

열가수분해 및 수열결정화에 의한 구형 ZrO_2 분말의 합성

조철희 · 김명희 · 최재영 · 김도경[†]

한국과학기술원 재료공학과

(2002년 3월 16일 접수; 2002년 3월 30일 승인)

Synthesis of Spherical ZrO_2 Powders by Thermal Hydrolysis and Hydrothermal Crystallization

Churl Hee Cho, Ming-Ji Jin, Jae Young Choi and Do Kyung Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon 305-701, Korea

(Received March 16, 2002; Accepted March 30, 2002)

초 록

가열가수분해반응에 의하여 제조된 구형의 ZrO_2 겔을 수열결정화시켜 순수한 ZrO_2 분말과 Y_2O_3 , CaO 등 상안정화제가 도핑된 ZrO_2 분말을 합성하였다. 합성된 ZrO_2 결정분말들은 평균 10 nm 크기의 일차 입자들로 구성된 이차입자들이었다. 이차입자의 평균 크기는 0.4 μm 였고 수열결정화과정에서 겔의 구형 형상이 그대로 유지되었으며 입자입자들 사이에는 약한 응집으로 존재하였다. 입자모양, 크기, 상분율, 도핑된 분율 등을 SEM, TEM, XRD, ICP로 연구하였고 구형 겔의 수열결정화기구를 논의하였다.

ABSTRACT

ZrO_2 , Y_2O_3 -doped ZrO_2 and CaO-doped ZrO_2 powders were prepared by hydrothermally crystallizing spherical ZrO_2 gel which had been synthesized by thermal hydrolysis reaction. After the hydrothermal crystallization process, the formed crystallized powders sustained its original spherical shape and had the mean particle size of 0.4 μm . The particles were composed of about 10 nm sized primary particles. The agglomeration strength between the primary particles appears very weak considering that the spherical particles were broken into the primary particles during the pressing process. The particle shape, size, phase fraction and dopant content were analyzed and crystallization mechanism of spherical gel was discussed.

Key words : ZrO_2 , Hydrothermal crystallization, Thermal hydrolysis, Doping

1. 서 론

ZrO_2 는 열전도도가 낮고 용융온도가 높기 때문에 내열 재료, 코팅재료 등 고온재료로 쓰일 뿐만 아니라, 상안정화제가 도핑된 ZrO_2 는 변형된 fluorite 결정구조로 인하여 산소공극을 많이 포함하므로 산소 센서, 고체연료전지(SOFC) 전해질 등 전기적 재료로도 많이 응용된다. 또한 부분적으로 안정화된 ZrO_2 는 준안정상과 안정상 사이의 상변태로 인하여 우수한 기계적 특성을 갖고 있기 때문에 구조재료로도 많이 응용되고 있다. 이외에도 ZrO_2 분말은 다른 산화물과 화합하여 PZT, $ZrTiO_4$, $Zr(Sn,Ti)O_4$ 등 전자재료, 통신재료로도 널리 쓰이고 있다.

ZrO_2 분말의 제조방법은 크게 고상법, 액상법, 기상법으로 나뉘어진다. 기존의 고상법에 의하여 제조된 분말은 순도가 낮고 조성이 불균일하며 입자형상이 불규칙적이

고 입도 분포가 큰 문제점이 존재하였다. 이것을 해결하기 위하여 액상법과 기상법으로 입자의 순도, 형상, 크기가 제어된 단분산 구형의 ZrO_2 분말을 제조하고 있는데, 그 중 기상법은 액상법에 비하여 원가가 높고 대량생산이 불가능하기 때문에 현재 널리 응용되지 못하고 있다.

액상법에 의한 기존의 연구결과를 보면 알콕사이드를 출발 물질로 한 비수성계의 졸-겔법이 가장 많이 연구되어 왔다. Ogihara 등은 Zirconium Butoxide를 출발물질로 하고 졸-겔법을 이용하여 단분산 구형의 ZrO_2 분말을 성공적으로 제조하였다.¹⁾ 그러나 이러한 방법은 반응조건이 까다롭기 때문에 실제 응용에 큰 제약성을 주고 있다. 최근에는 일본의 연구자들로부터 시작된 지르코늄염의 수용액을 출발물질로 하여 중화침전반응이나 가수분해반응으로 ZrO_2 겔을 제조한 후 결정화과정을 거쳐 최종 결정 분말을 합성하는 연구가 광범위하게 진행되고 있다.

겔의 결정화방법은 하소법과 수열결정화법을 예로 들 수 있는데 Moon²⁾ 등의 연구에 의하면 하소법에 의하여

[†]Corresponding author : dkkim@kaist.ac.kr

결정화시킨 경우 분말이 완전히 건조된 상태에서 결정화가 진행되기에 구형입자간에 응집이 생겨 수열결정화시킨 분말보다 비표면적이 훨씬 감소된다. 건조와 하소시의 분말의 응집을 억제하여 비표면적이 큰 분말을 제조하기 위하여 비정질 겔의 제조와 동시에 수열결정화 과정을 거쳐 결정 분말을 제조하는 방법이 많이 연구되어 왔다.

Bucko^{3,5)} 등은 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 출발물질로 암모니아수에 의한 침전 반응으로 ZrO_2 겔을 제조한 후 각각 H_2O 와 $NaOH$ 용액에서 수열결정화시켜 ZrO_2 결정분말을 합성하였다. 결과 H_2O 와 $NaOH$ 두가지 용액 내에서 분말의 결정형상은 모두 판상으로 나타났고 다만 $NaOH$ 에서 결정성장속도가 더 빠를 뿐이었다. 그들은 수열결정화기구와 결정입자의 성장기구가 용해-재석출과 입자들의 특정된 방향으로의 응집이라고 밝혔다.

상안정화제의 도핑에 있어서 Somiya⁴⁾ 등과 Bucko³⁾ 등은 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와 $ZrCl_4$ 를 출발물질로, NH_4OH 나 $(NH_2)_2CO$ 를 침전제로 하고 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 첨가한 후 혼합용액을 수열 반응기(autoclave)에서 가열하여 최종적으로 Y_2O_3 이 첨가된 분말을 합성하였다. 그러나 중화반응에 의하여 생성된 겔의 크기가 매우 미세하고 불균일하였으며 최종적으로 얻어진 분말이 너무 미세하여 취급이 어려운 등 제약성이 있었다.

본 연구에서는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 알콜과 물의 혼합용액에 용해시켜 얻은 출발용액을 가열하여 가수분해반응에 의한 균일한 구형의 비정질 ZrO_2 겔을 제조하고 H_2O 에서 수열결정화시켜 최종적으로 입도분포가 균일한 구형의 ZrO_2 결정분말을 합성하고자 하였다. 가열에 의한 금속염 용해도의 감소뿐만 아니라 알콜의 첨가로 혼합용매의 유전상수를 감소시켜 겔의 크기, 형상, 입도 분포등을 효과적으로 제어하고 최종적으로 결정분말의 특성도 제어하고자 하였다. 또한 구형 겔의 분산시 YCl_3 , $Ca(OH)_2$ 를 첨가하여 수열결정화시켜 최종적으로 Y_2O_3 , CaO 등 상안정화제가 ZrO_2 결정의 격자내에 균일하게 도핑된 구형의 ZrO_2 분말을 합성하고자 하였다.

2. 실험방법

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (>98%, Aldrich Chemical Company Ltd., U.S.A)를 2-PrOH(99.8%, E. Merck, Germany)과 H_2O (Distilled & Deionized Water)의 혼합용매에 용해시켜 출발용액을 제조하였다. 혼합용액에서 지르코늄염의 농도는 0.2 mol/L이고 2-PrOH와 H_2O 의 부피 비는 5:1이었다. 또한 HPC(Hydroxypropyl Cellulos, MW 100,000, Nakalai Tesque Inc., Japan)를 첨가하여 입체상호작용에 의한 반발력을 제공함으로써 분말생성시 입자들 사이의 응집을 방지하였다. 사용된 분산제의 $1.5 \times 10^{-3} g/cm^3$ 이었다. 출발용액의 용적은 모든 실험에 있어서 300 ml로 일정하게 유

지하였다.

준비된 출발용액을 가용용 전자오븐(2.45 GHz, 650 W)으로 가열하여 구형의 겔을 제조하였다. 가수분해반응에 의하여 생성된 침전물이 냉각시에 재용해되는 것을 방지하고 Cl^- 이온을 제거하기 위하여 600 rpm으로 교반하면서 4N NH_4OH (>20%, Jusei Chemical Co., Japan)를 가하여 용액을 pH=7 정도의 중성분위기로 변화시켰다. 침전물을 10,000 rpm의 속도로 10분 동안 원심분리하여 여과액을 제거하고 여과액에 $AgNO_3$ (99.8%, Kanto Chemical Co, Japan) 용액을 첨가하여 Cl^- 이온이 검출되지 않을 때까지 침전물을 여러번 세척한 후 원심분리하였다.

제조된 겔을 이온교환 증류수에 재분산시킨 후 실험용 600 cm³ stainless steel 수열 반응기(Model DD100SS03AF 26D, Autoclave Engineer Inc., Erie, PA)를 사용하여 220°C의 온도에서 시간에 따라 수열결정화시켰다. 이 때 수열처리조건은 승온속도 5°C/min, 유지온도 220°C, 냉각속도 10°C/min, 교반속도 250 rpm이었고 수열반응기 내의 압력은 220°C에서의 평형증기압이었다.

가수분해에 의하여 제조된 구형 겔을 물에 재분산시에 일정량의 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (Kisan Kinzoku Co., Ltd., Japan), $Ca(OH)_2$ (Aldrich Chemical Company Ltd., U.S.A.) 등 화합물을 용해시킨 후 수열반응기에서 수열결정화시켜 최종적으로 Y_2O_3 , CaO 등 상안정화제가 도핑된 ZrO_2 결정분말을 합성하였다.

합성된 결정분말을 1000 kgf/cm²의 압력하에서 일축가압성형하여 성형체의 밀도 및 파단면을 관찰하였다. 합성한 분말의 형상, 크기, 상분율을 SEM, TEM, XRD로 분석하였다.

ZrO_2 분말 내에 상안정화제가 도핑된 분율을 측정하기 위하여 수열처리 후에 여액 내의 상안정화제 이온의 양을 ICP(Inductively Coupled Plasma)로 분석하였다.

또한 시간에 따른 결정화정도를 확인하기 위하여 XRD 피크의 적분강도를 구하였고 220°C에서 20시간 수열처리된 분말이 완전히 결정화되었다고 가정하고 표준시료로 사용하였다. 각 수열처리 시간에서의 XRD 피크의 적분강도를 측정하고 그것을 표준시료의 적분강도값과 비교하여 결정화 정도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열가수분해에 의한 비정질 ZrO_2 겔분말 형성

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 알콜과 물로 조성된 혼합용매에 용해시켜 얻은 혼합용액을 출발물질로 사용하여 가열가수분해 반응으로 비정질 ZrO_2 겔을 제조하였다. Fig. 1은 제조된 ZrO_2 겔의 형상을 나타낸 사진이다. 얻어진 겔은 평균입경이 0.4 μm 인 입도분포가 균일한 구형입자들이었고 입자간의 응집은 존재하지 않았다. 일반적으로 금속염을 출

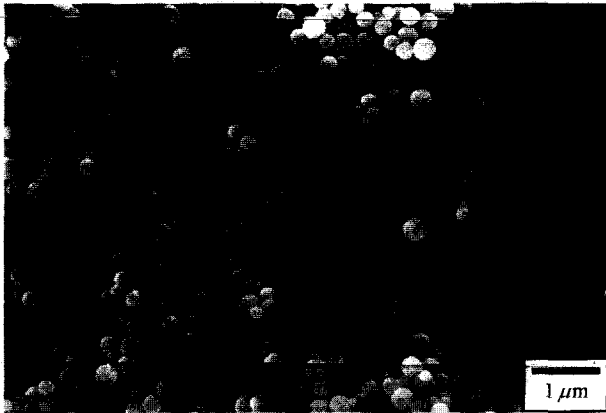


Fig. 1. SEM image of the ZrO₂ gel powder synthesized by thermal hydrolysis process.

발물질로 한 분말합성은 매우 낮은 농도에서 장시간에 걸쳐 반응과정을 서서히 조절함으로써 원하는 형상, 크기, 크기분포를 갖는 분말을 제조할 수 있다고 알려져 있다.⁶⁻⁹⁾ 본 연구에서는 혼합용매를 사용하여 비교적 고농도에서 입도분포가 균일한 구형의 겔을 제조할 수 있었으며 이 결과는 Moon^{10,11)} 등의 결과와 일치한다. 혼합용매의 사용에 의한 유전상수 감소는 매질의 금속염 용해도를 감소시켜 낮은 온도에서 침전을 유발하였고 마이크로파에 의한 균일한 가열은 균일한 핵생성이 발생하게끔 하였으며, 분산제 HPC의 사용은 입자간의 입체장벽에 의한 반발력을 발생시켜 응집을 피할 수 있게 하였다. Park^{12,13)} 등은 타이타늄 금속염을 가열가수분해시켜 TiO₂ 겔을 합성하였고 겔의 구조는 나노크기의 일차입자들로 구성된 submicron 크기의 이차입자이며 그 형성 기구는 핵생성과 응집기구라고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 얻어진 겔도 나노크기의 일차입자로 구성된 이차입자일 것으로 사료된다.

3.2. 수열처리에 의한 비정질 ZrO₂ 겔분말의 결정화

일반적으로 행하여지는 비정질 겔의 결정화 공정인 하소과정에서는 입자간의 강한 응집이 발생하여 합성된 분말의 특성이 저하되는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 가열가수분해에 의해 얻어진 형상과 크기가 제어된 비정질 ZrO₂ 겔을 순수한 물에서 수열결정화시켜 ZrO₂ 결정분말을 합성하였다.

Fig. 2의 수열결정화시간에 따른 XRD 결과에서 보면 처음(0시간 수열처리과정)의 비정질 상태로부터 0.25시간의 수열결정화과정을 거쳐 이미 결정상이 나타나기 시작하였다. 결정 피크의 broadening 정도가 심한 것으로부터 결정상의 이차입자를 구성하는 일차입자가 매우 작다는 것을 알 수 있었다. Fig. 3은 220°C에서 수열처리시간에 따른 분말의 형상을 보여준 사진이다. 결정분말은 초기

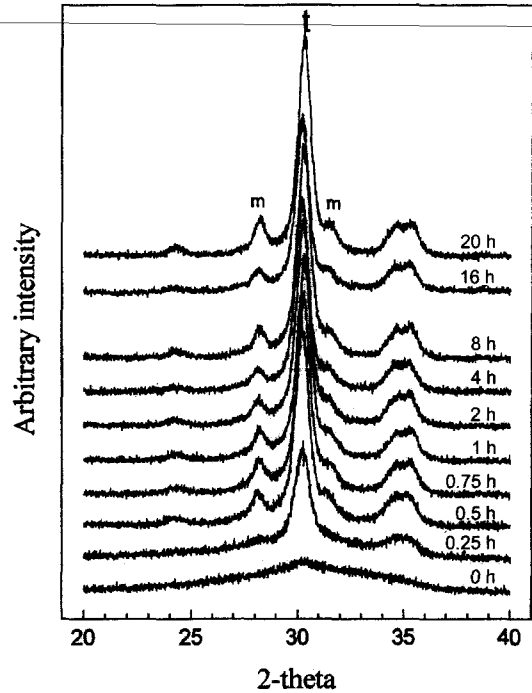


Fig. 2. XRD patterns of the ZrO₂ powders hydrothermally treated at 220°C with the hydrothermal treatment time increased.

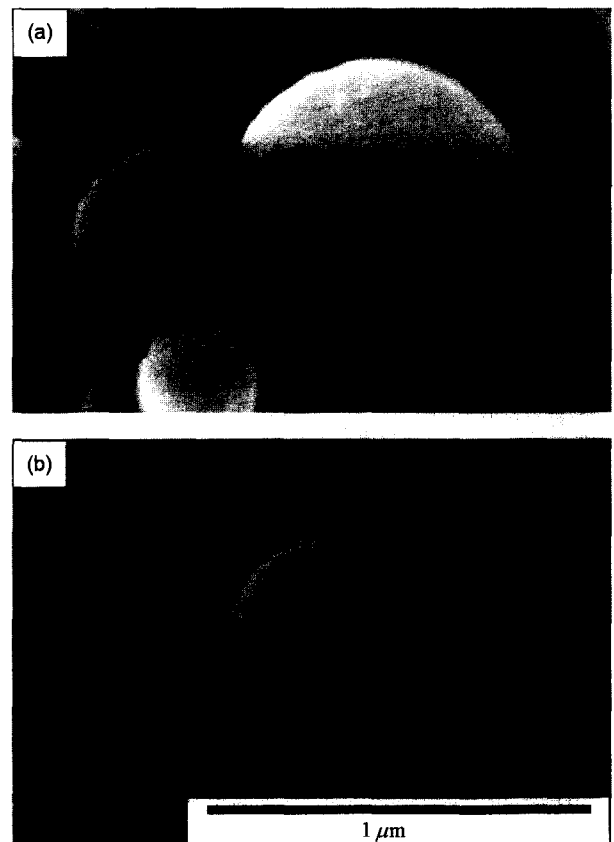


Fig. 3. SEM images of the ZrO₂ powders hydrothermally crystallized at 220°C for (a) 0 h and (b) 20 h.

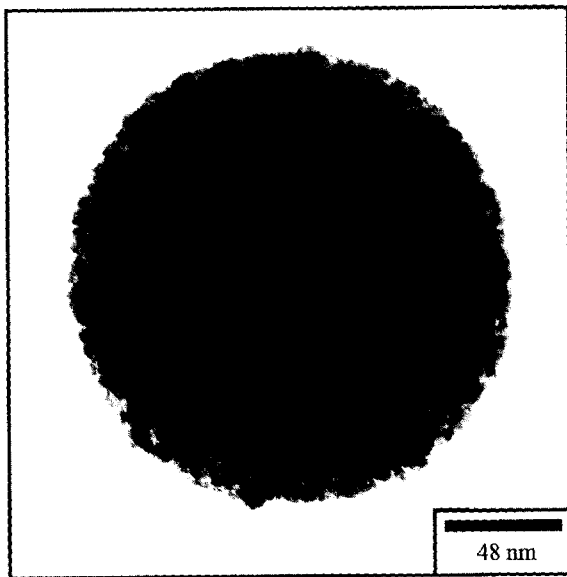


Fig. 4. TEM bright field image of the ZrO₂ powder hydrothermally treated at 220°C for 4 h.

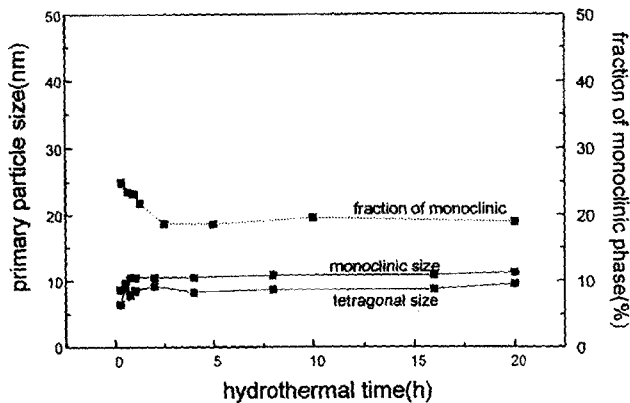


Fig. 5. Primary particle sizes of monoclinic and tetragonal phases and fraction of monoclinic phase in the ZrO₂ powders hydrothermally crystallized at 220°C as a function of hydrothermal treatment time.

비정질의 구형의 형상을 그대로 유지하였고 다만 결정화 시간이 지남에 따라 표면이 거친 정도가 점차 심해졌으나 입자간의 응집현상은 존재하지 않았다. Fig. 4는 220°C에서 0.5시간 수열결정화시켜 얻은 분말의 TEM 사진이다. 결정입자크기는 SEM에서의 결과와 일치하여 0.4 μm 되었고 이차입자는 10 nm 정도의 일차입자로 구성되었다. Fig. 5는 XRD 결과에 의하여 계산한 일차입자의 크기와 상분율이다. 결정상은 단사정 상과 정방정 상이고 단사정 상이 초기의 25%에서 결정화시간이 지남에 따라 19%로 감소되었다. 일차입자의 크기는 매우 미세하여 단사정 상은 약 11 nm, 정방정 상은 약 9 nm이고 평균입자의 크기는 10 nm로서 TEM 사진의 결과와 일치하였다. 여기서 안정화제의 첨가 없이 준안정한 정방정 상이 상온에서 존

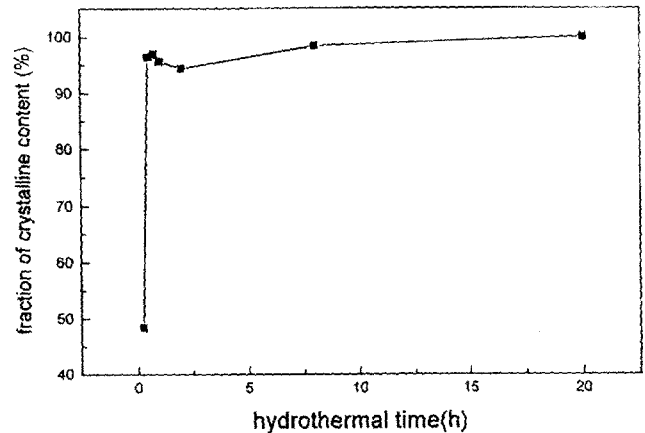


Fig. 6. Fraction of crystalline phase in the ZrO₂ powders hydrothermally crystallized at 220°C as a function of hydrothermal treatment time.

재하는 사실은 Garvie¹⁴⁾ 등이 제시한 size effect로 설명할 수 있다.

구형 겔의 시간에 따른 결정화 정도를 확인하기 위하여 시간에 따라 추출한 결정 분말의 XRD 피크의 적분강도를 20시간에서의 적분강도와 비교하여 결정상의 분율로 하였는데 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 수열결정화는 초기에 신속히 완성되고 그 후 시간이 지남에 따라 거의 변화가 없었다.

Bucko^{3,5)} 등은 중화침전법으로 제조된 ZrO₂ 겔의 결정화 및 입자성장과정은 용해-재석출 과정과 입자들의 특정 방향으로의 응집과정에 의하여 지배된다고 밝혔다. 그의 실험결과에 의하면 결정화 시간이 증가에 따라 입자형상과 크기가 지속적으로 변화하였고 12시간의 결정화를 걸쳐 입자들 사이에서 neck이 형성되면서 길게 자라기 시작하였다.²⁾

그러나 본 연구에서의 구형 ZrO₂ 겔의 순수한 물에서의 수열결정화과정은 초기 비정질의 형상을 유지하였고 이차입자의 크기가 시간에 따라 거의 변하지 않았다. 단지 결정화 시간이 지남에 따라 표면의 거친 정도만 다소 변할 뿐이고 입자들의 불규칙 형상 혹은 입자들 사이에 neck이 형성되는 현상은 발생하지 않았다. 그리고 이차입자들 구성하는 나노 단위의 일차입자의 크기도 수열결정화 시간이 지남에 따라 변하지 않고 일정하였으며 또한 결정화가 초기에 신속히 이루어졌다. 그러므로 결정화 과정은 가수분해와 축합 과정에서 형성된 다핵착 이온의 응집을 거쳐 형성된 일차 입자들이 재용해하고 또 재침전되는 과정이 아니라는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 구형 겔의 H₂O에서의 수열결정화 과정은 분말의 기본 형상을 유지하는 *in-situ* 과정에 의하여 발생됨을 추측할 수 있었고 이는 ZrO₂ 겔의 H₂O에서의 용해도가 낮은 사실에 기인한 것으로 사료된다.

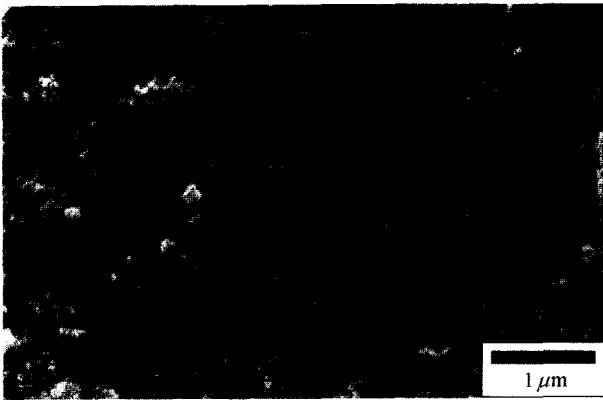


Fig. 7. SEM image of the fracture surface of the green compact made by uniaxial pressing of the prepared ZrO_2 powder with 1000 kg/cm^2 of applied pressure.

3.3. 분말의 성형특성

수열결정과정에서 이차입자를 구성하는 일차입자간의 응집정도, 성형밀도 및 분말의 성형거동을 고찰하기 위하여 220°C 에서 20시간 수열결정화된 순수 ZrO_2 분말을 조립화 없이 1000 kg/cm^2 의 성형압력으로 일축가압한 후에 밀도를 측정하고 파단면을 관찰하였다. 측정된 성형체의 상대 밀도는 53.44%로서 일반 세라믹 성형에서 얻어지는 값을 나타내었다. Fig. 7은 성형 후 파단면 형상을 보여주는 SEM 사진이다. 성형전후의 분말의 형상과 크기의 변화로부터 이차입자를 구성하는 나노 단위의 일차입자간의 응집정도가 약하여 성형공정에서 이차입자가 쉽게 일차입자로 부서진다는 것을 알 수 있었다. 즉 submicron 단위의 분말로부터 간접적으로 나노단위의 분말로 이루어진 성형체를 제조할 수 있었다. 일반적으로 나노 세라믹스를 제조하기 위하여 나노 크기의 분말을 성형할 경우 나노 분말의 표면 활성 때문에 성형이 매우 어렵다고 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 성형이 용이한 submicron 단위의 분말로부터 직접적으로 나노 단위의 분말로 이루어진 성형체를 제조할 수 있음으로써 향후 나노 세라믹스 개발을 위한 원료 분말로서 기대가 된다.

3.4. 상안정화제의 도핑

ZrO_2 세라믹스는 기계적 물성이 우수한 PSZ(Partially Stabilized Zirconia) 또는 TZP(Tetragonal Zirconia Polycrystal)의 형태로 응용됨으로 상온에서 준안정 정방정상의 존재를 용이하게 하는 Y_2O_3 , MgO , CaO 등의 상안정화제 첨가는 필수적이다.¹⁵⁻²⁰⁾

기존의 도핑방법은 대부분이 지르코늄염과 $YCl_3 \cdot 6H_2O$, $Ca(OH)_2$ 등의 혼합용액에 침전제를 첨가하여 공침법으로 나노젤을 제조한 다음 하소시켜 결정분말을 얻는 방법이었다. 이런 방법은 금속 양이온들의 가수분해 정도가 다르기 때문에 균일한 침전을 얻을 수 없고 또한 하소시에

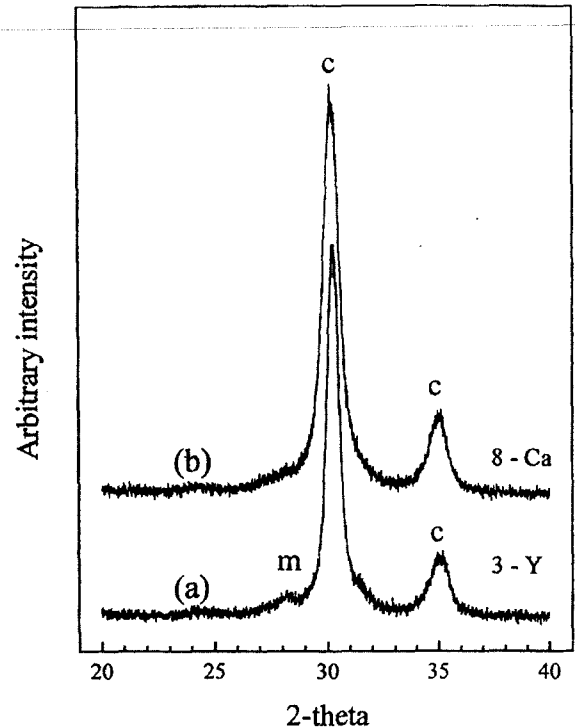


Fig. 8. XRD patterns of (a) the 3 mol% Y_2O_3 -doped ZrO_2 powder and (b) the 8 mol% CaO -doped ZrO_2 powder.

입자들의 응집을 피할 수 없는 등의 문제점이 존재하였다. 그 후 Somya⁴⁾ 등과 Haberk^{3,5)} 등은 중화침전법 또는 균일침전법으로 제조된 나노젤을 수열결정화시키는 방법으로 안정화제가 도핑된 ZrO_2 분말을 합성하였다. 그러나 얻어진 분말은 나노 단위의 크기로서 다루기 어려운 등의 문제점이 존재하였다.

본 연구에서는 구형의 ZrO_2 겔을 제조한 후 재분산시에 $YCl_3 \cdot 6H_2O$, $Ca(OH)_2$ 등 화합물을 용해시킨 후 수열결정화시켜 Y_2O_3 , CaO 등 상안정화제가 도핑된 분말을 합성하였다.

Fig. 8은 상안정화제가 도핑된 ZrO_2 분말의 XRD 분석 결과를 보여준다. 결정상의 대부분이 입방정 상인 것으로부터 상안정화제가 격자 내에 도핑되었음을 알 수 있었고 결정 피크의 broadening 정도로부터 결정 입자가 매우 미세한 일차 입자로 구성되었음을 확인할 수 있었다. 일차 입자의 크기와 상분율을 계산한 결과 3 mol%의 Y_2O_3 가 첨가된 경우 결정상은 90%의 입방정 상과 10%의 단사정 상으로 구성되었고 입방정 상의 일차입자 크기는 12 nm이었다. 8 mol%의 CaO 가 첨가된 경우 결정상은 100% 입방정 상이었고 일차입자의 크기는 10 nm이었다. Fig. 9는 안정화제 Y_2O_3 (3 mol%)와 CaO (8 mol%)가 도핑된 ZrO_2 결정분말의 SEM 사진이다. 평균입자크기는 $0.4 \mu\text{m}$ 이었고 수열결정화시 초기 겔의 구형의 형상이 그대로 유지되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 10은 상안정

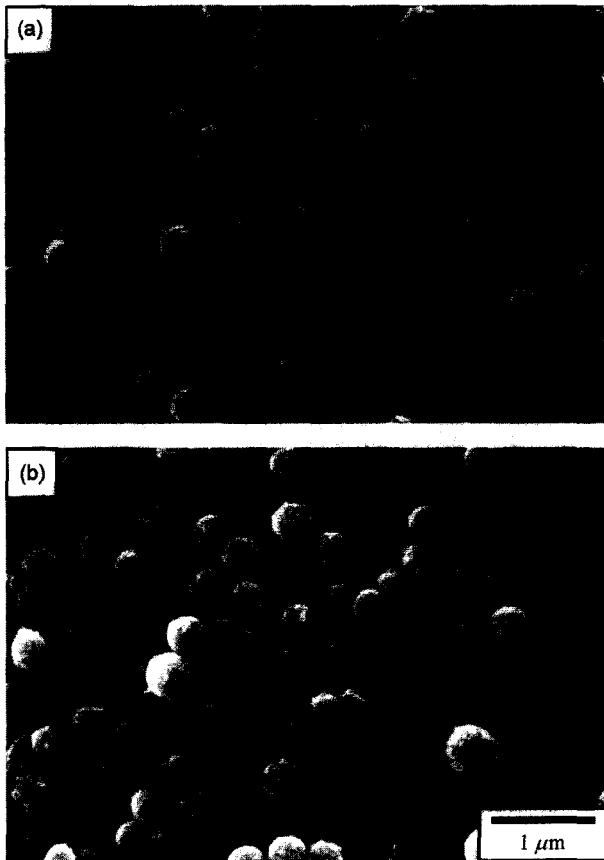


Fig. 9. SEM images of (a) the 3 mol% Y_2O_3 -doped ZrO_2 powder and (b) the 8 mol% CaO -doped ZrO_2 powder.

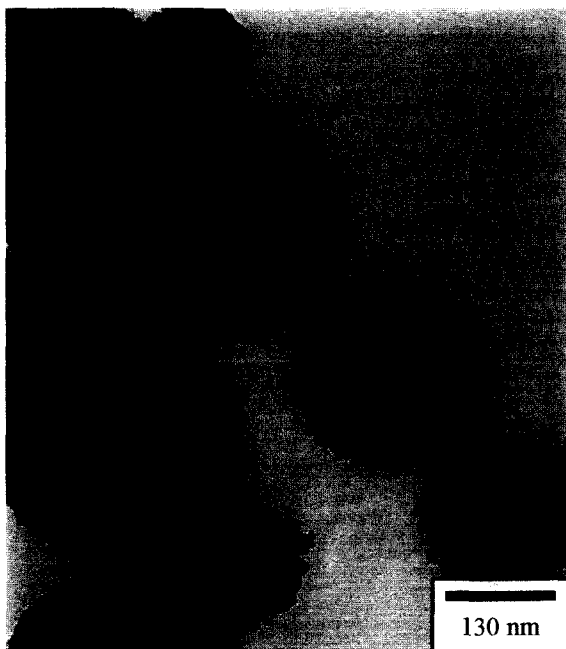


Fig. 10. TEM bright field image of the 8 mol% Y_2O_3 -doped ZrO_2 powder.

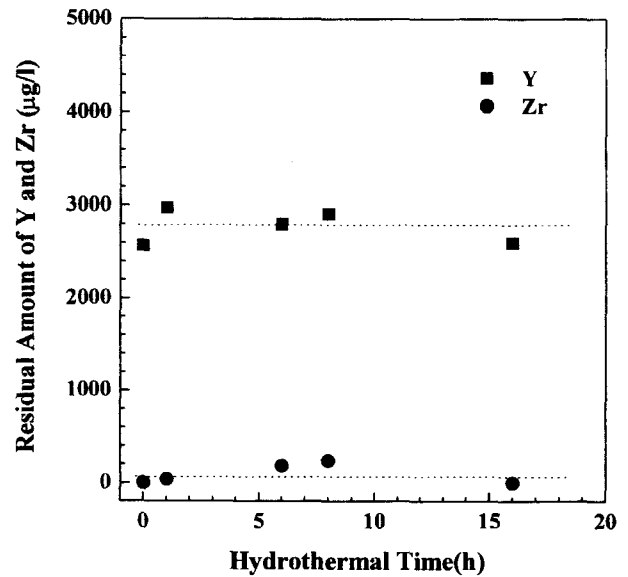


Fig. 11. Amounts of Y and Zr in the hydrothermal solvent filtered after hydrothermal crystallization as a function of hydrothermal time.

화제 Y_2O_3 (10 mol%)가 첨가된 ZrO_2 결정분말의 TEM 사진이다. 도핑된 결정분말 역시 미세한 일차입자로 구성되어 있고 일차입자의 크기는 10 nm 정도로 XRD 분석결과와 일치하였다. 이차 입자의 크기는 $0.4 \mu m$ 정도로 SEM의 결과와 일치하였다.

Y_2O_3 가 도핑된 분말을 확인하기 위하여 수열결정화 후 여액 내의 Y 이온의 양을 ICP로 측정하여 분말 내에 도핑된 Y_2O_3 의 양을 간접적으로 계산한 결과 초기 첨가한 3 mol%와 거의 일치하는 2.57 mol%이었다. Fig. 11에 수열합성 후 얻어진 여액 내의 Y와 Zr의 양을 수열합성 시간에 따라 나타내었다.

위 결과로부터 구형의 ZrO_2 겔을 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 또는 $Ca(OH)_2$ 가 용해된 수용액에 분산시켜 수열처리함으로써 결정화 뿐만 아니라 도핑도 동시에 행할 수 있음을 확인할 수 있었다. 도핑된 ZrO_2 분말은 입도분포가 균일한 구형의 이차입자였고 대부분 입방정 상으로 구성되어 있었으며 이차입자를 구성하는 일차입자 크기는 약 10 nm이었다. 본 연구에서는 상안정화제를 수열 결정화 도중에 직접 격자내로 도핑시킴으로써 초기 용액에 첨가된 양과 거의 일치하며 도핑 정도가 균일한 구형의 ZrO_2 분말을 제조할 수 있었다.

4. 결 론

가열가수분해반응에 의하여 형성된 구형 ZrO_2 겔을 H_2O 에서 수열결정화시켜 입도분포가 균일한 구형의 ZrO_2 결정분말을 합성하였다. 얻어진 분말은 평균 10 nm 크기의

일차입자로 구성된 이차입자이었다. 수열결정화 과정에서 이차입자들은 초기 겔의 구형 형상을 그대로 유지하였고 평균크기는 0.4 μm 이었다. 얻어진 분말의 성형 특성을 고찰한 결과 이차입자를 구성하는 일차입자간의 응집이 약하여 성형시 이차입자는 부서져 나노 크기의 입자로 구성된 성형체를 용이하게 얻을 수 있었다. 구형 겔의 재분산시 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등 물질을 첨가하여 수열결정화시킨 결과 Y_2O_3 , CaO 등 상안정화제 도핑된 결정분말을 얻었다. 도핑된 분말 역시 10 nm 크기의 일차입자로 구성된 0.4 μm 크기의 구형 이차입자였고 입도분포는 균일하였다.

REFERENCES

1. T. Ogihara, N. Mizutani and M. Kato, "Processing of Monodisperse ZrO_2 Powders," *Ceram. Int.*, **13** 35-40 (1987).
2. Y. T. Moon, *Synthesis of Monosized Spherical ZrO_2 Powder by Precipitation Method*, PhD Thesis, KAIST, Korea (1995).
3. M. M. Bucko, K. Haberkowicz and M. Faryna, "Crystallization of Zirconia under Hydrothermal Conditions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [12] 3397-400 (1995).
4. S. Somiya, M. Yoshimura, Z. Nakai, K. Hishinuma and T. Kumaki, "Hydrothermal Processing of Ultrafine Single-crystallization and Hafnia Powders with Homogeneous Dopants," *Advances in Ceramics*, Vol. 21 306-11 (1982).
5. W. Pyda, K. Haberkowicz and M. M. Bucko, "Hydrothermal Crystallization of Zirconia and Zirconia Solid Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [10] 2622 (1991).
6. E. Matijevic, "Preparation and Properties of Monodispersed Colloidal Metal Hydrated Oxides," *Pure. Appl. Chem.*, **50** 1193 (1978).
7. M. D. Sacks, T. Y. Tseng and S. Y. Lee, "Thermal Decomposition of Spherical Hydrated Basic Aluminum Sulfate," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63** [2] 301 (1984).
8. D. Sorddet and M. Akinc, "Preparation of Spherical, Monosized Y_2O_3 Precursor Particles," *J. Colloid Interface Sci.*, **122** [1] 47 (1988).
9. M. A. Blesa, A. J. G. Maroto, S. I. Passaggio, N. E. Figliolia and G. Rigotti, "Hydrous Zirconium Dioxide: Interfacial Properties, the Formation of Monodisperse Spherical Particles, and its Crystallization at High Temperatures," *J. Mater. Sci.*, **20** 4601 (1985).
10. Y. T. Moon, H. K. Park, D. K. Kim, I. S. Seog and C. H. Kim, "Preparation of Monodisperse and Spherical Zirconia Powders by Heating of Alcohol-aqueous Salt Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [10] 2690 (1995).
11. Y. T. Moon, D. K. Kim and C. H. Kim, "Preparation of Monodisperse ZrO_2 by the Microwave Heating of Zirconyl Chloride Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [4] c1103-06 (1995).
12. H. K. Park, D. K. Kim and C. H. Kim, "Formation of Monodisperse Spherical TiO_2 Powders by Thermal Hydrolysis of $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [10] 2727-32 (1996).
13. H. K. Park, D. K. Kim and C. H. Kim, "Effect of Solvent on Titania Particle Formation and Morphology in Thermal Hydrolysis of TiCl_4 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [3] 743-49 (1997).
14. R. C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," *J. Phys. Chem.*, **69** [4] 1238-43 (1965).
15. M. Yoshimura, "Phase Stability of Zirconia," *Ceramic Bulletin*, **67** [12] 1950-55 (1988).
16. O. Ruff and F. Ebert, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **180** 19 (1929).
17. R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe, "Ceramic Steel?," *Nature*, **258** [5537] 703-04 (1975).
18. T. K. Gupta, J. H. Bechtold, R. C. Kuznicki, L. H. Cadoff and B. R. Rossing, "Stabilization of Tetragonal Phase in Polycrystalline Zirconia," *J. Mater. Sci.*, **12** 2421-26 (1977).
19. T. K. Gupta, F. F. Lange and J. H. Bechtold, "Effect of Stress-induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia-containing Tetragonal Phase," *J. Mater. Sci.*, **13**, 1461-70 (1978).
20. F. F. Lange, "Transformation Touchening: Parts 1-5," *J. Mater. Sci.*, **17** [1] 225-63 (1982).
21. H. Nishizawa, N. Yamasaki, K. Matsuoda and H. Mitsuhashi, "Crystallization and Transformation of Zirconia under Hydrothermal Conditions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [7] 343-46 (1982).
22. T. Mitsuhashi, M. Ichihara and U. Tatsuke, "Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** [2] 97-101 (1974).
23. H. G. Scott, "Phase Relationships in the Zirconia-yttria System," *J. Mater. Sci.*, **10** 1527-35 (1975).
24. J. L. Look and C. F. Zukoski, "Shear Induced Aggregation during the Precipitation of Titanium Alkoxides," *J. Colloid Interface Sci.*, **153** [2] 461-82 (1992).
25. R. E. Riman, R. R. Landham and H. K. Bowen, "Synthesis of Uniform Titanium and 1:1 Strontium-titanium Carboxyhydrosols by Controlled Hydrolysis of Alkoxy-metal Carboxylate Precursors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [5] 821-26 (1989).