

Al₂O₃로 피복시킨 세라믹 복합분체의 제조 및 특성: (III) Al₂O₃-ZrO₂ 복합분체

현상훈 · 이지현 · 송원선
연세대학교 세라믹공학과
(1992년 7월 13일 접수)

Preparation and Characteristics of Ceramic Composite Powders Coated with Al₂O₃: (III) Composite Powders of Al₂O₃-ZrO₂

Sang-Hoon Hyun, Ji-Hyun Lee and Won-Seon Song
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received July 13, 1992)

요 약

피복체(core particle)인 ZrO₂ 미립자를 Al₂(SO₄)₃-Al(NO₃)₃-Urea의 혼합 알루미늄염 용액의 가수분해-침적반응을 이용하여 지지물질인 Al₂O₃로 피복시킨 Al₂O₃-ZrO₂ 복합분체를 제조하였으며, 가수분해 반응 및 피복조건이 복합분체와 복합체의 특성에 미치는 영향이 연구되었다. 피복복합분체에 대한 TEM 사진의 명암차이와 1200°C에서 2시간 동안 열처리하였을 때 상온에서 존재하는 정방정 ZrO₂의 함량으로부터 피복정도를 판별할 수 있었다. 코팅시 분산계내의 ZrO₂ 함량이 50 mg/l, 코팅시간 180분, 그리고 water/solution의 부피비가 5일 때 최대피복효과를 얻을 수 있었으며 이때 상온에서 단사정에 대한 정방정 ZrO₂의 함량비는 87% 정도이었다. 피복복합체를 1650°C에서 4시간 동안 소결한 복합체의 상대밀도는 91~98% 정도였고 Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ 소결 복합체내에서의 정방정 지르코니아의 존재량의 비는 최고 62%였다.

ABSTRACT

The alumina-zirconia composite powders of core particle ZrO₂ coated with Al₂O₃ were prepared by the hydrolysis-deposition of the mixed aluminum salt solution of Al₂(SO₄)₃-Al(NO₃)₃-Urea. The effects of hydrolysis reaction and coating parameters on characteristics of coated powders and composites were also investigated. The degree of coatings could be estimated from the ratio of tetra-/mono-ZrO₂ present at the room temperature after heat-treating coated powders at 1200°C and the result of TEM observations. When the content of ZrO₂ in the dispersed coating system, the coating time, and the volume ratio of water/solution were 50 mg/g, 180 min, and 5, respectively the coating efficiency was maximum (the ratio of tetra-/mono-ZrO₂ was 87/13). The relative densities of coated Al₂O₃-ZrO₂ composites sintered at 1650°C for 4 hrs were about 91~98% and the maximum ratio of tetra-/mono-ZrO₂ in Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ composites was 62/38.

1. 서 론

지르코니아를 2차상으로 분산시킨 세라믹 복합체(particulate ceramic composite)에 있어서 상온에서 점방정 지르코니아가 단사정으로서의 상전이 메커니즘에 의하여 파괴인성이 상당히 증진될 수 있다는 사실은 잘 알려져 왔다¹⁻⁴. 특히 지르코니아로 강화된 Al₂O₃-ZrO₂(ZTA)

복합체는 알루미늄의 취약성인 파괴인성과 열충격 저항을 증진시켜 절삭공구나 구조재료와 같은 다양한 첨단 재료로서의 이용을 기대할 수 있기 때문에 이에 대한 많은 연구가 계속되고 있다⁴⁻⁸. 그러나 지르코니아의 상전이에 의한 인성증진 효과를 극대화시키기 위하여서는 복합체를 제조하는 과정에서 지르코니아의 정방정에서 단사정으로서의 상전이를 억제시켜야만 하는데 실제

소결공정에서 모든 지르코니아 입자를 상온에서 정방정 구조로 준 안정화시킨다는 것은 상당한 기술을 요한다.

일반적으로 알루미늄 매트릭스의 상전이 억제효과를 얻기 위해서는 ZrO_2 의 입계 입자크기가 $0.5 \sim 0.8 \mu m$ 정도인 것으로 알려져 있으나¹⁶⁻⁸⁾ 아무리 미세한 ZrO_2 입자들을 분산시키더라도 고온 소결하는 과정에서 ZrO_2 입자간의 응집 또는 성장에 의하여 입계입자크기 이상이 되기 때문에 상온에서의 정방정 지르코니아 함량이 상당히 낮아지게 된다⁵⁾. 따라서 본 실험실에서는 이미 Al_2O_3 - ZrO_2 복합체내의 정방정 지르코니아 함량을 높이기 위하여 종래의 고상법과는 달리 상온에서 모든 지르코니아가 정방정형인 Al_2O_3 - ZrO_2 복합분체를 에멀전법으로 합성하여 소결체를 제조하였으나 아직도 상당량이 단사 정으로 전이되어 기대했던 정도의 높은 물성증진효과를 얻지 못하고 있는 실정이다.¹¹⁰⁻¹²⁾ 반면에 소결과정에서 2차상인 분산입자간의 접촉을 차단하여 입자간 응집이나 성장을 최소화 할 수 있는 또다른 방법은 Bowen¹³⁾과 Matijevic¹⁴⁾이 제시한 바와 같은 가수분해 침적법에 의한 미립자의 피복방법을 들 수 있다. 이는 본 논문의 전편^{15,16)}에서 성공적으로 수행한 바 있는 미립의 TiO_2 입자들을 Al_2O_3 로 코팅한 TiO_2 - Al_2O_3 복합분체의 제조에서와 같이 분산상인 ZrO_2 미립자를 매트릭스 물질인 알루미늄으로 코팅한 복합분체를 이용함으로써 ZrO_2 입자간의 접촉을 차단할 수 있기 때문에 보다 정확히 제어된 Al_2O_3 - ZrO_2 복합체를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 Al_2O_3 - ZrO_2 복합체를 효율적으로 제조하기 위한 기초연구로서 미립의 피복체(core particle)인 ZrO_2 입자들을 혼합 알루미늄염 용액을 이용하여 매트릭스 물질인 Al_2O_3 로 피복시킨 Al_2O_3 - ZrO_2 복합분체를 제조함과 동시에 가수분해 반응 및 피복조건이 복합체내의 지르코니아의 상전이 특성과 소결성 등에 미치는 영향을 규명하였다.

2. 실험

2.1. 피복용 혼합 알루미늄염 용액의 제조 및 가수분해

혼합 알루미늄염 용액의 가수분해 반응에 의하여 미립의 ZrO_2 피복체(core particle)의 표면에 수산화 알루미늄을 침적코팅시킬 수 있는 피복용 용액을 제조하기 위하여 2차 증류수와 Al 공급원으로 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12 \cdot 14H_2O$ 와 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 사용하였다. 미립자 피복에 최적인 혼합 알루미늄염 용액은 본 논문의 전편^{15,16)}인 "(I) 피복용 혼합 알루미늄염 용액의 가수분해"와 "(II) Al_2O_3

- TiO_2 복합분체"에 관한 연구들에서 제시한 바에 따라 SO_4^{2-}/Al^{3+} 의 이온 농도비는 0.75 그리고 증류수/용액의 부피비는 3~15 정도 범위가 되도록 제조하였으며 용액의 pH는 요소(urea)를 첨가하여 조절하였다. 피복용 혼합 알루미늄염 용액의 제조 및 가수분해 반응에 대한 구체적인 내용은 이미 보고되었으므로^{15,16)} 본 논문에서는 이에 대한 언급을 생략하고자 한다.

2.2. 피복체 ZrO_2 입자(core particle)의 제조

피복에 적합한 균일한 크기의 미세한 ZrO_2 분체를 얻기 위하여 시판 시약용 ZrO_2 (Wako Pure Chemicals Industries/Japan)를 침강분리하였다. 즉 2차 증류수에 ZrO_2 분체를 넣고(20 g/l) 자력교반기에서 교반하면서 질산을 투여하여 ZrO_2 입자의 등전점(IEP)인 $pH=6.5$ 정도보다 훨씬 낮은 $pH=3$ 에서 ZrO_2 분체를 분산시킨 후 곧 이어 초음파 분산기를 이용하여 가능한 안정한 분산이 이루어지도록 하였다. 그 후 메스실린더(1000 cc)에 옮겨 담아 40시간 동안 침강 분리시킨 후 기공크기가 $0.22 \mu m$ 인 여과지로 수거하여 피복용 입자로 사용하였다. 분산제로 첨가한 질산이온 등이 피복입자에 유입되는 것을 방지하기 위하여 세척액의 pH가 증류수의 pH와 같아질 때까지 증류수로 반복 세척한 후 데시케이터 속에서 건조시켰다. 입자의 형상과 응집 정도는 TEM으로 관찰하였으며 결정상 분석은 X-ray 회절분석을 이용하였다.

2.3. Al_2O_3 로 피복된 Al_2O_3 - ZrO_2 복합분체의 제조 및 케릭터라이제이션

침강분리하여 얻은 ZrO_2 분체 일정량을 초음파 분산기로 2차 증류수에 잘 분산시킨 다음 자력교반기로 교반시키면서 피복에 적합한 양의 혼합 알루미늄염 용액을 적하하여 일정한 시간 동안 가수분해시켜 ZrO_2 분체 표면에 이질조핵성장 메커니즘에 의하여 수산화 알루미늄이 침적코팅되도록 하였다¹⁶⁾. 피복분체를 건조-하소하여 최종 복합분체를 합성하였으며 TEM과 X-ray 회절 분석을 통하여 ZrO_2 표면에 Al_2O_3 의 피복여부를 규명하였다. X-ray 회절분석에 의한 피복 정도의 규명은 단일 ZrO_2 입자가 알루미늄에 의하여 잘 피복되었다면 대략 $1200^\circ C$ 에서 열처리한 후에 상온까지 냉각시켰을 때 피복 Al_2O_3 층에 의한 상전이 억제효과에 의하여 ZrO_2 가 정방정 구조를 유지할 수 있다는 가정에 근거하였다.

2.4. 복합체의 소결 및 상분석

피복합성 분체를 이용한 Al_2O_3 - ZrO_2 복합체의 성형 및

소결과정에서 피복층의 손상을 최소화하고 피복분체의 하소방법 및 복합체의 조성조절 방법에 따른 복합체의 특성변화를 규명하기 위하여 시편 M₁, M₂, M₃, M₄를 다음과 같은 공정을 거쳐 제조하였다. 즉, 시료 M₁은 순수한 피복분체를 960°C에서 2시간 하소하였으며, M₂는 피복분체를 960°C에서 2시간 하소한 후 Al₂O₃-20 wt% ZrO₂가 되도록 에델겐 석유증발법으로 제조한 Al₂O₃를 첨가하였으며, M₃는 피복층의 수산화 알루미늄을 하소하였을 때 일어나는 무게감량을 본 논문의 전편¹⁵⁾에 주어진 Fig. 10의 열분석 결과로부터 미리 계산하여 하소 후 Al₂O₃-20 wt% ZrO₂가 되도록 에델겐 석유증발법으로 제조한 Al₂O₃를 첨가하고 이를 함께 960°C에서 2시간 하소하였다. 그리고 M₄는 피복분체를 960°C에서 2시간 하소한 후 계속 온도를 올려 1200°C에서 2시간 열처리한 분체에 Al₂O₃-20 wt% ZrO₂가 되도록 에델겐 석유증발법으로 제조한 Al₂O₃를 첨가하였다. 이들 복합체의 조성을 Al₂O₃-20 wt% ZrO₂로 국한시킨 이유는 본 연구실에서의 연구^{4,10,11)}결과 ZrO₂의 함량이 20 wt%인 복합체가 상온에서의 정방정 지르코니아의 존재량과 파괴인성값에서 최대치를 갖고 있었기 때문이다. 이상과 같은 공정을 거친 시료 M₁~M₄를 각각 1000 Kg/cm²의 성형압으로 원판형 시편을 성형한 후 20000 psi로 isostatic pressing하여 전기로에서 1650°C로 4시간 동안 소결하였다.

소결체의 상대밀도는 Archimedes법에 의하여 측정된 밀도와 Al₂O₃-ZrO₂ 복합체내에 존재하는 알루미늄과 지르코니아의 함량 및 X-ray 분석결과로부터 얻어진 정방정 대 단사정 지르코니아의 비로부터 가성식을 이용하여 계산한 이론밀도로부터 구하였다. 소결체의 미세구조는 시편의 파단면을 85%의 묽은 인산에서 12초간 에칭하여 금으로 코팅한 후 SEM으로 관찰하였다. 상온에서 소결체내에 존재하는 정방정 지르코니아와 단사정 지르코니아의 비는 X-ray 회절분석에서 얻은 피크의 강도를 이용하는 Garvie 등의 Polymorph법¹⁷⁾에 의하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 피복체 ZrO₂ 입자

피복용 core particle로 적합한, 크기가 균일하고 기립인 ZrO₂ 입자를 얻기 위하여 시판 시약용 ZrO₂를 침강분리 후 회수한 분체의 TEM 사진이 Fig. 1에 주어져 있다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 침강분리하여 얻어진 ZrO₂ 입자는 약 0.03 μm로 크기가 균일하고 모양은 구형에 가까우며 입자간에 약한 응집력이 존재하고 있음을 알 수 있다. 침강분리하여 회수한 ZrO₂ 분체는 전체 분

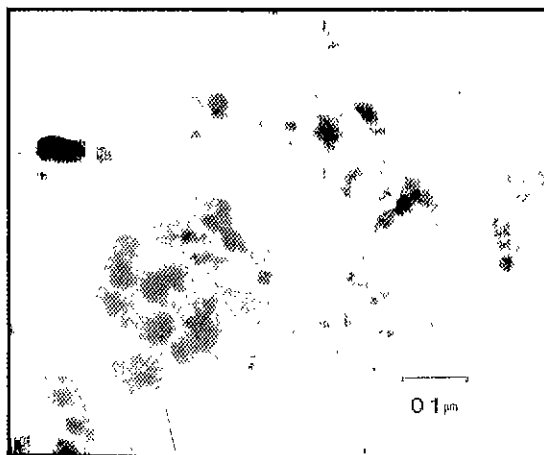


Fig. 1. TEM of commercial ZrO₂ powders prepared by sedimentation.

산시킨 양의 약 10% 정도였다.

3.2. Al₂O₃-ZrO₂ 피복 복합분체

3.2.1 ZrO₂의 분산량에 따른 피복정도

최적의 피복조건을 선정하기 위하여 기수분해 반응에 첨가한 물의 양을 water/solution(Al³⁺ 이온농도=0.0834 mol/l, urea의 농도=0.22 mol/l, SO₄²⁻/Al³⁺=0.75, 본 논문의 전편¹⁵⁾에서 선정한 최적 기수분해 조건임)의 비로 5가 되게 한 후, 증류수 1000 ml당 분산시킨 ZrO₂ 분체의 양을 100 mg~50 mg 범위내에서 변화시키면서 1시간 동안 코팅실험을 행하였다. ZrO₂ 표면에 Al₂O₃의 피복여부를 판명하기 위하여 23항에서 언급한 바와 같이 이들 복합분체들을 1200°C에서 2시간 동안 열처리한 후 X-ray 회절분석하였으며, 각 상에 대한 피크의 강도로부터 polymorph method¹⁷⁾에 의하여 정방정 ZrO₂의 함량을 계산한 결과가 Fig. 2에 주어져 있다.

Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 ZrO₂의 함량이 50 mg/l일 때 정방정 ZrO₂의 함량이 가장 높은 79%인 반면에 ZrO₂의 함량이 증가함에 따라 정방정 ZrO₂는 점차 감소하여 ZrO₂의 함량이 100 mg/l일 때는 49%까지 감소하였다. 반면 Fig. 3(a)에서와 같이 순수한 ZrO₂ 분체일 때는 물론, 문헌¹⁰⁾상에서 이미 지적한 바와 같이 시약용 ZrO₂와 Al₂O₃를 기계적으로 혼합하여 1200°C에서 열처리한 분체에서는 ZrO₂ 분산량이 100 mg/l 경우의 피복 분체[Fig. 3(b)]에서와는 달리 ZrO₂가 100% 단사정으로 존재하고 있음을 알 수 있었다.

일반적으로 상온에서 안정한 ZrO₂상은 단사정으로 알려져 있으나 Al₂O₃-ZrO₂ 복합분체에서와 같이 ZrO₂가

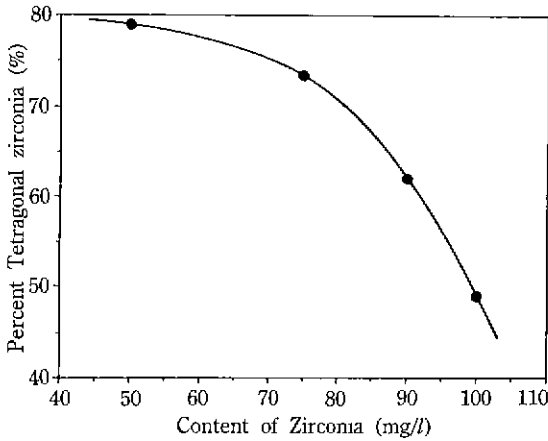


Fig. 2. Variation of the ratio of tetra-/mono-ZrO₂ in sintered Al₂O₃-ZrO₂ composites with the content of ZrO₂ in the ZrO₂-water dispersed system.

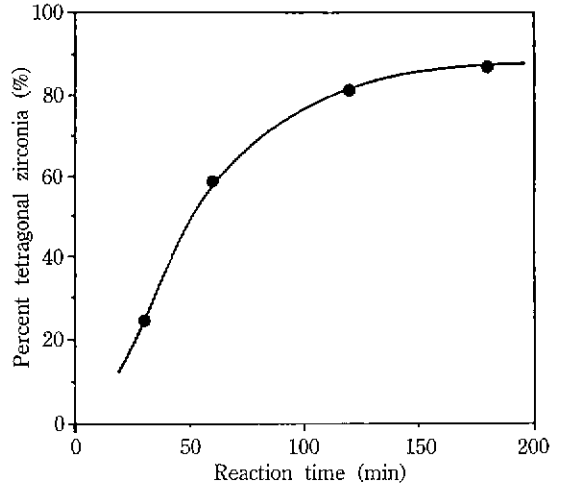


Fig. 4. Variation of the ratio of tetra-/mono-ZrO₂ in sintered Al₂O₃-ZrO₂ composites with the coating time.

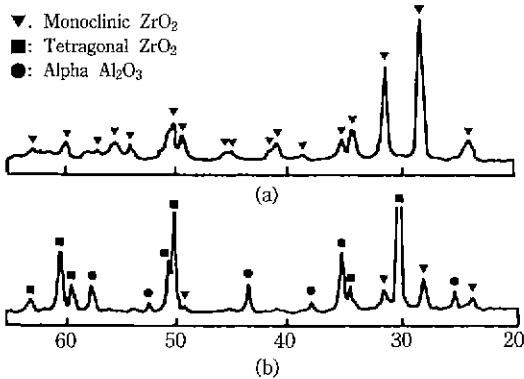


Fig. 3. XRD patterns for ZrO₂ and Al₂O₃-ZrO₂ powders heat-treated at 1200°C for 2 hrs : (a) commercial ZrO₂ powders and (b) coated powders.

매트릭스인 Al₂O₃의 상전이 억제효과에 의하여 대부분의 ZrO₂가 정방정으로 존재할 수 있다는 것^{4,10-12)}과 마찬가지로 Al₂O₃로 피복시킨 ZrO₂ 복합분체에서도 상당량의 ZrO₂가 표면에 피복된 Al₂O₃의 압축력에 의한 상전이 억제효과로 인해 상온에서 준안정한 정방정으로 존재하게 된다. 따라서 ZrO₂ 표면이 Al₂O₃로 피복이 잘 될수록 ZrO₂는 정방정으로 존재할 가능성이 높기 때문에 Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 초기 분산계내의 ZrO₂ 함량이 적을수록 피복층이 두껍다고 할 수 있다. 그러나 Al₂O₃-ZrO₂계에서는 다른 화합물이 생성되지 않기 때문에 Al₂O₃ 피크가 그대로 존재하므로 실제로 모든 Al₂O₃가 ZrO₂의 표면에 침적되어 있는지는 X-ray 회절분석 결과만으로는 판단할 수 없으나 정방정 ZrO₂의 존재량에 의하여 정

성적으로나마 피복 정도를 규명할 수 있음을 알 수 있었다.

3.2.2. 가수분해 반응시간에 따른 피복정도

Fig. 4는 Fig. 2와 동일한 실험조건에서 ZrO₂의 함량을 50 mg/l로 일정하게 하고 피복시간을 변화시켜 얻은 복합분체에 대한 결과이다. 피복시간이 경과할수록 본 논문의 전편¹⁵⁾ Fig. 8에서와 같이 침전되는 알루미늄의 양이 많아지므로 180분까지 피복시간을 연장했을 때 복합분체내의 정방정 ZrO₂의 함량이 최고 87%까지 증가하고 있다. 그러나 반응시간에 따른 가수분해 침전물의 수율과 비교해 볼 때 반응시간이 대략 180분 이상이 되어도 더이상 수율이 많이 증가하지 않기 때문에 피복시간을 더 연장하여도 알루미늄의 침적량에 변화가 없을 것으로 예측할 수 있으므로 180분을 최적 피복시간으로 선정하였다.

3.2.3. Water/Solution 비에 따른 피복정도

Fig. 5는 역시 Fig. 2와 동일한 실험조건인 ZrO₂의 함량을 50 mg/l, 그리고 가수분해 시간을 180분으로 일정하게 하고 water/solution의 비를 변화시켜 얻은 복합분체에 대한 결과이다. Water/solution의 비가 5일 때 정방정 ZrO₂의 함량이 87%로 가장 높았으며 water/solution의 비가 증가할수록 정방정 ZrO₂의 함량이 서서히 감소하다가 water/solution의 비가 15일 때는 정방정 ZrO₂의 함량이 46%까지 현저히 줄어들어드는 경향을 보여주고 있다. 이는 solution의 양이 줄어들수록 침전되는 알루미늄의 양이 줄어 피복되지 않는 ZrO₂가 늘어나는데에

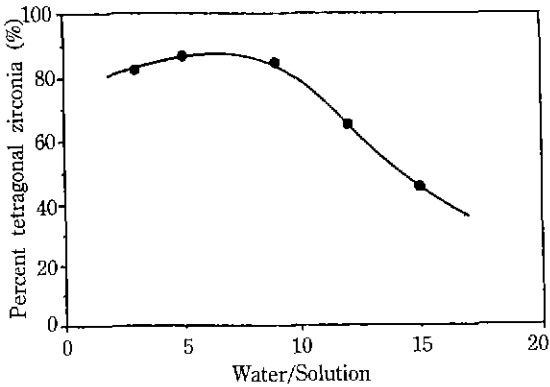


Fig. 5. Variation of the ratio of tetra-/mono-ZrO₂ in sintered Al₂O₃-ZrO₂ composites with the volume ratio of water/solution in the dispersed coating system.

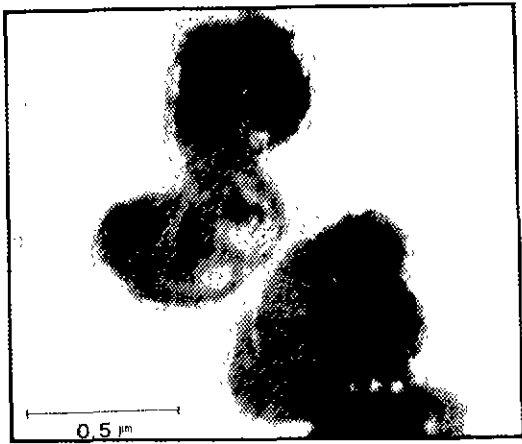


Fig. 6. TEM of ZrO₂ powders coated with aluminum hydroxide.

기인된다. 또한 water/solution의 비가 5보다 작은 3의 경우에도 정방정 ZrO₂의 함량이 82%로 줄어들고 있는데 이는 증류수에 가해지는 solution의 양이 상대적으로 많아져 pH의 증가가 가수분해 침전반응에 요구되는 pH의 증가(0.2~0.4)에 이르지 못하므로써 일어나는 현상으로 설명될 수 있다. 따라서 피복공정에 적합한 water/solution의 비는 5 부근임을 알 수 있으며 이는 core particle인 ZrO₂의 크기(약 0.03 μm)를 고려할 때 Matijevic¹⁴⁾의 연구결과와도 좋은 일치를 보여주고 있다.

Fig. 6은 본 실험에서 선정한 최적피복조건(즉, ZrO₂의 함량을 50 mg/l, 반응시간을 180분, 그리고 water/solution 비를 5)하에서 피복실험을 실시한 복합분체의 TEM

Table 1. The Relative Density and the Content of Tetragonal ZrO₂ in Al₂O₃-ZrO₂ Composites Sintered at 1650°C for 4 hrs.

Sample No	Relative Density (%)	Content of Tetragonal ZrO ₂	
		Tetra-/Mono-ZrO ₂ (%)	Absolute Content (%)
M ₁	98	12	3.9
M ₂	92	24	4.8
M ₃	91	23	4.6
M ₄	93	62	12.5

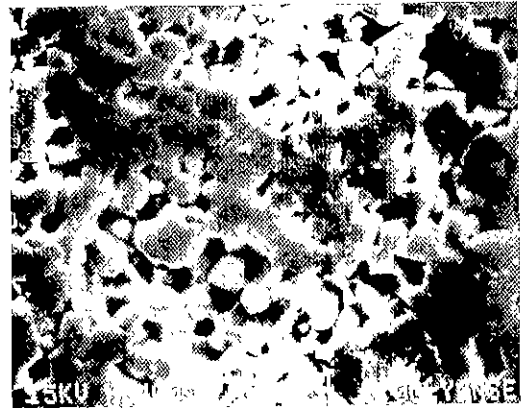


Fig. 7. SEM of the surface of the Al₂O₃-ZrO₂ composite sintered at 1650°C for 4 hrs.

사진이다. 피복하기 전의 ZrO₂(Fig. 1)와 비교해 볼 때 피복실험을 행한 후의 입자크기는 약 0.03 μm에서 0.5~0.7 μm로 상당히 커졌는데 이는 약하게 응집된 한 덩어리의 ZrO₂ 전체가 Al₂O₃로 피복되었고 또한 water/solution의 비가 5이기 때문에 본 논문의 전편¹⁵⁾ Fig. 7에서 예측할 수 있는 것처럼 침전되는 알루미늄 입자 자체의 크기가 큰데 기인된다고 할 수 있다. 그러나 Al₂O₃의 피복상태는 X-선 회절분석과 TEM 사진 결과만으로는 정확한 분석이 어렵기 때문에 차후 새로운 분석방법에 대한 연구가 이루어져야 할 것이다.

3.3. Al₂O₃-ZrO₂ 복합소결체

3.3.1. 소결성 및 미세구조

피복 복합분체의 소결성을 규명하기 위하여 성형체를 1650°C에서 4시간 동안 소결한 후 밀도를 측정하여 이론밀도로부터 상대밀도를 계산하였으며 그 결과가 Table 1에 주어져 있다. 제 2~4항에서 언급한 바와 같이 순수한 피복분체만을 성형하여 소결한 시료 M₁의 상대밀

도가 다른 $M_2 \sim M_4$ 시료에 비하여 98%로 가장 높을 뿐만 아니라 본 연구실에서 이미 발표한 에멀전-석유증발법^{4,11}에 의한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합체(95% 정도)에서 보다도 높기 때문에 피복 복합분체의 소결성이 상당히 우수한 편이다. 그러나 시료 $M_2 \sim M_4$ 의 소결성이 91~93% 정도로 비교적 낮은 값을 보여주고 있는 것은 $Al_2O_3-20\text{ wt}\% ZrO_2$ 복합체의 조성을 맞추기 위하여 피복 복합분체에 에멀전 가열석유증발법으로 제조한 알루미늄 분체를 기계적으로 혼합하였기 때문에 혼합과정에서의 응집이나 편석에 의한 불균일성에 의하여 소결성이 저하된다고 할 수 있다.

Fig. 7은 복합 소결체의 표면을 연마한 후에 끓는 인산에서 12초간 화학에칭하여 SEM으로 관찰한 사진들 중의 일례로서 순수한 피복 복합분체를 이용한 소결체 M_1 에 대한 것이다. 에칭이 잘되지 않아 grain들간의 경계가 잘 나타나 있지 않으나 입자크기가 $1\mu\text{m}$ 이하로 입자성장이 상당히 억제되어 피복복합 소결체가 상당히 높은 상대밀도(98%)를 갖고 있는 결과와 좋은 일치를 보여주고 있다.

3.3.2. 정방정/단사정 지르코니아 존재량의 비

소결 후 복합체내에 존재하는 정방정/단사정 지르코니아의 존재량의 비가 역시 Table 1에 주어져 있다. 시료 M_2 와 M_3 인 경우 정방정 지르코니아의 존재량의 비가 24, 23%로서 다른 액상법¹¹에서 보다 현저히 낮은 값을 갖고 있는데 이는 $Al_2O_3-20\text{ wt}\% ZrO_2$ 복합체를 성형하기 위하여 에멀전 석유증발법으로 제조한 알루미늄을 피복분체와 혼합하는 과정에서 피복복합분체의 피복층의 손상에 의한 것으로 추정할 수 있다. 또한 순수한 피복분체만으로 소결한 M_1 시편에서의 정방정 지르코니아의 존재량의 비가 12%로 가장 낮은 값을 보여주고 있는데 이는 성형과정에서의 피복층의 손상에 의한 것 뿐만 아니라 순수한 피복분체만($Al_2O_3-32\text{ wt}\% ZrO_2$)으로 소결하였기 때문에 ZrO_2 의 함량이 32 wt%(문헌상¹⁵) Fig. 8의 침전물 수율에서부터 이론적인 계산치임) 정도로 높아서 정방정 지르코니아의 존재량이 급격히 감소하는 것으로 설명할 수 있으며 이는 문헌^{5,11,18}에서 보고된 바와도 일치하는 현상이다.

그러나 M_4 의 경우 정방정 지르코니아의 존재량이 62%로 이미 보고된 바 있는 에멀전법^{11,22} 등에 의한 값(45~50%)보다 상당히 높게 나타나는데 이는 하소온도를 1200°C 까지 상승시키므로써 Fig. 3에 나타난 바와 같이 피복층의 수산화 알루미늄이 모두 $\alpha-Al_2O_3$ 로 변화되어 비교적 안정하게 ZrO_2 입자를 피복하고 있기 때문에 mixing 과정이나 성형과정에서 피복층이 손상되지 않아 본 연구에서 의도한대로 미립의 ZrO_2 core parti-

cle이 Al_2O_3 로 피복된 상태에서 알루미늄 매트릭스내에 균일하게 분산된 복합체가 제조될 수 있음을 보여주고 있다.

일반적으로 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합체에서 정방정 지르코니아의 절대함량이 10 wt% 이상이 되어야 ZrO_2 강화효과가 있는데^{2,5} 비하여 시료 M_4 의 경우에는 정방정 지르코니아 절대함량이 13% 정도이므로 소결성만 향상시킨다면 우수한 파괴인성 증진효과를 기대할 수 있다.

이상의 결과로부터 알루미늄 함량이 높은 순수한 피복분체를 1200°C 에서 하소한 후 소결하면 상대밀도도 높을 뿐만 아니라 정방정 지르코니아의 절대 존재량이 높은 복합체를 제조할 수 있을 것으로 예측할 수 있으며 이를 위해서는 피복층의 두께를 제어하기 위한 연구가 계속되어야 할 것이다. 또한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 피복 복합분체를 이용한 복합화공정의 효율성은 이들 복합체의 물성증진 효과를 규명함으로써만이 최종적인 평가를 할 수 있기 때문에 이에 대한 연구가 현재 진행중에 있다.

4. 결 론

$Al_2(SO_4)_3-Al(NO_3)_3-Urea$ 의 혼합 알루미늄염 용액의 가수분해-침적반응에 의하여 ZrO_2 미립자를 Al_2O_3 로 피복시킨 $Al_2O_3-ZrO_2$ 피복복합분체 합성에 있어서 피복 복합분체를 1200°C 에서 열처리한 후 상온에서 존재하는 정방정 ZrO_2 의 함량과 분체에 대한 TEM 사진에 의하여 피복체 ZrO_2 입자가 Al_2O_3 로 피복되는 정도를 관찰할 수 있었다. 코팅시 분산제내에 존재하는 ZrO_2 의 함량이 감소할수록, 코팅시간이 길수록, 그리고 water/혼합 알루미늄 염 용액의 부피비가 작을수록 피복효과는 증가하였다. 특히 ZrO_2 의 함량이 50 mg/l, 코팅시간이 180분, 그리고 water/solution 부피비가 5일 때 최고의 피복효과(상온에서 정방정 ZrO_2 함량비가 87%)를 얻을 수 있었다.

피복 복합체를 1650°C 에서 4시간 동안 소결하였을 때 이론상대밀도는 91~98% 정도이었으며 $Al_2O_3-20\text{ wt}\% ZrO_2$ 소결체내에서의 정방정 지르코니아의 존재량의 비는 최고 62%였다. 순수한 피복 복합분체로 제조한 복합소결체내의 grain 크기는 $1\mu\text{m}$ 이하 정도로 입자성장이 상당히 억제됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 교육부 첨단공학(신소재분야) 연구지원의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을

포함한다.

REFERENCES

1. R.C. Garvie, R.H. Hannink, and R.T. Pascoe, "Ceramic Steel," *Nature*, **258**, 703 (1975).
2. D.L. Porter and A.H. Heuer, "Mechanism of Toughening Partially Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 183 (1977).
3. N. Claussen, "Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(1-2), 85 (1978).
4. S.H. Hyun and D.J. Kim, "Preparation of Al₂O₃-ZrO₂ Composite Powders by the Use of Emulsion (IV). Emulsion-Spray Pyrolysis Method," *J. Korean Ceram. Soc.*, **27**(8), 955 (1990).
5. G.L. Messing and M. Kumagai, "Low-Temperature Sintering of Seeded Sol-Gel Derived, ZrO₂-Toughened Al₂O₃ Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 40 (1989).
6. N. Claussen, "Fracture Toughening of Alumina with an Unstabilized ZrO₂ Dispersed Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(1-2), 49 (1976).
7. J. Wang and R. Stevens, "Review Zirconia-Toughened Alumina (ZTA) Ceramics," *J. Mat. Sci.*, **24**, 3421 (1989).
8. T. Kimura, Y. Kaneko, and T. Yamaguchi, "Consolidation of Alumina-Zirconia Mixtures by a Colloidal Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(3), 625 (1991).
9. R.C. Garvie, "Microstructure and Performance of an Alumina-Zirconia Tool Bit," *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 315 (1984).
10. 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 Ceram. Soc.*, **25**(3), 284 (1988).
11. J.G. Paik, Preparation and Characteristics of Al₂O₃-ZrO₂ Composite Powders by the Emulsion-Hot Kerosene Method, M. E. Thesis, Yonsei University (1987).
12. S.H. Hyun and E.S. Kim, "Preparation of Al₂O₃-ZrO₂ Composite Powders by the Use of Emulsions: III. Emulsion-Coprecipitation Method," *J. Korean Ceram. Soc.*, **27**(4), 487 (1990).
13. B. Feglay, Jr., E.A. Barringer, and H.K. Bowen, "Synthesis and Characterization of Monosized Doped TiO₂ Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(6), C-113 (1984).
14. S. Kratochvil and E. Matijevic, "Preparation and Properties of Coated, Uniform, Inorganic Colloidal Particle: I. Aluminum (Hydrous) Oxide on Hematite, Chromia, and Titania," *Advanced Ceramic Materials*, **2**(4), 798 (1987).
15. S.H. Hyun and H.G. Jung, "Preparation and Characteristics of Ceramic Composite Powders Coated with Al₂O₃: (I) Hydrolysis of Mixed Aluminum Salt Solution for Coating," *J. Korean Ceram. Soc.*, **27**(7), 851 (1990).
16. S.H. Hyun and H.G. Jung, "Preparation and Characteristics of Ceramic Composite Powders Coated with Al₂O₃: (II) Composite Powders of Al₂O₃-TiO₂," *J. Korean Ceram. Soc.*, **28**(4), 938 (1991).
17. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(6), 303 (1972).
18. F.F. Lange and M.M. Hirlinger, "Hindrance of Grain Growth in Al₂O₃ by ZrO₂ Inclusion," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(3), 164 (1984).