

Zr(SO₄)₂ 수용액을 이용한 SiC 휘스커의 지르코니아 코팅

김덕준 · 김 환

서울대학교 공과대학 무기재료공학과
(1996년 8월 13일 접수)

Zirconia Coating of SiC Whiskers Using the Aqueous Solutions of Zr(SO₄)₂

Duk-Jun Kim and Hwan Kim

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul Nat. Univ.
(Received August 13, 1996)

요 약

탄화규소 휘스커가 분산된 Zr(SO₄)₂ 수용액의 고온숙성시 발생하는 표면석출을 통하여 지르코니아로 코팅된 탄화규소 휘스커를 제조하고자 할 때, 침전제로 사용되는 요소의 첨가 유무와 반응조건들이 코팅층의 형성에 미치는 영향을 검토하였다. 요소가 첨가될 경우에 휘스커 표면에 지르코니아 수화물이 치밀하게 석출되었으며, 휘스커의 표면에서만 수화물의 석출을 유도하기 위해서는 Zr(SO₄)₂ 농도와 휘스커 첨가량의 비를 제어하는 것이 효과적이었다. 휘스커 표면의 석출물은 열처리를 거쳐 탈수 및 결정화가 완료된 후에도 치밀하고 매끄러운 코팅층의 형태를 유지하였다.

ABSTRACT

The effects of urea addition and reaction conditions were examined in the preparation of zirconia coated SiC whiskers through surface precipitation taking place during high-temperature aging of Zr(SO₄)₂ solutions containing the whiskers. More dense zirconia-hydrate was precipitated on the surfaces of the whiskers in the presence of urea. The ratio of the concentration of Zr(SO₄)₂ to the amount of added whiskers was the most important factor to confine the precipitation of zirconia-hydrate only at the surfaces of the whiskers. The form of the coating layers was unchanged after heat-treatment leading to the dehydration and crystallization of the layers.

Key words: Zirconia coating, Silicon carbide whisker, Zirconium sulfate, Surface precipitation

1. 서 론

최근, De Jonghe과 Rahaman 등은¹⁻⁵ 이차상으로 두 겹께 코팅된 세라믹 분말을 복합체의 제조에 이용할 경우 치밀화 특성이 현격하게 향상된다는 결과들을 보고하였다. 그들은 이러한 코팅층이 분산상 입자 또는 휘스커들간의 직접적인 접촉을 방지하므로 분산상의 분포가 균일한 성형체가 얻어지며 이러한 성형체에서는 치밀화의 억제 요인인 분산상들의 상호작용이 감소된다고 설명하였다⁶⁻⁸. 그들의 연구에 이용된 코팅층은 주로 알루미늄이며, 그들은 구형, 판상, 또는 휘스커 형태의 세라믹 입자들이 분산되어 있는 Al₂(SO₄)₃ 수용액에 요소(urea)를 첨가한 후 가열하는 방법으로 분산된 입자의

표면에 알루미늄 수화물을 균일하게 석출시켰으며 이후 열처리를 거쳐 결정상 알루미늄의 두꺼운 코팅층을 얻었다. 이러한 방법은 단분산(mono-dispersed) 입자의 합성에 주로 이용되어 온 균일침전법(homogeneous precipitation)을 세라믹 분말의 코팅에 응용한 것으로 Matijevic의 연구는^{9,10} 이러한 분말 코팅을 이해하는데 많은 도움을 준다.

균일침전법의 핵심은 고상입자의 핵생성 및 성장을 용액 전체에 걸쳐 균일하게 발생시키는 것이며, 이를 위하여 고상입자의 석출이 가능한 온도에서 용액을 장시간 숙성(aging)시키거나 고온숙성시 분해되어 용액의 pH를 증가시킬 수 있는 침전제를 첨가한다. 전자의 방법을 금속수화물의 석출에 활용하기 위해서는 100°C 이

하의 숙성온도에서 금속종(metal species)의 과포화도가 핵생성을 유발시키기에 충분할 정도로 높아야 한다. 이러한 조건을 충족시키지 못하는 경우에는 후자의 방법과 같이 요소와 같은 침전제가 첨가된 용액의 고온숙성을 행한다. 요소는 대략 60°C 이상의 온도에서 분해되어 용액중에 수산기(OH⁻)를 방출하며, 이러한 요소의 분해는 자신의 농도에 대한 일차반응(first order reaction)으로 알려져 있다¹¹⁾. 요소의 분해를 이용하여 세라믹 분말을 알루미늄으로 코팅하는 구체적인 연구들은 보고된 적이 있으나¹²⁻¹⁴⁾ 알루미늄 이외의 코팅계에서는 연구가 미진한 상태이다.

본 연구의 목적은 균일침전법을 이용하여 탄화규소 휘스커를 지르코니아로 코팅하고자 할 때 요소의 첨가 유무, 숙성시간, 반응물들의 농도와 같은 조건들이 코팅 반응에 미치는 영향을 고찰하는 것이다. 탄화규소 휘스커와 지르코니아를 코팅제로 선택한 이유는 코팅된 휘스커를 세라믹 복합체의 제조에 활용하기 위해서이며, 이전의 연구 결과에 기초하여¹⁵⁾ Zr(SO₄)₂ 수용액을 코팅 반응에 사용하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 일본 Tokai Carbon 사의 상품명 TWS-400인 β-SiC 휘스커를 사용하였다. 회사에서 제시한 자료에 의하면, 휘스커의 평균직경, 평균길이, 비표면적은 각각 1.1 μm, 45 μm, 1~2 m²/g이며 이 휘스커에는 0.1 wt.% SiO₂, 130 ppm Fe, 500 ppm Co가 불순물로서 존재한다. 코팅용액의 제조를 위해 일본 Kishida Chemical사의 시약급 Zr(SO₄)₂·4H₂O와 순도가 99.9%인 일본 Shinyo Chemical사의 (NH₄)₂CO₃, 그리고 실험실에서 제조한 증류수를 사용하였다.

Zr(SO₄)₂ 수용액중에 분산된 휘스커 표면에 흡착한 지르코늄의 양을 측정하기 위해서 0.01M Zr(SO₄)₂ 수용액에 2 wt.%가 되도록 휘스커를 첨가하고 초음파세척기를 사용하여 분산시켰다. 이렇게 얻어진 현탁액을 상온에서 약 13시간 동안 유지한 후 약 3000 rpm으로 회전하는 원심분리기를 이용하여 휘스커를 침강시켰다. 이때 얻어진 여액(supernatant)을 ICP(Inducton Coupled Plasma) 분석하여 여액중에 남아있는 지르코늄의 양을 측정하였다. 지르코늄의 흡착량은 휘스커가 첨가되지 않은 수용액과 여액의 지르코늄의 농도 차이로부터 계산하였다.

Zr(SO₄)₂ 수용액에 휘스커를 첨가한후 초음파분산시켜 코팅반응을 위한 시료들을 준비하였다. 시료들을 유리

Table 1. Experimental Conditions for Coating Reaction.

Variable	Range
Aging temperature	80±2°C
Aging time	14 hrs
Zr(SO ₄) ₂ concentration	0.01~0.05 M
Urea concentration	0.0~2.0 M
Amount of SiC whisker	0.2~5.0 wt.%

병에 넣은 후 테프론 테이프로 밀봉하고 마개를 잠금 후 80±2°C로 유지되는 건조기에서 자석식 교반기를 이용하여 교반을 행하면서 약 14시간동안 숙성시켰다. 숙성에 사용된 시료에서 Zr(SO₄)₂의 농도, 휘스커의 분산량, 요소의 농도를 Table 1과 같이 변화시켰으며, 숙성이 완료된 시료중에 존재하는 침전물들을 0.02 μm membrane filter를 사용하여 회수한 후 80±2°C로 유지되는 건조기에서 하루 이상 건조시켰다. 건조가 완료된 침전물을 투과전자현미경(JEOL; 2000FX)과 주사전자현미경(JEOL; JSM-35)을 이용하여 관찰하였다. 마지막으로 그 침전물을 800°C에서 2시간동안 열처리한 후 X선 회절 분석(Rigaku; D/MAX IIA)과 미세구조 관찰을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

2 wt.%의 탄화규소 휘스커가 분산된 0.01M Zr(SO₄)₂ 수용액에서는 용액중에 존재하는 Zr⁴⁺ 이온의 약 78 mol%가 휘스커 표면에 흡착한 것을 ICP 분석으로부터 확인할 수 있었다. 휘스커의 비표면적이 1.5 m²/g이라고 가정하면 그 흡착량은 2.6×10⁻⁴ mole/m²의 흡착밀도에 해당한다. Zr(SO₄)₂ 수용액에 분산된 휘스커의 표면에서는 가수분해(hydrolysis), 응축(condensation), 착물화(complexation) 반응을 거쳐 생성된 지르코늄종(zirconium species)들이 화학적으로 흡착하여 휘스커의 표면 특성이 변화된다는 것은 이전에 행한 제타전위에 관한 고찰에서 확인한 바 있다¹⁶⁾. 그런데, 탄화규소의 표면에는 대략 12개/nm²의 흡착가능한 자리가 존재하는 것으로 간주되며¹⁰⁾, 이를 고려한 Zr⁴⁺ 이온의 최대 흡착밀도는 ICP 분석으로부터 계산한 값보다 작은 ~2×10⁻⁵ mole/m²이다. 게다가 이러한 흡착 자리의 일부분만이 실제 흡착에 참여하므로¹⁷⁾, Zr⁴⁺ 이온의 대부분은 화학적으로 흡착하는 것 이외에 휘스커의 유체역학적인 전단면(hydrodynamic shear plane) 내에 상당량 존재하는 것으로 판단할 수 있다. 한편, 휘스커가 분산되지 않은 순수한

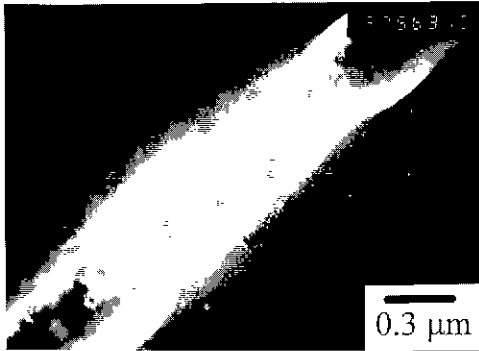


Fig. 1. Dark field image of SiC whisker obtained from the adsorption experiment.

0.01 M $Zr(SO_4)_2$ 수용액은 상온에서 지르코니아 수화물이 석출되는데 약 2~3일이 걸리지만, 그 수용액에 휘스커가 분산될 경우에는 상온에서 13시간 이내에 석출이 발생한다(Fig. 1). 이러한 결과들은 bulk 용액에 비해 휘스커 표면에서 지르코니아 수화물의 핵생성과 성장이 유리하다는 것을 뒷받침한다.

Fig. 2는 지르코니아 수화물의 표면석출에 미치는 요소의 영향을 보여주는 결과로서 요소가 첨가되지 않은 경우에는 석출물에 의해 휘스커들이 파묻혀 있는 반면에 요소가 첨가된 경우에는 석출물들이 휘스커를 치밀하고 두껍게 둘러싸고 있는 것을 확인할 수 있다. 요소가 첨가되지 않은 반응용액중에 존재하는 푸른색의 휘스커는 고온속성후 곧바로 침강되었으나 흰색의 석출물들은 가라앉지 않고 일주일이상 부유하고 있었다. 반면에 요소가 첨가된 반응용액에서는 고온속성후 흰색의 침전물과 푸른색의 휘스커를 육안으로 구분할 수 없었으며 이들은 곧바로 침강하였다. 일반적으로 균일침전법에서는 요소의 분해에 기인하는 용액의 pH 증가 때문에 금속수화물이 석출되는 것으로 이해되고 있지만, Aiken 등의¹⁸⁾ 결과에서 알 수 있듯이 요소의 분해가 발생하지 않는 50°C에서도 지르코니아 수화물이 석출되며, 0.01 M $Zr(SO_4)_2$ 수용액에 요소가 2.0 M 이상으로 용해되자마자 상온에서 석출이 발생하는 것을 본 실험에서 관찰할 수 있었다. 이러한 경우에는 $Zr(SO_4)_2$ 수용액의 pH가 증가하지 않으므로, Gupta 등이¹⁹⁾ 언급한 바와 같이 요소의 존재에 기인하는 H^- 이온의 활동도(activity) 감소 때문에 지르코늄종들의 가수분해와 응축반응이 촉진되어 지르코니아 수화물 입자의 핵생성 및 성장이 촉진되는 것으로 사료된다. 그리고, 가수분해 및 응축반응이 진행될수록 지르코니아 수화물을 구성하는 Zr^{4+} 이온과 결합하는 aquo와 hydroxo-ligand의 양이 감소하는 대신에 oxo-

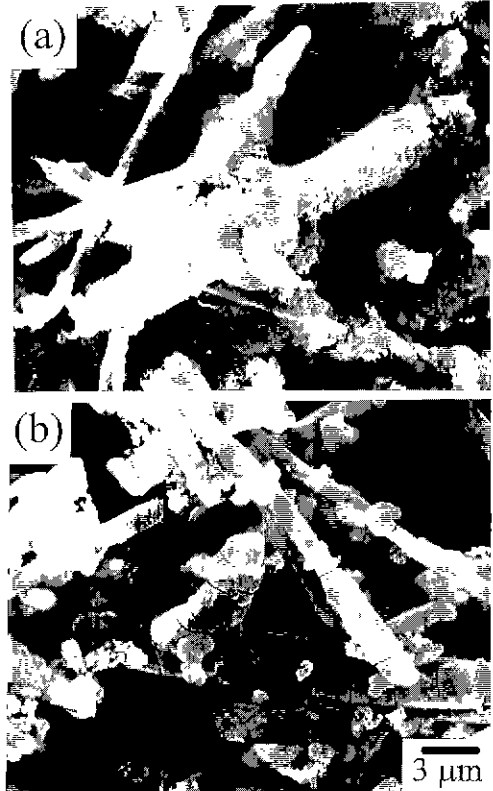


Fig. 2. Scanning electron micrographs of SiC whiskers obtained from 0.01 M $Zr(SO_4)_2$ solutions aged at 80°C for 14hrs in the presence of (a) 0.2 wt.% SiC whiskers, (b) 0.5 M urea and 0.2 wt.% SiC whiskers.

ligand의 양은 증가한다²⁰⁾. 이러한 관점으로부터 Fig. 2(b)에서 관찰되는 치밀하고 두꺼운 코팅층은 요소가 존재하지 않는 경우에 비해 상대적으로 지르코늄종들이 활발하게 가수분해 및 응축반응을 겪었기 때문에 초래된 것으로 이해된다.

Fig. 3(a)는 0.2 wt.%의 휘스커와 2.0 M의 요소가 첨가된 0.01 M $Zr(SO_4)_2$ 수용액을 제조한 후 곧바로 그 용액으로부터 회수한 휘스커의 표면을 관찰한 투과전자현미경 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 상온에서도 이미 지르코니아 수화물이 휘스커 표면에 석출하여 매끄러운 코팅층이 형성되었으며 휘스커 표면에 매끄러운 코팅층 이외에 0.5 μm 이하의 구형입자들의 응집되어 있다. 이러한 사실들은 표면석출기구에는 휘스커 표면에서의 핵생성 및 성장 이외에도 bulk 용액중에서 생성된 입자들과 휘스커와의 응집(coagulation)이 관여한다는 사실을 암시한다. Fig. 3(b)는 Fig. 3(a)의 관찰에 사용된 것과 동일

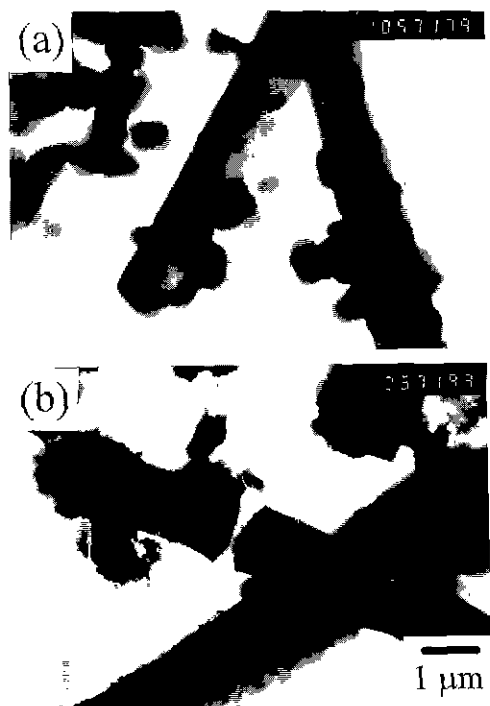


Fig. 3. Transmission electron micrographs of SiC whiskers obtained from 0.01 M Zr(SO₄)₂ solutions containing 0.2 wt.% SiC whiskers and 2.0 M urea (a) before (b) after ageing at 80°C for 14 hrs.

한 수용액을 80°C에서 14시간 동안 숙성한 후에 용액으로부터 회수한 휘스커의 표면을 관찰한 결과로서 Fig. 3 (a)에서 나타난 매끄러운 코팅층과 구형의 수화물 입자들이 마치 팽창하여 터진 것과 같은 형태를 지니며 일부 코팅층은 휘스커로부터 박리되는 것을 보여준다. Nakamura 등은¹⁵⁾ 이와 유사한 현상을 SiO₂ 입자와 탄화규소 휘스커를 알루미늄 수화물로 코팅하는 과정에서 관찰한 적이 있으며, 그들은 비정질 알루미늄 수화물에서 pseudo-boehmite로의 결정화가 그 원인이라고 설명하였다.

요소의 분해는 수용액중에 NH₃와 CO₂의 방출을 초래하는데, NH₃는 물과 반응하여 NH₄⁺로 존재하며 이 과정에서 OH⁻의 농도가 증가하여 용액의 pH가 증가한다. 그리고 CO₂는 산성 수용액에서는 H₂CO₃의 형태로 그리고 중성 수용액에서는 HCO₃⁻의 형태로 그리고 강염기성 수용액에서는 CO₃²⁻의 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. Fig. 4는 80°C에서 숙성되는 초기 pH가 대략 2인 0.01 M Zr(SO₄)₂ 수용액의 숙성시간에 따른 pH 변화를 나타낸 결과로서 그 수용액에 첨가된 요소의

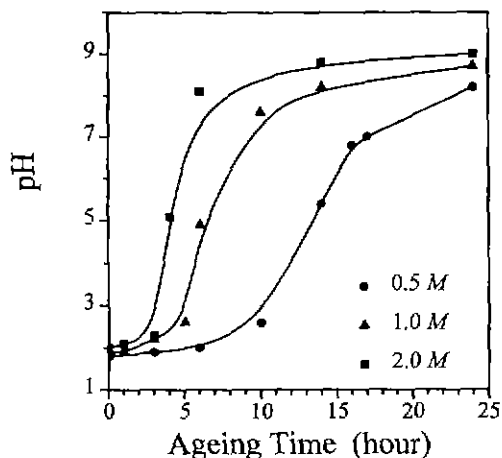


Fig. 4. Variation of the pH of 0.01 M Zr(SO₄)₂ solutions with respect to the ageing time at 80°C and the concentration of urea.

농도가 0.5 M일 경우에는 급격한 pH 증가가 대략 10시간 이후에 발생하지만 첨가된 요소의 농도가 1.0 M과 2.0 M으로 증가함에 따라 급격한 pH 증가가 5시간 이내에 발생하는 것을 보여준다. 또한, Fig. 4는 요소의 분해가 거의 완료된 후에는 그 pH 값이 첨가된 요소의 농도에 관계없이 대략 9로 접근하는 것을 보여준다. 이러한 현상은 pH가 증가함에 따라 용액중에 방출된 CO₂가 대부분 HCO₃⁻와 CO₃²⁻의 형태로 존재하여 pH 증가의 완충 역할을 하기 때문인 것으로 이해된다. Aiken 등은¹⁸⁾ Zr(SO₄)₂ 수용액에서 요소의 분해가 일어나지 않았을 때의 석출물은 zirconium basic sulfate이며 요소가 분해되었을 때의 석출물은 zirconium basic carbonate인 것을 확인한 바 있다. 그리고 지르코니아 수화물의 석출을 용액화학 관점에서 고찰한 Livage 등에 의하면²¹⁻²³⁾ SO₄²⁻나 HCO₃⁻에 의한 Zr⁴⁺ 이온의 착물화 반응은 염기성 용액보다는 약산성과 중성 용액에서 발생하기 쉽다. 따라서 본 연구에서와 같이 요소가 존재하는 Zr(SO₄)₂ 수용액에서는 먼저 SO₄²⁻에 의해 착물화된 지르코늄종들이 생성되며 이러한 종들이 SO₄²⁻ 이온에 의해 3차 원으로 연결되어²⁴⁾ zirconium basic sulfate 입자의 핵생성과 성장이 진행되며, 요소의 분해에 기인하여 Zr(SO₄)₂ 수용액의 pH가 증가하는 과정에서 HCO₃⁻의 농도도 함께 증가하므로 HCO₃⁻가 zirconium basic sulfate를 구성하는 SO₄²⁻ 이온들을 치환하여 석출물의 조성이 zirconium basic carbonate로 변하게 되고, 이후 요소의 분해가 거의 완료되어 Zr(SO₄)₂ 수용액의 pH가 염기성으로 진입함에 따라 Zr⁴⁺ 이온과 결합하고 있던 HCO₃⁻

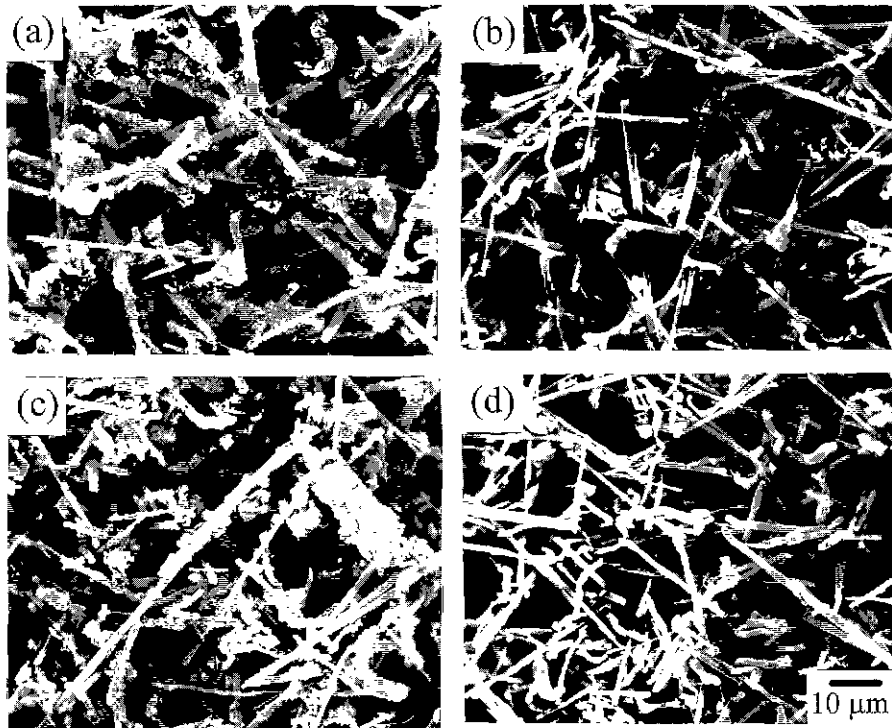


Fig. 5. Scanning electron micrographs of SiC whiskers obtained from $Zr(SO_4)_2$ solutions aged at $80^\circ C$ for 14hrs in the presence of 0.5 M urea and (a) 0.01M $Zr(SO_4)_2$, 0.2 wt.% whisker, (b) 0.01 M $Zr(SO_4)_2$, 1.0 wt.% whisker, (c) 0.05 M $Zr(SO_4)_2$, 1.0 wt.% whisker, (d) 0.05 M $Zr(SO_4)_2$, 5.0 wt.% whisker.

가 다시 용액중으로 방출되어 석출물의 조성이 $Zr(OH)_4$ 형태의 수산화물로 변하는 것으로 추측된다. 그런데 문헌에 의하면, 이러한 $Zr(OH)_4$ 단체(monomer)의 연결은 -OH- 가교(bridge)에 의해서만 이루어지기 때문에^{20,25} $Zr(OH)_4$ 의 연결을 통한 지르코니아 수화물 입자의 성장은 방향성을 갖고 진행된다²⁶. 따라서 Fig. 3(a)에서의 매끄러운 코팅층과 구형의 입자가 Fig. 3(b)에서와 같이 팽창하여 터진 것과 같은 형상으로 변하는 것은 석출물의 조성이 zirconium basic carbonate에서 zirconium hydroxide로 전이하는 과정에서 지르코니아 수화물 결정립들의 응집상태가 변화하기 때문인 것으로 추측된다.

Fig. 5는 휘스커의 첨가량이 지르코니아 수화물의 석출에 미치는 영향을 보여주는 결과로서 코팅반응 용액에서 $Zr(SO_4)_2$ 농도와 휘스커 첨가량의 비가 감소함에 따라 휘스커의 표면에 석출되지 않고 bulk 용액중에 따로 존재하는 지르코니아 수화물 입자들이 사라지는 것을 보여준다. 앞에서 언급했던 바와 같이 본 연구에서 행한 ICP 분석결과에 의하면 2.0 wt.%의 탄화규소 휘스커가 분산된 0.01 M $Zr(SO_4)_2$ 수용액에서는 용액중에 존재하는

Zr^{4+} 이온의 약 78 mol%가 휘스커 표면에 흡착한다. 그런데 Fig. 5(b)의 조건에서는 탄화규소 휘스커가 1.0 wt.%로 적게 첨가되었음에도 불구하고 bulk 용액중에 지르코니아 수화물 입자들이 거의 존재하지 않았다. 따라서 본 연구에서는 탄화규소 휘스커의 유체역학적인 전단면 내부에 존재하는 Zr^{4+} 이온들이 먼저 휘스커 표면에 석출되어 소모되고 유체역학적인 전단면 외부에 존재하는 Zr^{4+} 이온들에 의해 생성된 지르코니아 수화물 입자들이 휘스커 표면에 응집하여 지르코니아 수화물 코팅층이 형성되는 것으로 생각된다.

한편, Aiken 등에 의하면¹⁸ zirconium basic sulfate와 zirconium basic carbonate의 열분해 온도는 대략 $800^\circ C$ 와 $600^\circ C$ 이므로 지르코니아 수화물로 코팅된 탄화규소 휘스커를 열처리하여 결정질 지르코니아의 코팅층을 얻기 위해서는 zirconium basic carbonate의 코팅층이 경제적인 측면에서 유리하다고 판단된다. Fig. 6은 5 wt.%의 탄화규소 휘스커와 0.5 M의 요소가 첨가된 0.05 M $Zr(SO_4)_2$ 수용액을 $80^\circ C$ 에서 21시간동안 숙성하여 얻은 휘스커를 $800^\circ C$ 의 온도로 공기중에서 2시간동안 열처리



Fig. 6. Transmission electron micrograph of SiC whisker heat-treated after coating reaction.

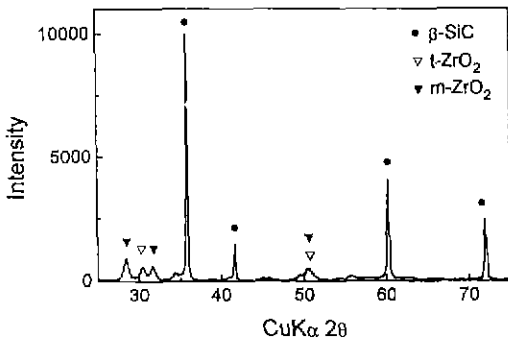


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of SiC whiskers heat-treated after coating reaction.

한 후 투과전자현미경으로 관찰한 사진이다. 열처리후에도 코팅층은 휘스커 표면에 매끄럽게 존재하였으며 코팅층의 두께가 대략 대략 50 nm 이상인 것을 휘스커 표면의 균열로부터 알 수 있다. 이렇게 열처리된 휘스커의 X-선 회절도(Fig. 7)로부터 그 코팅층이 단상정과정방정의 미세한 지르코니아 입자들로 구성되어 있다는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

1. 탄화규소 휘스커가 분산된 Zr(SO₄)₂ 수용액에 요소를 첨가한 후 80°C에서 숙성함으로써 zirconium basic carbonate의 조성을 갖는 석출물로 치밀하게 코팅된 탄화규소 휘스커를 얻을 수 있었다.

2. 장시간의 숙성시에는 석출물의 조성이 zirconium hydroxide로 바뀌면서 코팅층의 바리가 발생할 수 있으므로 석출물의 조성이 zirconium basic carbonate로 안정하게 존재하는 pH 7 이하에서 코팅반응을 완료하는 것이 바람직하다.

3. 탄화규소 휘스커의 표면에서만 지르코니아 수화물을 석출시키기 위해서는 Zr(SO₄)₂ 농도와 휘스커 첨가량의 비를 제어하는 것이 효과적이다.

4. 지르코니아 수화물의 코팅층은 800°C에서 열처리되어 지르코니아로 결정화된 후에도 매끄러운 코팅층의 형태를 유지하였다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. Kopolnek and L. C. De Jonghe, "Particulate Composites from Coated Powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **7**(6), 345-351 (1991).
2. C.-L. Hu and N. Rahaman, "SiC-Whisker-Reinforced Al₂O₃ Composites by Free Sintering of Coated Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(10), 2549-2554 (1993).
3. C.-L. Hu and N. Rahaman, "Dense Al₂O₃/ZrO₂ Particulate Composites by Free Sintering of Coated Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(3), 815-819 (1994).
4. T. D. Mitchell, Jr., L. C. De Jonghe, W. J. Moberly-Chan, and R. O. Ritchie, "Silicon Carbide Platelet/Silicon Carbide Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1), 97-103 (1995).
5. T. D. Mitchell, Jr. and L. C. De Jonghe, "Processing and Properties of Particulate Composites from Coated Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1), 199-204 (1995).
6. F. F. Lange, "Constraint Network Model for Predicting Densification Behavior of Composite Powders," *J. Mater. Res.*, **2**(1), 59-65 (1987).
7. L. C. De Jonghe and N. Rahaman, "Sintering Stress of Homogeneous and Heterogeneous Powder Compacts," *Acta Metall.*, **36**(1), 223-229 (1988).
8. C.-L. Hu and N. Rahaman, "Factors Controlling the Sintering of Ceramic Particulate Composites: II, Coated Inclusion Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(8), 2066-2070 (1992).
9. E. Matijevic, "The Science of Ultrafine Powders: Well-Defined Composite and Coated Particles," pp. 257-267 in *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, Ed. by D. R. Uhlmann and D. R. Ulrich. Wiley, New York, 1992.
10. E. Matijevic, "Ultrafine Inorganic Colloid Dispersions. Achievements and Challenges," *Langmuir*, **10**(1), 8-16

- (1994).
11. W. H. R. Shaw and J. J. Bordeaux, "The Decomposition of Urea in Aqueous Media," *J. Am. Chem. Soc.*, **77**(18), 4729-4733 (1955).
 12. A. K. Garg and L. C. De Jonghe, "Microencapsulation of Silicon Nitride Particles with Yttria and Yttria-Alumina Precursors," *J. Mater. Res.*, **5**(1), 136-142 (1990).
 13. H. Nakamura and A. Kato, "Effect of Crystallization of Alumina Hydrate in Preparation of Alumina-Coated Composite Particles," *Ceramics International*, **18**(3), 201-206 (1992).
 14. H. Nakamura and A. Kato, "Preparation of Alumina Hydrate-Coated SiC Whisker: Effect of Reaction Condition on the Morphology of Coated Body," *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**(7), 773-778 (1993).
 15. D.-J. Kim and H. Kim, "Effect of Zirconium Salts on the Hydrous ZrO₂ Coating of SiC Whiskers," *Materials Letters*, **21**(1-3), 113-116 (1995).
 16. L. S. Cerovic and S. K. Milonjic, "Intrinsic Equilibrium Constants of g-Silicon Carbide Obtained from Surface Charge Data," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(11), 3093-3096 (1995).
 17. A. E. Regazzoni, M. A. Belsa, and A. J. G. Maroto, "Interfacial Properties of Zirconium Dioxide and Magnetite in Water," *J. Colloid Interface Sci.*, **91**(2), 560-570 (1982).
 18. B. Aiken, W. P. Hsu, E. Matijevic, "Preparation and Properties of Uniform Mixed and Coated Colloidal Particles; Part V. Zirconium Compounds," *J. Mater. Sci.*, **25**(3), 1886-1894 (1990).
 19. P. K. D. Gupta and S. P. Moulik, "Interaction of Urea with Weak Acids and Water," *J. Phys. Chem.*, **91**(22), 5826-5832 (1987).
 20. A. Clearfield, "The Mechanism of Hydrolytic Polymerization of Zirconyl Solutions," *J. Mater. Res.*, **5**(1), 161-162 (1990).
 21. J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, "Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides," *Progress in Solid State Chemistry*, **18**, 259-342 (1988).
 22. J. Livage, M. Henry, J. P. Jolivet, and C. Sanchez, "Chemical Synthesis of Fine Powders," *MRS Bulletin*, **15**(1), 18-25 (1990).
 23. J. Livage, M. Chatry, M. Henry, and F. Taulelle, "Complexation of Zr(®) Precursors in Aqueous Solutions," pp. 201-212 in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 271, *Better Ceramics through Chemistry ®*, Ed. by M. J. Hampden-Smith, W. G. Klemperer, and C. J. Brinker. Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1992.
 24. M. Hansson, "The Crystal Structure of Zr(OH)₂SO₄H₂O," *Acta Chem. Scand.*, **27**(7), 2614-2622 (1973).
 25. J. R. Fryer, J. L. Hutchison, and R. Paterson, "An Electron Microscopic Study of the Hydrolysis Products of Zirconyl Chloride," *J. Colloid Interface Sci.*, **34**(2), 238-248 (1970).
 26. A. Bleier and R. M. Cannon, "Nucleation and Growth of Uniform m-ZrO₂," pp. 71-78 in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 73, *Better Ceramics through Chemistry II*, Ed. by C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich. Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1986.