

국산 지르콘사로 부터 부분 안정화 지르코니아의 제조 및  
그 응용에 관한 연구  
I. 국산 지르콘사로 부터 고순도 지르코니아 분말의 제조

김 환·선우식·신건철\*·황규흠\*\*

서울대학교 무기재료공학과

\*강원대학교 재료공학과

\*\*경상대학교 재료공학과

(1987년 2월 19일 접수)

The Study on the Preparation of PSZ from the Domestic  
Zircon Sand its Applications

I. Preparation of the High Purity Zirconia Powder from Domestic Zircon Sand

H.Kim, S.Sunwoo, K.C. Shin\* and K.H. Hwang\*\*

Seoul National University

\*Kang Won National University

\*\*Kyung Sang National University

(Received February 7, 1987)

요 약

국내에서 산출되는 지르콘사로 부터 NaOH 용융법 및 소다회 소결법을 이용하여 고순도의  $ZrO_2$  분말을 제조하는 제조조건을 검토하였다.

NaOH 용융법의 경우 100/140mesh의 지르콘과 NaOH를 mole 비로 1:6이 되도록 하여 650°C에서 2시간 반응시킴으로써 96%까지  $ZrO_2$ 를 회수할 수 있었으며 소다회 소결법의 경우에는 325 mesh 이하의 지르콘사에  $Na_2CO_3$ 를 몰비로 1:1.1이 되도록 잘 혼합하여 1050°C에서 2시간 반응시킴으로써 88.5%의  $ZrO_2$ 를 회수할 수 있었다.

한편 두 경우 모두  $ZrOCl_2$  용액으로 Zr 성분을 분리한 다음  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 로 결정화시킴으로써 순도를 향상시킬 수 있었으며  $Zr(OH)_4$ 로 침전시킨 다음 메탄을 분산을 행하고  $Cl^-$  ion을 제거함으로써 약한 응집입자로 이루어진 소결성이 좋은 미립의 고순도  $ZrO_2$  분말을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

$ZrO_2$  powders having high purity were prepared from domestic zircon sand using the caustic fusion method and the soda ash sintering process.

In the caustic fusion method,  $ZrO_2$  recovery was reached to 96% when 100/140 mesh zircon was

reacted with NaOH at the NaOH/Zircon mole ratio 6 and at 650°C for 2 hours. And in the soda ash sintering process, ZrO<sub>2</sub> was recovered to 88.5% when -325 mesh zircon was reacted with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Zircon mole ratio 1.1 and 1050°C for 2 hours.

In both cases, Zr component was extracted to ZrOCl<sub>2</sub>, subsequently crystallized to ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O to increase the purity, and converted to ZrO<sub>2</sub> by precipitation. And to increase the sinter ability of powder, Cl<sup>-</sup> ion was removed and strong agglomeration was avoided by methanol distribution of Zr(OH)<sub>4</sub> precipitates.

I. 서 론

용점이 높고 내화성이 뛰어나 우수한 내열재료로 사용되는 지르코니아는 그 천연원료로서 소량의 baddeleyite 외에는 대부분 지르콘(ZrO<sub>2</sub> · SiO<sub>2</sub>)으로 산출되므로 지르콘으로부터 지르코니아만을 분리하여 얻는다. 이는 탄소를 환원제로 하여 아크로중에서 SiO<sub>2</sub>를 환원 제거시키는 탈규산법<sup>1)</sup>, CaCO<sub>3</sub>와 반응시켜 CaSiO<sub>3</sub>로 SiO<sub>2</sub>를 제거시키는 탄산칼슘 소결법<sup>2)</sup>, 플라즈마를 이용하여 지르콘을 해리시킨 후 SiO<sub>2</sub>를 NaOH 용액으로 제거시키는 플라즈마법 등 전용법과 고순도의 지르코니아를 얻기 위한 방법으로 NaOH<sup>3,4)</sup>나 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>5)</sup> 등을 지르콘과 반응시킨 후 Zr 성분만을 염화물이나 황화물, 질화물 등으로 분리해내는 습식법이 주로 이용되고 있다.

본 연구에서는 현재 국내에서도 중사로서 다량 산출되고 있지만 거의 폐기되고 있는 지르콘사로부터 습식법을 이용하여 고순도의 지르코니아를 추출하고 최적조건을 규명하며 아울러 易燒結性 지르코니아 분말을 얻음으로써 국산 지르콘사를 부분 안정화 지르코니아(PSZ) 소결체의 제조에 활용하고자 한다.

Table 1. The Chemical Composition of Zircon Sand (w/o)

	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Korean Zircon Sand	64.45	32.23	1.54	0.95	0.24

Table 2. The Particle Size Distribution of Domestic Zircon Sand.

mesh	+ 50	50/100	100/140	140/230	230/325	- 325
wt. %	0.0	52.7	45.0	2.4	0.1	0.0

II. 실험방법

II-1. 원 료

본 실험에서 사용한 지르콘사는 충남 서해안의 웅천에서 산출되는 중사를 정제한 것으로 Table 1에 그 화학조성을, Table 2에는 입도분포를 나타내었다.

이 지르콘사를 알칼리와의 반응성을 높이고 Fe 성분 제거를 위해 6N-HCl로 30분간 leaching 시킨 다음 증류수로 세척한 후 건조시켜 입도분리한 것을 시료로 사용하였으며 NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 일본 Wako 사의 일급시약을, HCl, NH<sub>4</sub>OH, HNO<sub>3</sub>, 아세트, 메탄올은 한국 덕산화학(주)의 일급시약을, mandelic acid는 영국 BDH사의 화학용 시약을 사용하였다.

II-2. 지르콘사의 알칼리 용용

II-2-1. NaOH 용용법 (Caustic Fusion Process)

NaOH/Zircon의 물비가 4~7이 되도록 NaOH를 신속히 천칭에 달아 니켈 도가니에 옮겨 담은 다음 지르콘사를 그 위에 고루 띄고 550~700°C로 가열되어 있는 전기로 내에 신속히 장입하여 0.5~3시간 반응시켰다.

II-2-2. 소다회 소결법 (Soda Ash Sintering Process)

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Zircon의 물비가 0.9~2.0이 되도록 칭량하여 백금도가니에 넣고 유리막대로 잘 혼합한 다음 950~1400°C에서 1~4시간 반응시켰다.

II-3. 산처리<sup>4,5)</sup> 및 ZrO<sub>2</sub>의 회수를

알칼리 용용처리된 시료는 80°C의 뜨거운 물로 1차 세척하여 물에 용해되는 성분을 먼저 제거한 다음 여과, 탈수시키고 Zr 성분만을 ZrOCl<sub>2</sub> 형태로 추출해내기 위해 80~85°C의 진한 염산(35% HCl)과 15분간 반응시켰다. 그 다음 미세한 SiO<sub>2</sub> 분을 효과적으로 제거하기 위해 acidified gelatin을 0.5g/l의 비율로 첨가하여<sup>6)</sup> SiO<sub>2</sub>를 응집시킨 후 여과하여 ZrOCl<sub>2</sub> 여액을 얻었다. 이 여액중에는 아직 Al, Fe, Ti, Si 등 불순성분이 많이 남아있어 이를 직접 NH<sub>4</sub>OH로 침전시키는 경우 순도가 낮은 ZrO<sub>2</sub>가 얻어지므로<sup>7)</sup> ZrOCl<sub>2</sub>

여액을 약 1.5 볼/ℓ 까지 가열 농축시킨 다음 아세트산과 진한 염산을 5:1로 섞은 용액을 부피비로 6 배가 되도록 첨가하여  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 로 결정화시키고<sup>9)</sup> 아세트산으로 세척 후 자연건조시켰다.

한편 지르콘사로 부터  $ZrO_2$ 의 회수율은  $ZrOCl_2$  여액을 mandelate로 침전시킨 다음 1000°C에서 하소하여  $ZrO_2$ 로 전이시켜 무게를 측정하여 구하였다.<sup>6)</sup>

II-4.  $ZrO_2$  분말의 제조 및  $Cl^-$  이온의 제거

결정화시킨  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 다시 0.2 볼/ℓ의 수용액으로 만든 다음 7.1 N-NH<sub>4</sub>OH에 이 수용액을 미세하게 분무시켜<sup>7)</sup>  $Zr(OH)_4$ 로 침전시켰다. 이 침전을 뜨거운 증류수로 0.1 N-AgNO<sub>3</sub>에 의한 AgCl의 침전반응이 없을 때까지 충분히 세척하여 탈수시킨 후 메탄올로 다시 세척하고 건조 후의 심한 응집 및 이를 분쇄해야 하는 공정을 피하기 위해 세척된 침전물을 메탄올에 12시간 초음파 분산시킨 다음 여과하는 조작을 2회 반복하여 80°C에서 24시간 건조시켰다. 이와같이 건조된 침전물은 약한 응집을 가지므로 마노유탈에서 메탄올을 용매로 30분간 분쇄한 후 건조시키고 400°C~1000°C에서 1시간 하소하여  $ZrO_2$ 분말을 제조하였다.

한편  $ZrOCl_2$ 를 NH<sub>4</sub>OH와 중화침전시킨 후 충분히 세척하고 침전물에 흡착된  $Cl^-$  이온을 완전히 제거하기 위하여 침전된  $Zr(OH)_4$ 를 다시 HNO<sub>3</sub>에 재용해시킨 다음 0.1 N-AgNO<sub>3</sub>를 첨가하여 AgCl로  $Cl^-$  이온을 침전, 제거함으로써  $Cl^-$  이온의 흡착을 방지하고자 하였다.

II-5. 분말의 특성 조사

비표면적 측정장치(Micromeritics ; Model 2200)를 사용하여 BET법으로 하소분말의 비표면적을 측정하여 입자가 구형이라 가정하고 입자크기를 구하였으며 Hg Porosimeter (Micromeritics ; Model 9200)를 이용하여 건조된  $Zr(OH)_4$  침전물 및 하소  $ZrO_2$  분말의 기공크기 분포를 측정하였다. 또한 분말의 형상과 크기를 TEM(JEOL-JEM 120 C/SEG)을 사용하여 가속전압 100 kV로 관찰하였고 분말중의 불순물의 양을 알기 위해 습식화학분석을, 또한 소다회 소결법 후의 반응물의 상분석을 위해 X-선 회절분석을 행하였다.<sup>8)</sup>

III. 결과 및 고찰

III-1. 지르콘사로 부터  $ZrO_2$ 의 추출

III-1-1. NaOH 용융법

지르콘은 550°C 이상에서 NaOH와 반응하여 몰유리( $Na_2SiO_3$ )와  $Na_2ZrO_3$ 로 분리되며<sup>4)</sup> 몰유리는 뜨

거운 물로 용해시켜 버리고  $Na_2ZrO_3$ 를 진한 염산과 반응시켜  $ZrOCl_2$ 로 만들어  $ZrO_2$ 로 회수할 수 있는데 100/140 mesh의 지르콘사를 650°C에서 2시간 반응시키면 Fig. 1 a)에서 보듯이 NaOH/Zircon의 물비가 5일때 88%, 6일때 96%, 7일때 98.6%로 물비가 5이상 되어야만 원하는 만큼 회수할 수 있었다. 또 NaOH/Zircon의 물비를 6으로 고정하고 반응온도를 변화시켜 본 결과 Fig. 2 a)에서 보듯이 600°C 이상이 되어야 86% 이상 회수할 수 있었다. Fig. 3에는 650°C, 물비 6에서 반응시간을 변화시켜 본 결과인데 30분에서 85% 이상 회수할 수 있었다. Fig. 4 a)의 회수율에 미치는 입도의 영향을 보면 50/100, 100/140 mesh의 경우는 비슷하지만 입도가 작아지면 오히려 회수율이 낮아지는데 이는 반응용기의 밑부분에 NaOH를 깔고 그 위에 지르콘사를 넣어 반응시키기 때문에 미립의 지르콘사가 용융된 NaOH에 전부 함침되지 못하기 때문인 것으로 추정된다.<sup>5)</sup>

이상의 결과로 부터 NaOH 용융법의 경우에는 50/100이나 100/140 mesh의 지르콘사에 NaOH를 물비로 6이 되게 넣어 650°C에서 2시간 반응시킨 결과 96% 이상의  $ZrO_2$ 를 회수할 수 있었다.

III-1-2. 소다회 소결법

$Na_2CO_3$ 의 경우 지르콘과 물비가 1 : 1일때 950°C

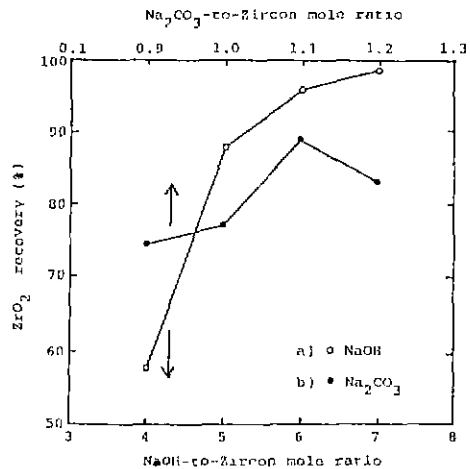
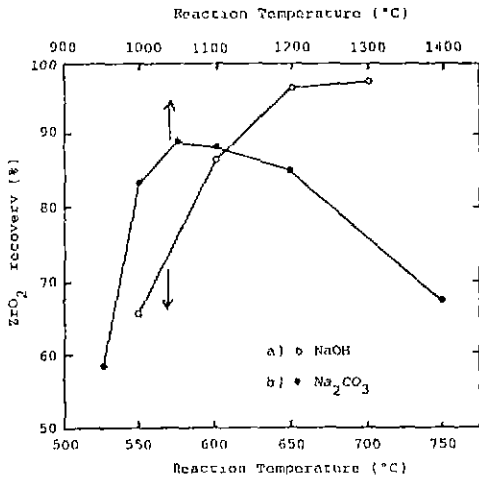


Fig. 1.  $ZrO_2$  recovery vs. the alkali-to-zircon mole ratio.

- a) Caustic fusion process, with the 100/140 mesh zircon sand reacted at 650°C for 2hrs.
- b) Soda ash sintering process, with the -325 mesh zircon sand reacted at 1050°C for 2hrs.



**Fig. 2.** ZrO<sub>2</sub> recovery vs. reaction temperature reacted for 2 hours.  
 a) Caustic fusion process with the 100/140 mesh zircon sand at the NaOH-to-zircon mole ratio 6.  
 b) Soda ash sintering process with the -325 mesh zircon sand at the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-to-zircon mole ratio 1.1.

이상에서 반응하여 Complex Zirconyl Silicate (Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub>)가 생성되는 것으로 알려져 있으며 이 반응을 촉진시켜 줌으로써 염산을 가하게 되면 다음과 같은 반응식에 의해 Zr 성분만을 분리할 수 있다.<sup>6)</sup>

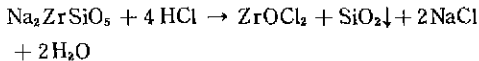
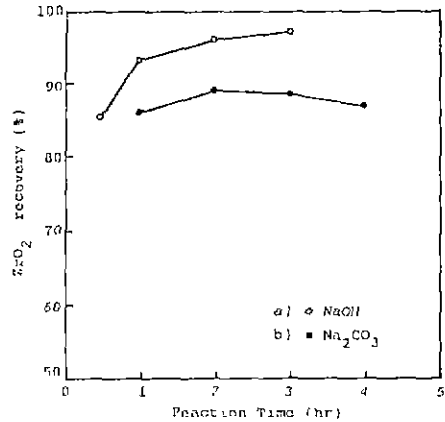


Fig. 1의 b)에는 325 mesh 이하로 분쇄한 지르콘사에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Zircon 몰비율 0.9~1.2로 변화시켜 1050°C에서 2시간 반응시킨 결과를 나타내었다. 이론비인 1:1보다 약간 큰 1.1:1에서 88.5%의 최대 회수율을 보였으며 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 약간이라도 많이 들어가면 Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub> 외의 다른 생성물이 생겨<sup>6)</sup> 회수율이 저하되고 있다. Fig. 2. b)에는 325 mesh 이하의 지르콘사에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Zircon의 몰비를 1.1로 하였을 경우 반응온도에 따른 회수율 변화를 나타내었는데 1050~1100°C 사이에서 88% 이상의 회수율을 얻을 수 있었으며 반응온도가 높아지면 Fig. 5. d)에서 보듯이 Na<sub>2</sub>O의 증발에 기인하는<sup>6)</sup> 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 생성 때문에 도리어 회수율이 저하되므로 미반응 지르콘사가 약간은 존재하지만 1050°C가 적당한 온도로 생각된다.



**Fig. 3.** ZrO<sub>2</sub> recovery vs. reaction time.  
 a) Caustic fusion process, with 100/140 mesh zircon sand at the NaOH-to-zircon mole ratio 6 and reacted at 650°C.  
 b) Soda ash sintering process, with -325 mesh zircon sand at the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-to-zircon mole ratio 1.1 and reacted at 1050°C.

또한 1050°C에서 반응시간을 변화시켜 본 결과 Fig. 3. b)에서 보듯이 1시간에서 86% 이상 회수할 수 있었으며 시간의 영향은 크지 않음을 알 수 있었다. Fig. 4 b)에는 지르콘사의 입도의 영향을 나타내었는데 NaOH 용융법과는 반대로 입자가 작을수록 반응이 잘 일어나 230mesh 이하로만 분쇄하면 87% 이상의 회수율을 나타내었다. 이상의 결과로부터 소다회 소결법의 경우에는 325mesh 이하로 분쇄된 지르콘사에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 몰비로 1.1이 되게 잘 혼합하여 1050°C에서 2시간 반응시키는 경우 88.5%로 제일 좋은 ZrO<sub>2</sub> 회수율을 나타내었다.

이상의 두가지 분리공정을 비교하여 볼 때 NaOH용융법의 경우 낮은 온도에서 반응이 일어나며 원광을 분쇄하지 않아도 비교적 회수율을 높일 수 있다는 장점이 있지만 반응용기 및 NaOH의 취급이 곤란하고 소다회 소결법의 경우는 소다회 소비량이 훨씬 적고 취급이 용이하여 다소 경제적이지만 반응온도가 높고 NaOH 용융법보다 회수율이 약간 낮으며 원광을 분쇄해야 하는 번거로움이 있다.

### III - 2. 분말의 특성

먼저 Table 3에 각 추출방법에 따라 제조한 ZrO<sub>2</sub> 분말의 화학조성을 나타내었다. ZrOCl<sub>2</sub> 여액을 직접 NH<sub>4</sub>OH로 침전시킨 경우보다 이를 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O로

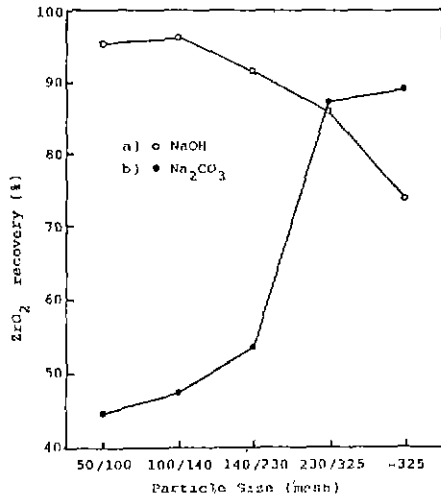


Fig. 4. ZrO<sub>2</sub> recovery vs. particle size of zircon sand.

- a) Caustic fusion process, at NaOH-to-zircon mole ratio 6 and reacted at 650°C for 2hrs.
- b) Soda ash sintering process, at Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-to-zircon mole ratio 1.1 and reacted at 1050°C for 2hrs.

결정화시키는 경우 상당한 순도의 향상을 기할 수 있었으며 NaOH 용융법의 경우가 소다회 소결법보다 높은 순도를 보이고 있다.<sup>9)</sup>

한편 최종 ZrO<sub>2</sub> 분말중의 Cl<sup>-</sup> 이온의 함량은 분말의 강한 응집과 소결중의 부풀림 현상을 유발하므로<sup>10)</sup> 이를 제거하기 위해 Zr(OH)<sub>4</sub> 침전을 어느정도 세척한 후 HNO<sub>3</sub>에 재용해시키고 0.1 N-AgNO<sub>3</sub> 로 Cl<sup>-</sup> 이온을

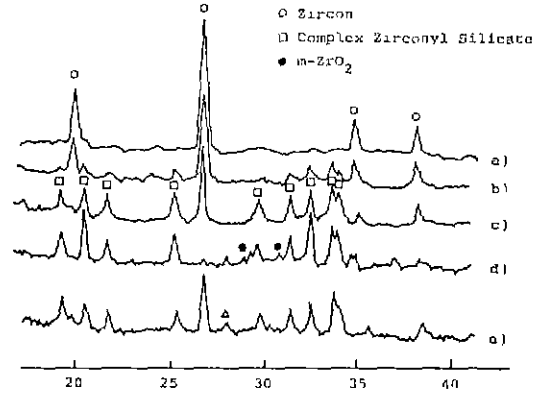


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of soda ash sintered products.

- (a) Korean zircon sand.
- (b) Reaction products, mole ratio 1.0 at 950°C, 2hrs.
- (c) " " 1.0 at 1050°C, 2hrs.
- (d) " " 1.0 at 1400°C, 2hrs.
- (e) " " 2.0 at 1050°C, 2hrs.

AgCl로 침전시켜 제거하는 조작을 1회 반복해 본 결과 Table 3에서와 같이 Cl<sup>-</sup> 이온의 양을 조작하기 전의 0.1%에서 0.002~0.004% 정도로 줄일 수 있었으며 이 방법이 Cl<sup>-</sup> 이온의 제거에 효과적인 방법으로써 고도 ceramics의 원료제조에 유익하리라 생각된다.

Fig. 6에는 침전된 Zr(OH)<sub>4</sub>를 메탄올 분산 후 각 온도에서 1시간 하소하였을 경우 분말의 비표면적으로 부터 구한 입자크기와 TEM 사진에서 대략적으로 구한 입자크기를 비교하여 나타내었다. 하소온도가 높아지면 입자성장이 일어나고 비표면적이 감소하는데<sup>10)</sup> 하소온도가 너무 높아지면 1차입자들끼리 심하게 응

Table 3. The Chemical Composition of Prepared Zirconia Powders.

Composition (wt. %) Sample	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>
Caustic Fusion Process (before crystallization)	97.64	0.07	0.54	0.93	0.30	0.09
Soda Ash Sintering Process (before crystallization)	96.11	0.13	0.71	0.69	0.26	0.12
Caustic Fusion Process (after crystallization)	99.86	≪ 0.01	≪ 0.01	≪ 0.01	0.02	-
Soda Ash Sintering Process (after crystallization)	99.81	0.05	≪ 0.01	≪ 0.01	0.02	-

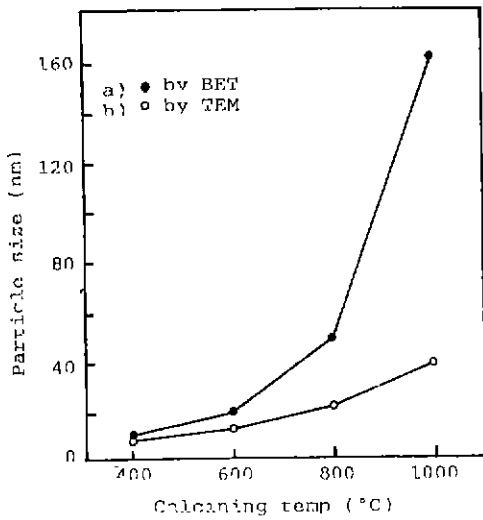
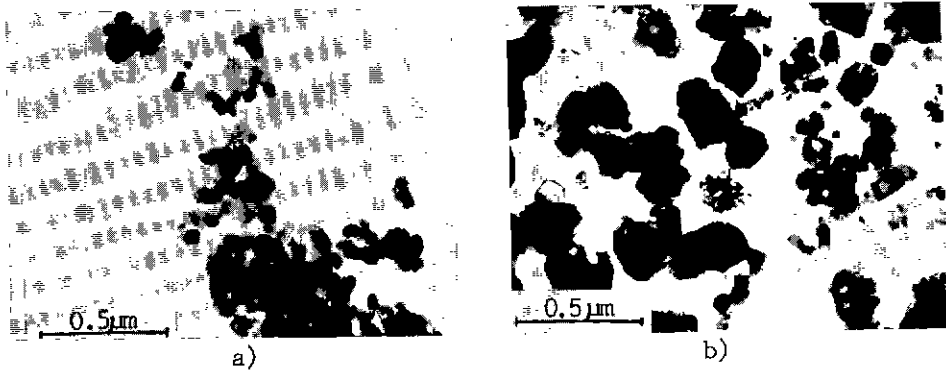


Fig. 6. Crystallite size of  $ZrO_2$  powder prepared from caustic fusion process as a function of calcining temperature calcined for 1hr. a) by BET, b) by TEM

접되어  $N_2$  가스에 흡착되지 않는 부분이 많으므로 TEM에서 구한 입자크기가 BET에서 구한 입자크기 보다 상당히 크게 나타남을 볼 수 있어 가능한 한 너무 높지 않은 온도에서 하소를 행하여야 할 것으로 생각된다.

Fig. 7a)에는 NaOH 용융법 후 메탄올 분산한  $Zr(OH)_4$  를  $600^\circ C$  에서 1시간 하소한  $ZrO_2$  분말의 TEM 사진을 나타내었는데 대략  $130 \text{ \AA}$  정도의 1차입자



a) methanol distribution.  
b) water distribution.

Fig. 7. TEM micrographs of prepared  $ZrO_2$  powders from caustic fusion process.

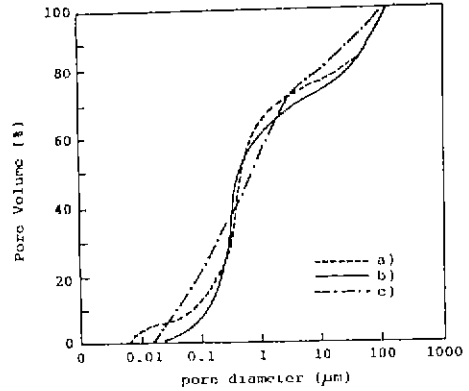


Fig. 8. Pore size distribution of a) amorphous methanol distributed  $Zr(OH)_4$  precipitates, b)  $ZrO_2$  powder by methanol distribution and calcined at  $600^\circ C$  for 1hr, and c)  $ZrO_2$  powder by water washing only and calcined at  $600^\circ C$  for 1hr.

가 서로 약하게 응집되어 있음을 알 수 있다. 반면 Fig. 7b)에는  $Zr(OH)_4$  침전을 메탄올에 분산하지 않고 증류수만으로 세척한 건조 겔을 24시간 불밀 분쇄 후  $600^\circ C$  에서 1시간 하소한  $ZrO_2$  분말인데 메탄올을 분산한 a)보다 응집이 훨씬 심함을 보여주고 있다. 이는 Fig. 8의 기공분포도로도 알 수 있는데 a)의 메탄올 분산한  $Zr(OH)_4$  침전이나 b)의 이 침전을  $600^\circ C$  에서 1시간 하소한  $ZrO_2$  분말이나 기공크기 및 분포가 거의 비슷한 반면 c)의 증류수만으로 세척한 후  $600^\circ C$  에서 1시간 하소한 경우는 a)나 b)와는 달리

어떤 하나의 주기공을 갖지 않고 대략 0.02~2 $\mu$ m의 기공들이 고루 존재하고 있음을 보여주고 있다. 따라서 침전 후 건조과정에서 생기는 강한 응집만 피할 수 있다면 하소온도가 그리 높지 않을 경우 하소 중에는 그다지 응집이 생기지 않기 때문에 침전물의 건조 과정에서 생기는 강한 응집을 피할 수 있는 메탄올 분산법이 ZrO<sub>2</sub> 분말의 강한 응집을 피할 수 있는 좋은 방법이라 생각된다.”

#### IV. 결 론

국산 지르콘사로 부터 고순도 및 易燒結性 ZrO<sub>2</sub>을 제조하기 위해 NaOH 용융법(Caustic fusion process)과 소다회 소결법(Soda ash sintering process)을 이용하여 ZrO<sub>2</sub> 회수율 및 분말의 특성을 비교 검토한 결과물 요약하면 다음과 같다.

1) NaOH 용융법의 경우에는 50/100이나 100/140mesh의 지르콘사를 물비로 6이 되는 NaOH 위에 덮고 650°C에서 2시간 반응시켜 96%까지 ZrO<sub>2</sub>를 회수할 수 있었다.

2) 소다회 소결법의 경우에는 325mesh 이하로 분쇄된 지르콘사를 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 물비로 1.1이 되도록 잘 혼합하여 1050°C에서 2시간 반응시킴으로써 88.5%까지 ZrO<sub>2</sub>를 회수할 수 있었다.

3) 각 온도에서 반응시킨 반응물을 80°C의 진한 염산과 반응시켜 ZrOCl<sub>2</sub> 용액을 만들고 젤라틴 첨가후 여과하고 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O로 결정화시키는 경우 98.8% 이상의 고순도 ZrO<sub>2</sub> 분말을 얻을 수 있었다.

4) Zr(OH)<sub>4</sub>로 침전시킨 후 물로 세척하여 다시 진한 HNO<sub>3</sub> 용액에 용해시키고 AgNO<sub>3</sub>로 Cl<sup>-</sup> 이온을 제거하는 조작을 1회 반복하여 행함으로써 Cl<sup>-</sup> 이온의 흡착량을 0.004% 이하로 줄일 수 있었다.

5) Zr(OH)<sub>4</sub>의 증류수 세척, 메탄올에 초음파 분산을 행함으로써 건조 후 분쇄가 아주 용이하였으며 600°C 정도에서의 하소 중에는 별로 응집이 생기지 않아 130 Å 정도의 1차입자들이 약하게 응집되어 있는 ZrO<sub>2</sub> 분말을 얻을 수 있었다.

#### References

1. W.J. Krall, W.W. Steplens, and H.P. Holmes, *J. Met.*, 2, 1445-53 (1950).

2. J.M. Juneja, T.S. Krishnam, and C.M. Paul, "Preparation of Commercial Grade Zirconium Oxide (Zirconia) by Lime Sintering of Zircon", *Trans. Indian Inst. Metals*, 26(5), 59-64 (1973).

3. G.U. Beyer, D.R. Spink, J.B. West, and H.A. Wilhelm, "Caustic Treatment of Zircon Sand", Rept. ISC - 437 (Revised), August, 17 (1954).

4. Choi, H.S and Lilge, E.O., "Fritting Characteristics of Zircon Sand at Low NaOH to ZrSiO<sub>4</sub> Ratio", *J. Kor. Inst. Metals*, 4(4), 103-108 (1966).

5. P.R. Menon, J.M. Juneja, and T.S. Krishnam, "Decomposition of Zircon by Soda Ash Sintering Process", *Amer. Cer. Soc. Bull.*, 59(6), 635-636 (1980).

6. A.W. Henderson, K.B. Higbie, "An Improved Method for Obtaining High Purity Zirconium and Hafnium Oxides", *J. Amer. Chem. Soc.*, 76(11) 5878-79 (1954).

7. 안영필, 김복희, 성상현, 정복환, 이응상, "(1-x) ZrO<sub>2</sub>-xMgO 제의 미세입자 원료 분말의 제조", *한국요업학회지*, 22(5), 17~22 (1985).

8. R.A. Miller, J.L. Smialek, and R.G. Garlick, "Phase Stability in Plasma-sprayed, Partially Stabilized Zirconia-Yttria", *Advances in Ceramics*, Vol. 3, 241-253 (1981).

9. R.C. Garvie, et al., us Patent 4, 279, 655 (1981).

10. R.C. Garvie, "Stabilization of the tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals", *J. Phys. Chem.*, 82, 218 (1978).

11. K. Haberk, "Characteristics and Sintering Behavior of Zirconia Ultrafine Powders", *Ceramurgia. Int.*, 5(4), 148-154 (1979).