

## 초음파분무열분해법에 의한 TPSZ의 합성 및 특성

徐起龍 · 李彰燮\*

계명대학교 자연과학대학 화학과  
(2000. 8. 5 접수)

### Synthesis and Characterization of Titania-Partially-Stabilized Zirconia by Ultrasonic Spray Pyrolysis

Ki-Lyong Seo and Chang-Seop Ri\*

Department of chemistry, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received August 5, 2000)

**요 약.** 여러 가지 온도, 조성 및 농도에서 이성분계 세라믹 복합체 TPSZ(titania partially-stabilized zirconia)의 미분말을 초음파분무열분해법에 의하여 합성하였으며, 합성공정인자가 분체특성에 미치는 영향을 검토하고, 합성된 분체의 특성을 조사하였다. 출발용액의 제조는 금속염의 농도가 0.025~0.1 M이 되도록 증류수에 용해하고, 그 조성비는  $ZrO_2$  90~97.5 wt%에  $TiO_2$  2.5~10 wt%가 되도록 하였다. 합성시 열분해 영역에서의 온도는 건조부가 400~550 °C, 반응부는 800~1100 °C로 하였으며, 합성된 분체는 습식으로 포집하여 110 °C에서 3시간 동안 건조하였다. 합성된 미분말의 특성을 Raman Spectroscopy, X-ray diffraction(XRD), Scanning Electron Microscopy(SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) 및 Particle Size Analyzer(PSA)로써 조사하였고, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy(ICP-AES)로써 순도 및 조성을 분석하였다.

**ABSTRACT.** The fine particles of binary ceramic composite of titania-partially-stabilized zirconia(TPSZ) were synthesized by ultrasonic spray pyrolysis at the various temperatures, compositions and concentrations and the effects of process factors for synthesis on the characteristics of fine particles were discussed. The starting salt solutions were prepared to have the ionic concentrations of 0.025-0.1 M aqueous solutions. The fine particles were prepared to have the compositions of 90-97.5 wt% of  $ZrO_2$  and 2.5-10 wt% of  $TiO_2$ . The temperatures for particle synthesis were regulated to be 400-550 °C as a drying zone, 800-1100 °C as a pyrolysis zone. The produced fine particles were collected by a wet process and analyzed to investigate characteristic properties after being dried. The compositions of ceramic fine particles were determined by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy(ICP-AES) technique and phases, morphologies and particle sizes of those were investigated by Raman Spectroscopy, X-ray diffraction(XRD), Scanning Electron Microscopy(SEM), Transmission Electron Microscopy(TEM) and Particle Size Analyzer(PSA) techniques.

## 서 론

분체의 성질은 입자의 크기, 상 및 집합상태에 따라서 크게 좌우된다. 따라서 분체의 제조기술은 파인 세라믹스 재료에서 매우 중요하며, 그 제조 방법은 고체의 분쇄와 열분해, 기상과 액상으로부터의 석출이 일반적이다.<sup>1</sup>

고체의 분쇄는 미분체를 제조하는 가장 일반적인 방법이지만, 대기나 기체에 의한 오염, 분쇄입자들끼리의 응집에 의한 세분화의 한계 등의 분쇄와 분쇄기의 종류 및 분쇄조건에 따라서 입자의 크기와 상, 분포 및 미세화의 한계 등이 크게 달라진다. 고체의 열분해는 금속의 무기염이나 유기염을 열분해하는 방법으로

submicron 이하의 초미립자를 얻을 수 있다.<sup>7</sup> 액상으로부터 침전을 생성시켜 미분체를 제조하는 방법은 알칼리의 농도, 온도, 분산물, 통기량과 통기속도 등 여러 가지 반응조건에 의존하며, 이러한 인자를 조절함으로써 입자의 크기와 형상의 제어가 가능하다.<sup>3</sup>

기상에서 미분체를 제조하는 방법은 오직 증기압이 높은 금속을 정제하는 경우만으로 한정되어 있었으나, 최근 파인 세라믹용 미분체에 대한 고순도화 및 초미립자의 필요성이 증가됨에 따라 기상반응을 이용하는 초미립자, 섬유, 단결정 및 박막 등의 제조가 주목받고 있다. 기상 반응에 의해서 제조되는 분체는 고순도화 하기가 쉬우며, 0.1  $\mu\text{m}$  이하의 초미립자가 쉽게 얻어지고 응집이 작으며 분산성도 좋다. 또한 질화물, 탄소화물 등의 비산화물 입자의 합성에도 적용이 가능하기 때문에 응용범위가 매우 넓다. 기상에는 증발 응축법, 기상 합성법, 기상 산화법, 기상 분해법 등이 있으며, 기상 분해법 중에서 분무열분해법은 분무되어진 액적(液滴)의 성분비가 제조된 미분체의 조성상과 비교적 일치하여 복잡한 다성분 산화물 분말의 제조에 용이하다.<sup>4</sup>

이 방법들을 이용하여 여러 가지 산화물 분체를 제조한 보고<sup>8-14</sup>가 있으나, 이와 같이 제조된 입자는 크기와 형태가 불규칙하고 입자내부에 큰 기공이 존재하므로, 근래에는 이러한 결점이 없는 크기가 균일하고 미세한 구형의 분말을 얻기 위하여 초음파 진동자로 액체의 표면을 진동시켜 구형의 미세한 산화물 분말을 제조하는 연구<sup>15</sup>가 진행되고 있으며, 이 방법은 초음파 진동자의 진동수에 의하여 쉽게 액적의 크기를 조절하고, 나아가서는 미분체의 입자 크기를 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다.

지르코니아는 내열성, 내충격성 및 내식성이 큰 세라믹 재료로서 구조용재료, 전기·전자 재료, 촉매재료에서부터 가스센서재료에 이르기까지 다양한 용도로 쓰이고 있는 재료이다.<sup>15</sup> 지르코니아의 한 가지 단점은 부서지기 쉬기때문에 기계재료로 쓰이는데 한계가 있는 것인데, 여기에 소량의 다른 종류의 산화물을 첨가하면 균열강도 및 내열성이 현저하게 좋아지며 이를 안정화 지르코니아(partially stabilized zirconia, PSZ)라 한다.<sup>16-17</sup>

고인성, 고강도의 치밀한 세라믹 소결체를 제조하기 위해서 원료분말에 요구되는 성질은 일반적으로 미립자이고 구형이며, 입도 분포가 좁고 고순도이며, 응집하지 않고 안정화제로 사용되는 미분체가 균일하게 분

포되어야 한다. 이러한 특성을 만족시키는 분말을 합성하기 위하여 일반적으로 고상반응법, 공침법, 단분산 미립자합성법, 분무열분해법 등의 방법이 사용되고 있다. 이중 고상반응법은 균질혼합이 어려워서 소결체 미세구조의 불균일에 의한 물성저하를 초래하며, 공침법에서는 고상반응보다도 비교적 균일한 조성의 분말 합성이 가능하나 비정질이고 응집현상이 두드러지게 나타난다. 또한 금속알콕사이드를 이용한 단분산 미립자 합성법은 이상적인 분말을 얻을 수 있으나, 역시 비정질 생성물이어서 건조 및 하소공정에서 변형 및 응집이 발생하여 원래의 입자 형상을 유지하기 어려운 단점이 있다. 그러나 초음파분무열분해법(ultrasonic spray pyrolysis, USP)은 값싼 금속염을 사용하여 수용액으로 만들고, 이들 수용액을 초음파 분무기로 미세하게 분무하여, 전기로에서 짧은 시간에 열분해시키므로 화학조성이 균일하고 결정질이며, 입도 분포가 좁고 구형의 미립자이면서 응집하지 않는 고순도의 이상적인 원료분말을 얻을 수 있는 매우 좋은 방법이다.<sup>18,24</sup>

따라서 본 연구에서는 금속 알콕사이드 용액을 초음파분무열분해시켜 티타니아 안정화 지르코니아(TPSZ) 미분체를 제조하였으며, 용액의 농도, 열분해시의 온도 및 반응시간 등에 따른 생성물의 특성을 여러 가지 분석방법으로 조사하고, 초미분체 제조시의 최적조건을 연구하였다.

## 실 험

**미분체의 제조 장치.** 본 실험에서 사용된 초음파분무열분해장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장

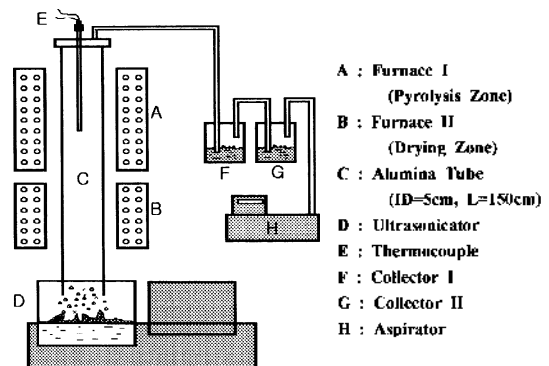


Fig. 1. Schematic diagram of ultrasonic spray pyrolysis system.

치는 초음파 액적 발생장치, 건조부, 반응부, 분체 포집장치의 4개 부분으로 구성되어있다.

초음파 액적 발생장치는 일반 가정용으로 쓰이고 있는 가습기(Daewoo, RH-3550)를 개조하여 반응관과 직접 연결이 되도록 설치하였으며, 초음파 액적 발생장치에서 분무된 미세한 액적은 반응로를 통과할 때 가열되면서 순차적으로 용매가 증발되고, 열분해 되면서 공기 중 산소와 반응하여 미분체의 세라믹 산화물이 합성된다.

열분해 반응로는 건조부(400~550 °C)와 반응부(800~1100 °C)의 두 부분으로 하였으며, 액적이 급격히 가열되어 용매가 너무 빨리 증발되지 않도록 하면서 구형의 미분체가 제조되도록 하였다. 반응관의 재질은 몰라이트(Mullite, ID: 5 cm, L: 150 cm)를 사용하였으며, 각 부분의 온도측정을 건조부는 외부에서 Digital Thermometer로 직접 측정하였고, 반응부는 열전쌍을 반응관 내부에 설치하여 분체가 합성될 때의 온도를 정확히 읽어 조절할 수 있도록 하였다. 건조부 영역의 온도는 반응이 진행되는 온도 즉, 분체 합성온도의 약 50%의 값이 되도록 조절하였다.

분체의 포집장치는 습식포집법으로써 증류수가 들어 있는 용기내에서 합성된 분체를 수집하였으며, 1차 수집플라스크를 통과하는 분체는 2차 수집플라스크에서 수집되도록 하였다. 또한 분무된 액적은 Aspirator를 이용하여 감압시켜 부분진공상태를 형성해 줌으로써 반응관을 거쳐 열분해된 후 포집되도록 하였다.

**미분체의 합성.** TPSZ 미분체의 합성은 티타니아의 최종함량이 2.5 wt%, 5.0 wt%, 7.5 wt%, 10.0 wt%인 일련의 TPSZ를 합성하기 위하여 금속염용액을 출발용액으로 제조하였다. Zr<sup>4+</sup>의 공급원이 되는 시약은 ZrCl<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O(Junsei, Japan, CP)를 사용하였으며, Ti<sup>4+</sup>의 공급원으로는 Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (Aldrich, USA, 99.99%)를 사용하였다.

2.5~10 wt%의 TiO<sub>2</sub>가 포함된 TPSZ의 출발용액을 각각 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C에서 초음파분무열분해시켜 TPSZ 분체를 합성하였다. 그리고, 각 합성조건에서 합성된 분체는 자연침전시켜 상층의 물을 제거한 후, 110 °C에서 3시간동안 건조시켜 특성분석을 수행하였다.

**미분체의 특성 분석.** 합성된 분체의 분자구조 또는 분자간의 상호작용 등을 알아보기 위하여 FT-Raman 분광기(HS120HRFR106A, Bruker, Germany)로 상

온에서 분석을 수행하였으며, 합성된 분체의 상을 확인하기 위해 XRD(MAC, MO3XH1, Japan)를 이용하여 20°≤2θ≤80°의 범위에서 Scanning Speed: 5.00 deg/min의 조건으로 회절스펙트럼을 얻었고, 분체의 크기, 형태를 조사하기 위해 주사전자현미경(SEM, Jeol, JSM-5400, Japan)과 투과전자현미경(TEM, Hitachi, H-7100, Japan) 사진을 얻었다. 합성한 TPSZ 미분체의 성분과 조성은 ICP-AES(JY 50P, Jobin Yvon, France)로써 분석하였으며, 합성분체의 평균크기 및 입도 분포는 Particle Size Analyzer(Shimadzu, SA-CP3, Japan)로 측정하였다.

## 결과 및 고찰

본 연구에서는 초음파분무열분해법으로 TPSZ 복합 세라믹스 미분체를 합성하였다. 이는 고유의 특징적인 기능을 가지는 여러 가지 세라믹 재료들에 대하여 각각의 장점을 취한 복합세라믹스를 제조하는 새로운 방법의 시도라 할 수 있으며, 기존의 두 가지 재료를 단순히 혼합하여 제조하였던 복합세라믹스의 제조방법보다는 매우 치밀하고 분포가 균일한 미분체를 제조할 수 있었다. 본 실험에서는 지르코니아에 소량의 티타니아를 첨가하여 이성분계 세라믹 복합체를 제조하였으며 이는 지르코니아의 기계적인 성질을 향상시키는 안정화 지르코니아를 제조하는데 유용한 방법이 되었다.

지르코니아-티타니아 복합체에서 기계적 인성의 변화는 미분체 입자내에 티타니아 입자의 공간적 분포상태, 티타니아 입자의 크기, 크기분포 상태 및 농도 등에 의존하며, 이러한 변수들은 시료의 제조 방법에 따라 크게 영향을 받는다. 습식혼합에 의해 제조된 시료는 티타니아 입자의 분포가 불균일하며, 증-겔법에 의해 제조되는 시료는 티타니아 입자가 비교적 균일한 분포상태를 가지나 미세구조의 균일성을 조절하기가 어렵고, 제조비용이 상대적으로 비싼 단점이 있다. 그러나 본 연구에서 적용한 초음파분무열분해법으로 제조한 TPSZ는 화학조성이 균일하고 결정질이며, 좁은 입도분포를 갖고 구형의 미립자이면서 응집하지 않는 고순도의 세라믹스 복합미분체를 얻었다.

**XRD 결과.** Fig. 2에는 Ti의 함량이 각각 2.5 wt%, 5.0 wt%, 7.5 wt%, 10 wt%이 되도록 조절하여 만든 0.025 M ZrCl<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>의 혼합수용액을 분무열분해하여 합성한 TPSZ 세라믹스 복합미분체

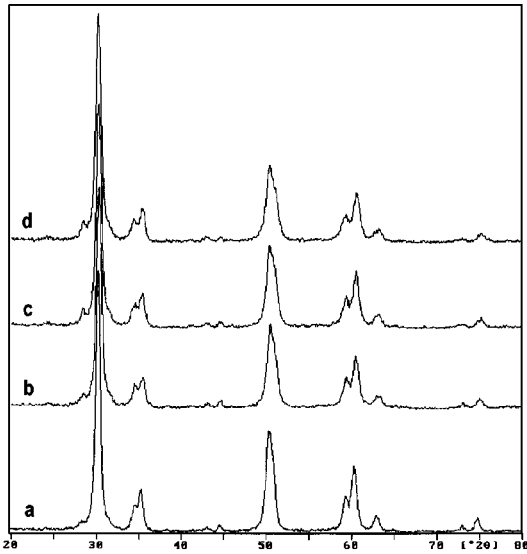


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of as-prepared TPSZ powders by ultrasonic spray pyrolysis at 500 °C of drying zone and 1000 °C of pyrolysis zone prepared with 0.025 M Ti [OH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>/ZrCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O aqueous solutions. (a: 2.5 wt%, b: 5.0 wt%, c: 7.5 wt%, d: 10 wt% in TiO<sub>2</sub> content)

에 대한 XRD 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 합성한 일련의 TPSZ 분말에 대한 X선 회절 특성을 살펴보면, 2θ값이 30, 35.3, 50.5, 59, 60, 74.5에서 나타난 봉우리들이 지르코니아의 특성을 나타내는 봉우리들임을 알 수 있다. 이는 TPSZ의 모든 조성에서 뚜렷히 나타난 반면에, 티타니아의 경우에는 회절 봉우리들이 선명하지 않은데, 그것은 티타니아의 함량이 지르코니아의 함량에 비하여 상대적으로 적기 때문이며, 봉우리들의 세기는 티타니아의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 또한 다른 온도에서 합성한 TPSZ의 회절 pattern과 비교해 본 결과, 뚜렷한 결정의 특징을 나타내는 좋은 회절 봉우리들은 800 °C 이상에서 합성된 경우에서 잘 나타났으므로 초음파분부열분해법에 의한 TPSZ 미분체의 합성온도는 800 °C 이상의 온도가 적합한 것으로 보인다.

**Raman 결과.** Fig. 3에는 0.075 M ZrCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O/Ti[OH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>의 혼합용액을 800 °C에서 분무열분해하여 제조한 분말시료를 3시간 건조한 후에 얻은 TPSZ 분말에 대한 Raman spectra를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 147.1 cm<sup>-1</sup>, 275.6 cm<sup>-1</sup>, 312.8 cm<sup>-1</sup>, 456.9 cm<sup>-1</sup>, 647.6 cm<sup>-1</sup>에서 나타난 흡수 영역은 지르-

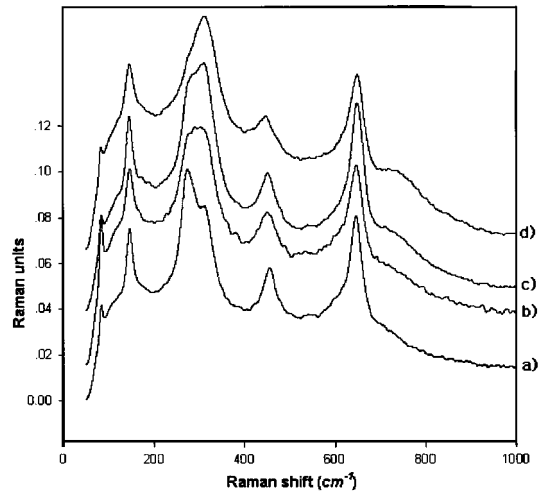


Fig. 3. Raman spectra of as-prepared TPSZ powders by ultrasonic spray pyrolysis at 400 °C of drying zone and 800 °C of pyrolysis zone prepared with 0.075 M Ti[OH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>/ZrCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O aqueous solutions. (a: 2.5 wt%, b: 5.0 wt%, c: 7.5 wt%, d: 10 wt% in TiO<sub>2</sub> content)

코니아의 Tetragonal 상에 대한 특징적인 봉우리이며, c) 스펙트럼의 174 cm<sup>-1</sup>, 190 cm<sup>-1</sup>, 384 cm<sup>-1</sup> 위치에서 나타난 비교적 약한 세기의 흡수 봉우리들은 지르코니아의 Monoclinic 상에 해당하는 특성 봉우리임을 알 수 있었다. 이는 지르코니아가 800 °C에서는 tetragonal 상으로 주로 존재하며, 티타니아의 함량이 2.5~7.5%로 상대적으로 소량일 때 일부 monoclinic 상이 존재함을 시사해 주고 있다. 또한 이 monoclinic 상을 나타내는 특성 봉우리들의 세기는 티타니아의 함량이 높아질수록 감소하였다.

Fig. 4는 0.05 M ZrCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O/Ti[OH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>의 혼합용액을 1100 °C에서 분무열분해하여 얻은 4가지 조성의 TPSZ 분말을 대한 Raman spectra를 나타낸 것으로써, a) 스펙트럼을 기준으로 할 때 146.1 cm<sup>-1</sup>, 270.5 cm<sup>-1</sup>, 315.2 cm<sup>-1</sup>, 458.2 cm<sup>-1</sup>, 649.4 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 흡수 봉우리들은 지르코니아의 Tetragonal 상에 해당하는 특징적인 봉우리이며, 177.5 cm<sup>-1</sup>, 189.3 cm<sup>-1</sup>, 382.0 cm<sup>-1</sup>, 458.2 cm<sup>-1</sup>에서 나타난 흡수 봉우리들은 지르코니아의 Monoclinic 상의 특징적인 봉우리를 나타낸다. Fig. 3과 Fig. 4를 비교해보면 800 °C에서는 잘 관찰되지 않던 Monoclinic 상이 1100 °C에서는 뚜렷하게 나타남을 알 수 있었으며, 이러한 현상은 티타니아의 함량이 상대적으로 적을 때는 비교적 잘 나타-

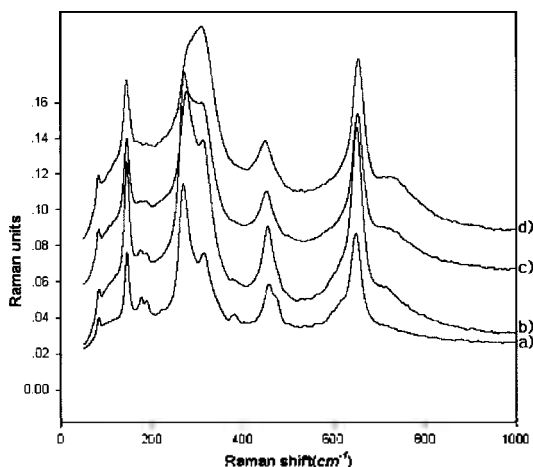


Fig. 4. Raman spectra of as-prepared TPSZ powder by ultrasonic spray pyrolysis at the 500 °C of drying zone and 1100 °C of pyrolysis zone prepared with 0.05 M  $\text{Ti}[\text{OHC}(\text{CH}_3)_2]_4/\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  aqueous solution. (a: 2.5 wt%, b: 5.0 wt%, c: 7.5 wt%, d: 10 wt% in  $\text{TiO}_2$  content at 1100 °C)

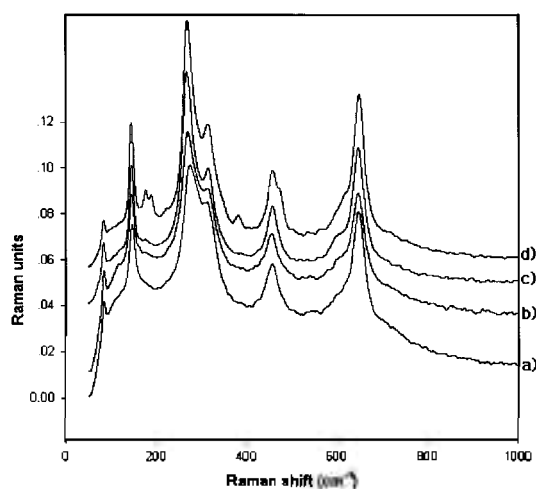
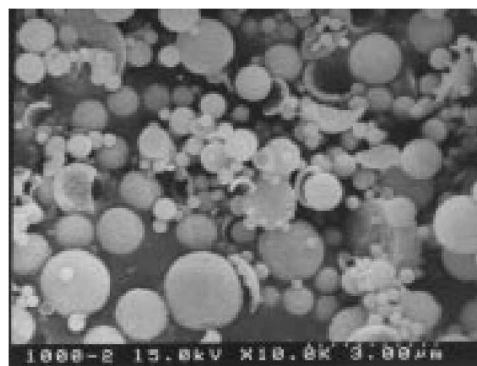


Fig. 5. Raman spectra of as-prepared TPSZ powder by ultrasonic spray pyrolysis at the various temperatures prepared with  $\text{Ti}[\text{OHC}(\text{CH}_3)_2]_4/\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  aqueous solution. (a: 800-0.075 M, b: 900-0.1M, c: 1000-0.025M, d: 1100-0.05M in 2.5 wt%)

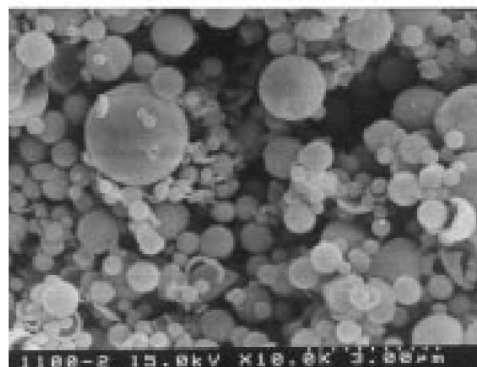
났으나, 티타니아의 함량이 증가함에 따라 Monoclinic 상이 사라짐을 볼 수 있었다. 한편 tetragonal 상을 나타내는 흡수 봉우리들 중에  $270.5 \text{ cm}^{-1}$ 와  $315.2 \text{ cm}^{-1}$  두 개의 봉우리를 비교해보면, 티타니아의 함량이 상대적으로 적을 때는  $270.5 \text{ cm}^{-1}$  봉우리의 세기가 더 컸으나, 티타니아의 함량이 증가함에 따라 단파장쪽으로 이동하면서 그 세기가 감소되는 반면,  $315.2 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡수 봉우리는 장파장쪽으로 이동하면서 그 세기가 증가되는 것으로 나타났는데, 이는 티타니아와 지르코니아의 상호작용이 증가한다는 것을 나타낸다.

Fig. 5는 티타니아의 조성은 2.5 wt%로 일정하게 두고, 온도와 분해 온도를 변화시켜서 합성한 TPSZ 시료의 Raman spectra를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 열분해 온도가 증가할수록 회절 봉우리의 세기가 증가하였는데, 이는 온도가 증가할수록 결정질 성분의 비율이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 온도의 변화에 따른 스펙트럼의 변화를 살펴보면, 800~1000 °C 사이에서는  $178 \text{ cm}^{-1}$ ,  $189 \text{ cm}^{-1}$ ,  $382 \text{ cm}^{-1}$  및  $458 \text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수 봉우리들은 잘 나타나지 않다가 1100 °C에서는 뚜렷하게 나타났는데, 이는 TPSZ 복합 세라믹스에서 지르코니아의 Monoclinic 상은 1100 °C 이상의 온도에서 형성된다는 사실을 시사하고있다.

**SEM 및 TEM 결과.** Fig. 6에는 5 wt%의 티타니아가 함유되도록 합성한 TPSZ 분말의 SEM 사진을



(a) 1000°C-0.025M-5.0wt%  $\text{TiO}_2$



(b) 1100°C-0.05M-5.0wt%  $\text{TiO}_2$

Fig. 6. SEM photographs of as-prepared TPSZ powder by ultrasonic spray pyrolysis at 500 °C of drying zone and 1000 °C, 1100 °C of pyrolysis zone prepared with  $\text{Ti}[\text{OHC}(\text{CH}_3)_2]_4/\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  aqueous solution.

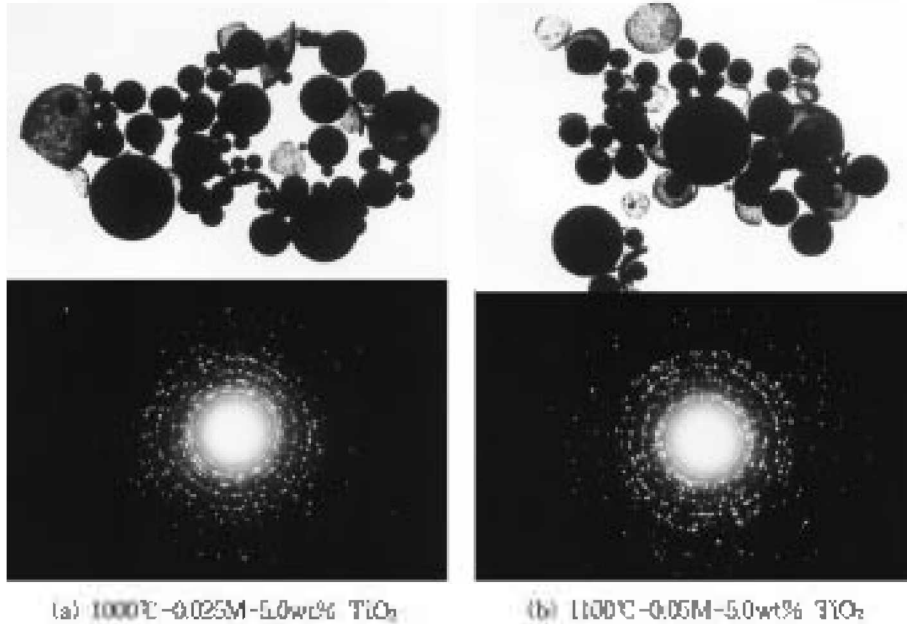


Fig. 7. TEM photographs of as-prepared TPSZ powder by ultrasonic spray pyrolysis at 500 °C of drying zone and 1000 °C, 1100 °C of pyrolysis zone prepared with  $Ti[OHC(CH_3)_2]_4/ZrCl_2O \cdot 8H_2O$  aqueous solution.

나타내었다. 합성된 미립자들의 입자 크기는 약 0.4~0.8  $\mu m$  정도로서 작고 미세하며 대부분 구형의 형상을 띠고 있는데, 일부 응집되어 있는 것과 입자가 터진 것 그리고 입자 표면의 껍질이 벗겨진 것을 볼 수가 있다. 이것은 구형의 액적에 포함된 용매의 증발 또는 유기물의 분해에 의해 발생하는데 기포가 구형 분말내부에서 미쳐 빠져 나오지 못하고 그대로 갇혀 있다가 온도가 증가하면서 분말 내부의 압력이 증가하여 구형의 분말이 터진 것으로 생각되며, 껍질이 벗겨진 것은 합성 후 입자가 냉각될 때 입자의 내부와 외부의 조성차이에 따른 열팽창률의 차이로 인해 껍질이 벗겨진 것이라 사료된다.

한편 5 wt%의 티타니아가 함유되도록 합성한 TPSZ 분말의 TEM 사진과 회절환도형(ring pattern)을 찍어 이를 Fig. 7에 나타내었다. TEM 사진에서 볼 수 있듯이, 합성된 대부분의 분말은 구형 분체이며, 일부의 분말은 부서져서 조각으로 되었으나, 알루미나 복합 세라믹스의 경우<sup>2)</sup>와는 달리 공동이 형성되지 않고 내부가 충만되어 있는 것으로 나타났다. 또한 회절환도형을 보면 부 초음파분부열분해법으로 합성된 미분체는 다결정성을 갖는다는 것을 알 수 있다.

**ICP 분석결과.** Table 1에는  $ZrCl_2O \cdot 8H_2O/Ti[OHC$

$(CH_3)_2]_4$ 의 혼합용액으로부터 여러 가지 조성과 온도에서 초음파분부열분해법으로 합성한 TPSZ 미분체를 유도결합플라즈마 원자방출분광법(ICP-AES)으로 성분분석한 결과를 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이, 시료 별로 각 함량의 이론치를 계산함으로써 출발용액을 제조하고 초음파분부열분해시켜 얻은 TPSZ 미분체는 실험에서 원하는 조성대로 합성되지 않는다는 어느 정도 일치하였다.

**입도 분석결과.** Table 2에는 초음파분부열분해법으로 각각 1000 °C 및 1100 °C에서 제조한 TPSZ 미분체들의 평균입자크기를 티타니아의 함량 변화에 따라 나타내었다. 제조된 미분체들은 제조온도가 높을수록 입도 분포가 좁고 완전한 구형의 미분체가 합성되었으며, 티타니아의 함량과 TPSZ 입자들의 크기는 상관관계가 작은 것으로 나타났다. 합성된 TPSZ 미분체의 평균 입자 크기는 약 0.65  $\mu m$ 였다.

## 결 론

초음파분부열분해법으로 티타니아의 함량을 2.5 wt% ~ 10 wt%로 변화시킨 TPSZ 미분체들을 여러 가지

Table 1. ICP-AES data of TPSZ fine particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis

Ti contents(wt%) (800 °C-0.075M)	Elements	Con. (ppm)	%
2.5 wt%	Ti:Zr	16.1 728	2.2 97.8
5.0 wt%	Ti:Zr	35.4 817	4.2 95.8
7.5 wt%	Ti:Zr	48.8 764	6.0 94.0
10.0 wt%	Ti:Zr	57.5 593	8.8 91.2
(900-0.1 M)	Elements	Con. (ppm)	%
2.5 wt%	Ti:Zr	11.6 524	2.2 97.8
5.0 wt%	Ti:Zr	27.6 662	4.0 96.0
7.5 wt%	Ti:Zr	32.9 532	5.8 94.2
10.0 wt%	Ti:Zr	62.4 684	8.4 91.6
(1000 °C-0.025 M)	Elements	Con. (ppm)	%
2.5 wt%	Ti:Zr	19.4 1200	5.1:94.9
5.0 wt%	Ti:Zr	47.0:982	4.6:95.4
7.5 wt%	Ti:Zr	69.9 1070	6.1:93.9
10.0 wt%	Ti:Zr	101:891	10.2:89.8
(1100 °C-0.05 M)	Elements	Con. (ppm)	%
2.5 wt%	Ti:Zr	8.44 359.0	2.3:97.7
5.0 wt%	Ti:Zr	45.6 1020	4.3:95.7
7.5 wt%	Ti:Zr	82.9 1040	7.4:92.6
10.0 wt%	Ti:Zr	61.7 698.0	8.1:91.9

(unit: wt%)

Table 2. Particle size distributions of TPSZ fine particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis

Ti contents Temp.	2.5 wt%	5.0 wt%	7.5 wt%	10 wt%	Average
1000 °C	0.3885	0.8923	0.4333	0.7442	0.6145
1100 °C	0.7362	0.7153	0.6082	0.7803	0.7100

(unit:  $\mu\text{m}$ )

농도 및 온도 조건에서 합성하였으며 그 특성을 조사하였다. 초음파분무열분해장치는 실험실에서 직접 제작하였으며, 초음파 분무장치는 일반 가정용 초음파 가습기를 개조하여 사용하였다. 반응관의 온도는 건조대 영역은 400~550 °C, 열분해반응 영역은 850~1400 °C로 하였으며, 초음파분무에 의해 미세한 액적으로 만들어진 시료용액을 mullite 반응관에서 건조, 열분해하여 습식 포집법으로 수집하였다.

1) 합성된 미분체의 특성은 출발금속염들의 초기농도, 열분해 온도, 초음파 분무의 세기, 분말의 수집 방법 및 감압 조건 등의 공정조건 들로써 조절할 수 있었으며, TPSZ 미분체는 출발용액의 농도가 높을수록, 반응온도를 높게할수록 입도분포가 좁고 완전한 구형의 미분체가 합성되었다.

2) TPSZ 미분체는 600 °C 이하의 낮은 온도에서는 결정성 물질의 합성이 어려웠으며, 800 °C 이상의 고온에서 결정질의 복합 세라믹스 초미분체를 제조할 수 있었다.

3) TPSZ 복합세라믹스 분말에서 티타니아의 함량이 2.5~5.0 wt%인 범위에서는 지르코니아의 tetragonal 상이 주로 관찰되었으며, 티타니아의 함량이 상대적으로 높은 7.5~10 wt%에서는 지르코니아의 monoclinic 상이 일부 나타났고, 이러한 monoclinic 상의 특성봉 우리들은 합성온도가 높아질수록 증가하였으며, 1100 °C에서 가장 뚜렷하게 나타났다.

4) 합성된 미분체는 SEM 및 TEM 사진으로 보아 대부분이 구형으로서 내부가 충전된 초미분체로 나타났으며, 회절환도형을 보아 다결정성을 갖는다는 것을

알 수 있었다.

5) 초음파분무열분해법으로 합성한 TPSZ 분말들은 고온일수록 입도 분포가 좁고 완전한 구형의 미분체가 합성되었으며, 합성된 TPSZ 미분체의 평균 입자크기는 약 0.65  $\mu\text{m}$ 로 나타났다.

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정 계명대학교 서공해자동차부품기술개발센터(CAPT) 및 주식회사 남산알미늄의 지원에 의한 것입니다.

### 인 용 문 헌

1. 荒井康夫, *세라믹분체재료학*, 半島出版社: 日本, 1994; p. 103.
2. 荒井康夫, 石塚と石灰, **1977**, 146, 55.
3. 高田利夫, *セラミックス*, **1978**, 13, 829.
4. Kim, D. J.; Kim, H. *J. Kor. Ceram. Soc.* **1989**, 26(5), 691.
5. Roy, D. M.; Neurgaonkar, R. R.; Holleran, T. P. O.; Roy, R. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1977**, 56(11), 1023.
6. Kanzaki, S.; Hirao, K.; Otsuka, N.; Saito, Z. *Yogyo-Kyokai Shi*, **1983**, 91(2) 81.
7. Lau, J. G. M. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1970**, 56(11), 572.
8. Ruthner, M. J. *Industrial Production of Multicomponent Ceramic Powders by Means of the Spray Roasting Technique in ceramic powders*; Vincenzini, P. Ed.; Elsevier Scientific Publishing Co.: Amsterdam, Netherland, 1983; 515.
9. Lin, T. Q.; Sakurai, O.; Mizutani N.; Kato, M. *J. Mat. Sci.*, **1986**, 21, 3698.
10. Ishizawa, H.; Sakurai, O.; Mizutani, N.; Kato, M. K. *Yogyo-Kyokai Shi*, **1985**, 93(7), 382.
11. Nogami, K.; Sakurai, O.; Mizutani N.; Kato, M. *Yogyo-Kyokai Shi*, **1987**, 95(7), 682.
12. Ishizawa, H.; Sakurai, O.; Mizutani, N.; Kato, M. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1986**, 65(10), 1399.
13. Sakurai, O.; Mizutani N.; Kato M. *Yogyo-Kyokai Shi*, **1986**, 94(8), 813.
14. Lang, R. J. *J. Acomust. Soc. Am.*, **1962**, 34(1), 6.
15. Heuer A. H.; Hobbs, L. W. *Advances in ceramic*: Vol. 3. The American Ceramic Society: Columbus, U.S.A. 1981.
16. Garbie, R. C.; Hannink, R. H. J.; Urbani, C. *Ceramics Int.*, **1980**, 6(1), 19.
17. Hannink, R. H. J.; Johnston, K. A.; Pascoe R. T.; Garbie, R. C. *Advances in ceramic*; Heuer, A. H.; Hobbs, L. W. Eds.; The American Ceramic Society: Columbus, U.S.A., 1981; p. 36.
18. Lee, J. H.; Kim, B. H.; Choi, E. S.; Hwang, J. S. *J. Kor. Ceram. Soc.* **1993**, 30(4), 325.
19. Cho, H. J.; Lee, J. H.; Park, S. J. *J. Kor. Ceram. Soc.* **1991**, 28(11), 851.
20. Lee, J. H.; Cho, H. J.; Park, H. J. *J. Kor. Ceram. Soc.* **1991**, 28(10), 831.
21. Cho, S. Y.; Lee, J. H.; Kim, M. C.; Park, S. J. *J. Kor. Ceram. Soc.* **1994**, 31(5), 465.
22. Cho, S. Y.; Lee, J. H.; Park, S. *J. Mater. Sci.* **1995**, 30(12)
23. Kim, B. H.; Lee, J. H. *J. Kor. Ceram. Soc.* **1994**, 32(5), 575.
24. Ri, C. S.; Shim, I. S.; Kim, C. H.; Lee, B. K. *Mat. Res. Symp. Proc.* **1998**, 520, 149.