

단분산 Al_2O_3 - ZrO_2 복합분말의 합성과 소결특성

부재필 · 송용원 · 최상홀
한양대학교 무기재료공학과
(1994년 7월 6일 접수)

Preparation and Sintering Behavior of Monodispersed Alumina-Zirconia Fine Powders

J. P. Boo, Y. W. Song and S. H. Choi
Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang Univ
(Received July 6, 1994)

요 약

alkoxide법으로 단분산 Al_2O_3 - ZrO_2 복합 미분말을 합성하고, 합성한 미분말의 특성 및 이들 분말을 사용하여 제조된 소결체의 소결특성을 조사하였다. butanol과 n-propanol을 혼합하고 여기에 금속 알콕사이드를 용해시킨 후 acetonitrile를 가수분해수에 첨가한 용액으로 가수분해 속도를 조절하였다. 분산제로서 oil을 사용하여 nano-size의 단분산 미립자를 얻었다. 또한, butanol과 iso-propanol을 혼합하고 여기에 hydroxypropyl cellulose(HPC)를 분산제로 하여 동일한 방법으로 sub-micrometer 크기의 단분산 미립자를 얻었다. 이들 분말을 소결한 결과 sub-micrometer 크기 입자의 소결체보다 nano-meter 크기 입자의 소결체가 상대밀도 및 zirconia의 tetragonal 상 분율이 높게 나타났다.

ABSTRACT

Monodispersed alumina-zirconia fine powders were prepared by controlled hydrolysis of alkoxides. These powders and the sintered bodies were characterized. Aluminium alkoxide and zirconium alkoxide were dissolved into complex solvent with butanol and n-propanol, and by acetonitrile added hydrolytic solution. hydrolysis rate was controlled. The oil, as a dispersant, was added in hydrolytic solution, and then prepared powders were nano-sized and well-monodispersed. In the case of hydroxypropyl cellulose (HPC) as a dispersant, it was added in complex solution with butanol and iso-propanol, sub-micrometer sized and well-monodispersed powders could be prepared. The value of relative density (R.D.) and tetragonal phase fraction of zirconia in the sintered body made by nano-meter sized powders were respectively higher than those in the case of sub-micrometer sized one.

1. 서 론

고기능성 세라믹스에 대한 수요가 증가되고 있는 오늘날, 우수한 특성을 지닌 고순도의 미분말을 얻기 위한 연구에 많은 관심이 집중되고 있다. 이것은 출발 원료 분말이 세라믹스 소결체의 최종 물성을 좌우한다고 해도 과언이 아닐 정도로 중요한 비중을 차지 하기 때문이다. 1980년 이후, submicrometer의 단분산 미립자인 산화물 분말의 합성이 연구되기 시작했으며^{1,2)}, 현재까지 많은 산화물에 대해서 그 합성이 이루어져 왔다³⁻⁸⁾. 그러나 전기 음성도가 작은 alumina는 빠른 가수분해 속도와

응집성 등의 제어하기 어려운 물성으로 인하여 그 합성이 힘들었으나, 최근에 이르러 알콕사이드의 가수분해법으로 합성되었으며⁹⁻¹¹⁾, 저자들은 전보¹²⁾에서 Mg-doped alumina 복합 미분말 합성을 보고하였다.

단분산 미립자를 만드는 이론적 근거는 1950년 La-Mer와 Dinega가 acidified sodiumsulphate와 ethanolic sulphur 용액에 대해서 기술하였다. 단분산 입자를 제조할 때 Bowen과 Stöber^{3,13)} 등은 SiO_2 제조에서 methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol의 순으로 가수분해 속도가 늦어진다고 했고, Bowen과 Mizutani^{3,14,15)} 등은 SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 의 제조에서 alcohol의 carbon chain

branch가 길수록 단분산 입자는 얻기 힘들고, butanol에서 carbon branch의 수가 증가할수록 알콕사이드의 금속 원자와 결합하는 butanol의 입체적 장애(sterically bulky)효과가 커져서 가수분해를 장애하고 응집체도 증가하게 되므로 branch가 없는 alcohol을 사용해야 한다고 하였다.

한편, Claussen¹⁶⁾ 등의 ZrO₂ 입자를 Al₂O₃ matrix상에 분산시킨 계의 인성증가 보고를 시작으로 zirconia toughened alumina(ZTA)에 관한 연구가 진행되었다. ZTA 제조 방법으로는 기계적 혼합에 의한 방법과 습식 합성에 의한 방법으로 크게 나눌 수 있는데 기계적 혼합에 의한 방법은 미세구조의 불균일성을 피하기 어렵다. Aksay¹⁷⁾ 등은 이 방법의 개선방안으로 pH를 조절하는 colloidal method를 써서 보다 균일한 미세구조를 얻었으나 이것도 구성입자 크기의 범위내에서 균일도를 얻을 수 있을 뿐 분자단위의 혼합을 기대하기는 어렵다. 습식합성법으로는 금속염의 가수분해법, 공침법, 수열산화법, CVD법, Sol-Gel법 등의 다양한 방법이 있다¹⁸⁻²¹⁾.

본 연구에서는 가수분해법으로 alumina에 zirconia가 복합된 단분산 미립자를 합성하여, 분말의 입자 형상과 크기 등의 특성을 조사하였으며, 이들 미립자를 사용하여 소결하였을 때의 소결 양상과 zirconia의 분포상태 등을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말합성

aluminium원으로 aluminum sec-butoxide, Al(O-sec-C₄H₉)₃를 사용하였고, zirconium원으로 n-propoxide, Zr(OC₃H₇)₄를, 용매로서는 n-butanol, n-propanol, iso-propanol, acetonitrile을 사용하였다.

nano size의 단분산 미립자를 합성하는 경우 70°C로 유지된 항온조 속에서 혼합 용매 n-butanol 10 vol%과 n-propanol 40 vol%를 자석교반기로 교반하면서 Al(O-sec-C₄H₉)₃ 0.05 mole, ZrO₂가 Al₂O₃에 15 wt.%가 되도록 Zr(OC₃H₇)₄를 첨가 혼합하여 alkoxide를 녹인 후, 이것을 oil 25 vol%, acetonitrile 25 vol%, H₂O(증류수) 0.2 mole로 된 가수분해수에 alkoxide 용액을 몇 초의 짧은 시간내에 붓는다. 혼합 용액은 몇 초내로 가수분해가 일어나며 이 가수분해된 용액을 자석교반기 위에서 5분간 교반시킨 후 30분간 숙성을 거쳐 원심분리에 의하여 고액분리하여 200°C 건조기에서 24시간 건조하였으며 건조된 분말에 혼합된 소량의 gel상을 분리하여 zirconia가 첨가된 단분산 alumina 미분말을 합성하였다.

sub-micrometer size의 단분산 미립자를 합성하는 경우에는 70°C로 유지된 항온조 속에서 혼합 용매 n-butanol 25 vol%과 iso-propanol 25 vol%와 분산제로서 hydropropyl cellulose(HPC : 분자량 100,000) 0.1 g/g를 용해시킨 후 자석교반기로 교반하면서 Al(O-sec-C₄H₉)₃ 0.05 mole, ZrO₂가 Al₂O₃에 15 wt.%가 되도록 Zr(OC₃H₇)₄를 첨가하면서 혼합하여 alkoxide를 녹인 후, acetonitrile 50 vol%, H₂O(증류수) 0.2 mole로 된 가수분해수를 첨가한 후 이하의 공정은 nano-size의 단분산 미립자를 만드는 공정과 같이 하였다.

가수분해 용액 중의 acetonitrile, oil 및 H₂O의 양을 일정하게 하고 알콕사이드 용액중의 butanol과 n-propanol의 양을 변화시킨 경우를 N series로, 가수분해 용액 중의 acetonitrile과 H₂O의 양을 일정하게 하고 알콕사이드 용액 중 HPC를 일정하게 하고 butanol과 iso-propanol의 양을 변화시킨 경우를 S series로, N series에서 가수분해 용액 중의 H₂O의 양을 0.1~0.3 mole로 변화시킨 경우를 H series로, 분산제로서 oil과 HPC 첨가 전후를 비교한 것을 각각 PN, PS series로 하였다(Table 1).

2.2. 분말 특성 조사

얻어진 분말의 형상, 크기, 결정성, 응집상태 및 하소 분말의 상태 등을 알아보기 위해 투과전자현미경(TEM : Akashi사제)을 사용하여 200 kV로 투과상을 관찰하였으며, 또 얻어진 분말의 형상 크기, 분산성 등을 알아보기 위해 주사전자현미경(SEM : JEOL사제 JSM-35CF형)을 이용하여 25 kV, 200 mA의 조건으로 관찰하였다. 얻어진 분말과 이 분말의 열처리에 따른 상변화는 X-선 회절법을 이용하여 분석하였다. 열처리는 소정 온도까지 가열 후 급냉하는 방법으로 했다. 얻어진 분말의 열적 거동은 thermogravimetry-differential thermal analyser(TG-DTA : Mac Science사제)를 사용하여 상온에서 1200°C까지 승온 속도 10°C/min로 측정하였다.

2.3. 소결체 제조 및 특성조사

얻어진 분말은 1200°C에서 1시간 하소하여 alumina는 대부분 α-alumina로, zirconia는 tetragonal상으로 전이시켰으며, 하소한 분말을 유발에서 분쇄하여 disk mold를 사용하여 76 KPa로 성형하고 153 MPa으로 C.I.P.하였다. 소성은 1100°C까지는 5°C/min, 목적온도까지는 10°C/min으로 승온하고 1550~1650°C에서 2시간 유지하였다. 얻어진 소결체의 미세구조는 0.1 μm의 diamond paste로 연마한 후 각 소결 온도의 200°C 아래에서 12분간 다시 소결 온도의 100°C 아래에서 7분간 두 단계

Table 1. Composition of Various Alkoxide Hydrolytic Solutions

	Alkoxide Solution (vol%)			Hydrolytic Solution (vol%)			
	Butanol	n-Propanol	iso-Propanol	HPC	Acetonitrile	Oil	H ₂ O
N1	10	40	0	0	25	25	0.2 M
N2	25	25					
N3	40	10					
S1	10	0	40	0.1 g/l	50	0	
S2	25		25				
S3	40		10				
H1	10	40	0	0	25	25	0.1 M
H2							0.2 M
H3							0.3 M
PN1	10	40	0	0	25	25	0.2 M
PN2					50	0	
PS1					10	0	
PS2	0						

thermal etching시켜 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 각 소결체의 밀도는 KSL 3114에 따라 측정하였다. 이때 각 소결체의 이론밀도는 α-Al₂O₃에 대해서는 JCPDS data(10-173 및 11-517)에서 구한 3.987 g/cm³를, ZrO₂의 이론밀도는 Ca-PSZ에서 구한 monoclinic과 tetragonal의 격자상수로부터 계산한 값인 6.097, 5.840 g/cm³를 사용하여 구하였다²²⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단분산 nano-size 미분말 및 sub-micrometer size 미분말의 합성

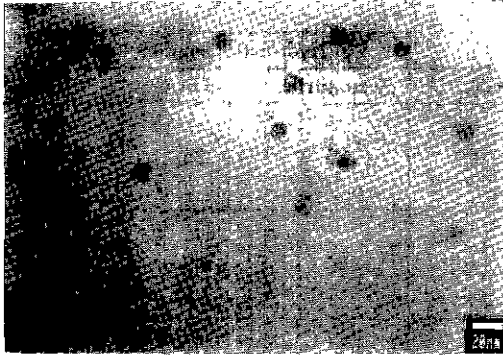
alkoxide의 양을 0.05 mole로 고정하고 용매와 가수분해 용액 중의 alcohol의 종류와 양, 첨가제 등의 변화시킨 조성을 Table 1에 나타내었다.

Fig. 1은 N series에서 alkoxide의 용매로 butanol과 n-propanol의 양을 변화시켜 합성한 분말의 TEM 사진이며 Fig. 2는 S series에서 butanol과 iso-propanol의 양을 변화시켜 합성한 분말의 SEM 사진이다. 두 경우에서 butanol의 양이 10, 25, 40 vol%로 증가함에 따라 단분산 입자를 얻기 힘들었으며, 응집체와 gel상이 나타남을 알 수 있었다. 이는 알콕사이드의 용액 중 butanol이 증가함에 따라 즉, butanol의 탄소까지가 많아짐에 따라 alkoxide의 금속 원자와 결합하는 butanol의 입체적 장애(sterically bulky) 효과가 커져서 가수분해 시간대를 늘이기 때문이다. 10 vol%의 butanol을 가수분해 용액에 첨가한 경우에는 butanol이 금속 원자와 결합할 기회를

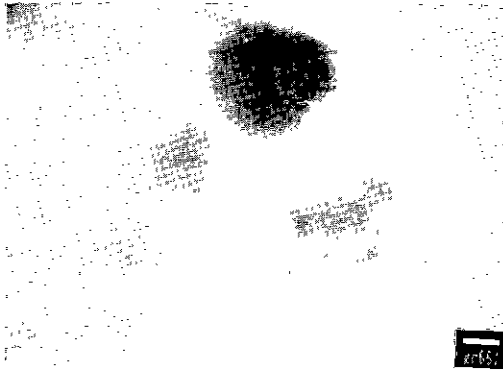
가지지 못하므로 금속 원자에 대한 butanol의 입체적 장애 효과가 줄어들는다. 따라서 좁은 가수분해 시간대를 가지게 되어 단분산성이 좋은 입자가 얻어졌다.

alkoxide의 양을 0.05 mole로, alkoxide 용액을 butanol 10 vol%, n-propanol 40 vol%로 고정하고 가수분해수의 용액 중의 H₂O의 양을 0.1~0.3 mole까지 변화시켰을 때 H₂O의 양이 0.2 mole일 때는 단분산 미립자가 얻어졌으나, H₂O의 양이 0.1 mole일 경우에는 다분산되는 경향을 보이는데, 이는 H₂O의 양이 0.1 mole이하에서는 유도시간이 적정시간보다 길게되어 핵생성이 동시에 일어나지 않고 어떤 시간대를 가지게 되어 다분산되는 양상을 나타내기 때문이다. 반면, H₂O의 양이 0.3 mole로 증가시켰을 때는 다분산성과 응집상을 나타내었는데 이는 H₂O의 양이 지나치게 많게되면 가수분해 직후 혼합 용액이 균질해지기 이전에 혼합 용액내 어느 곳에서 핵생성에 충분한 H₂O의 양이 존재하게 되어 핵이 생성, 성장하는 부분이 존재하게 되어 다분산성이 나타나며, 또 짧은 시간대의 좁은 범위내에서 지나치게 많은 핵이 생성하여 이들이 응집하는 양상을 나타내기 때문이다.

콜로이드 입자들간에 작용하는 힘들 중 electrostatic repulsion 만이 작용하는 계를 "electrostatic"이라고 하며, 그들의 거동은 대전된 입자 표면에 흡착된 이온의 성질과 농도에 따른다. 그리고 steric interaction 힘은 입자 표면에 흡착된 고분자로 부터 나오며 고분자와 용매의 종류에 따라 자유에너지의 증감이 결정되고 자유에너지가 감소하도록 선택된 고분자와 용매는 계의 자유에너지를 낮추어 결과적으로 입자들간의 척력 효과



(a)



(b)

Fig. 1. TEM photographs of N series.

(a) N1; butanol 10 vol%, n-propanol 40 vol%, acetonitrile 25 vol%, Oil 25 vol%.

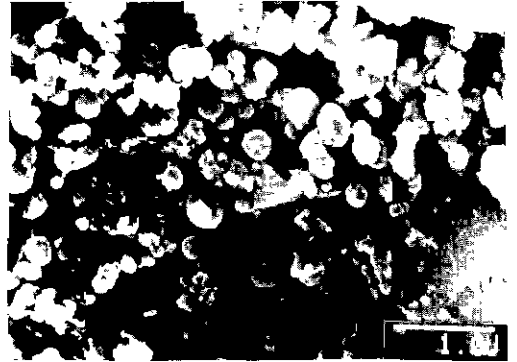
(b) N3; butanol 40 vol%, n-propanol 10 vol%, acetonitrile 25 vol%, Oil 25 vol%.

를 가져온다. 따라서 두 입자들간의 척력은 흡착된 고분자의 두께에 따라 증가한다고 하였다. 잘 분산된 단분산 입자의 크기는 0.3 μm 정도로 표면에너지가 높고, 또 용액내에서 존재하는 분말은 표면전하가 커서 응집하기 쉽기 때문에 분산제를 사용하여 그들의 zeta potential을 낮추고, sterical entropy를 높여서 입자들의 응집을 방지해야 한다. 따라서 고-액간의 계면에너지를 낮추어 주어 입자간의 응집을 방지하기 위해 분산제로서 oil과 hydroxypropyl cellulose(HPC)를 사용하였다. 단분산 zirconia가 복합된 alumina 미분말을 합성할 때 분산제로서 가수분해 용액내에 oil을 25 vol% 첨가한 경우에 nano-size의 양호한 분산성을 나타내었으며, 또 분산제로서 alkoxide 용액내에 HPC 0.1 g/l 첨가한 경우에 sub-micrometer 크기의 양호한 분산성을 나타내었다.

3.2. 합성분말의 특성분석



(a)



(b)

Fig. 2. SEM photographs of S series.

(a) S1; butanol 10 vol%, iso-propanol 10 vol%, acetonitrile 25 vol%, HPC 0.1 g/l.

(b) S3; butanol 40 vol%, iso-propanol 10 vol%, acetonitrile 25 vol%, HPC 0.1 g/l.

합성한 단분산 미분말의 온도에 따른 상변화를 X-ray diffraction(XRD)으로 분석하였다. Fig. 3은 nano-size의 분말을 소정 온도까지 열처리하여 냉각하였을 때의 XRD pattern이다. 비정질이었던 Al_2O_3 는 900 $^\circ\text{C}$ 에서부터 γ - Al_2O_3 의 중간상으로 서서히 결정화하기 시작하고 1000 $^\circ\text{C}$ 부터 δ - α - Al_2O_3 로 전이하여 1200 $^\circ\text{C}$ 에서는 θ 와 α - Al_2O_3 가 공존하며 1200 $^\circ\text{C}$ 에서는 대부분 α - Al_2O_3 로만 존재했으며 미량의 θ - Al_2O_3 가 잔존하였다. ZrO_2 는 1000 $^\circ\text{C}$ 에서 monoclinic상으로 결정화하기 시작하여 1200 $^\circ\text{C}$ 에서는 대부분 tetragonal상으로 결정화되었다.

Fig. 4는 sub-micrometer 크기의 분말을 소정 온도까지 열처리하여 냉각하였을 때의 XRD pattern이다. 900 $^\circ\text{C}$ 에서부터 γ , δ - Al_2O_3 의 중간상으로 서서히 결정화하기 시작하고 1000 $^\circ\text{C}$ 부터 θ - Al_2O_3 로 전이하여 1100 $^\circ\text{C}$ 에서는 대부분 α - Al_2O_3 로 전이하였다. ZrO_2 는 1000 $^\circ\text{C}$ 까지는 비정질이었지만 1200 $^\circ\text{C}$ 에서는 대부분 tetragonal상으로 결

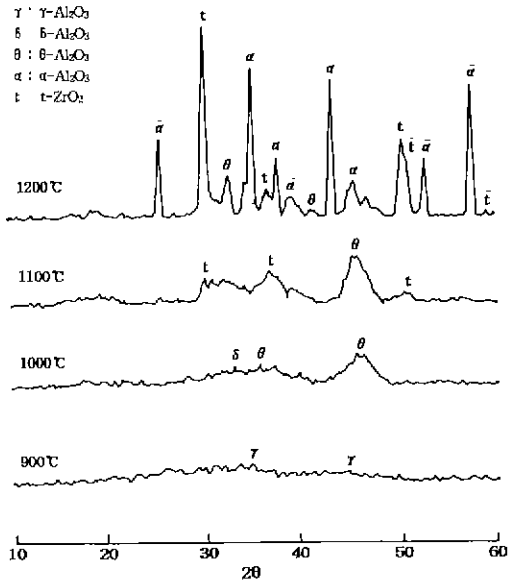


Fig. 3. XRD patterns of the nano-size (N1) powders at various temperatures.

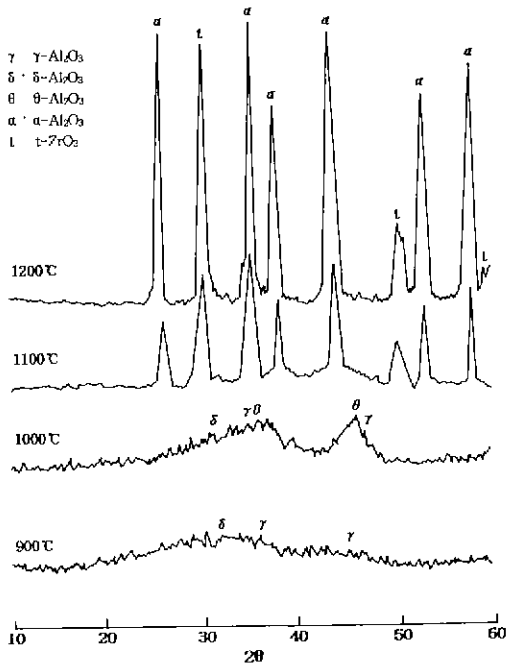


Fig. 4. XRD patterns of the sub-micrometer (S1) powders at various temperatures.

정화되었다.

Fig. 5는 합성한 미분말의 열분석 결과이다. 100°C 부근에서의 흡열은 부착 수분의 탈수에 의한 것이고 250°C

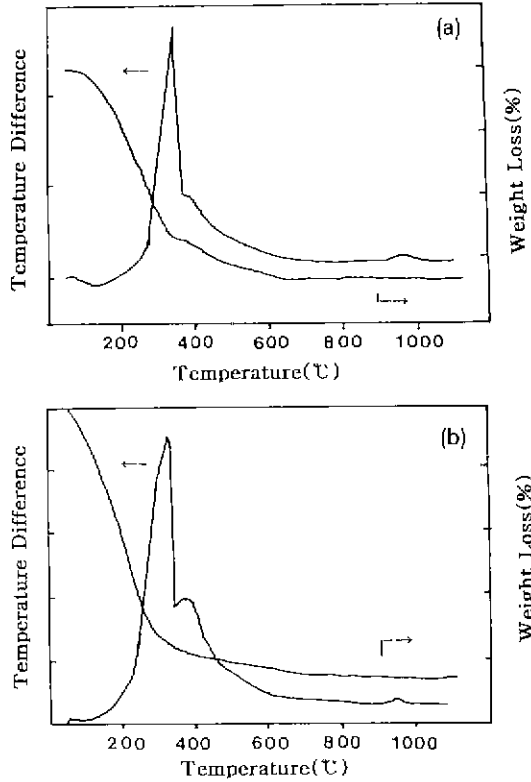


Fig. 5. TG-DTA curves of prepared $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ powders. (a) N1 (b) S1

부근부터 미중합 용매의 연소에 의한 발열이 시작되어 300°C에 이르면 강한 발열을 보이는데 이는 미반응 alkoxide의 연소에 의한 것이라 생각되며 2개의 peak로 나타나는 것은 미반응 alkoxide의 가수분해된 정도에 따른 것이라 여겨진다. 즉 거의 가수분해가 되지 않은 alkoxide와 일부 가수분해가 일어난 alkoxide의 분해 온도 차이에 의한 것이라 생각된다. 800°C 이상에서의 발열은 결정화와 연속적인 전이에 의한 것이다. 중량감소는 초기의 탈수와 연소에 의해서 연속적으로 일어나며, 550°C 전후로 대체로 중량 감소는 끝나나며, 총 중량감소는 53.6% 정도이다.

Fig 6은 nano-size 분말의 열처리 온도에 따른 투과 전자현미경 사진이다. (a)는 1000°C (b)는 1100°C 에서 1 시간 하소한 분말이다. 1000°C 에서 하소한 분말입자에서는 거친 표면과 많은 내부기공을 보여주며, 많은 기공을 가진듯한 이러한 형상은 미반응 alkoxy ligand의 연소와 일차입자들의 결정화에 의한 것으로 보인다. 1100°C 에서는 이러한 경향이 더욱 심화되며, 접촉점에서

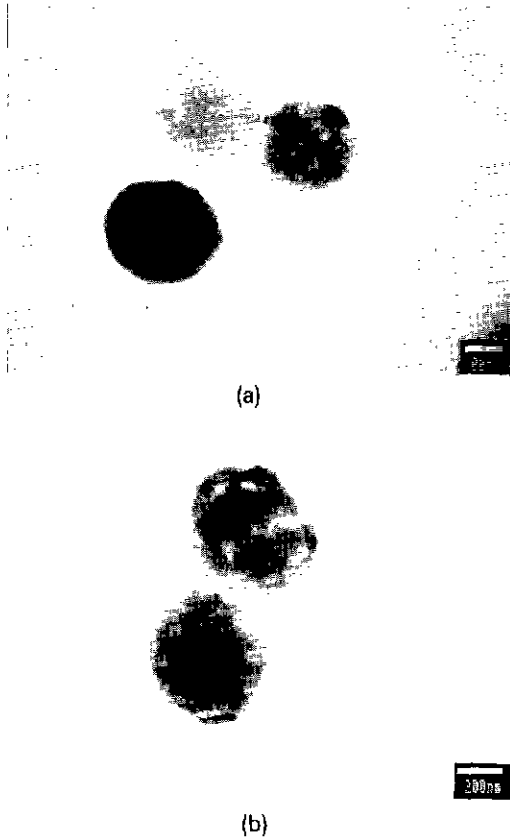


Fig. 6. TEM photographs of the nano-size (N1) at various calcined temperatures.
(a) 1000°C (b) 1100°C

물질이동이 일어난 듯한 양상을 나타낸다. 하소전의 분말의 매끈한 표면은 특정수의 핵에 분자종이 표면흡착하여 입자가 성장한 것으로 보이며²³⁾, 1000°C에서 하소한 분말입자에서 보이는 내부기공은 핵생성 다음에 응집성장 기구를 주장한 Bogush 등의 성장이론에 들어 맞는다²⁴⁾. Fig. 7은 sub-micrometer 크기 분말의 열처리 온도에 따른 주사전자현미경 사진이다. (a) 1100°C, (b) 1200°C에서 1시간 열처리한 경우이다. 1000°C에서 하소한 분말의 형상은 구형을 유지하고 있었지만 1100°C에서 하소한 분말의 형상은 접촉점에서 작은 neck이 형성되어 있음을 볼 수 있다. 1200°C에서는 이러한 물질이동이 완전히 일어나서 몇 개의 입자들이 뭉쳐진 듯한 형상을 보여주고 있다.

이러한 양상으로부터 용액내에서의 분말 합성시 일차입자는 핵생성 이후 분자종의 brownian diffusion에 의해 성장하고 이들 일차입자의 응집에 의해 2차입자가 만들

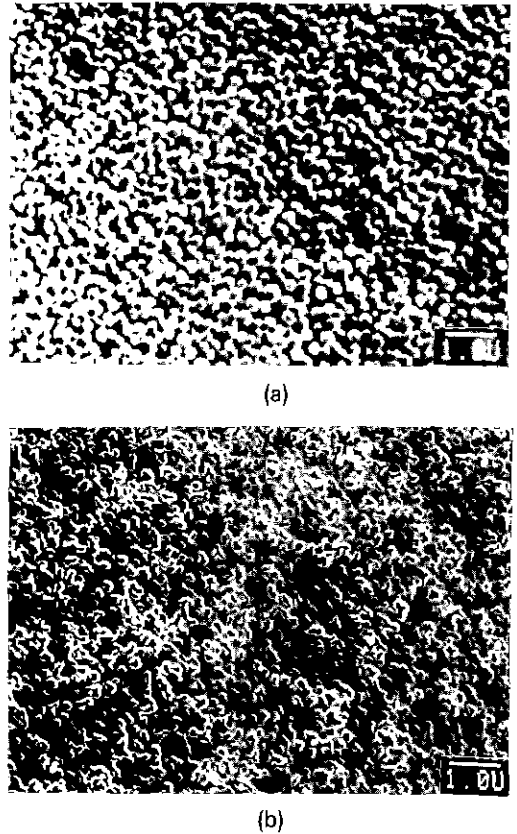


Fig. 7. SEM photographs of the sub-micrometer (S1) at various calcined temperatures.
(a) 1100°C (b) 1200°C

어지며 일차입자의 표면에서 반응이 완결되지 않았던 것이 하소한 2차입자에서 많은 기공으로 나타난 것으로 보인다. 이들 2차입자의 표면이 매끈한 것으로 보아 일차입자가 응집할 때도 brownian diffusion이 계속 일어나고 있는 것으로 생각된다.

3.3. 합성분말의 소결특성

Fig. 8은 1500~1650°C 범위에서 각 온도에서 2시간 소결한 sample의 상대밀도와 소결온도와의 관계를 나타낸 것이다. 전체적으로는 nano-size 분말이 sub-micrometer 크기의 분말 보다 상대밀도가 높게 나타났으며, nano-size 분말의 경우에는 1600~1650°C 범위에서 상대밀도가 비교적 크게 변하여 1650°C 이상에서 이론밀도에 가까운 완전히 치밀화가 이루어질 수 있음을 알 수 있다. 합성한 분말을 1650°C에서 소결한 경우, nano-size 분말과 sub-micrometer 크기의 분말은 각각

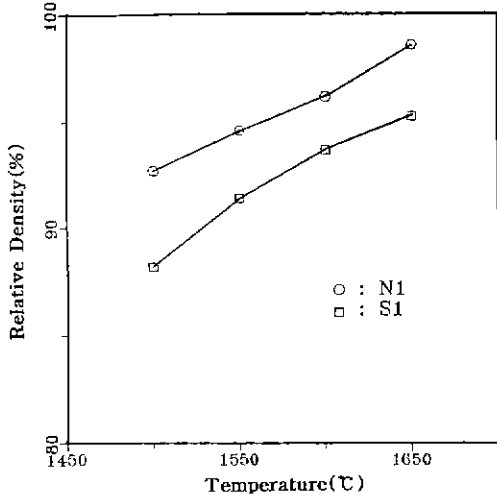


Fig. 8. Relative density of sintered nano-size (N1) and sub-micrometer (S1) bodies.

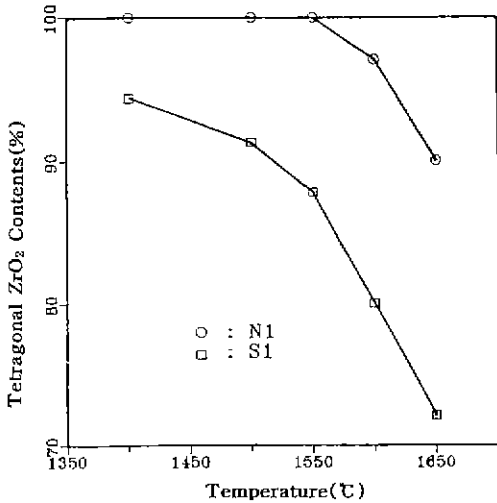


Fig. 9. The changes of the tetragonal zirconia contents with the sintered temperatures.

이론밀도의 98%, 93% 정도로 치밀한 소결체를 얻었다.

Fig. 9는 각 소결온도에서 t-ZrO₂의 상 분율을 나타낸 것이다. nano-size 분말의 경우 1550°C까지는 100% tetragonal상이지만, 온도가 더 상승함에 따라 tetragonal상의 분율이 감소하여 1650°C에서는 90% 정도로 떨어졌으며, sub-micrometer 크기의 분말의 경우 1550°C까지는 90% 정도의 tetragonal 상이 존재하였지만 1650°C에서는 72%로 떨어졌다. 이는 1600°C에서 완전히 치밀화를 이루지 못하고 있는 상태에서 소결체내에 축적된 strain

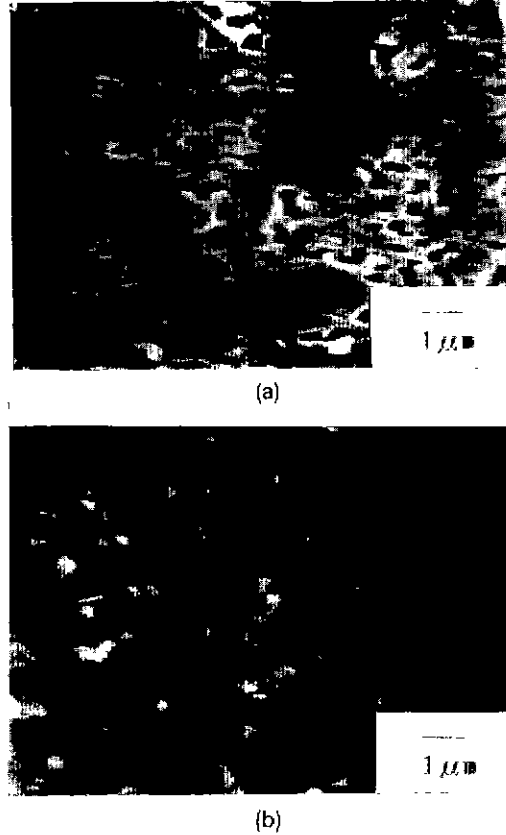


Fig. 10. SEM photographs of the sintered sub-micrometer (S1) body.
(a) 1550°C (b) 1650°C

energy가 intergranular ZrO₂ 입자의 상전이에 역제 효과를 나타내지 못하고, intergranular ZrO₂ 입자에만 그 영향이 나타나는 것으로 생각되며, 또한 nano-size 분말이 sub-micrometer 크기의 분말보다 tetragonal상 분율이 높은 것은 grain내에 존재하는 intergranular ZrO₂ 입자가 보다 많이 존재하는데 기인한다고 생각된다.

Fig. 10은 sub-micrometer 크기의 분말 소결체의 미세구조를 나타내는 SEM 사진이다. 1550°C에서 소결한 것은 전체적으로 vermicular network를 형성하고 있으며, 1600°C에서 소결시에는 국부적으로 vermicular network가 남아있고 1650°C 소결에서 치밀화가 진행되었음을 보여주었다. Fig. 11은 nano-size 분말 소결체의 미세구조를 보여주는 SEM 사진이다. nano-size 분말의 경우 1550°C에서 치밀화가 이루어졌음을 알 수 있으며, 또 sub-micrometer 크기의 분말의 경우와는 달리 vermicular structure는 보이지 않았다.

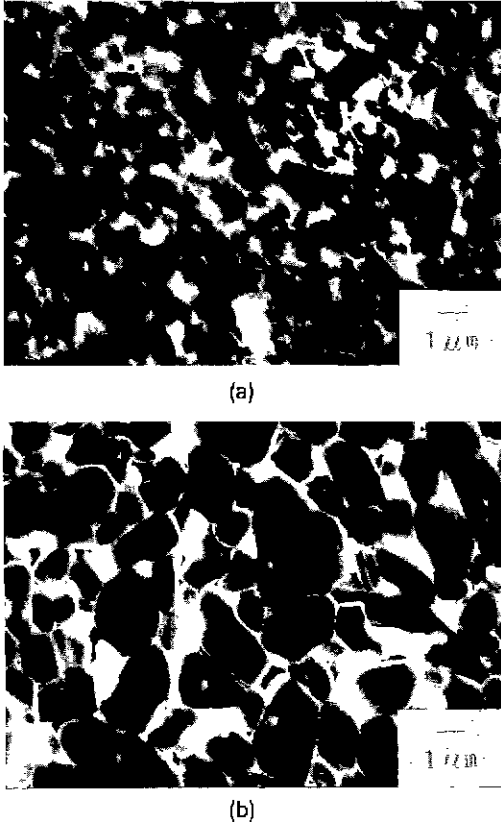


Fig. 11. SEM photographs of the sintered nano-size (N1) body.
(a) 1550°C (b) 1650°C

또 ZrO_2 의 grain growth 억제효과는 sub-micrometer 크기의 분말에서 보다는 nano-size 분말에서 더 효과적인임을 알 수 있었다.

4. 결 론

1. 단분산 Al_2O_3 - ZrO_2 복합분말 제조시 alkoxide 0.05 mole, butanol 10 vol%, n-propanol 40 vol%, acetonitrile 25 vol%, oil 25 vol%, H_2O 0.2 mole 일 때가 최적 조건이었으며 butanol의 양이 증가할수록 단분산 미립자를 얻기 힘들었으며, 분산제를 사용한 경우에 양호한 분산성을 나타내었다. 가수분해수 중의 H_2O 의 양이 적정량 이상으로 증가하면 지나치게 많은 핵생성이 일어나 다분산성과 응집성을 나타내었다.

2. nano-size 분말 분말은 900°C 에서부터 γ - Al_2O_3 의 중간상으로 서서히 결정화하기 시작하고 1000°C 부터 δ , α - Al_2O_3 로 전이하여 1200°C 에서는 θ 와 α - Al_2O_3 가 공존하

며 1200°C 에서는 대부분 α - Al_2O_3 로 전이하였으며, ZrO_2 는 1000°C 에서 monoclinic상으로 결정화하기 시작하여 1200°C 에서는 대부분 tetragonal상으로 결정화되었다. sub-micrometer 크기의 분말 분말은 900°C 에서부터 γ , δ - Al_2O_3 의 중간상으로 서서히 결정화하기 시작하고 1000°C 부터 θ - Al_2O_3 로 전이하여 1100°C 에서는 대부분 α - Al_2O_3 로 전이하였으며, ZrO_2 는 1000°C 까지는 비정질이 었지만 1200°C 에서는 대부분 tetragonal상으로 결정화되었다. 복합 분말의 입자 크기가 작을수록 ZrO_2 가 Al_2O_3 의 결정화를 지연시켰다.

3. 합성분말의 소결 거동은 nano-size 분말, sub-micrometer 크기의 분말 모두 1000°C 에서 1차 치밀화가 일어나기 시작하였지만, sub-micrometer 크기의 분말의 경우 곧 vermicular structure를 이루면서 2차 치밀화가 잘 되지 않아 nano-size 분말보다 낮은 소결밀도를 나타내었다. 1650°C 에서 소결한 경우의 nano-size 분말, sub-micrometer 크기의 분말의 상대밀도는 각각 98%, 93% 정도이었다. nano-size 분말의 경우, 1650°C 에서 소결한 소결체의 ZrO_2 tetragonal상의 분율이 90% 정도로 높았으며 matrix내에서의 zirconia의 분포 상태는 아주 양호하였다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 교육부 신소재 분야 연구지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H.K. Bowen, "Basic Research Needs on High Temperature Ceramics for Energy Applications," *Mater. Sci. Eng.*, **44**(1), 1-56 (1980).
2. D. Segal, "Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials," Cambridge University Press., 82 (1989).
3. N.J. Jubb and H.K. Bowen, "The Processing of Monodispersed Boron-doped SiO_2 Particles," *J Mat Sci.*, **22**, 1963-1970 (1987).
4. E.A. Gulliver, J.W. Garvey, T.A. Wark et al., "Hydrolytic Condensation of Tin Alkoxide Compounds to Form Particles with Well-Defined Morphology," *J. Am. Cer. Soc.*, **74**(5), 1091-1094 (1991).
5. E.A. Barringer and H.K. Bowen, "Formation, Packing and Sintering of Monodispersed TiO_2 Powders," *Commun. Am. Cer. Soc.*, **12**, C.199-201 (1982).
6. E. Matijevic, "Preparation of Well Defined Ceramic Powders," *Science of Sintering*, 101-116 (1989).
7. 김병익, 민경소, 최상훈, "금속 알콕사이드법에 의한

- 구형의 단분산 ZrO_2 미립자 제조," 한국요업학회지, **27** (8), 1064-1070 (1990).
8. 김병익, 이종윤, 최상훈, "금속 Alkoxide로부터 구형의 단분산 Y-doped ZrO_2 미립자 제조," 한국요업학회지, **29**(2), 119-126 (1992).
 9. 하창수, 최상훈, "단분산 Al_2O_3 분말합성 및 ZTA 제조," 산업과학논문집, No. 34, 177-188 (1992).
 10. N. Mizutani, M. Ikeda, S.K. Lee, K. Shinozaki and M. Kato, "Preparation of Monodispersed Hydrous Aluminium Oxide Powders," 日本セラミックス協會學術論文誌, **99**(2), 183-186 (1991).
 11. T. Oghara et al., "Preparation of Monodispersed, Spherical Alumina Powders from Alkoxides," *J. Am. Cer. Soc.*, **74**(9), 2263-2269 (1991).
 12. 이종윤, 부재필, 최상훈, "구형의 단분산 Alumina 및 Mg-doped Alumina의 합성과 소결에 관한 연구," 한국요업학회지, **31**(1), 1-10 (1994).
 13. W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, "Controlled Growth of Monodispersed Silica Spheres in Micron Size," *J. Col. Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
 14. S.K. Lee, K. Shinozaki and N. Mizutani, "Effects of Stabilizing Agents on Synthesis of Monodispersed Al_2O_3 Powders by Hydrolysis of Aluminium Sec-Butoxide," *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**(9), 1140-1044 (1992).
 15. S.K. Lee, M. Ikeda and N. Mizutani, "Influence of Alcoholic Solvents in the Formation of Monodispersed Particles by Hydrolysis of Zirconium Tetra-n-Butoxide," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**(4), 300-304 (1991).
 16. N. Claussen, "Fracture Toughness of Al_2O_3 with Unstabilized ZrO_2 Dispersed Phase," *J. Am. Cer. Soc.*, **59** (1-2), 49-51 (1976).
 17. I.A. Aksay, "Uniformity of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Composites by Colloid Filtration," *J. Am. Cer. Soc.*, **66**, C 190 (1983).
 18. N. Claussen, "Stress Induced Transformation of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramics Matrixs," *J. Am. Cer. Soc.*, **61**(1-2), 85-86 (1976).
 19. Y. Murase, E. Kato and K. Diamon, "Stability of ZrO_2 Phase in Ultrafine $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Mixture," *J. Am. Cer. Soc.*, **69**(2), 83-87 (1978).
 20. M. Yoshimura, S. Kikugawa et al., "Alumina-Zirconia Fine Powders Prepared by Hydrothermal Oxidation," *J. Jap. Cer. Soc.*, **91**, 182 (1983).
 21. M. Kagawa et al., "Stability of Ultrafine Tetragonal ZrO_2 Coprecipitated with Al_2O_3 by the Spray-ICP Technique," *J. Am. Cer. Soc.*, **66**, 751 (1983).
 22. R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as Crystallite Size Effect." *J. Phy. Chem.*, **69**, 1233 (1965).
 23. V.K. LaMer and R.H. Dinegar. "Mechanism of Growth." 277-279, in Sol-Gel Science, Ed. by C.J. Brinker and G.W. Scherer. Academic Press. San Diego (1990).
 24. G.L. Messing and W.T. Mineham, "Synthesis of Powders from metal Alkoxides," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99** (10), 1036-1246 (1991).