5.250	1.025	137.62	ZrO_2 only
3	7	5.104	5.160	1.011	134.42	$\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$
3	7	5.091	5.171	1.016	134.02	$\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{v/o ZrO}_2(+3\text{m/o Y}_2\text{O}_3)$
	9	5.090	5.175	1.016	133.94	
	10	5.092	5.175	1.016	134.17	
	11	5.094	5.178	1.016	134.36	

가 10, 11인 경우에 비해서 pH가 7인 경우가 응집성이 강해서 응집입자의 크기는 더 크지만, 입자사이의 결합에 의해서 생성된 미세한 void space가 훨씬 많기 때문에 비표면적이 가장 크게 나타난 것이라 생각된다. pH가 9인 경우에 비표면적과 평균입경이 가장 작게 나타난 것은 boehmite로부터 출발했을 경우 pore-network 구조인 vermicular 구조가 발달하게 되는데 이 경우에는 ZrO_2 가 Al_2O_3 상을 더 급속히 합체(coarsening)되도록 하기 때문 이며,⁹⁾ 이것은 Fig.10에서 다른 pH 조건에 비해서 pH가 9인 조건이 커다란 void space와 함께 가장 응집되어 있는 것으로 부터도 확인할 수 있다.

Fig.10의 pH변화에 따른 $\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{v/o ZrO}_2(+3\text{m/o Y}_2\text{O}_3)$ 계 분말의 morphology를 살펴보면, pH 변화에 관계없이 미세한 정방정 ZrO_2 가 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 입자 주위에 존재하고 있음을 알 수 있으며, pH가 10,11인 경우는 출발공침물의 외형을 남긴 형골입자(skeleton particle)인 반면에, pH가 7, 9인 경우에는 ZrO_2 의 영향으로 인하여 출발공침물의 형골입자가 소실되어 있음을 알 수 있다.

Table 8에 공침법으로 제조한 $\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{v/o ZrO}_2(+3\text{m/o Y}_2\text{O}_3)$ 계 분말에 있어서 정방정 ZrO_2 의 격자상수를 나타내었다. $\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{v/o ZrO}_2(+3\text{m/o Y}_2\text{O}_3)$ 계 분말의 cell부피와 $\text{ZrO}_2-3\text{m/o Y}_2\text{O}_3$ 계 분말의 cell부피가 거의 같으므로 공침법으로 제조할때 Y_2O_3 는 Al_2O_3 와 작용하지 않고, 본래의 첨가목적인 ZrO_2 의 안정화제로서 작용했음을 알 수 있다. 또한, c축과 a축의 비가 $\text{ZrO}_2-3\text{m/o Y}_2\text{O}_3$ 계 보다도 $\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{v/o ZrO}_2(+3\text{m/o Y}_2\text{O}_3)$ 계 분말의 경우가 더 크게 나타났으므로, Al_2O_3 는 ZrO_2 의 lattice strain을 증가시킨다는 것을 알 수 있으며, 입방정 ZrO_2 가 되기 위해서는 더 많은 energy가 필요함을 알 수 있다.

4. 결 론

1. 지르코늄 수산화물은 AlOOH 형태의 알루미늄 수산화물의 비표면적은 감소시키고 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 형태의 알루미늄 수산화물의 비표면적은 증가시켰다.
2. 알루미늄 수산화물과 지르코늄 수산화물은 Al-O-Zr 형태의 co-network 구조를 형성시켰다.
3. Al_2O_3 와 ZrO_2 는 coupled grain growth를 일으켰으며, ZrO_2 의 결정입자 성장은 $\theta-\text{Al}_2\text{O}_3$ matrix에서 급격히 일어났다.
4. $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 로의 전이속도는 $\text{pH}=7 \approx \text{pH}=10 > \text{pH}=9 > \text{pH}=11$ 의 순서로 나타났다
5. 1250°C 에서 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 로의 전이가 완결되었을때 pH가 7,9인 경우는 ZrO_2 의 영향으로 인하여 공침물의 형골입자가 소실되었지만, pH가 10,11인 경우는 공침물의 형골입자가 유지되었다.
6. 편석현상은 일어나지 않았으며, Y_2O_3 는 ZrO_2 의 안정화제로서 작용했다.
7. 정방정 ZrO_2 는 Al_2O_3 의 억제력 때문에 lattice strain이 증가되었다.

REFERENCES

1. T. K. Gupta et al., "Effect of Stress Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase", *J. Mat. Sci.*, **13**, 1464-1470 (1978).
2. Nils Claussen et.al., "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of

- Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(6) 559-562 (1977).
3. C. Greskovich et. al., “Observation of the Fracture Toughness of β -Si₃N₄/ β -SiC Composites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(9-10) 597-599 (1980).
 4. S. Umebayashi et. al., “Some Mechanical Properties of Hot-Pressed β -Sialon with SiC”, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(8) 756-760 (1986).
 5. B. D. Cullity, “Particle Size” pp. 284-285 in Elements of X-Ray Diffraction, Published in the Addison-Wesley Publishing Company, Inc., (1978).
 6. Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee, “Properties of Alumina Powder Prepared by Precipitation Method(I): Alumina Hydrate”, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25**(2) 111-116 (1988).
 7. David E. Clark et. al., “Phase Transformations in Sol-Gel Derived Aluminas”, pp. 126-141 in Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Published in A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York (1984).
 8. Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee, “Properties of Alumina Powder Prepared by Precipitation Method(II): Properties of Alumina Powder on Heat-Treatment”, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25**(3) 193-200 (1988).
 9. E.A. Pugar et. al., “Coupled Growth Effects in Al₂O₃/10 vol% ZrO₂”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(6) C-120-C-123 (1986).