

에멀전을 이용한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체의 제조 (IV) :
에멀전-분무열분해법

현상훈·김동준

연세대학교 요업공학과

(1990년 8월 3일 접수)

Preparation of $Al_2O_3-ZrO_2$ Composite Powders by the Use of Emulsions(IV) :
Emulsion-Spray Pyrolysis Method

Sang-Hoon Hyun and Dong-Joon Kim

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received August 3, 1990)

요 약

세라믹 분체 합성을 위한 새로운 에멀전-분무열분해 공정이 개발되었으며 이 방법에 의하여 제조된 $Al_2O_3-20 w/o$ ZrO_2 복합분체 특성이 연구되었다.

합성 복합분체는 입경이 약 $0.1\sim 0.4 \mu m$ 범위인 구형의 치밀한 입자들로서 에멀전-석유증발법으로 제조한 분체와 마찬가지로 $1200^\circ C$ 에서 열처리한 Al_2O_3-20w/o ZrO_2 복합체내의 모든 지르코니아는 상온에서 정방정 지르코니아로 존재하였으며 $1650^\circ C$ 에서 4시간 소결한 복합체의 상대밀도와 파괴인성 값은 각각 95%와 $5.2 MPa \cdot m^{1/2}$ 이었다.

ABSTRACT

A new process of emulsion-spray pyrolysis for synthesizing ceramic powders was developed and the characteristics of Al_2O_3-20w/o ZrO_2 composite powders prepared by this method were investigated.

The composite powders synthesized in this study were spherical dense particles with $0.1\sim 0.4 \mu m$ of diameter. As found in powders derived by the emulsion-hot kerosene drying method, all zirconia in Al_2O_3-20w/o ZrO_2 powders heat-treated at $1200^\circ C$ was in the tetragonal form at room temperature. The relative density and the fracture toughness of composites sintered at $1650^\circ C$ for 4 hrs were 95% and $5.2 MPa \cdot m^{1/2}$, respectively.

1. 서 론

세라믹 복합분체 또는 다성분계 분체를 효율적으로 합성하기 위하여 여러가지 액상법들이 사용되어져 왔다. 알루미늄의 파괴인성과 열충격저항을 증진시키기 위한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체의 제조에 관한 본 논문의 전편²⁻⁵⁾에

서 제시한 바와 같이 에멀전법은 다른 액상법에 비해 실험조각 면에서 단순할 뿐만 아니라 조성조절이 용이하고 균질한 미립구형의 분체를 얻을 수 있는 장점을 갖고 있다.

액상법 중에서도 용액-분무열분해법^{6,7)}은 금속염 용액을 고온 분위기 중에 분무시키 순간적으로 열분해시키는 방

법으로서 다성분계 분체합성인 경우에 조성조절이 용이하고 기화과정에서 발생될 수 있는 선택적 결정화를 분무액 내에 국한시켜 최소화 하므로써 균질한 미립의 분체 제조가 가능하다. 또한 용액의 농도와 분무압에 의하여 입자의 크기를 어느 정도까지 조절할 수 있을 뿐만 아니라 대량생산에 적합하기 때문에 산업적인 응용에 많은 시도가 이루어지고 있다. 반면에 에멀전법²⁻⁶⁾을 사용하므로써 분무열분해법에서의 분무액적크기보다 훨씬 작은 용액의 액적(1.5 μm 이하)을 만들 수 있고 급증발시킬 수 있기 때문에 분무열분해법에서 보다 효율적으로 분체를 제조할 수 있다. 그러나 종래의 에멀전-석유증발법^{3,4,8,9)}이나 에멀전-공침법⁵⁾은 분체의 물리화학적 특성을 연구하기 위한 실험실적 규모의 분체합성에는 적합하나 대량생산을 위한 산업화가 용이하지 않다. 따라서 엄격한 화학양론적 조성 조절을 요구하는 균질한 구형미립의 다성분계 분체를 대량으로 합성하기 위한 공정으로서 분무열분해법과 에멀전법의 장점을 서로 결합시킬 수 있는 새로운 에멀전-분무열분해 공정개발이 기대된다.

본 연구에서는 아직까지 시도된 바가 없는 에멀전-분무열분해 공정을 개발하기 위한 기초연구로서 에멀전 특성,

분무조건, 그리고 열분해 조건(분무온도, 분위기, 분무안) 등이 합성분체 특성과 최종 복합체의 물성에 미치는 영향을 규명함과 동시에 에멀전-분무열분해법에 의한 효율적인 분체합성 공정을 제시하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험의 총괄적인 공정도는 Fig.1과 같고 구체적인 장치 및 방법에 대한 설명은 문헌¹⁰⁾상에 주어져 있으며 주요 내용은 다음과 같다.

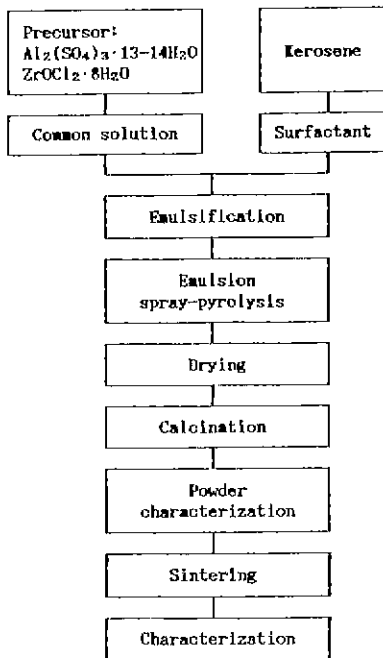
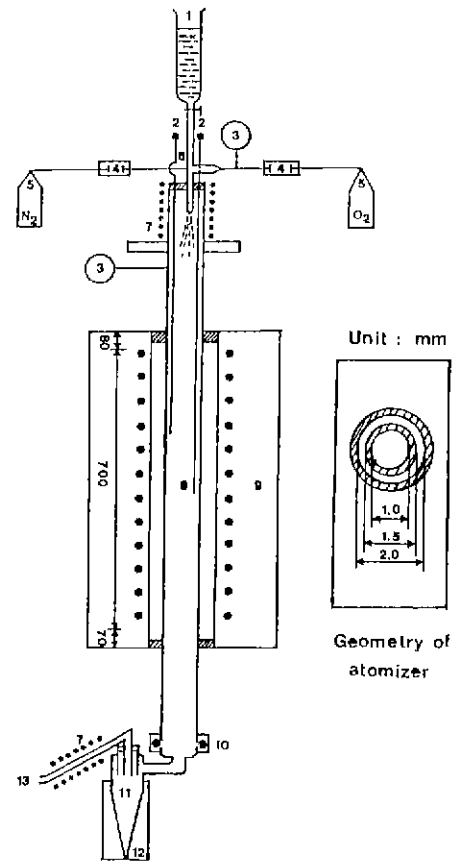


Fig.1. Overall experimental flow chart.



- | | |
|-----------------------|---|
| 1. Emulsion supplier | 8. Quartz reaction tube
(φ 80mm, L 1500mm) |
| 2. Thermocouple | 9. Pyrolysis furnace |
| 3. Pressure gage | 10. O-ring |
| 4. Ball flow meter | 11. Cyclone-type receiver |
| 5. Gas tank | 12. Heating mantle |
| 6. Atomizer | 13. Vent |
| 7. Water-cooling coil | |

Fig.2. Apparatus for emulsion-spray pyrolysis.

2.1. 분무 열분해 장치

에멀전-분무열분해 장치는 Fig.2와 같이 설계제작하였으며 분무기(atomizer)는 파이렉스 재질의 2류체 노즐형(two flow internal type)으로 대표적인 규격은 Fig.2에 표시한 바와 같다. 분유량계(~ 10 l/min)와 압력계를 이용하여 분무 기체의 유량과 분무압력을 측정하였으며 열분해 분위기를 조절하기 위하여 질소와 산소가스의 혼합비율 임의로 조절할 수 있도록 하였다. 또한 반응관 내의 온도 구배는 반응관 중앙에 고정시킨 열전대와 상하로 이동할 수 있는 열전대를 이용하여 측정하였다.

2.2. 에멀전 제조

Al_2O_3-20 w/o ZrO_2 복합분체 제조를 위한 알루미늄과 지르코니아의 공급원으로는 시약급 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 13-14H_2O$ 와 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 사용하였다. 에멀전은 HLB 값이 4.3인 span 80을 계면활성제로 사용하여 급속 열 수용액을 분산매인 석유상에 분산시킨 water-in-oil 타입으로 본 논문의 전편³⁾에서와 동일한 방법으로 제조하였다. Al_2O_3/ZrO_2 의 중량비를 80/20으로 선정된 이유는 본 논문의 전편인 에멀전-가열식유 증발법^{3,4)}에 의한 연구 결과 지르코니아 함량이 20 w/o 일 때 상온에서의 정빙점 지르코니아 존재량이 최대였으며 또한 가장 높은 파괴인성을 나타내었기 때문이었다.

일반적인 분무열분해법에서와는 달리 에멀전인 경우는 분무조작이 매우 어렵기 때문에 분무특성을 좌우할 수 있는 에멀전의 점도와 분무액적 크기를 측정하였다. 에멀전 점도는 Model-B형 점도계로 측정하였으며 분무액적크기는 분무액적이 측정면과 접촉할 때 퍼지는 현상을 최소화하기 위하여 magnesium oxide film 법^{11,12)}을 이용하여 측정하였다.

2.3. 복합분체 제조 및 분석

특정 분무열분해 조건(분무온도, 분위기, 분무압) 하에서 에멀전을 분무열분해시켜 얻은 분체를 건조-하소하여 최종 Al_2O_3-20 w/o ZrO_2 복합분체를 제조하였다. 분무열 분해된 분체의 하소온도 및 상전이 온도를 결정하고 분체 내에 잔존하는 미분용물의 열적특성을 알아보기 위하여 10 °C/min의 승온속도로 1000 °C까지 열분석을 행하였다. 또한 $600 \sim 1200$ °C까지 100 °C 간격으로 한시간씩 열처리 한 분체를 상온에서 X-선 회절분석하여 온도에 따른 결정상을 분석하였으며 합성 복합분체의 형상 및 입자크기는 SEM과 TEM을 이용하여 관찰하였다. 알루미늄 기지대에 존재하는 미립의 지르코니아의 균일 분산성은 1200 °C

로 열처리한 복합분체에 대한 X-선 회절분석 결과로 부피 상온에서 존재할 수 있는 정방정 지르코니아 양에 의해서 확인하는 간접적인 방법^{3,13)}을 이용하였다

2.4. 복합체의 소결 및 물성 측정

복합체의 소결은 복합분체를 1000 kg/cm²의 성형압으로 원판형 시편을 제조한 뒤 20000 psi로 iso-static pressing 한 후 1650 °C에서 4시간 동안 실시하였다. 소결체의 밀도 측정은 Archimedes 법에 의하였으며, 복합체의 소결성은 X-선 분석을 이용한 Garvie¹⁴⁾ 등의 방법에 의하여 계산한 이론밀도에 대한 상대밀도로 측정하였으며 소결체의 미세구조는 1450 °C에서 2시간 동안 열 에칭한 뒤 표면을 SEM으로 관찰하였다. 상온에서 각 시편내에 존재하는 정방정 지르코니아와 단사정 지르코니아비는 X-선 회절분석에서 얻은 각 상에 대한 피크 강도를 이용하는 Garvie 등의 Polymorph 법¹⁵⁾에 의하여 구하였다. 파괴인성은 Vickers Microhardness Tester를 이용하여 8 kg의 하중으로 압입하였을 때의 균일의 길이로 부터 Charles-Evans 식¹⁶⁾, Niihara 식¹⁷⁾과 Fuller-Lawn 식¹⁸⁾을 이용하여 얻은 K_{IC} 값과 경도값을 구하여 비교분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 에멀전 분무특성

용액-분무열분해법에서와는 달리 에멀전 분무를 용이하게 하기 위하여서는 가능한 한 에멀전의 점도를 낮출 필요가 있다. 에멀전의 점도는 non-Newtonian 유체로서 유화제 span 80의 첨가량에 따라 민감하게 변화된다. 즉 첨가량을 0.5 v/o에서 4.0 v/o까지 증가시키면 점도는 6.0 rpm의 낮은 전단속도하에서 측정하였을 때 170 cP에서 2340 cP까지 급증하게 된다. 따라서 점도를 낮추기 위하여서는 유화제의 첨가량을 적게하는 것이 바람직하나 너무 적으면 에멀전 안정성이 좋지않기 때문에 본 실험에서는 분무가능한 범위인 400 cP 정도의 점도를 갖고있을 뿐만 아니라 장시간 안정한 에멀전이 될 수 있도록 하기 위하여 1 v/o의 span 80을 첨가하였다.

분무열분해법에 있어서 합성분체의 입도 및 응집현상을 좌우하는 가장 중요한 인자중의 하나가 분무액적의 크기이다. 그러나 에멀전-분무열분해법에서는 최종 합성분체의 입차입자의 크기는 에멀전내의 액적에 의하여 좌우되기 때문에 분무액적의 크기는 합성분체의 입도에 큰 영향

을 미치지 않을 것이라는 것이 본 합성공정의 장점이지만 응집현상은 분무액적의 크기에 따라 좌우될 수 있기 때문에 가능한 한 작은 것이 바람직하다. Magnesium oxide 법에 의해 얻은 분무액적에 대한 광학현미경 사진의 일례가 Fig. 3에 주어져 있다. 분무조건에 따른 현미경 사진으로 부터 직접 구한 에멀전 액적의 평균크기는 분무압이 0.15 atm 일 때 30 μm 정도이고 0.20 atm 이상이면 대략 20 μm 정도로서 분무압이 증가할수록 액적크기가 감소함을 알 수 있었다. 또한 span 80의 첨가량과 교반시간에 따른 평균입경 변화는 Table 1에 주어진 바와 같다. 이들 평균입경에서 알 수 있는 바와 같이 에멀전 분무액적의 크기는 예상보다 훨씬 작은 20~30 μm 정도로서 Ciminelli¹⁷⁾가 발표한 용액-분무열분해법의 평균분무액적 크기인 약 10 μm 정도보다는 크지만 일반적인 용액-분무 열분해법에서 보다 다소 액적이 커도 무방하다는 가정에 비추어 볼 때 만족스러운 결과라고 할 수 있었다.

이상에서 얻은 결과와 예비실험 결과로부터 본 실험에

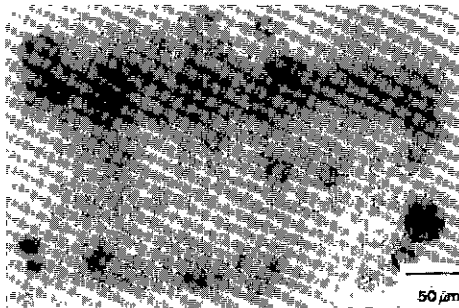


Fig. 3. Photographs of emulsion-spray droplet impressions used for droplet size measurement (span=1.0 vol.% and $P_N=0.25$ atm).

Table 1 Mean Diameter of Emulsion-Spray Droplet.

Amount of Span 80 (vol. %)	Mean Diameter (μm)	Stirring Time (min)	Mean Diameter (μm)
0.5	27.17	30	23.50
1.0	23.96	60	23.96
2.0	22.54	90	22.12
4.0	25.07	120	26.02
Stirring 6500 rpm Stirring Time : 60 min Nozzle Press : 0.25 atm		Stirring 6500 rpm Span 80 1 vol % Nozzle Press. 0.25 atm	

서의 복합분체 합성을 위한 분무열분해조건을 Table 2에 서와 같이 선정하였다. 로 중앙부의 온도(T_N)를 900 $^{\circ}\text{C}$ 와 950 $^{\circ}\text{C}$ 로 선정된 것은 황산알루미늄의 분해온도인 830 $^{\circ}\text{C}$ 보다 높은 온도에서 에멀전을 분무해야 출발물질로 사용한 염들이 분해될 수 있기 때문이었다. 본 실험의 온도 범위에서는 사용한 반응관이 매우 크기 때문에 분무전후의 온도 변화는 관찰할 수 없을 정도이었다. 분무압에 다른 분체의 특성변화를 알아보기 위하여 표에서와 같이 분무압을 변화시켰으며 분무압이 증가할수록 가스유량도 증가하므로 본 실험에서는 분무압을 기준으로 하여 가스유량을 조절하였다. 또한 열분해 분위기에 따른 영향을 관찰하기 위하여 Table 2에서와 같이 분위기를 조절하였다. 특히 질소 분위기 하에서는 반응관 내의 압력 상승이 거의 없었으나 산소 분압이 있는 분위기에서는 석유상의 급격한 연소에 의해서 상당한 내부 압력 증가가 일어나기 때문에 이를 방지하기 위한 충분한 배기 장치 설치와 운전상의 주의를 요한다.

3.2. 합성분체의 특성

분무열분해 분체의 열처리 온도에 따른 상변화를 규명하기 위하여 Table 2에 주어진 조건하에서 분무열분해한 분체들에 대한 X-선회절분석을 실시하였으며 그 중 대표적인 일례가 Fig. 4와 5에 주어져 있다. Fig. 4는 질소분위기 하에서 로 중앙부의 온도(T_N)가 900 $^{\circ}\text{C}$ 일때 (시료 EN-3)의 분무열분해 분체에 대한 것이며 Fig. 5는 단지 질소분위기를 공기분위기로 바꾼 시료(ENO-3)에 대한 것으로서 분위기에 관계 없이 열처리하지 않은 분무 열분해 분체는 모두 비정질상태를 보여주고 있다. 이들 그림

Table 2. Selected Conditions for Emulsion-Spray Pyrolysis.

Sample Name	Nominal Temp. T_N ($^{\circ}\text{C}$)	Atmosphere	Nozzle Pressure (atm)	Flow Rate (N_2/O_2 : l/min)
EN-1	900	nitrogen	0.15	6.2/0.0
EN-2	900	nitrogen	0.20	8.0/0.0
EN-3	900	nitrogen	0.30	10.0/0.0
EN-4	950	nitrogen	0.30	10.0/0.0
ENO-1	900	air	0.15	5.2/1.5
ENO-2	900	air	0.20	6.7/2.0
ENO-3	900	air	0.30	8.0/2.2
ENO-4	950	air	0.30	8.0/2.2
ENO-5	900	oxygen*	0.30	5.0/5.0

* Oxygen content=50 vol %

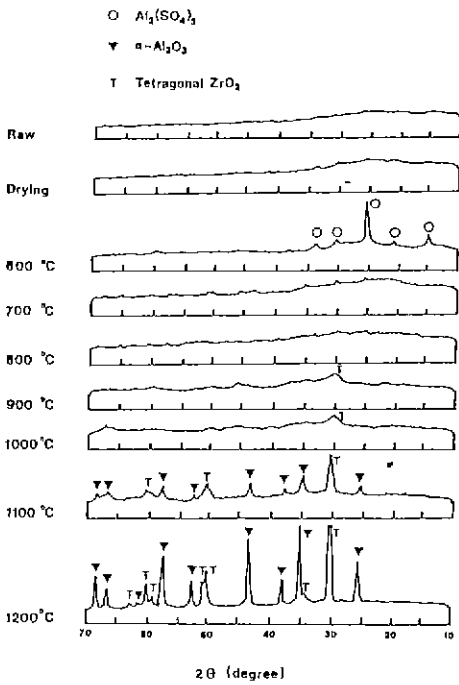


Fig. 4. XRD curves of emulsion-spray pyrolyzed powder heat-treated at various temperatures ($T_N=900\text{ }^\circ\text{C}$, in nitrogen atmosphere).

에서 알 수 있는 바와 같이 잔존 황산알루미늄 피크가 존재하는데, 이는 반응관 내의 온도구배 상에서 황산알루미늄의 분해온도인 $830\text{ }^\circ\text{C}$ 정도보다 높은 온도가 되는 부분이 짧아서 이 온도범위에서의 체류시간(residence time)이 충분치 않기 때문에 황산염의 불완전 열분해에 의한 것으로 설명될 수 있다. 또한 열분해 용액을 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 분무열분해 하였음에도 불구하고 잔존 황산알루미늄의 피크가 열분해 분체나 건조 분체에서 나타나지 않는 이유는 분무열분해 시간이 매우 짧아서 결정화가 이루어지지 않기 때문인 반면에 Fig.4와 5에서처럼 1시간씩 열처리하였을 때에는 황산알루미늄의 피크가 나타나고 있다. 따라서 황산알루미늄을 완전히 열분해 시키기 위하여서는 로 중앙부의 온도를 높여주든지 또는 가열부분을 길게하여 체류시간을 충분히 해주어야만 하는데, 본 실험에서 온도를 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 로 하여 분무열분해를 시도하였으나, X-선 피크상의 결정화도로 보아 황산염의 양이 줄기는 하였지만 여전히 잔존하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 황산염을 완전히 제거하기 위하여 열분해 온도를 더 이상 높일 경우

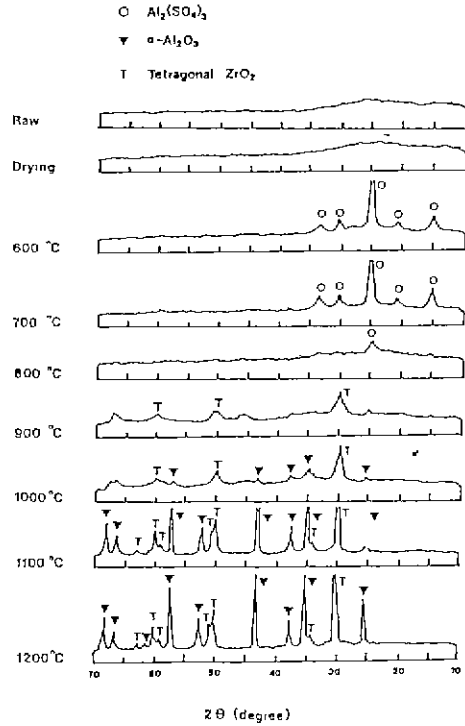
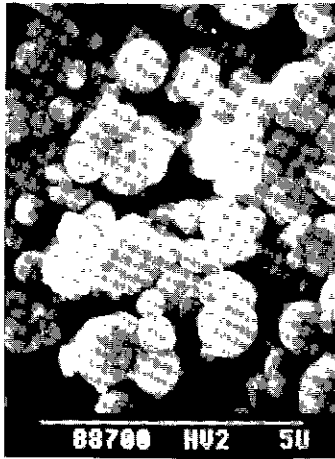


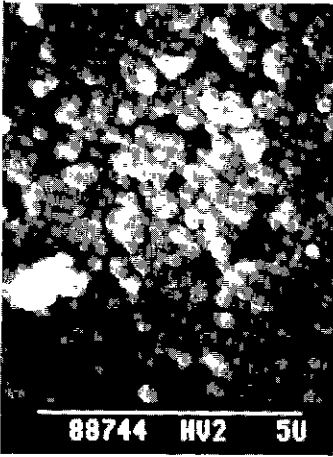
Fig. 5. XRD curves of emulsion-spray pyrolyzed powder heat-treated at various temperatures ($T_N=900\text{ }^\circ\text{C}$, in air)

합성분체간의 응집정도가 증가할 뿐만 아니라 예비소결에 의한 분체의 반응성이 저하될 우려가 있기 때문에 반응관 내의 가열부분을 보다 길게하고 체류시간을 충분하게 할 수 있도록 조작하는 것이 바람직하다.

Table 2에 주어진 시료에 대한 열분석 결과¹⁰⁾와 황산알루미늄에 대한 열분석 및 열처리 온도에 따른 X-선회절 분석 결과³⁾에서 볼 때 황산알루미늄은 대략 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 까지는 결정상으로 존재하다가 $800\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 분해되는데 반하여 Fig.4에서는 훨씬 낮은 온도인 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 황산알루미늄 피크가 존재하지 않고 있다. 이와 같은 현상은 에멀전을 질소분위기 하에서 분무하였을 때 석유상이 산화되지 않고 탄화되어 남아있는 탄소의 산화에 따른 발열에 의하여 분체의 온도가 순간적으로 황산알루미늄의 분해온도 이상으로 될 수 있기 때문이다. 그러나 Fig.5에서와 같이 산소분위기 하에서 분무하였을 때에는 대부분의 석유가 분무시에 산화되어 잔존 탄소의 탄화에 의한 발열효과를 기대할 수 없기 때문에 순수한 황산알루미늄에서의 같



(a)

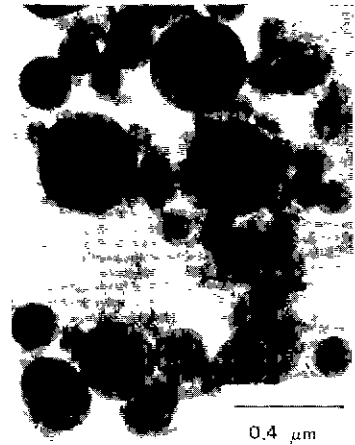


(b)

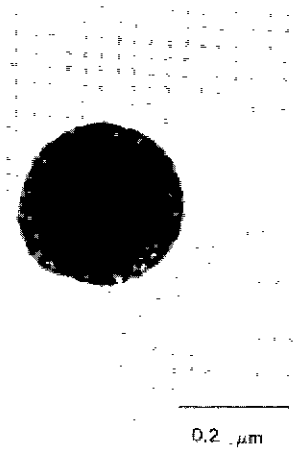
fig. 6. SEM photographs of emulsion-spray pyrolyzed powders ($T_N=900\text{ }^\circ\text{C}$, $P_N=0.3\text{ atm}$, in nitrogen atmosphere) : (a) dried and (b) heat-treated at $900\text{ }^\circ\text{C}$.

이 대략 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 까지도 분해되지 않고 결정형태로 존재하게 된다. 또한 Table 2에서와 같이 분무압력에 따른 분무열분해 분체에 대하여 열분석 및 X-선회절분석을 실시하였으나 분무압의 영향은 거의 무시할 수 있었다.

본 논문의 전편인 에멀전-가열석유증발법³⁾에서와 마찬가지로 α -알루미나와 정방정 지르코니아는 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (특히 공기분위기 하에서는 $1000\text{ }^\circ\text{C}$)에서 열처리 하였을 때 이미 상당량이 존재하고 있으며 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 완전한 α -알루미나와 정방정 지르코니아만이 존재하고 있다. 이처럼 상



(a)



(b)

Fig. 7. TEM photographs of emulsion-spray pyrolyzed powders heat-treated at $900\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_N=900\text{ }^\circ\text{C}$, $P_N=0.3\text{ atm}$, in nitrogen atmosphere) . (a) weak agglomerates and (b) an agglomerate of primary particles.

온에서 모든 지르코니아가 정방정형으로 존재하기 위하여서는 Garvie¹⁸⁾나 Whitney¹⁹⁾가 제시한 바와 같이 매트릭스의 억제효과나 지르코니아 미립자의 균일 분산이 요구되기 때문에 에멀전-분무열분해법에 의하여 합성된 복합분체의 경우에는 에멀전-석유증발법의 경우에서와 마찬가지로 미립자의 지르코니아가 알루미나 매트릭스 내에 균일 분산되어 있다고 할 수 있다.

Fig. 6~8은 합성분체의 형상 및 크기를 보여주는 전자



Fig. 8. TEM photograph of emulsion-spray pyrolyzed powders heat-treated at 900 °C ($T_N=900$ °C, $P_N=0.3$ atm, in air).

현미경 사진들이다. Fig.6(a)는 분무열분해하여 얻은 분체(EN-3)를 건조한 것으로서 입경이 $1.5\mu m$ 정도 이하의 불균일한 크기의 구형의 입자들로 구성되어 있다. 특히 이들 입자들은 Fig.4에서 알 수 있는 바와같이 비정질상일 뿐만 아니라 질소분위기 하에서 열분해시킨 것이기 때문에 많은 탄소가 함유되어 입자 크기도 커져있음을 알 수 있다. 그러나 이들 분체를 900 °C에서 하소하였을 때에는 Fig.6(b)에서처럼 입자 크기가 $0.1\sim 0.4\mu m$ 정도 이하로 건조 분체에서보다 훨씬 작아졌을 뿐만 아니라 구형을 유지하면서 입자 크기도 균일하다. 이처럼 하소에 의하여 입자 크기가 작아지는 것은 주로 탄소의 산화와 수축에 의한 것이며 또한 탄소가 분무열분해 분체내에서 매트릭스 역할을 하여 하소공정까지의 복합분체간의 응집을 어느정도 억제할 수 있기때문에 최종 하소분체의 응집정도가 감소될 수도 있다. 하소분체에 대한 Fig.7(a)의 TEM 사진에서 알 수 있는 바와 같이 다음에 설명할 Fig.8에서보다 치밀한 구형의 입자들이 부분적으로 약하게 응집되어 있음을 알 수 있다. Fig.7(b)는 하나의 에멀전 액적에 의해 생성된 전형적인 구형의 입자로서(이들 입자를 초음파로 분산시킨 후에 관찰한 TEM 사진은 본 논문에 주어지지 않지만) 대략 20 nm 정도의 일차입자들이 응집되어 하나의 입자를 이루고 있음을 보여주고 있다. 반면에 Fig.8은 Fig.7의 경우와는 달리 산소분위기에서 분무열분해시킨 후 900 °C에서 하소시킨 복합분체에 대한 TEM

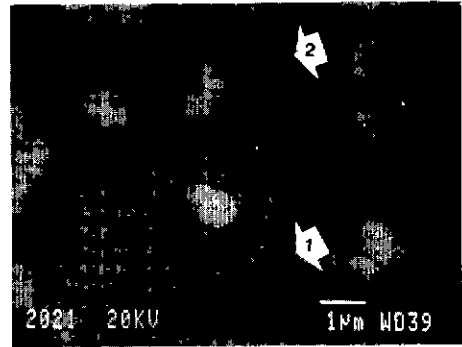


Fig. 9. SEM photograph of surface of the $Al_2O_3-ZrO_2$ composite sintered at 1650 °C for 4 hrs.

사진으로서 분무열분해 과정에서 황산염이 분해될 뿐만 아니라 oil 상이 직접 산화되기 때문에 질소분위기 하에서 보다 훨씬 다공성 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다.

이상과 같은 합성 복합분체의 특성을 에멀진-가열석유 증발법³⁾에 의한 것들과 비교해 볼 때 복합분체의 미세구조, 입자의 형상 및 크기 그리고 입자의 구형도 및 응집성 면에서 오히려 에멀진-분무열분해법이 더 좋은 결과들을 보여주고 있어서 앞으로 에멀진법의 산업화를 위한 실용적인 분체제조 공정으로 평가될 수 있을 것이다.

3.3. Al_2O_3-20 w/o ZrO_2 복합체 소결 및 물성

Al_2O_3-20 w/o ZrO_2 복합분체의 소결성을 규명하기 위하여 Table 2에 주어진 조건에 따라 합성한 분체들의 성형체를 1650 °C에서 4시간 동안 소결한 후 선수축율, 부피 밀도, 겉보기밀도 및 흡수율 등의 변화를 관찰하였는데¹⁰⁾ 이중 가장 대표적인 예가 Fig.9에 주어져 있다. Fig.9는 Fig.7에서의 같이 질소분위기 하에서 합성한 분체(시료 EN-3)를 소결하였을 때 95%의 이온성대밀도를 갖는 소결시편에 대한 표면 SEM 사진을 보여주고 있다. 그림상의 화살표 1과 2는 일반적인 고성범의 경우에는 각각 순수한 매트릭스인 알루미늄과 입체 사이에 존재하는 지르코니아로 예상할 수 있으나, EDAX 분석에 의하면 전혀 다른 결과를 보여주고 있다. 즉 1로 표시한 부분의 $Al_2O_3 : ZrO_2$ 의 비가 $56 : 44$ w/o 인 반면에 2로 표시한 부분에서는 $74 : 26$ w/o로 불순물은 개입되지 않았으나 조성인 $80 : 20$ w/o와는 차이가 있었다. 이 결과로부터 3-4 grain junction에 존재하는 grain은 순수한 지르코니아가 아니며 기지 자체도 순수한 알루미늄이 아님을 알

수 있었다. 물론 본 실험에서 사용한 EDAX의 특성상 직경과 depth profile에 있어서 1 μm 이하의 beam을 만들 수는 없으므로 분산된 지르코니아와 주변의 알루미늄의 영향이 작용하였을 것으로 예상할 수도 있다. 그러나 원자적 단위로 균일하게 혼합될 수 있는 액상법으로 제조된 분체를 소결하였을 경우 확산에 의해서 알루미늄과 지르코니아가 완전히 분리되어 고상법의 경우에서와 같이 1 μm 정도의 순수한 grain으로 존재할 수 있는 가능성은 희박하다. 즉 알루미늄-지르코니아 복합체에서는 제3상(화합물)이 생성되지 않을 뿐더러 고용체를 형성할 가능성도 거의 없기 때문에 EDAX 분석결과에서 ZrO₂-rich phase와 Al₂O₃-rich phase가 존재한다는 것은 액상법으로 제조한 복합체의 경우 두 성분이 독자적인 grain으로 존재할 수 없음을 보여주고 있다.

그림에서 알 수 있듯이 Al₂O₃-rich phase의 입자 크기는 2~3 μm 정도인 반면에 ZrO₂-rich phase의 입자는 1 μm 이하로서 대부분 3~4 grain junction에 균일 분산되어 있다. 이들 지르코니아 입자 크기와 900 °C에서 열처리한 분체의 입자 크기(Fig. 6(b))를 비교해 볼 때 거의 입자성장을 하지 않고 있음을 알 수 있는데, 이는 알루미늄이 지지 내에 미립의 지르코니아 입자가 균일하게 분산되어 있으므로 서로 접촉이 거의 불가능하여 자신의 입자성장이 억제될 뿐만 아니라 알루미늄에 의해서도 입자성장이 방해받는 복합적인 입자성장 억제효과²⁰⁾에 의한 것으로 설명될 수 있다.

Al₂O₃-20 w/o ZrO₂ 복합체의 파괴인성 증진효과를 규명하기 위하여 분무압과 분위기에 따른 K_{IC} 값을 Charles-Evans¹⁴⁾식, Niihara¹⁵⁾식, 그리고 Fuller-Lawn¹⁶⁾식을 이용하여 계산한 결과가 Table 3에 주어져 있다. 이 표에서 알 수 있는 바와 같이 Charles-Evans식과 Lawn-Fuller식에 의한 값은 거의 유사하나 Niihara식에 의한 값은 상당한 차이를 보여주고 있다. 이는 요업체와 같이

경도가 높고 취성이 있는 재료에서는 압입시 파괴 형태가 I 이외에 II, III의 요소가 제거될 가능성이 있기 때문에 요업체의 파괴인성값은 주로 상대적인 비교에만 유용되고 있는 실정이다. 따라서 에멀전-가열석유증발법³⁾에서 사용한 Charles-Evans식에 의하여 구한 값(5.8 MPa·m^{1/2})과 비교하여 보면 분무압이 낮을 때는 그 차이가 상당하나 분무압이 0.30 atm 일 때는 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 또한 분무압에 따른 K_{IC}값의 경향은 에멀전-가열석유증발법³⁾에서와 마찬가지로 분무압에 따른 정방정 지르코니아의 존재량¹⁰⁾과 그 경향이 비슷하였다. Claussen²¹⁾은 알루미늄 지지내에 지르코니아의 함량이 20 w/o일 때 K_{IC} 값이 4~7 MPa·m^{1/2} 정도라고 하였는데 본 실험 결과도 그 값과 유사한 값을 보여주고 있다. Lange²²⁾는 Al₂O₃-20 w/o ZrO₂ 시료를 1500 °C에서 2시간 동안 hot-pressing 하면 정방정 지르코니아의 존재비는 50%, 인성값은 5.71 MPa·m^{1/2}, 그리고 경도 값은 17.3 GPa인 것으로 보고하였는데 정방정 지르코니아 양¹⁰⁾과 인성값은 본 연구의 결과와 비슷하나 경도값에서는 큰 차이를 보여주고 있다.

이상의 결과로부터 에멀전-분무열분해법은 Al₂O₃-ZrO₂ 복합분체 제조에서와 같이 미세한 입자를 균일 분산시킬 필요가 있는 다성분계 분체제조에 매우 효율적이며, 특히 실험실적 분체제조에 극한되어온 에멀전법의 산업화를 위한 실용적인 분체제조 공정으로 평가될 수 있다.

4. 결 론

에멀전 분무시 분무압(0.15~0.50 atm)이 증가할수록 평균분무액적크기는 30~20 μm 범위에서 감소하였으며 분무압이 0.20 atm 이상에서는 약 20 μm 정도로 일정하였다. 에멀전-분무열분해시 분무온도(T_N=900, 950 °C)에 상관없이 분무열분해 분체내에는 잔존 황산염과 미반응 탄소가 존재하였다. 합성분체를 1200 °C에서 열처리하였을 경우 복합분체 내의 모든 지르코니아가 상온에서 정방정 ZrO₂상으로 존재하였기 때문에 미세한 지르코니아 입자가 α-Al₂O₃ 매트릭스 내에 균일하게 분산되어 있다고 예측할 수 있었다.

복합분체의 미세구조는 분무온도, 분무압, 분위기 및 열처리 온도에 무관하게 구형 입자였으며 900 °C에서 열처리하였을 때 입경이 약 0.1~0.4 μm 정도이었고 입자의 치밀성과 응집성은 산소분위기 하에서 분무한 것 보다는

Table 3. K_{IC} Values of Al₂O₃-20 w/o ZrO₂ Composites Sintered at 1650°C for 4hrs.

Sample Name	Hardness (GPa)	K _{IC} (MPa·m ^{1/2})		
		Evans Eq.	Niihara Eq.	Lawn Eq.
EN-1	8.3	4.0	5.1	3.9
ENO-1	11.9	4.3	5.4	4.2
EN-3	9.8	5.2	6.6	5.1
ENO-3	12.8	5.2	6.6	5.1

질소 분위기 하에서 분무한 것이 우수하였다. 에멀전-분무 열분해법에 의하여 합성한 분체를 1650 °C에서 4시간 동안 소결한 복합체의 상대밀도와 파괴인성값은 각각 95%와 5.2 MPa · m^{1/2} 정도였으며 에멀전-석유증발법에서의 값들과 비슷하였다.

이상의 결과로 부더 본 연구에서 세로이 개발된 분무열분해법은 아직까지 실험실직 분체제조에 국한되어온 에멀전법의 산업화를 위한 효율적인 분체제조 공정으로 평가될 수 있었다.

[감사의 글]

본 연구는 1986~1989년도 한국과학재단 목적기초 연구비의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

REFERENCES

1. D.W Johnson, Jr., "Nonconventional Powder Preparation Techniques," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60** (2) 221-224 (1981).
2. S.H. Hyun, J.G. Paik, and S.R. Song, "Preparation of Al₂O₃-ZrO₂ Composite Powders by the Use of Emulsions : I. Thermodynamic Model of the Emulsion Stability," *J. Korean Ceramic Soc.*, **24** (6) 593-601 (1987).
3. S.H. Hyun and J.G. Paik, "Preparation of Al₂O₃-ZrO₂ Composite Powders by the Use of Emulsions : II. Emulsion-Hot Kerosene Drying Method," *J. Korean Ceramic Soc.*, **25** (3) 284-292 (1988).
4. J.G. Paik, Preparation and Characteristics of Al₂O₃-ZrO₂ Composite Powders by Emulsion-Hot Kerosene Drying Method, M.E. Thesis, Yonsei University (1987).
5. E.S. Kim, Preparation of Spinel and Al₂O₃-ZrO₂ Composite Powders by the Emulsion Technique, M.E. Thesis, Yonsei University (1989).
6. D.M. Roy, R.R. Neurgaonkar, T.P.O. Holleran, and R. Roy, "Preparation of Fine Oxide Powders by Evaporative Decomposition of Solutions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 1023-24 (1977).
7. D.W Spronson and G.C Messing, "Preparation of Alumina-Zirconia Powders by Evaporative Decomposition of Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (5) c-92 (1984).
8. P. Reynen, H. Bastius, and M. Fiedler, "Use of Emulsion in the Preparation of Ceramic Powders," in *Ceramic Powders*, Ed. by P. Vincenzini, pp.499-503, Elsevier, Amsterdam (1983).
9. P.Reymen and H.Bastius, "Hot Kerosene Drying. A Technique to Prepare Reactive Homogeneous Ceramic Powders from Salt Solutions," *Powder Metall. Int.*, **8** (2) 91 (1976).
10. D.J. Kim, Preparation of Alumina-Zirconia Composite Powders by the Emulsion-Spray Pyrolysis Method, M.E. Thesis, Yonsei University (1989).
11. K.R. May, "The Cascade Impactor, An Instrument for Sampling Coarse Aerosols," *J. Sci. Instruments*, **22**, 187-195 (1945).
12. K R. May, "The Measurement of Airborne Droplets by the Magnesium Oxide Method," *J. Sci. Instruments*, **27**, 128-130 (1950).
13. R C Garive and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (6) 303-305 (1972).
14. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (7-8) 371-72 (1976).
15. 新原皓一, 第 21回 窯業基礎討論會講演要旨集, pp. 59, 福岡 (1976).
16. B.R. Lawn and E.R. Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture," *J Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371 (1976).
17. R.R. Ciminelli, Synthesis of Alumina from Al(NO₃)₃ · 9H₂O by the Evaporative Decomposition of Solution Process, M.S. Thesis, The Pennsylvania State University (1983).
18. R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Zirconia as a Crystallite Size Effect," *J. Phys.*

- Chem.*, **69** (4) 1238-43 (1965).
19. E.D. Whiteney, "Effect of Pressure on Monoclinic-Tetragonal Transition of Zirconia Thermodynamics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 612-13 (1962).
20. F.F. Lange and M.M. Hirlinger, "Hindrance of Grain Growth in Al_2O_3 by ZrO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (3) 164-168 (1984).
21. N. Claussen, "Fracture Toughness of Al_2O_3 with Unstabilized Dispersed Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (1-2) 49-51 (1976).
22. F.F. Lange, "Transformation Toughening," *J. Mater. Sci.*, **17** (1) 235-54 (1982).