

에멀전을 이용한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체의 제조 : II. 에멀전-가열석유 증발법

현상훈 · 백종규
연세대학교 요업공학과
(1988년 3월 17일 접수)

Preparation of $Al_2O_3-ZrO_2$ Composite Powders by the Use of Emulsions : II. Emulsion-Hot Kerosene Drying Method

Sang-Hoon Hyun and Jong-Gyu Paik
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received March 17, 1988)

요 약

알루미나의 파괴인성과 열충격저항을 증진시키기 위한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체를 에멀전-석유 증발법으로 제조하였다.

복합분체는 $1\ \mu m$ 이하의 평균입경을 갖는 구형의 입자들이었으며 에멀전 제조시 용액내의 금속염의 농도와 span 80의 첨가량이 증가할수록 평균입경은 감소하였다. 합성 분체를 $1200^\circ C$ 에서 열처리하였을 때 분체내의 모든 지르코니아가 상온에서 정방정구조로 존재하였기 때문에 에멀전법을 이용함으로써 미립의 지르코니아가 알루미늄 매트릭스내에 균일하게 분산되어 있는 복합분체를 제조할 수 있었다.

ABSTRACT

Alumina-zirconia composite powders for the purpose of improving fracture toughness and thermal shock resistance of alumina were prepared by the emulsion-kerosene drying method.

The average particle size of composite powders was less than $1\ \mu m$ and their shapes were spherical. It was shown that the average particle size of composite powders decreased with the concentration of metal-salt in solution and the amount of span 80 added when preparing emulsions. The structure of all zirconia in composite powders heat-treated at $1200^\circ C$ was a tetragonal form at room temperature. This result implied that fine zirconia particles were homogeneously dispersed in the alumina matrix.

1. 서 론

알루미나는 기계적 강도가 높고 내열 및 내화학성 등과 같은 물성이 우수한 세라믹 재료로서 그 용도가 다양한 반면에 파괴인성과 열충격저항이 낮기 때문에 절삭공구, 연마재, 생체재료 또는 구조재료로서의 이용

이 상당히 제한되어져 왔다. 따라서 알루미나의 취약성을 보완할 수 있는 알루미나 복합체의 개발에 상당한 관심을 기울여왔으며 그 일례가 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합체이다.

알루미나 매트릭스에 미립의 지르코니아를 균일하게 분산시켜 줌으로써 매트릭스의 상전이 억제 효과에 의

하여 상온에서 준 안정한 정방정 지르코니아가 존재할 수 있기 때문에 알루미늄의 파괴인성이 증진될 수 있다는 것은 잘 알려져 있다.^{1,2,3)} 그러나 상전이에 의한 인성 증진 효과를 얻기 위해서는 복합체를 제조하는 과정에서 지르코니아의 정방정에서 단사정으로의 상전이를 억제시켜야만 하는데 실제 공정상에서 모든 입자들을 상온에서 정방정구조로 준 안정화시킨다는 것은 매우 어려운 반면에 복합체의 파괴인성과 강도는 상온에서 매트릭스내에 존재하는 정방정 지르코니아의 양에 따라 좌우되기 때문에 많은 양의 미세한 지르코니아 입자를 알루미늄 매트릭스내에 균일하게 분산시킬 수 있는 복합분체 제조 공정개발이 요구된다.

다성분계 분체 또는 $Al_2O_3-ZrO_2$ 와 같은 복합분체를 제조하기 위하여 여러가지 액상법⁴⁾이 사용되어져 왔으나 현등⁵⁾이 본 논문의 전편에서 제시한 바와 같이 액상법 중에서도 에멀전법⁶⁾이 다른 액상법에 비해 실험조작이 단순한 반면에 조성조절이 용이하고 균질한 미립의 분체를 얻을 수 있는 장점을 갖고 있다. 에멀전을 이용한 복합분체 합성 공정개발을 위하여 본 실험에서 시도하고있는 에멀전법으로는 에멀전-석유 증발법 외에 에멀전-침전법, 에멀전-추출법 및 에멀전-열분해법 등으로 대별될 수 있으며 이들 결과에 대한 비교분석은 본 논문의 후속으로 발표될 것이다.

에멀전-석유증발법은 물론 에멀전법은 아직까지 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체 제조에 사용된적이 없으나 Spronson 등⁷⁾이 시도한 Al_2O_3 슬러리와 $ZrO(NO_3)_2$ 용액을 이용한 분포 열분해법에서의 액적크기보다 훨씬 작은 에멀전 액적을 만들 수 있을 뿐만 아니라 급증발시킬 수 있기 때문에 기화과정에서 발생할 수 있는 선택적 결정화를 방지하거나 매우 작은 액적내에 국한시켜 최소화 함으로써 미세한 지르코니아 입자의 균일분산이 가능하다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 에멀전 제조조건(계면활성제의 첨가량, 용액의 농도, 용액과 석유의 혼합비)과 지르코니아 첨가량이 합성 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체의 형상, 입자크기 및 분포 그리고 분산 지르코니아의 구조 및 균일 분산성에 미치는 영향을 연구함으로써 복합분체 제조를 위한 에멀전-석유 증발법의 효율성을 규명하고자 한다.

II. 실험

1. 에멀전 제조

$Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체를 제조하기 위한 알루미늄과 지르코니아의 공급원으로서의 시약규 황산 알루미늄

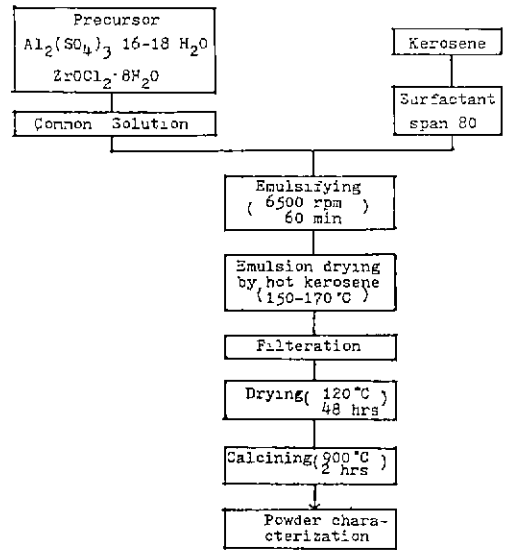


Fig. 1. Flow sheet for preparation of $Al_2O_3-ZrO_2$ composite powders.

$(Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 \sim 18H_2O)$ 과 옥시 염화 지르코늄($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)을 사용하였으며 에멀전은 HLB 값이 4.3인 span 80을 계면활성제로 하여 금속염 수용액을 분산매인 석유(kerosene) 상에 분산시킨 Water-in-Oil 타입으로 하였다.

에멀전 제조과정은 Fig.1의 공정도에서와 같이 원하는 합성분체내의 알루미늄 / 지르코니아 몰비가 되도록 각 성분의 금속염들을 증류수에 용해시켜 만든 공통용액을 일정량의 span 80이 용해된 석유속으로 강력교반(6500 rpm) 하면서 원하는 용액/석유 체적비가 될 때까지 서서히 적하시킨 후 한시동안 교반을 유지시켜 최종 에멀전을 제조하였다.

2. 분체제조 및 캐릭터라이제이션

Fig.1에 주어진 공정도에 따라 이미 제조된 에멀전을 Fig.2와 같은 증발장치를 사용하여 150~170°C로 유지된 가열석유 속으로 서서히 적하시켜 용액액적내의 물을 순간적으로 증발시킨 다음 석유속에 남아있는 무수 금속 복합염들을 여과한 후 건조-하소시킴으로써 최종 복합분체를 얻을 수 있었다.

Fig.2의 증발장치는 유해가스 제거를 위한 배기관, 석유 증발에 따른 석유 감소를 보충하기 위한 석유 투입관, 그리고 에멀전 적하시 석유의 온도강하를 어느 정도 범위에서 자동조절할 수 있는 온도조절장치를 부착시켜 일반적으로 사용되어온 증류장치를 보완하였다. 에멀전의 적하속도는 4~5 ml/min로 하였으며

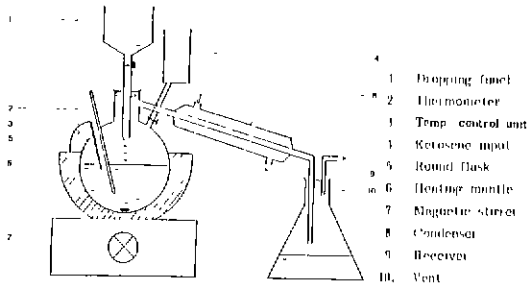


Fig. 2. Hot kerosene drying apparatus.

증발후 플라스크 용기내에 잔존하는 금속염 분체는 기공이 1 μm 인 유리질 여과지(Whatman GF/B) 를 사용한 여과병으로 여과하였다. 최종 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 복합 분체는 여과된 금속염 분체를 120 $^\circ\text{C}$ 에서 48시간동안 건조시킨 후 900 $^\circ\text{C}$ 에서 하소시킨 채조하였다.

석출 금속염의 온도에 따른 상변화와 복합분체 합성을 위한 하소온도를 결정하기 위하여 DTA 와 TGA 분석을 하였으며 또한 500 $^\circ\text{C}$ 에서 1200 $^\circ\text{C}$ 까지 100 $^\circ\text{C}$ 간격으로 30 분간 열처리한 뒤 상온에서의 X-ray 회절분석을 통하여 온도에 따른 결정상을 분석하였다. SEM과 TEM 을 이용하여 금속염과 복합분체의 형상 및 입자크기를 관찰함과 동시에 초음파분산기로 복합분체를 분산시킨 후 X-ray Sedigraph (Micro-metrics Co.) 를 이용하여 입도분석을 하였다. 분체의 밀도는 피크노미터를 이용하여 측정하였으며 알루미늄 매트릭스내에서의 미립의 지르코니아 균일분산성은 분체상태에서는 측정하기가 매우 어렵기 때문에 1200 $^\circ\text{C}$ 로 열처리한 복합분체에 대한 X-ray 회절분석 결과로부터 얻어진 정량적 지르코니아 존재량으로부터 확인하는 간접적인 방법에 의하였다.⁷⁾

III. 결과 및 고찰

1. 에멀전 특성

에멀전 제조조건이 복합분체의 특성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 본 연구의 일환인 현등⁶⁾ 이 에멀전 안정화에 대한 열역학적 모델 분석에서 제시한 바에 따라 Table 1 과 같이 액적의 크기와 안정성에 영향을 줄 수 있는 인자들의 특정범위내에서 에멀전을 제조하였다. Table 1 에서 알 수 있는 바와 같이 주요 인자로서는 금속염 용액의 농도(Group III-sample No. E₁₄ ~ E₁₇), 계면활성제 span 80 의 첨가량(Group IV-sample No. E₁₈ ~ E₂₂), 그리고 에멀전내의 용액/석유 체적비(Group II-sample No. E₁₀ ~ E₁₃) 임을 알

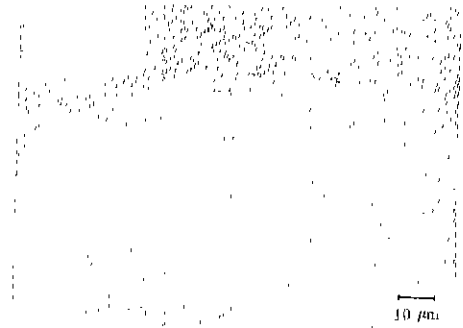


Fig. 3. Metallurgical microscopy of emulsion E₆ ($\times 600$).

수 있으며 또한 분산 지르코니아 함량에 따른 복합체의 물성변화를 규명하기 위한 에멀전(Group I-sample No. E₁ ~ E₉)도 제조하였다.

에멀전 액적크기에 대한 금속현미경 관찰결과와 일례가 Fig. 3 에 주어져 있는데 액적의 크기는 대략 1.5

Table 1. Composition of Emulsions.

Group No.	Sample No.	ZrO ₂ in composite (mole %)	Salts in solution (wt. %)	Emulsion		Stirring rate (rpm)	#
				Span 80 (vol. %)	Solution (vol. %)		
I	E ₁	0	20	1	60	6500	
	E ₂	1.66	"	"	"	"	
	E ₃	4.18	"	"	"	"	
	E ₄	8.42	"	"	"	"	
	E ₅	12.75	"	"	"	"	
	E ₆	15.0	"	"	"	"	
	E ₇	17.15	"	"	"	"	
	E ₈	21.63	"	"	"	"	
	E ₉	100.0	"	"	"	"	
II	E ₁₀	15.0	"	"	30	"	
	E ₁₁	"	"	"	40	"	
	E ₁₂	"	"	"	50	"	
	E ₁₃	"	"	"	70	"	
III	E ₁₄	"	10	"	60	"	
	E ₁₅	"	30	"	"	"	
	E ₁₆	"	40	"	"	"	
	E ₁₇	"	50	"	"	"	
IV	E ₁₈	"	20	0.5	"	"	
	E ₁₉	"	"	2	"	"	
	E ₂₀	"	"	3	"	"	
	E ₂₁	"	"	5	"	"	
E ₂₂	"	"	10	"	"		
V	E ₂₃ *	15.0	20	1	60	"	
	E ₂₄ **	15.0	-	-	-	-	

Stirring for 1 hr.

* Pure Al₂O₃ and ZrO₂ powders derived from the emulsion method were mechanically mixed.

** Reagent powders of Al₂O₃ and ZrO₂ were mechanically mixed.

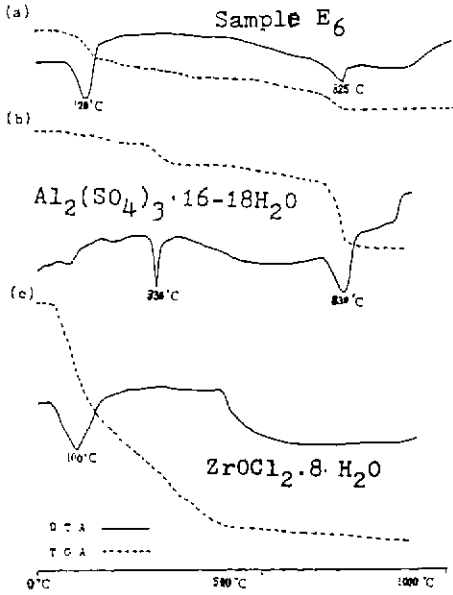


Fig. 4. DTA and TGA curves.

μm 정도이하로서 거의 일정하고 구형임을 알 수 있었다. 금속현미경으로는 에멀전 제조조건에 따른 액적크기 변화를 측정할 수 없었기 때문에 본 연구에서는 일차적으로 다음절에서 설명할 복합분체 입자크기에 대한 영향만을 규명하였다. 본 실험에서 제조한 에멀전은 현등²⁾이 설명한 바와 같이 열역학적으로는 모두 불안정하나 속도론적인 면에서 준안정한 형태의 에멀전으로서 1일 이내에는 안정한 상태로 존재하고 시간이 경과함에 따라 에멀전이 파괴되는 현상을 관찰할 수 있었다. 그러나 본 실험에서는 일반적으로 12시간 이내에 복합분체 합성실험이 완결되기 때문에 별 문제가 없으나 공업적인 생산과정에서는 강시간동안 에멀전의 안정화가 요구되므로 보다 안정한 에멀전의 제조에 관한 연구가 이루어져야만 할 것이다.

2. 합성분체의 특성

1) 복합 금속염

에멀전을 가열석유내에서 증발시켜 얻은 복합 금속염의 열처리에 따른 상변화 온도와 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체 합성을 위한 하소온도를 결정하기 위하여 Fig.4에서와 같이 복합 금속염 시료 (sample No. E₆) 와 양이온 공급원들에 대한 열분석을 비교하였다. Fig. 4-(a)는 에멀전법에 의하여 제조된 무수 복합 금속염에 대한 것으로 120°C에서의 석유 증발과 825°C에서의 황산 알루미늄의 분해에 의한 뚜렷한 2개의 흡열피크를 보여주고 있는 반면에 200~500°C의 넓은 온

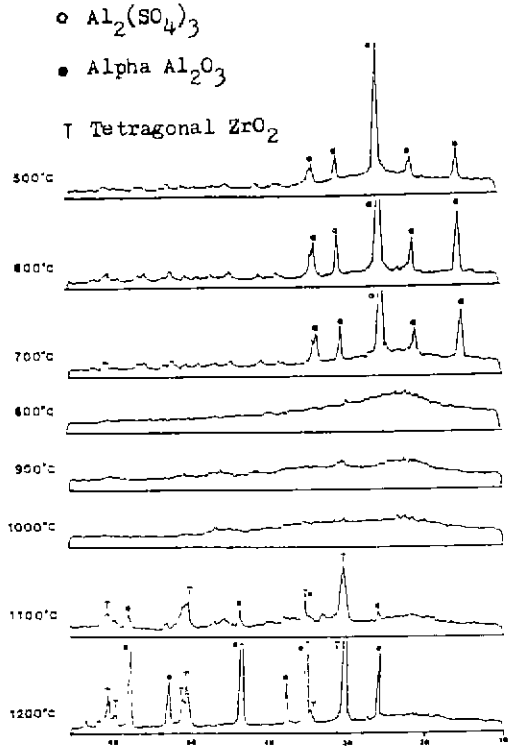


Fig. 5. XRD curves of sample E₆ at various temperatures.

도 범위에서는 잔존석유, 계면활성제 및 옥시 염화 지르코늄의 산화 (Fig.4-(c)) 등의 복합 반응에 의한 무게감소를 수반하는 매우 약한 발열피크의 존재를 나타내고 있다. 시약용 황산 알루미늄 (Fig.4-(b))에 있어서는 330°C에서 구조수의 탈수에 의한 흡열피크가 존재하나 이는 용액에 용해되어 제결정화가 되는 과정에서 이미 없어지기 때문에 Fig.4-(a)에서는 나타나지 않는다. 또한 옥시 염화 지르코늄은 100°C에서 분해반응 및 구조수의 탈수에 의한 것처럼 보이는 흡열피크와 500°C까지는 Fig.4-(a)에 영향을 주고 있는 것과 같은 무게 감소를 수반한 매우 완만한 발열피크를 보여주고 있다. 이러한 현상은 염화물의 계속적인 분해와 지르코늄의 산화 그리고 생성된 지르코니아의 결정화에 기인된다고 볼 수 있으며 100°C의 흡열피크는 가열석유 온도가 160°C 정도이기 때문에 Fig.4-(a)에 적는 존재할 수가 없다. 이상과 같은 열분석 결과로부터 가열석유내에서 증발 건조시킨 복합 금속염은 황산염, 지르코니아 및 잔존 옥시 염화 지르코늄을 포함하고 있으며 황산염의 분해온도인 825°C 이상에서는 모든 분해 및 산화반응이 완결됨을 알 수 있기

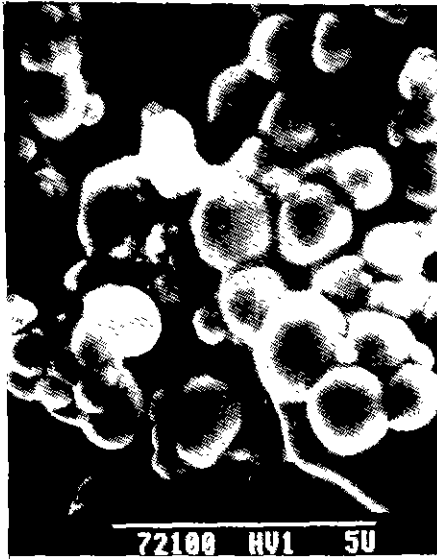


Fig. 6. SEM of dried composite metal-salts (E_6).

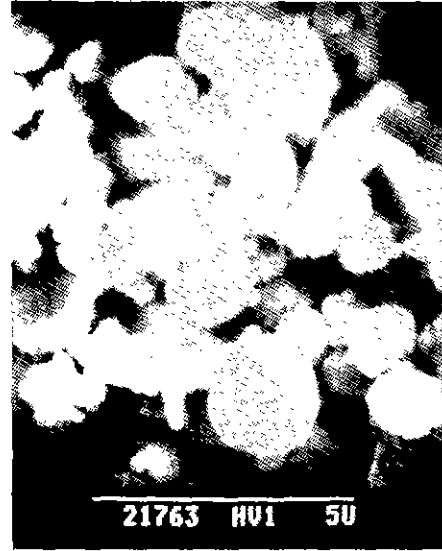


Fig. 7. SEM of composite powders (E_6).

때문에 본실험의 하소온도를 900°C 로 하였다. 또한 열처리 온도에 따른 복합 금속염 및 복합분체 (sample No. E_6)의 상변화를 관찰하기 위하여 X-ray 회절분석을 하였으며 그 결과는 Fig.5 와 같다.

Fig.5 에서 알 수 있는 바와 같이 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 에서 열처리 하였을때는 황산 알루미늄의 결정만이 존재하고 지르코니아는 비정질로 존재하거나 일부 결정화되었다 하더라도 (순수한 지르코니아의 경우는 500°C 이하에서 단사정과 정방정 결정이 존재함) 그 양이 미미하기 때문에 나타나지 않고 있다. 반면에 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 열처리하였을 때는 DTA 분석결과에서도 알 수 있듯이 황산 알루미늄이 완전히 분해하여 비정질 알루미늄으로 존재함을 알 수 있었다. α -알루미나와 정방정 지르코니아는 1100°C 에서 열처리하였을 때 이미 상당량이 존재하고 있으며 1200°C 에서는 완전한 α -알루미나와 정방정 지르코니아가 상온에서 존재하고 있음을 알 수 있다. 이에 대한 구체적인 설명은 다음 절의 복합분체에서 언급하고자 한다.

에멀전 액적의 크기 (Fig.3)와 SEM 에 의하여 관찰한 증발 건조된 복합금속염 (Fig.6)의 대략적인 입자크기를 비교하여 볼때 복합 금속염이 $1\mu\text{m}$ 정도 이하로서 에멀전 액적의 크기보다 작음을 알 수 있는데 이는 에멀전 액적이 증발과정에서 수축과 균열에 의하여 미세화된다고 할 수 있다. Fig.6의 SEM 사진에서 알 수 있는 바와 같이 입자들은 주로 구형으로 이

루어져 있으며 입자 사이에 잔존하는 석유로 인하여 에그로머레이트 (agglomerate)를 형성하고 있다.

2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 복합분체

Table 1에 주어진 에멀전 제조조건에 따른 복합분체의 입자크기 및 분포, 형상 그리고 분체밀도 변화를 관찰하였으며 복합분체의 시료번호는 에멀전 제조조건 이외는 모두 일정하므로 편이상 에멀전 시료번호와 동일하게 하였다.

Fig.7 은 900°C 로 하소한 복합분체 (sample No. E_6)에 대한 SEM 사진으로서 하소전의 SEM 사진 (Fig.6)과 비교할 때 구형의 입자 모양은 그대로 유지되고 있으며 입자사이에 존재했던 석유가 증발되어 없어짐과 동시에 미세 입자들이 응집현상을 일으켜 전체적인 입자크기 분포가 변하고 있으나 평균 입자크기는 여전히 $1\mu\text{m}$ 이하임을 알 수 있었다. Fig.8은 동일한 시료에 대한 TEM 사진이며 Fig.8-(a)는 하나의 액적에 의해 생성된 전형적인 구형의 입자인 반면에 Fig.8-(b)는 복합분체를 초음파를 이용하여 분산시킨 후 관찰한 것이다. 사진에서 알 수 있듯이 $20\sim 30\text{nm}$ 의 일차입자 (primary particle)들이 액적내에 응집되어 있으므로 용해도 차에 의한 양이온 편석현상이 있다 하더라도 미세한 액적내에 국한시킬 수 있기 때문에 균질도가 매우 좋을 것 이라고 예측할 수 있다.

에멀전 제조조건에 따른 분체의 입도분포를 X-ray Sedigraph 로 측정한 결과의 일례가 Fig.9 와 10 에

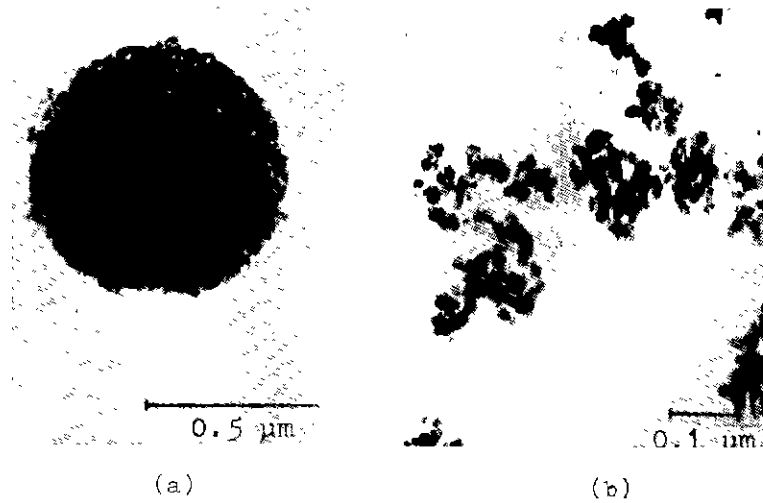


Fig. 8. TEM of composite powders (E_6):
 (a) an agglomerated particle and
 (b) primary particles.

주어져 있다. Fig. 9는 에멀전법에 의하여 제조된 순수한 알루미늄(*Sample No. E₁*)와 지르코니아(*Sample No. E₂*) 그리고 복합분체의 입도분포를 나타내고 있는데 순수한 지르코니아의 경우가 입도 분포 범위는 물론 입자크기도 제일 작다고 할 수 있다. 반면에 복합분체는 큰 입자의 범위에서는 순수한 알루미늄과 비슷한 분포를 보여주고 있지만 $1\mu m$ 이하의 범위에서는 순수한 알루미늄보다 더 많은 미세한 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다. Fig. 10은 용액의 농도에 따른 분체의 입도 분포를 보여주고 있는데 다른 에멀전 제조조건 변화에 대한 결과와 마찬가지로 입도 분포 곡선이 복잡하기 때문에 시료간의 명확한 구별이 용이하지 않다. 따라서 보다 정확한 비교를 하기 위해 모든 시료의 입도 분포 데이터로부터 Table 2와 Fig. 11에서와 같이 평균 입자크기를 계산하여 비교 분석하였다.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 본 실험에서 제조한 일반적인 평균 입자크기는 전자현미경으로 관찰한 입자크기보다 훨씬 큰 $3\sim 6\mu m$ 정도로 다른 습식 방법에 의해 제조된 입자크기(SEM이나 TEM에 의하여 측정된 값)보다 큰 값을 보여주고 있다. 이는 본 연구에서 사용한 X-ray Sedigraph가 $0.5\mu m$ 이하의 입자를 정확하게 검출하기 어렵고 또한 여과과정에서 사용한 여과지의 기공이 $1\mu m$ 로서 이 이하의 입자들이 석유와 함께 빠져나갈 위험성이 있는데 기인된

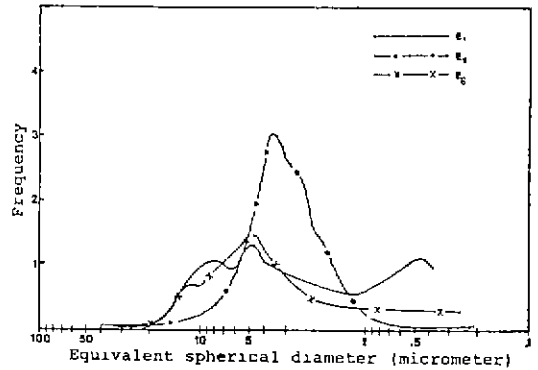


Fig. 9. Particle size distribution by the X-ray sedigraph.

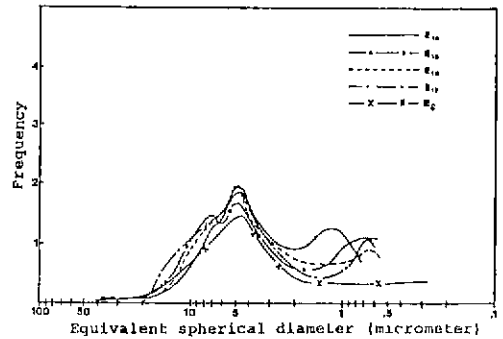


Fig. 10. Particle size distribution according to the concentration of salt in solution.

다고 할 수 있다. 특히 소량 제조시에는 미분의 분율이 적어져 전체적인 평균입경이 커지기 때문에 차후 미분의 손실을 막기위한 여과장치와 개선이 요구된다.

Fig. 11 은 Table 2 의 결과를 보여주고 있는데 Fig. 11-(a) 와 (b) 로부터 용액의 농도나 계면활성제의 첨가량이 증가할수록 평균입경이 작아짐을 알 수 있다. 이러한 영향은 현등¹⁾ 과 Akinc 등의 보고²⁾ 와도 일치하고 있으나 Fig. 11-(c) 의 경우는 용액/석유 체적비가 증가함에 따라 평균입경이 감소하는 경향을 보여주는데 이는 상기자들의 연구결과와 정 반대되는 현상이므로 본 실험상의 오차에 기인된다고도 생각할 수 있지만 이에 대한 원인은 아직 불확실하다.

Al₂O₃-ZrO₂ 복합분체의 밀도는 900 °C 에서 하소한 분체에 대하여 측정하였으며 Fig. 12 에 주어진 것과 같다. 밀도값은 15몰% 지르코니아를 함유한 복합분체의 경우 에멀전 조건과 관계없이 모두 3.5 ~ 3.6 g/cm³ 정도로서 이론밀도 3.7 g/cm³ 과 비교할때 에멀전법에 의하여 제조된 분체는 기공율이 아주 적은 치밀한 분체임을 알 수 있었다.

3) 분산 지르코니아의 구조

복합분체의 알루미늄 매트릭스내에 분산된 지르코니아의 구조변화를 관찰하기 위하여 Fig. 5 에서 알 수 있는 바와 같이 모든 지르코니아가 정방정으로 존재할 수 있는 온도 범위에서 열처리한 후 상온에서 X-ray 회절분석을 실시하였다. Fig. 13 은 복합분체를 1200 °C 에서 2시간 동안 열처리 하였을 때 지르코니아의

Table 2. Average Particle Size of Composite Powders.

Sample No.	Average particle diameter (μm)
E ₁	4.173
E ₆	4.638
E ₉	3.502
E ₁₀	9.115
E ₁₁	6.623
E ₁₂	5.563
E ₁₃	3.801
E ₁₄	5.530
E ₁₅	4.596
E ₁₆	4.198
E ₁₇	4.230
E ₁₈	6.323
E ₁₉	6.895
E ₂₀	3.607
E ₂₁	4.595
E ₂₂	3.328

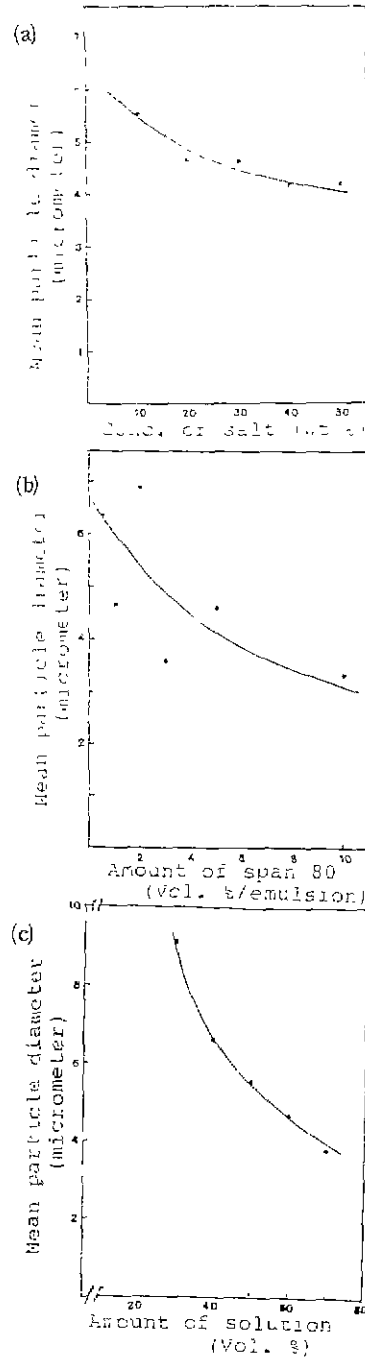


Fig. 11. Variation of average particle size of composite powders with (a) concentration of salt in solution, (b) amount of span 80 in emulsion, and (c) volume ratio of solution/ kerosene.

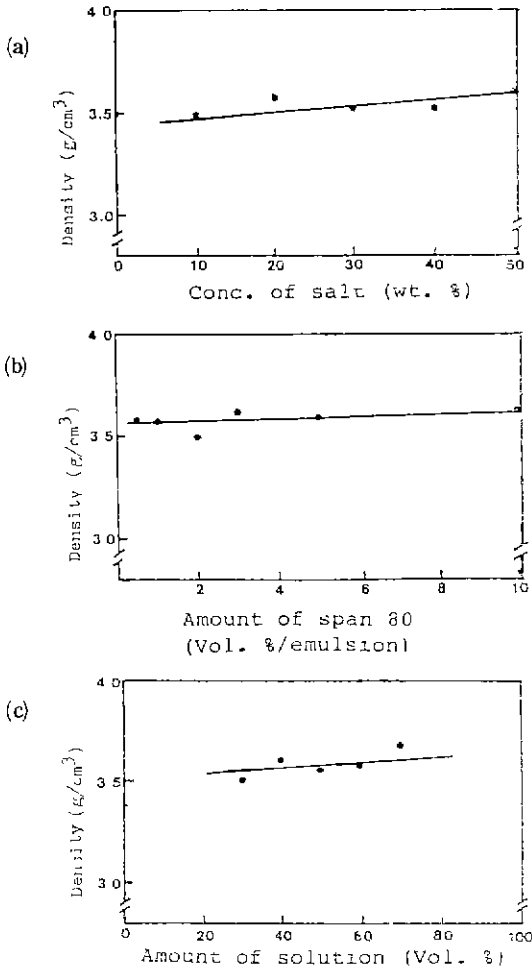


Fig. 12. Variation of density of 85 mole % Al_2O_3 -15 mole % ZrO_2 composite powders calcined at $900^\circ C$ for 2 hrs with (a) concentration of salt in solution, (b) amount of span 80 in emulsion, and (c) volume ratio of solution/kerosene.

함량과 복합분체의 제조방법에 따른 결정구조 변화를 나타내 주고 있다.

Fig. 13-(a)~(c)는 에멀전법에 의하여 제조된 복합분체에 있어서 지르코니아 함량에 따른 구조변화를 보여주고 있는데 $1200^\circ C$ 에서 열처리 하였을때는 지르코니아의 함량이 1.66 몰% (E_2)에서 21.63 몰% (E_3)까지 증가하여도 정방정 지르코니아만이 존재함을 알 수 있었다. 반면에 Fig. 13-(d)~(f)는 시약용 원료를 기계적으로 혼합하여 만든 복합분체 (E_{24})

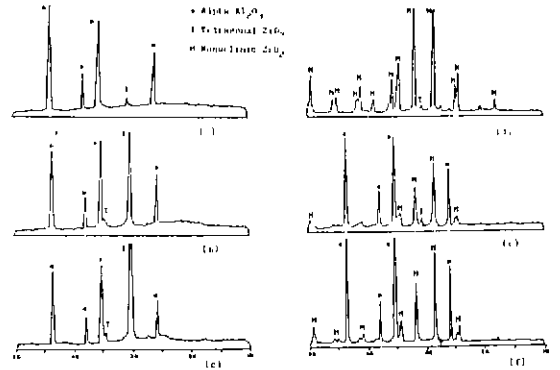


Fig. 13. XRD curves of composite powders heat-treated at $1200^\circ C$ for 2 hrs. (a) sample E_2 , (b) sample E_6 , (c) sample E_3 , (d) pure ZrO_2 -sample E_3 , (e) sample E_{23} and (f) sample E_{24} .

의 경우에는 단사정 지르코니아만이 존재하고 에멀전법에 의하여 제조한 순수한 지르코니아 (E_9) 나 또는 에멀전법에 의한 순수한 알루미늄과 지르코니아를 기계적으로 혼합하여 만든 복합분체 (E_{23})의 경우에는 단사정과 소량의 정방정 지르코니아를 포함한 혼합상으로 이루어져 있음을 보여주고 있다. 따라서 Garvie⁹⁾나 Whitney¹⁰⁾가 제시한 바와 같이 상온에서 정방정 지르코니아가 존재하기 위해서는 매트릭스의 억제효과나 미립자의 균일분산이 요구되기 때문에 Fig. 13의 결과로부터 에멀전법에 의하여 제조된 복합분체의 경우에는 복합화 과정에서 알루미늄 매트릭스내에 미립자의 지르코니아가 균일분산되어 정방정 지르코니아만이 존재할 수 있는 반면에 단이나 또는 기계적 혼합에 의한 경우에는 이상과 같은 효과를 기대할 수 없으므로 주로 단사정만이 존재한다고 할 수 있다.

이상의 결과로부터 에멀전방법은 상전이에 의한 안정증진 효과를 기대할 수 있는 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체를 제조하기 위한 복합화 과정에서 미세한 지르코니아의 균일분산을 만족시킬 수 있는 효율적인 방법임을 알 수 있었으며, 차후 에멀전법에 의하여 합성한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체의 소결성 및 복합체의 파괴인성과 열충격저항 증진 효과에 대한 결과가 본 논문의 후속편에 발표될 것이다.

IV 결론

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 \sim 18 H_2O$ 와 $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ 용액-span 80-석유계의 에멀전은 열역학적으로는 불안정

하나 속도론적인 면에서 준 안정한 상태이며 액적입자의 크기는 대략 $1.5 \mu\text{m}$ 정도였다. 합성 복합분체의 평균 입자크기는 용액의 농도와 span 80의 첨가량이 증가할수록 감소하였으며 밀도는 15몰퍼센트 지르코니아를 함유한 경우 $3.5 \sim 3.6 \text{ g/cm}^3$ 정도로서 에멀전 제조 조건에 무관하였다. 복합분체는 구형으로서 입경이 20 ~ 30 nm의 일차입자들이 $1 \mu\text{m}$ 정도의 에그로머레이트를 형성하였으며 1200 °C에서 열처리하였을 때 알루미나 매트릭스내에 존재하는 모든 지르코니아가 정방정성이었으므로 미립자의 지르코니아가 균일하게 분산되었음을 알 수 있었다.

에멀전-석유 증발법은 Al_2O_3 - ZrO_2 복합분체 합성에서와 같이 다상분체 분체 합성을 위한 매우 효율적인 방법으로 평가되었다.

「감사의 글」

본 연구는 1986년도 한국과학기술원 목적기초 연구비의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. N. Claussen, "Fracture Toughness of Al_2O_3 with an Unstabilized ZrO_2 Dispersed Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(1-2), 49-51 (1976).
2. N. Claussen, "Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, (1-2), 85-86 (1978).
3. F.F. Lange, "Transformation Toughening," *J. Mat. Sci.*, **17**(1), 235-54 (1982).
4. D.W. Johnson, Jr., "Nonconventional Powder Preparation Techniques," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**(2), 221-24 (1981).
5. P. Reynen, H. Bastius, and M. Fiedler, "The Use of Emulsions in the Preparation of Ceramic Powders," in *Ceramic Powder*,

edited by P. Vincenzini, pp. 499-504, Elsevier, Amsterdam (1983).

6. S.H. Hyun, J.G. Paik, and S.R. Song, "Preparation of Al_2O_3 - ZrO_2 Composite Powders by the Use of Emulsions: I. Thermodynamic Model of the Emulsion Stability," *J. Korean Ceramic Society*, **24**(6), 593-601 (1987).
7. D.W. Spronson and G.L. Messing, "Preparation of Alumina-Zirconia Powders by Evaporative Decomposition of Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(5), C-92 (1984).
8. M. Akinc and K. Richardson, "Preparation of Ceramic Powders from Emulsions," in *Better Ceramics Through Chemistry II*, edited by C.J. Brinker, D.R. Ulrich, and D.E. Clark, pp.99-109, Materials Research Society, Pittsburg (1986).
9. R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," *J. Phys. Chem.*, **69**(4), 1238-43 (1965).
10. E.D. Whitney, "Effect of Pressure on Monoclinic-Tetragonal Transition of Zirconia: Thermodynamics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(12), 612-13 (1962).

— 정 정 —

에멀전을 이용한 Al_2O_3 - ZrO_2 복합체의 제조 :

I. 에멀전 안정화에 대한 열역학적 모델

현상론 · 백종규 · 송승룡

한국요업학회지, **24** (6), 593 ~ 601 (1987)

식 (15)에서 $\sqrt{\rho/3RBN}$ 을 $\sqrt{\rho/3R}$ BN으로 정정함. p600의 10행과 결론 부분 10행에서 "가능한 용액의 농도와 용액/석유..."라는 표현을 "가능한 용액의 농도를 높게 하고 용액/석유..."로 정정합니다.