

에멀전을 이용한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체의 제조 :

III. 에멀전-공침법

현상훈·김의수

연세대학교 요업공학과

(1990년 2월 14일 접수)

Preparation of $Al_2O_3-ZrO_2$ Composite Powders by the Use of Emulsions :

III. Emulsion-Coprecipitation Method

Sang-Hoon Hyun and Eui-Soo Kim

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received February 14, 1990)

요 약

에멀전-공침법에 의하여 Al_2O_3-20w/o ZrO_2 복합분체가 제조되었으며 제조조건이 분체특성에 미치는 영향이 규명되었다.

에멀전 제조에 있어서 oil 상으로 석유 대신 톨루엔을 사용하였을 때 공침후 메탄올을 첨가함으로써 에멀전이 쉽게 파괴되어 분체수거가 용이하였다. 공침물을 메탄올로 세척한 후 1100 °C에서 하소한 분체내에 존재하는 모든 ZrO_2 가 상온에서 정방정으로 존재하기 때문에 메탄올세척이 Al_2O_3 매트릭스내에 ZrO_2 입자의 균일분산성을 향상시킴을 알 수 있었다. 합성분체는 직경 0.2 μm 정도의 구형입자였으며 1650 °C에서 2시간 소결한 복합체는 97.3%의 상대이론밀도와 5.01 $MN/m^{3/2}$ 정도의 파괴인성값을 보여주었다.

ABSTRACT

Al_2O_3-20w/o ZrO_2 composite powders were prepared by the emulsion-coprecipitation method and the effects of preparative conditions on powder characteristics were investigated.

In the preparation of $Al_2O_3-ZrO_2$ composite powders, toluene was used instead of kerosene as the oil phase in emulsions. After coprecipitation, the emulsion was easily broken into a single liquid phase by adding methanol, and then precipitates could be effectively collected by filtration. The fact that all ZrO_2 phases present at room temperature in composite powders calcined at 1100 °C after washed by methanol had a tetragonal structure confirmed that methanol-washing enhanced the dispersibility of fine ZrO_2 particles in Al_2O_3 matrix. $Al_2O_3-ZrO_2$ composite powders were spherical particles of 0.2 μm diameter. Pellets sintered at 1650 °C for 2hrs showed the relative theoretical density of 97.3 % and the fracture toughness of 5.01 $MN/m^{3/2}$.

1. 서 론

침전법에 의한 단일성분계의 세라믹 분체제조는 출발원료를 쉽게 구할 수 있고 가격이 저렴하며 장치 및 합성공정이 간단할 뿐만 아니라 입도분포 범위가 좁은 미립의 고순도 분말을 제조할 수 있기 때문에 오래전 부터 산업계에서 널리 사용되어져 왔다¹⁾. 그러나 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체 또는 다성분계 분체 제조를 위한 공침법인 경우에는 공침 공정상의 많은 인자들에 의하여 최종분체의 특성이 민감하게 좌우될 뿐만 아니라 조성조절이 어렵고 편석현상(segregation)을 일으키거나 에그로머레이션을 일으켜 균질한 분말을 얻기 어렵거나 개현성을 기하기 어려울 때가 종종 있다.

반면에 본 논문의 전편에서^{2,3)} 제시한 바와 같이 에멀전법은 다른 액상법에 비해 실험조작이 단순할 뿐만 아니라 조성조절이 용이하고 균질한 구형의 분체를 얻을 수 있는 장점을 갖고 있으나 에멀전-가열석유 증발시 에그로머레이션을 일으켜 입자가 불균일하게 커지는 경향이 있다. 따라서 에멀전을 가열하지 않고 분체를 제조하기 위한 방법으로서 에멀전법과 공침법의 장점을 서로 결합시킬 수 있는 에멀전-공침법을 들 수 있다. 에멀전-공침법^{4,5)}에서는 침전공정이 에멀전의 작은 액적과 같은 미반응기(micro reactor) 내에서 일어나게 함으로써 편석현상과 에그로머레이션을 없애거나 작은 에멀전 액적내로 국한시킬 수 있기 때문에 입도분포가 좁은 미립의 균일조성을 갖는 고순도 분체제조가 가능하다.

본 연구는 “에멀전을 이용한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체의 제조”^{2,3)}에 관한 일련의 연구로서 에멀전-공침법에 의한 분체제조에 있어서 에멀전 특성과 공침조건에 따른 공침효과, 에멀전 파괴에 의한 공침물의 수거방안, 최종 복합분체의 특성 및 복합체의 물성증진효과 등을 규명함으로써 에멀전-공침법의 효율성을 규명하였다.

2. 에멀전 파괴 메카니즘

에멀전 액적내에 생성된 공침물들은 종래의 침전법에서와 같은 단순한 기계적인 방법으로는 수거가 곤란하기 때문에 우선 공침물을 함유하고 있는 에멀전 상태를 파괴할 수 있는 효율적인 파괴조작이 요구된다.

에멀전 파괴현상은 일반적으로 크게 크리밍(creaming) 역전(inversion) 그리고 파괴(demulsification) 등과

같은 3가지로 분류⁶⁾ 할 수 있다. 크리밍 현상은 에멀전이 분산상이 많은 부분과 적은 부분의 두 영역으로 분리되는 경우를 말하며 이중 분산상이 많은 부분을 크림(cream)이라 부른다. 두번째의 역전은 oil-in-water 에멀전에서 water-in-oil 에멀전으로 또는 그 반대로 에멀전의 타입이 바뀌는 현상을 의미한다. 끝으로 에멀전 파괴(demulsification)는 응집 및 합일에 의한 것과 단일상로의 전환에 의한 것으로 구분 될 수 있으며 전자는 입자들이 서로 엉겨 응집체를 형성하여 점차로 하나의 커다란 액적으로 되는 것을 의미하는 반면에 후자는 에멀전에 제 3의 성분을 첨가함으로써 단일상으로 전환되는 것을 의미한다. 이상과 같은 에멀전 파괴는 유화제의 성질과 농도, 분산상의 농도, 두 상의 부피비 및 물리적 성질, 계면특성, 온도, 유지시간 및 교제입자의 존재유무 등의 요인에 좌우된다.

에멀전 파괴(emulsion breaking) 방법은 크게 화학적인 방법과 물리적인 방법으로 구별할 수 있으며 화학적인 방법은 에멀전 파괴제를 첨가하여 계면에너지를 높여줌으로써 에멀전을 파괴하는 방법이며 물리적인 방법은 중력에 의한 침강, 여과응집(filter coalescence), 원심분리, 동결, 전기적인 응집(electrically induced coalescence) 등의 방법이 있다. 그러나 에멀전-공침법에 있어서 물리적인 방법을 이용한 에멀전 파괴조작은 외부에서 가해진 힘에 의하여 에멀전 액적들 간에는 물론 공침물간에 응집을 야기시키기 때문에 원하는 양질의 분체를 기대하기 어렵다. 따라서 본 실험에서는 물리적인 방법 대신에 제 3의 유기용제를 첨가하여 에멀전을 단일상으로 전환시키는 화학적인 방법을 사용하였다. 즉 분산상과 분산매상으로 이루어진 에멀전에 제 3의 용제를 첨가하였을 때 두 상 모두가 이 용제에 용해되어 에멀전 상태가 파괴되는 방법으로서 일반적인 에멀전 파괴방법인 합일을 이용하지 않기 때문에 공침분체의 에그로머레이션을 최소화하여 원하는 구형의 분체를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 공침물의 수거도 훨씬 용이할 것이다. 또한 이 방법은 물에 비해 상대적으로 표면에너지가 작은 유기용매를 사용하여 공침물을 분산시키기 때문에 유기용매로 세척했을 때 기대할 수 있는 건조시의 에그로머레이션의 감소효과도 얻을 수 있을 것이다.

3. 실험 방법

에멀전-공침법에 의한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합체의 제조공

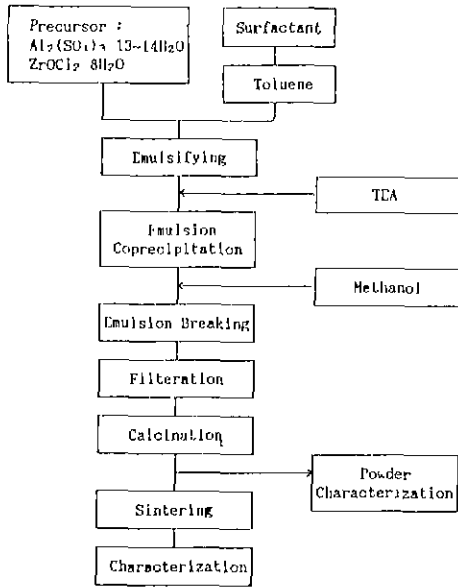


Fig. 1. Flowsheet for the experimental procedure.

정은 Fig. 1과 같으며 세부적인 실험방법은 다음과 같다.

3.1. 에멀전 제조

에멀전은 본 논문의 전편³⁾에 언급한 에멀진-가열석유 증발법에서와 비슷한 방법으로 제조하였으나 에멀전 공침 및 파괴에 필요한 조건을 만족시켜 주기 위하여 Table 1에서와 같이 에멀진 구성성분 및 조성을 달리하였다. 에멀진-가열석유 증발법에서와 같이 기름상으로 석유를 사용했을 때는 공침제로 사용한 TEA(triethanolamine)가 에멀전 파괴제(demulsifier)의 역할을 하기 때문에 공침시 w/o 타입의 에멀전에서 o/w 타입의 에멀전으로 바뀌는 에멀전 역전(phase inversion)현상을 관찰할 수 있었다. 또한 4.1.절의 결과 및 고찰에서 언급한 바와 같이 에멀전 파괴조각(emulsion breaking)시 용액-기름-알칼 사이의 평형상태에서 단일상이 되는 영역이 작아서 실제 공침물을 함유한 제에서는 에멀전 파괴가 잘 일어나지 않았기 때문에 기름상으로 석유 대신 톨루엔(toluene)을 사용하였다. water phase로 사용한 금속염 용액의 농도가 5wt % 이상이었을 때에는 공침시 에멀전 역전현상이 일어났기 때문에 용액의 농도를 5wt %로 제한하였다. 이는 에멀전 역전에 영향을 미치는 인자^{6,7)} 중에서 계면에 존재하는 고체입자에 의한 것으로서 용액의 농도가 높으면 공침시 많은 고체입자가 계면에 흡착되는 2차적인 현상으로 설명될 수 있다. w/o 상의 체적비도 역전에 중요한 인자로

Table 1. Preparative Conditions of Emulsion.

Items	Numerical Value
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 13-14H ₂ O . ZrOCl ₂ · 8H ₂ O (mol %)	82.85 · 17.15
Conc. of Precursors in Common Solution (wt %)	5
Vol. ratio of Solution/Toluene	26/74
Vol. ratio of Surfactant/Emulsion	4/100
Vol. ratio of Span 60/Tween 80	2/1
Stirring Time (min)	60
Stirring Rate (rpm)	6500

작용하는데 본 실험에서는 역전이 일어나지 않는 범위의 최대값인 26/74를 사용하였으며 석유계 에멀전에서와는 달리 보다 안정한 에멀전을 제조하기 위하여 span 80 대신에 tween 80과 span 60의 부피비가 1 : 2인 혼합유화제를 사용하였다

3.2. 분체제조

에멀전에 침전제인 TEA를 일정량 첨가하여 에멀전내 용액의 pH가 일정치에 도달되었을 때 액적내에서 공침이 이루어진다. 에멀전 내에 침전된 분체를 효율적으로 수거하기 위하여 2장에 설정된 바와 같이 제 3성분의 첨가에 의한 에멀전 파괴메카니즘을 사용하였다. 즉 공침조각이 완료된 에멀전에 메탄올을 가한 후 30분간 계속 저어줌으로써 기름상과 수용액상 모두를 메탄올에 용해시켜 에멀전 상태를 파괴하였다. 에멀전 파괴조각이 끝난 용액은 여과지를 사용하여 여과하였으며 잔류 톨루엔과 계면활성제를 제거하기 위하여 메탄올에 다시 세척하고 여과하였다. 수거된 분말을 100 °C에서 24시간 동안 건조한 후 공침물의 온도에 따른 상변화와 분체 합성을 위한 하소온도를 결정하기 위하여 DTA와 TGA 분석을 하였으며 500 °C에서 1100 °C까지 100 °C 간격으로 2시간 동안 열처리 한뒤 상에서의 X-ray 분석을 통하여 온도에 따른 결정상을 분석하였다. 또한 SEM을 이용하여 공침물과 복합분체의 형상 및 입자크기를 관찰하였으며 BET 법에 의해서 이들의 비표면적을 측정하였다.

3.3. 소결 및 물성측정

합성분체의 소결성을 측정하기 위하여 1000 °C에서 하소된 복합분체를 14000 psi 하에서 디스크타입으로 가압성형한 후 20000 psi 로 isostatic pressing 하여 1400 ~ 1650 °C의 온도범위에서 소결하였다. 소결체의 밀도는 기하학적

인 밀도를 취하였으며 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합체의 이론밀도는 X-ray 분석을 통하여 Garvie⁹⁾ 등의 방법에 의한 정방정 ZrO_2 대 단사정 ZrO_2 의 비에 의하여 일반적인 rule of mixture를 적용하여 구하였다. $Al_2O_3-ZrO_2$ 소결복합체의 미세구조는 1450 °C에서 90분간 thermal etching 한 후 SEM으로 관찰하였으며 파괴인성은 Vickers Microhardness Tester를 이용하여 8 kg의 하중으로 압입하였을 때 균열의 길이를 구하여 얻은 K_{Ic} 값으로 구하였다⁹⁾.

4. 결과 및 고찰

4.1. 공침 및 에멀전 파괴

일반적인 공침법에서와는 달리 에멀전-공침법에서 사용할 수 있는 침전제는 연속상인 석유상(석유나 톨루엔)에 용해되고 사용한 계면활성제의 반응하지 않아야 하며 또한 액적내의 수용액 속에서 분해하여 용액을 공침시킬 수 있도록 충분히 강한 염기를 띄고 있어야 한다. 이러한 조건을 만족시킬 수 있는 침전제로서는 유기 제 3아민(organic tertiary amines)계통이 있으며 이중 TEA를 본 실험에서 사용하였다.

에멀전-공침법에서 공침을 완결시킬 수 있는 최적 pH 조건 즉 침전제의 양을 결정하기 위하여 Fig.2에서의 같이 TEA의 첨가량에 따른 용액의 pH 변화와 이에 따른 공침 pH 범위를 측정하였다. 그러나 에멀전 내에서의 공침현상을 육안으로 직접 관찰할 수 없기 때문에 Fig.2(a)에서의 같이 우선 에멀전 대신에 에멀전 제조에 사용한 것과 동일한 용액(Table 1)에 대한 공침실험 결과와 Fig. 2(b)의 에멀전 내의 용액의 pH 변화에 대한 실험결과를 비교하여 에멀전 공침에 있어서 TEA의 최적 첨가량을 결정하였다. Fig.2(a)에서 알 수 있는 바와 같이 용액 100 cc에 대략 5 cc의 TEA를 첨가하였을 때 용액의 pH는 2.2에서 3.5까지 증가함과 동시에 침전물이 생성되기 시작하였으며 9 cc 정도 첨가하면 용액의 pH는 대략 4.5까지 상승되고 이 pH 범위에서 공침이 완결되었다. 공침이 완결된 직후에는 TEA를 소량 가하여도 pH가 급상승하는 반면에 pH가 7.0 이상에서는 TEA 첨가량을 증가시켜도 pH 상승은 매우 완만하다.

TEA의 첨가량에 따른 에멀전내 용액의 pH 변화는 Fig.2(b)에서 알 수 있는 바와 같이 Fig.2(a)와 비교할 때 초기 pH 값의 차이에 의한 초기 pH 변화에 약간의 차이는 있으나 전체적으로 볼때 용액의 경우와 동일한 유형

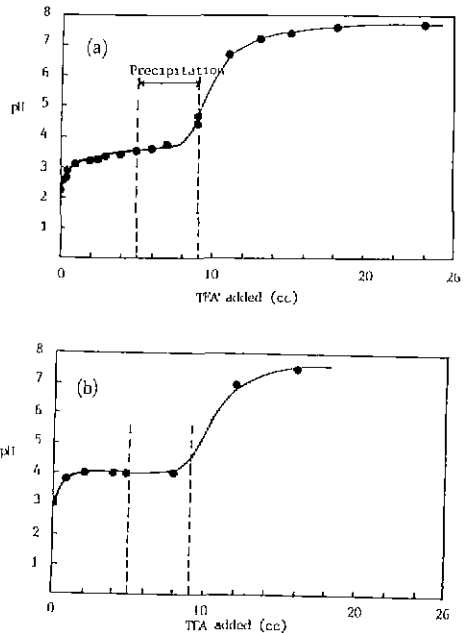


Fig.2. Variation of pH with the amount of TEA added to 100cc of : (a) solution and (b) solution in emulsion.

을 갖고 있으며 특히 공침이 완결되는 pH가 4.5인 점에서 첨가한 TEA의 양은 9 cc로 좋은 일치를 보여주고 있다. 이는 TEA가 기름상에 잘 용해는 되지만 분해되지 않을 뿐더러 계면활성제와 반응하지도 않아서 첨가한 모든 TEA가 용액의 액적내에서 분해되어 침전제로 작용한다고 할 수 있다. 따라서 에멀전-공침법에서의 최적공침 조건은 용액에서의 공침조건과 동일하다고 할 수 있다. 이상의 결과로부터 본 실험에서 설정한 최적 공침 pH 범위는 공침이 확실하게 완결될 수 있도록 하기 위하여 pH 6으로 하였으며 이때 첨가한 공침제의 양은 에멀전 100 cc에 대하여 대략 2.7cc 정도이었다.

공침후 제2장에서 언급한 바와 같이 효율적인 분체수거를 위한 에멀전 파괴조작에 필요한 제 3의 유기용매의 종류와 양을 결정하기 위하여 Fig.3에서와 같은 methanol-water-oil 삼성분계에 대한 평형상태도를 작성하였다.

Fig.3(b)의 methanol-water-toluene의 삼성분계 평형상태도에서 w/o 비가 50/50인 에멀전의 경우 계면활성제의 영향을 무시한다면 에멀전 100cc에 대하여 약 230cc 이상의 메탄올을 가하면 에멀전 상태가 파괴되어 단일상

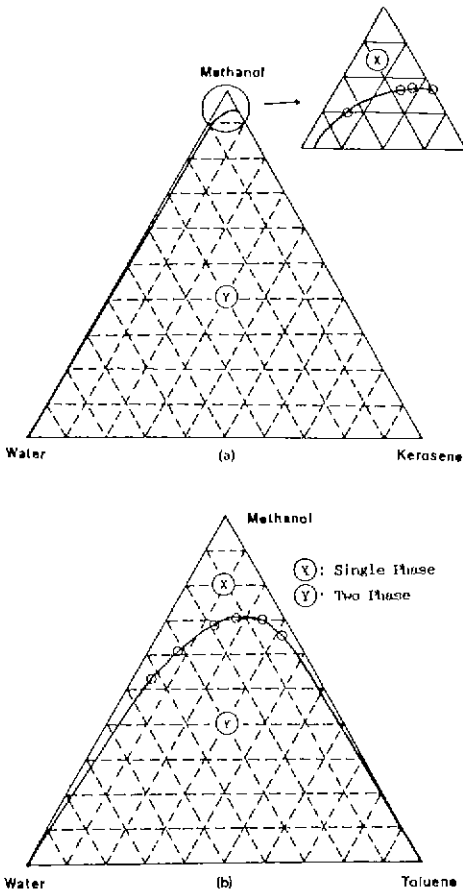


Fig. 3. Equilibrium phase diagram of ternary systems : (a) Kerosene-water-methanol and (b) Toluene-water-methanol.

으로 전환됨을 알 수 있었다. 이와 같이 단일상으로서의 전환에 의한 에멀전 파괴에 필요로 하는 유기용매의 첨가량은 에멀전 제조시에 사용한 oil 상의 종류와 양에 따라 결정된다. 그러나 석유를 oil 상으로 사용한 methanol-water-kerosene 계에서는 Fig. 3(a)에서와 같이 단일상을 형성하는 영역이 매우 작기 때문에 계면활성제와 공침물 등을 포함하고 있는 실제 에멀전은 메탄올 첨가에 의해서 단일상으로 파괴되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 3(b)의 결과로부터 oil 상으로 톨루엔을 사용했으며 에멀전-공침후 일정량의 메탄올을 첨가하여 에멀전을 단일상으로 전환시킨 다음 여과하여 공침물을 수거하였다.

공침물의 수거를 용이하게 하고 잔존 톨루엔, 계면활성제 및 물을 제거함과 동시에 애그로메레이션을 줄이기 위하

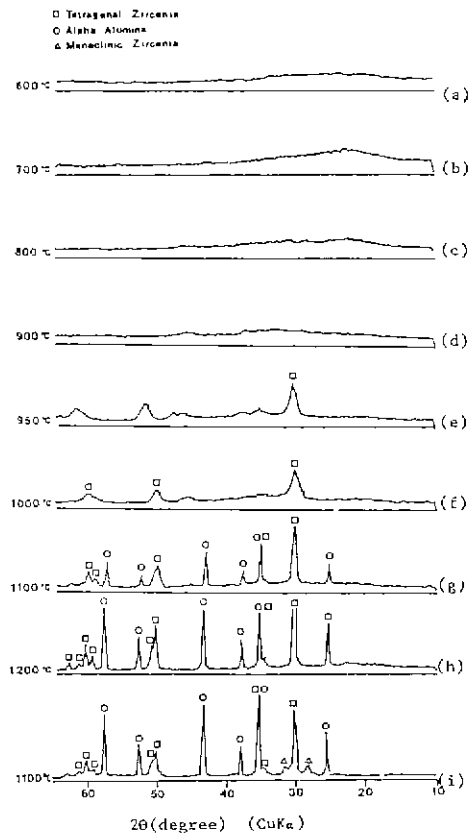


Fig. 4. XRD curves of synthetic powders($Al_2O_3-ZrO_2$) heat-treated at various temp. for 2hrs : (a)~(h) washed 2 times using methanol and (i) not washed.

여¹⁰⁾ 여과 공침물을 메탄올로 반복 세척하였다. Fig. 4는 공침물의 열처리 온도에 따른 X-ray 회절분석 결과를 보여주고 있는데 Fig. 4(a)~(h)까지는 메탄올로 세척한 시료에 대한 것인 반면에 Fig. 4(i)는 세척을 하지 않은 시료에 대한 것이다. 온도에 따른 변화에 대한 설명은 다음 절에 주어졌으며 본 절에서는 메탄올 세척이 입자분산에 미치는 영향을 설명하고자 한다. 즉 1100°C에서 열처리한 시편 중에서 메탄올 세척을 실시한 시료(Fig. 4(g))에서는 상온에서 정량적 ZrO_2 와 $\alpha-Al_2O_3$ 만이 존재하는 반면에 미세척시료(Fig. 4(i))에서는 이들 외에 단사정 ZrO_2 의 피크도 나타나고 있다. 이는 미립의 ZrO_2 가 Al_2O_3 매트릭스 내에 균일분산이 이루어졌을 때만이 모든 ZrO_2 가 정방정으로 존재할 수 있다³⁾는 점을 감안할 때 간접적으로나마 메탄올 세척이 잔존 수분과 톨루엔을 완전히 제거함으로써

색 건조과정에서 발생할 수 있는 에그로머레이션을 감소시켜 ZrO₂ 입자의 균일분산성을 향상시켜 준다고 할 수 있다.

4.2. 합성분체의 특성

공침물의 온도에 따른 상변화를 규명하고 복합분체의 하소온도를 결정하기 위하여 X-ray 회절분석(Fig.4)과 열분석(Fig.5)을 실시하였다. Fig.4는 공침물을 600~1200 °C 범위의 온도에서 2시간 동안 하소한 후 상온에서 X-ray 회절분석을 행한 결과로서 이미 언급한 Fig.4(i)를 제외한 나머지 온도에서의 결과 중 예멀전 가열석유 증발법³⁾에 의한 결과와의 차이점만을 설명하면 다음과 같다. 예멀전-가열석유증발법에 의한 분체합성³⁾의 경우 500 °C와 600 °C에서 알루미늄 황산염의 피크가 나타나지만 본 예멀전 공침법에서는 비정질 수산화물의 형태로 공침이 일어나기 때문에 Fig.4에서는 이 온도범위에서 피크가 존재하지 않음을 알 수 있다. 정방정 ZrO₂는 예멀전-가열석유 증발법³⁾에서의 1100 °C보다 150 °C나 낮은 950 °C에서 나타나고 있다. 이는 예멀전-공침법에 의한 분체가 예멀전-가열석유 증발법에 의한 것보다 미립의 활성분체이기 때문에 낮은 온도에서 결정화가 이루어질 뿐만 아니라 균일분산이 이루어져 Al₂O₃ 매트릭스에 의한 기지억제효과에 기인된다고 할 수 있다.

Fig.5는 메탄올로 세척한 공침물에 대한 DTA & TGA의 결과를 보여주고 있는데 90 °C 부근의 흡열피크와 무게감소는 공침수산화물의 탈수반응에 의한 것임을 알 수 있다. 반면에 405 °C 주위의 넓은 온도범위에서의 발열피크

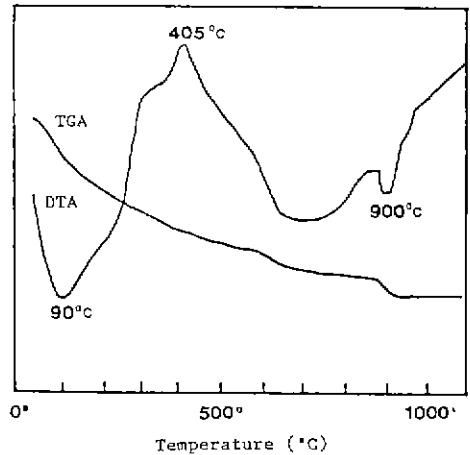


Fig.5. DTA and TGA curves of emulsion-coprecipitated powders.

와 무게감소는 잔존 메탄올, 계면활성제, TEA 및 틀루엔과 같은 유기물의 산화에 의한 것이며 900 °C에서의 흡열피크는 공침물에 흡착된 SO₄²⁻의 분해에 의한 것으로서 약간의 무게감소를 수반하고 있다. TGA 곡선상에서 950 °C 이상의 온도에서는 거의 질량감소가 일어나지 않기 때문에 본 실험에서의 Al₂O₃-ZrO₂ 복합분체 합성을 위한 하소온도를 1000 °C로 하였다.

Fig.6은 건조된 공침물(Fig.6(a))과 하소복합분체(Fig.6(b))에 대한 SEM 사진을 보여주고 있다. 공침물의 입자들은 대략 0.3~0.4 μm의 직경을 갖는 구형입자로

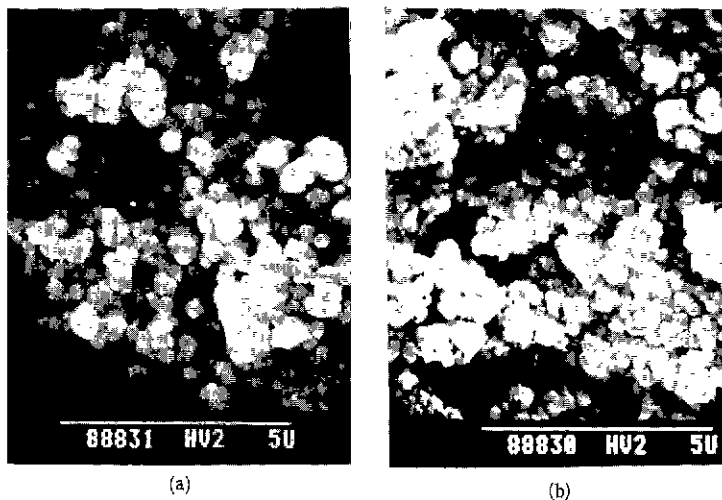


Fig.6 SEM of Al₂O₃-ZrO₂ composite powders prepared by the emulsion-coprecipitation method : (a) dried and (b) calcined at 1000 °C for 2hrs.

서 균일한 크기를 갖고 있으나 건조과정에서 약간의 응집 현상이 일어나고 있음을 보여주고 있다. 하소입자들은 공침입자와 마찬가지로 균일한 크기의 구형을 그대로 유지함과 동시에 응집정도도 비슷하나 평균입자크기가 대략 $0.2 \mu m$ 정도로 감소하였다

특히 에멀전-가열석유 증발법에서의 건조분체와 하소 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체에 대한 문헌상¹⁾의 SEM 사진과 Fig 6의 결과를 비교해 볼 때 에멀전-공침법에 의해서 입자크기가 훨씬 작을 뿐만 아니라 균일한 크기의 분체를 제조할 수 있음을 알 수 있다. 또한 $1000^\circ C$ 에서 하소한 복합분체의 비표면적값($73 m^2/g$)이 에멀전-가열석유증발법에서의 값(약 $20\sim40 m^2/g$)보다 훨씬 크기때문에 본 연구에서 제조한 분체가 보다 높은 소결성을 갖게 될 것이다.

4.3. 합성분체 소결성

복합분체의 소결성을 규명하기 위하여 $1600^\circ C$ 와 $1650^\circ C$ 에서 2시간 동안 소결하였으며 $1650^\circ C$ 에서 소결한 시편에 대한 X-ray 분석결과와 표면 미세구조에 대한 SEM 사진이 각각 Fig.7과 Fig.8에 주어져 있다.

Fig.7에 의하여 계산한 시편내의 정방정 ZrO_2 대 단사정 ZrO_2 의 비는 $0.497/0.503$ 이었으며 Garvie 등의 방법⁸⁾에 의하여 계산한 이론밀도는 $4.253 g/cm^3$ 이었다 소결체의 기하학적인 밀도측정(Table 2)으로 부터 계산한 소결 시편의 상대이론밀도는 $1650^\circ C$ 와 $1600^\circ C$ 에서 각각 97.3% 와 88.8% 이었다. 이 값은 이미 발표¹¹⁾된 에멀전-석유 증발법에 의한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합체($1650^\circ C$ 에서 4시간 소결)의 상대밀도 95% 와 비교해볼 때 대단히 높은 값으로서 본 실험에서 제조된 분말의 소결성이 매우 좋다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig.8은 소결체의 표면을 polishing 한 후 $1450^\circ C$ 에서 90분간 열에칭하여 SEM으로 관찰한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 비교적 큰 Al_2O_3 입자의 3~4 grain junction에 대략 $1\mu m$ 이하의 지르코니아 입자가 이동하여 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한 Al_2O_3 입자에 비해

ZrO_2 입자가 매우 작을 뿐 아니라 어느정도 잘 분산되어 있다고 볼 수 있다. 복합분체에 대한 SEM 사진(Fig.6)에서 알 수 있는 바와 같이 대략적으로 $0.2 \mu m$ 정도의 입자가 Al_2O_3 의 경우 약 $2 \mu m$ 까지 성장한 반면 지르코니아 입자는 Al_2O_3 에 비해 훨씬 성장하지 않고 있음을 알 수 있다. 이는 매트릭스를 구성하고 있는 Al_2O_3 는 많은 양이 포함되어 있기 때문에 서로 접촉이 용이하여 입자성장이 쉽게 일어나는 반면에 소량의 ZrO_2 입자는 입자성장시 Al_2O_3 의 입계를 통하여 이동 및 성장되기 때문에 Al_2O_3 의 입자성장은 물론 자신의 입자성장도 방해받게 되어 상호 입자성장 억제효과를 나타내게 된다. 만약 소결시간을 좀더 연장하면 ZrO_2 가 완전히 Al_2O_3 의 3-grain junction에 모이게 되어 더 높은 정방정 ZrO_2 대 단사정 ZrO_2 비를 나타낼 수 있을 것이다.

Table 2는 소결시편의 파괴인성(K_{IC}) 값을 보여주고 있는데 본 실험에서 측정된 값이 문헌상¹²⁾에 보고된 값보다 다소 적은 이유는 Fig.8의 SEM 사진에서 설명한 바와 같이 소결시간이 짧아서 ZrO_2 가 완전히 3-grain junction으로 이동하지 않는데 기인된다고 할 수 있다. 왜냐하면



Fig.8. SEM of surface of $Al_2O_3-ZrO_2$ composite sintered at $1650^\circ C$ for 2hrs.

□ Tetragonal Zirconia
○ Alpha Alumina
△ Monoclinic Zirconia

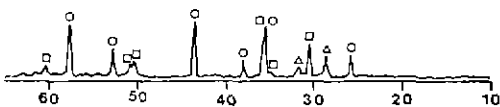


Fig.7. XRD curve of $Al_2O_3-ZrO_2$ composite powders sintered at $1650^\circ C$ for 2hrs.

Table 2. Densities and K_{IC} Values of Sintered $Al_2O_3-ZrO_2$ Composite.

Sintering Condition	Density (g/cm^3)	K_{IC} ($MN/m^{3/2}$)
$1600^\circ C, 2 \text{ hrs}$	3.78	4.34
$1650^\circ C, 2 \text{ hrs}$	4.14	5.01

Al₂O₃-ZrO₂ 복합체의 파괴인성은 상온에서 존재하는 정방형 ZrO₂의 절대량에 비례하므로 ZrO₂ 입자이동이 불완전할 때에는 매트릭스의 기지억제효과가 감소될 뿐 아니라 ZrO₂ 입자간 접촉에 의해 입자성장이 이루어져 상온에서 정방형으로 존재할 수 있는 확률이 작아지기 때문이다.

5. 결 론

Oil 상으로 석유대신 톨루엔을 사용하였을 때에 침전제 TEA 에 의해서 효율적으로 에멀전을 공침시킬 수 있을 뿐만 아니라 메탄올을 침가함으로써 에멀전이 쉽게 파괴되어 분체수거가 훨씬 용이하였다. 공침물을 메탄올로 세척한 후 1100 °C에서 하소하였을 때 세척하지 않은 경우와는 달리 상온에서 모든 ZrO₂가 정방형으로 존재하기 때문에 메탄올세척이 Al₂O₃ 매트릭스내에 ZrO₂ 입자의 균일분산성을 향상시켜 준다고 할 수 있다.

하소분체는 0.2 μm 정도의 균일한 크기를 갖는 구형의 입자들로서 에멀전-가열석유 증발법에 비해 낮은 온도에서 정방형 ZrO₂가 형성되는 것으로 보아 에멀전-공침법이 반응성이 우수한 세라믹 미분체 제조에 유용함을 알 수 있었다 1650 °C에서 2시간 소결한 복합체는 97.3%의 상대이론 밀도와 5.01 MN/m^{3/2} 정도의 파괴인성 값을 보여 주었으며 합성분체는 에멀전-가열석유 증발법에 의한 분체보다 훨씬 좋은 소결성을 나타내었다.

에멀전-공침법은 에멀전-가열석유 증발법보다 더 작고 균일한 크기의 분체를 제조할 수 있기 때문에 다성분계 분체나 복합분체 제조에 있어서 편석현상을 최소화 할 수 있는 효율적인 세라믹 분체 제조방법으로 평가될 수 있었다.

〔감사의 글〕

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

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. M. Akinc and A. Cellikkaya, "Preparation of Yttria Powders by Emulsion Precipitation," in *Advances in Ceramics*, Vol. 21 'Ceramic Powder Science,' Edited by G.L. Messing, et al., pp.57-67, *Am. Ceram. Soc Inc*, Ohio (1987).
5. Tsuneyuki Kanai, W.E. Rhine and H.K. Bowen, "Preparation of 2ZrO₂·Yb₂O₃ by Emulsion Techniques," *ibid.*, pp 119-126 (1987).
6. Paul Beacher (Ed.), *Encyclopedia of Emulsion Technology* Vol. 2 Application, pp.1-75, Marcel Dekker Inc., New York (1985).
7. J.W. Falco, R.D. Walker, Jr. and D.O. Shah, "Effect of Phase-Volume Ratio and Phase-Inversion on Viscosity of Microemulsions and Liquid Crystals," *AIChE Journal*, **20**(3) 510-514 (1974).
8. R.C. Garive and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am Ceram. Soc.*, **55**(6) 303-305 (1972).
9. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8) 371-72 (1976).
10. Andreas Roosen and Hans Hausner, "Techniques for Agglomeration Control During Wet-Chemical Powders Synthesis," *Advanced Ceramic Materials*, **3**(2) 131-137 (1988).
11. J.G. Paik, "Preparation and Characteristics of Al₂O₃-ZrO₂ Composite Powders by the Emulsion-Kerosene Drying Method," M.E. Thesis, Yonsei University (1987).
12. F.F. Lange, "Transformation of Toughening," *J. Mat. Sci.*, **17**(1) 235-54 (1982).