

## 알루미나-지르코니아 복합체의 제조공정 및 미세구조에 미치는 폴리머 첨가의 영향

이상진 · 권명도 · 이충효 · 조경식\*

목포대학교 신소재공학전공, \*금오공과대학교 재료공학전공

### Effect of Polymer Content on Synthesis Process and Microstructure of Alumina-Zirconia Composite

Sang-Jin Lee, Myoung-Do Kwon, Chung-Hyo Lee and Kyeong-Sik Cho\*

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

\*Department of Materials Science & Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Kumi 730-701, Korea

(Received 20 July 2003 ; Accepted form 2 September 2003)

**Abstract** Two-component ceramic (alumina-zirconia) composites were fabricated by a soft-solution process in which polyethylene glycol (PEG) was used as a polymeric carrier. Metal salts and PEG were dissolved in ethyl alcohol without any precipitation in 1:1 volume ratio of alumina and zirconia. In the non-aqueous system, the flammable solvent made explosive, exothermic reaction during drying process. The reaction resulted in formation of volume expanded, porous precursor powders by a vigorous decomposition of organic components in the precursor sol. The PEG content affected the grain size of sintered composites as well as the morphology of precursor powders. The difference of microstructure in sintered composite was attribute to the solubility and homogeneity of metal cations in precursor sol. At the optimum amount of the PEG polymer, the metal ions were dispersed effectively in solution and a homogeneous polymeric network was formed. It made less agglomerated particles in the precursor sol and affected on uniform grain size in sintered composite.

**Keywords** : Ceramic composite, Soft-solution process, Polyethylene glycol, Porous powder, Grain size

### 1. 서 론

분말의 특성을 조절하면서 안정한 세라믹 분말을 합성하기 위하여 여러 가지 화학적인 합성방법이 개발되었다. 이 가운데, 용액을 이용한 분말 합성법 중 에서 폴리머-금속 양이온의 복합체를 이용한 방법은 특수한 목적의 특성화된 세라믹 분말을 제조할 수 있어서 널리 연구되고 있다<sup>1-10)</sup>. 이러한 분말합성법에서는 용액 내에 녹아 있는 폴리머의 긴 사슬구조에 의하여 금속 이온들의 침전 및 응집이 억제됨으로 보다 균질한 전구체를 제조할 수 있다는 이점이 있다. 이 같은 특성은 사용하는 폴리머의 종류와 분자량, 그리고 첨가량 등에 영향을 받게 되며, 또한

합성하고자 하는 분말의 종류에 따라 바뀌는 용매 및 금속염의 종류에 따라서도 그 특성이 좌우된다<sup>6,8-10)</sup>. 또 다른 특징은 전구체 제조를 위한 고온 건조 과정에서, 사용한 폴리머와 금속염에서 발생하는 CO, CO<sub>2</sub> 및 NO<sub>x</sub> 가스의 상호 작용이, 높은 점도의 액상 전구체에 많은 미세 공간을 유발시켜서 다공성의 부드러운 전구체를 제조할 수 있고, 하소과정 시 사용된 폴리머의 열분해 성질에 의하여 낮은 온도에서 폴리머의 탈지가 가능함으로 하소 후 저 비중의 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있다<sup>4,11)</sup>. 이 경우 적절한 밀링과정을 거쳐 매우 미세한 분말을 얻을 수 있다<sup>6,12)</sup>.

이 같은 메커니즘을 가능하게 하는 새로운 폴리머

로서 polyethylene glycol(PEG)을 들 수 있다<sup>13-16)</sup>. PEG는 비 이온성 거동에 의하여, 물에 용해되었을 때에 전기적 성질을 띠지 않으며, 분자내 산소 원자는 전자를 받아들일 수 있는 분자와 함께 약한 수소 결합을 갖는다. 이러한 PEG의 성질을 이용하여 몇 가지 세라믹 재료가 합성되었다<sup>16)</sup>. PEG의 분자구조는 전구체를 에워싸고, lyophilic group을 물분자 내에서 광범위하게 분포시켜 용액 내 금속 양이온을 안정화시킨다. 즉, 금속 양이온을 분산시키고, 물리적인 작용에 의하여 고착시킴으로써 전구체의 균질성을 높이고, 응집을 줄일 수 있다.

지르코니아에 알루미나를 첨가하여 고인성의 세라믹 복합체를 제조하는 연구는 오래전부터 흥미 있는 연구 분야 중의 하나였다. 이러한 연구에서 기초가 되는 것은 지르코니아 매트릭스(matrix)에 균질한 제2상을 분포시키는 것인데 이를 위하여 졸겔법, 공침법 등 여러 분말합성 방법이 응용되어 왔다<sup>17-20)</sup>. 이러한 연구에서 관심이 되는 것은 제2상의 균질한 분포, 입자의 크기, 생성된 상 등이 될 수 있으며, 일반적으로 제2상이 균질한 분포를 보일수록, 입자가 작을수록, 그리고 이에 따라 단사정 보다는 정방정상의 지르코니아 분율이 높을수록 고인성 복합체 제조의 필수적인 조건이었다. 알루미나와 지르코니아의 부피비를 1:1로 조절한 복합체의 경우는 그 연구가 그다지 널리 행하여지지 않았다. 이 두 재료 간에는 고용성이 전혀 없으므로 소결과정 시, 서로간의 입성장을 억제한다는 이론에 의하여 그 부피비를 1:1로 조절하고 균질성을 극대화 시키면 정방정 상을 갖는 매우 작은 입자로 이루어진 균질한 미세구조를 갖는 고인성의 세라믹 복합체의 제조가 가능 할 것으로 여겨진다<sup>21)</sup>.

본 연구에서는 이러한 시도를 함에 있어, 폴리머를 이용한 용액법을 이용하여 알루미나와 지르코니아 간에 1:1의 부피비를 갖는 균질한 복합체를 제조하였다. 폴리머로는 PEG를 사용하였으며, 알코올을 용매로 사용하였다. 이 같은 공정에서 특이한 현상은 폭발적인 발열반응에 의하여 전구체 분말의 부피가 약 20배 가량 순간적으로 증가하였고, 이로 말미암아 다공성의 분말이 생성되어 졌다. 본 연구에서는 이러한 분말 팽창 현상을 규명하고, 이와 연관지어 PEG의 첨가량에 의한 하소 분말 및 소결체의 미세구조에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 분말합성 및 소결

1:1 부피비 조성에 맞추어  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (aluminum nitrate, reagent grade, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)와  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2)_4$  (zirconium 2,4-pentanedionate, reagent grade, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)를 에틸알코올에 완전히 용해시킨 후, PEG (M. W.; 2000)를 첨가하여 열을 가하며 교반시켰다. 이때 PEG의 사용량은 첨가된 양이온 원료로부터 계산된 금속 이온의 무게에 따른 PEG의 무게비를 1:1에서 5:1까지 사용하여 그 혼합량을 조절하였다. 약 150°C의 열을 가하며 교반함으로써 용매인 에틸알코올의 증발에 의하여 전구체 졸의 점도가 증가함에 따라 졸의 색상은 진한 노란색으로 변하였다. 시럽 정도의 점도가 되었을 때, 갑작스런 연기와 함께 강한 발열반응을 보이며 순간적으로 전구체의 부피팽창이 일어나며 검은색의 전구체 분말이 얻어졌다. 부피 팽창된 다공성의 전구체 분말은 약 800°C까지 공기 중에서 승온시키며 하소하였다. 하소된 분말은 역시 다공성을 보였으며, 유발을 통한 분쇄과정을 거친 후, 10 MPa의 압력으로 일축가압 성형 하였다. 이 후, 80 MPa의 압력으로 약 10분간 정수압 성형을 거친 후 공기 중에서 1500°C, 1시간 동안 소결하였다.

### 2.2. 특성분석

시료의 온도에 따른 겔화거동(점도가 급격히 상승하는 온도 및 시간) 평가를 위한 점도측정 시험은 여러 온도 조건에서 Rheo Lab사의 Physica(MC10)에 평행판을 이용하여 수행하였다. 50 mm 평행판이 이용되었고 시험 전에 미리 10분 동안 예열하였다. 평행판 사이의 간격은 0.5 mm로 하였고 온도의 범위는 상온에서 200°C까지 실시하였다. 주파수는 망상구조의 파괴나 미끄러움을 방지하기 위해서 1 Hz로 한정하였다. 또한 유변학적 특성의 측정은 선형 점탄성이 만족되는 영역에서 수행되어야하기 때문에 각 시료에 대해서 저장 탄성률( $G'$ )에 대한 변형률( $\epsilon$ ) 시험을 수행하였다. 실험에 사용한 시료가 상온에서 변형률 0.1이하에서 선형 점탄성 거동을 보이기 때문에 점도 특성 측정 시 모든 시료의 변형률은 0.05로 고정하여 실험을 진행하였다. 시료들의 반응온도 및 반응열

그리고 온도에 따른 질량변화 등을 측정하기 위하여 시마즈사의 TA Instruments DSC, TG 10을 이용하였으며, 승온속도는 20°C min<sup>-1</sup>으로 실험하였다. 작용기들에 의한 화학구조 분석을 위해 Hartmann & Brawn의 Model Bomen MB 102 사용하였다. 또한 온도 조절을 위해서 Grasedy-Specac Hot cell을 이용하였다. 파수의 범위는 400에서 4000 cm<sup>-1</sup>까지 수행했으며 주시수는 16으로 고정하였다. 파우더 시료의 시편제작을 위해 KBr 파우더를 이용하였고 액체 시료는 실리콘 웨이퍼를 이용하였다. PEG 혼합량에 따른 각 전구체들의 결정화 거동특성은 소결이 이루어지는 온도인 1500°C에서 1시간을 유지시킨 후, 상온에서 X선 회절분석기(X-ray diffractometry, Rigaku, DMAX 2200, Tokyo, Japan)를 이용하여 Cu-K $\alpha$ , 40 kV, 30 mA의 조건으로 관찰하였다. 단사정과 정방정 상의 상대적 분율을, XRD 패턴상의 지르코니아 단사정 (111), (-111) 피크와 정방정 (101) 피크의 강도(intensity)치를 사용하여 주어진 식<sup>22</sup>에 의하여 계산하였다. 각 공정에 따른 분말의 형상 및 소결된 미세구조의 관찰은 주사전자현미경(SEM, Hitachi S3500N, Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였으며, 소결된 시편의 표면을 Au로 코팅한 후 관찰하였다. 미세구조 상에서의 평균입자 크기는 Jeffries-Saltykov 방법<sup>23</sup>에 의하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 졸-겔을 거치는 분말합성 공정에서 용액의 점도변화를 통해 졸에서 겔로 변화하는 점(겔화점)을 측정하게 된다. 본 실험의 경우는 건조공정 시 겔화가 일어나는 부근에서 폭발적인 발열반응이 나타났으므로 겔화점을 알아보는 것이 중요하다고 볼 수 있다. 승온에 따른 점도측정 시험 시, 145°C 근처에서 많은 연기와 함께 복합점도(complex viscosity) 값이 크게 증가하는 것을 확인하였다. 따라서 145°C 전후

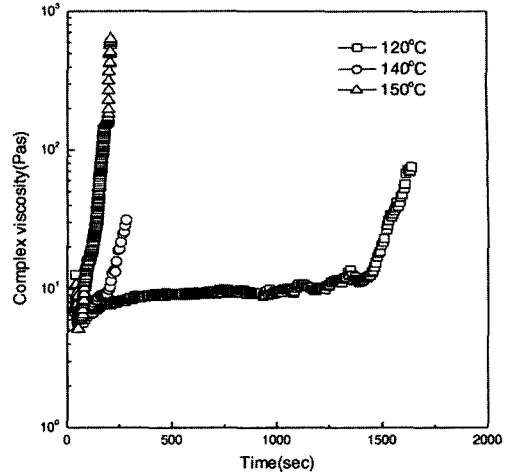


Fig. 1. Complex viscosity of sol samples as a function of temperature.

의 온도에서 시간에 따른 등온 실험을 3:1의 PEG 함량을 갖는 졸을 사용하여 수행하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 처리온도가 120°C인 경우에 있어서는 겔화점(점도가 큰 쪽으로 상승하는 점)이 약 1500초 후이나 나타나는 것을 볼 수 있었다. 반면에 온도가 증가함에 따라서 겔화점에 도달하는 시간이 점차 감소하는 것을 볼 수 있는데 150°C의 경우에 있어서는 1분 이내에 겔화점에 도달함을 알 수 있다. 본 결과로부터 겔화를 위한 시료의 열처리온도는 150°C 이상에서 수행하는 것이 적정할 것으로 보여지며, 이것은 폭발적인 발열반응이 150°C 근처에서 순간적으로 일어났음을 보여준다.

Table 1. Summary of DSC thermograms for starting materials

Material	1st transition		2nd transition	
	T <sub>cn</sub> (°C)	H (J/g)	T <sub>cn</sub> (°C)	H (J/g)
PEG	68.83	169.71	413.17	193.20
AN	99.96	60.96	165.88	613.58
ZP	197.25	203.82	-	-

Table 2. Summary of TGA thermograms for starting materials

Material	1st transition			2nd transition		
	Start (°C)	End (°C)	Weight loss (%)	Start (°C)	End (°C)	Weight loss (%)
PEG	203.52	427.98	100.00	-	-	-
AN	56.81	99.88	2.30	133.13	409.24	80.07
ZP	136.50	223.86	45.96	223.86	600.30	23.833

Table 1과 2에는 각 출발 원료물질의 DSC 결과와 TGA 결과를 보여주고 있다. DSC 결과에서 우선 PEG의 경우 69°C 근처에서 보여주는 발열 피이크는 결정화에 의한 것으로 생각되고 413°C 근처의 피이크는 PEG의 분해 거동에 의한 것으로 보여진다. 다음으로 aluminum nitrate(AN)의 경우는 100°C와 165°C 근처에서 발열 피이크를 나타내는데 이는 수분의 증발 및 결정수의 분해에 의한 피이크로 예측된다. 마지막으로 zirconium 2,4-pentanedionate (ZP)의 경우는 197°C 근처에서 소량의 발열 피이크를 보이는데 이는 상대적으로 결합력이 약한 유기기(-OCH<sub>3</sub>)가 일부 분해되면서 나타나는 피이크로 생각된다. TGA 결과에서는 PEG의 경우 모두 유기물로 형성되어 있기 때문에 203-428°C 근처에서 열분해가 발생하여 무게 감량을 보이고 400°C 이후에서는 거의 100% 중량손실을 보여주고 있다. DSC 결과와 마찬가지로 AN의 경우는 2단계에 걸쳐 중량손실을 보여주다가 모든 유기기가 증발하는 400°C 이후에서는 일정한 값을 보이고 있다. 1단계 중량손실은 결정수의 증발에 의한 것으로 보이고, 2단계로 NO<sub>3</sub>가 분해되면서 많은 양의 무게손실이 뒤따르고 있다. 이 같은 분해거동을 예측해 볼 때, 하소공정을 거치는 동안 Al-O나 AlOOH 형태로 알루미늄이 존재하고 있을 것으로 예측된다. 마지막으로 ZP의 경우도 DSC의 결과와 마찬가지로 200°C 근처에서 1단계 중량감소를 보여주고 있는데 이는 결합력이 약한 유기기의

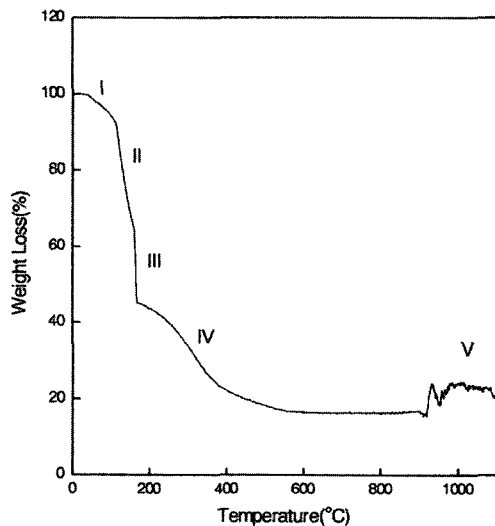


Fig. 2. TGA thermogram of sol sample.

분해에 의한 것이고 계속해서 온도가 상승함에 따라서 2단계에서는 ZP가 Zr-O기로 분해 되면서 부가적인 유기물의 증발에 의해 나타나는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 이들을 혼합한 sol 시료의 열중량 분석 결과를 나타내는 것이다. 그림에서 보여주듯이 크게 다섯 단계의 반응형태를 보여주고 있다. Table 1과 2에 나타난 각 원료의 열적 거동을 참조하여 볼 때, 단계 I은 40°C에서 110°C까지의 단계로 용매로 사용한 잔류 에틸알코올과 수분의 증발에 의해 나타나는 단계로 해석되며, 단계 II, III은 110°C에서 167°C까지의 영역으로 47%의 중량감소가 일어나는 영역으로서 초기단계(II)에서는 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 중에 결정수가 증발하고 Al<sup>3+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온으로 존재하게 되며 DSC 결과에서 보듯이 상당한 발열반응을 일으킨다. 후반부(III)에서는 Zr(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>의 유기성분들이 강한 발열반응에 의해 분해가 일어나는 것으로 생각된다. 단계 IV는 170°C에서 560°C 사이의 영역으로 29% 정도의 중량감소가 발생하고 있다. 이 영역에서는 모든 유기물들이 분해되고 Zr-O 형태의 화학구조로 존재하는 영역으로 표시할 수 있다. 단계 V는 900°C 이상의 영역으로 중량이 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 Zr이나 Al의 금속 성분이 산소와 반응하여 산화물을 형성하는 영역으로 해석할 수 있다.

위와 같은 단계별 반응 메커니즘을 확인하기 위해서 FT-IR을 이용하여 화학구조를 비교 검토하였다. 혼합물질의 화학구조 변화를 관찰하기 위해 우선 각 출발물질들의 FT-IR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 우선 PEG의 경우 3500 cm<sup>-1</sup> 근처에서 O-H 피이크를 보여주고 2900과 1100 cm<sup>-1</sup> 근처에서 C-H와 C-O 피이크를 각각 보여주고 있다. AN의 경우는 결정수의 O-H 피이크를 3000~3500 cm<sup>-1</sup> 사이에서, 1300 cm<sup>-1</sup> 근처에서는 N-O 피이크를 보여주고 있다. 마지막으로 ZP 경우에 있어서는 2900 cm<sup>-1</sup> 근처에서 C-H 피이크를, 500~800 cm<sup>-1</sup> 사이에서 Zr-O 피이크를, 그리고 1300~1600 cm<sup>-1</sup> 사이에서 C=O, C=C, C-O 피이크를 보여주고 있다. 이들 출발물질들에 대한 IR 피이크는 혼합물질의 피이크 해석 및 반응 메커니즘 규명에 활용하였다.

Fig. 4는 제조된 졸에 온도를 가하면서 나타나는 FT-IR 스펙트럼 변화를 발열반응 이전의 졸 시료와 발열반응이 일어난 후 팽창된 분말의 경우, 그리고 잔류 유기물이 거의 사라지고 흰색의 색깔을 보이는

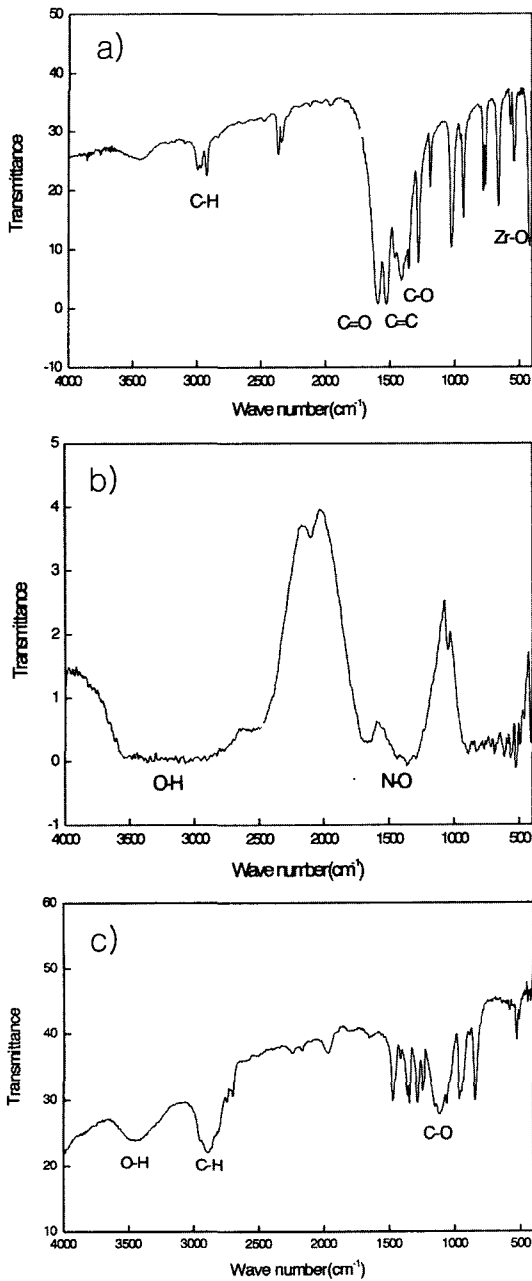


Fig. 3. FTIR spectra of (a) zirconium 2,4-pentanedionate, (b) aluminum nitrate and (c) polyethylene glycol.

분말의 경우로 나누어 관찰하였다. 200°C로 표시된 시료는 졸 시료에 온도가 가해지면서 폭발적인 발열 반응이 일어난 후 가스가 발생하면서 생긴 다공성의 분말을 나타내는 것이고 800°C로 표시한 시료는 200°C 시료를 800°C까지 열처리하여 얻은 하소된 다공

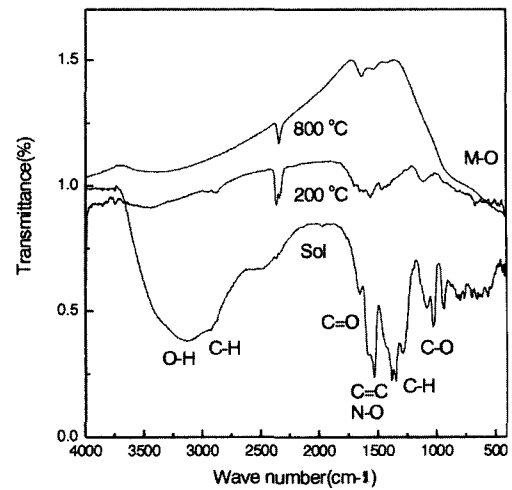


Fig. 4. FTIR spectra of sol samples heat treated at various temperatures.

성 분말을 나타내는 것이다. 200°C 시료를 sol 시료와 비교해 보면 3500 cm⁻¹ 근처의 O-H 피크가 거의 사라지는 것을 볼 수 있는데 이는 앞에서 설명한 것과 같이 AN 내의 결정수와 PEG의 알콜기에 의한 변화로 생각되어 진다. 1100~1600 cm⁻¹에서 나타나는 C-O, C=C, N-O기 들도 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 앞에서 언급한 AN과 ZP의 발열을 동반하는 화학반응에 의한 것으로 해석할 수 있다. 마지막으로 800°C에서 열처리한 시료의 경우는 모든 유기물에 의한 작용기들이 전부 사라지고 Al-O와 Zr-O 결합을 나타내는 영역인 400~800 cm⁻¹에서의 피크가 활성화 되었음을 보여주고 있다.

위에서 언급한 화학반응을 종합하면 원료물질이 혼합되어 에틸알코올을 증발시킨 sol 시료의 경우 점도 자료와 열분석 자료를 검토할 때 140~150°C 사이에서 가장 활발한 발열반응을 보여주고 있는 것을 알 수 있고 FT-IR의 결과와 TGA 결과를 종합하여 볼 때 초기단계에서는 결정수의 증발과 PEG의 부가반응이 일어나고 다음단계에서 상당한 발열을 보이는 AN과 ZP에서의 유기물 분리 반응이 발생하는 것을 C-O, N-O, C=C등 피크의 감소를 통하여 확인할 수 있었다. Sol 시료가 발열반응을 하면서 발생하는 분해반응과 동시에 TGA 결과에서 확인된 바와 같이 증발이 일어나기 때문에 발포공정과 유사하게 부피가 팽창된 다공성의 분말이 얻어지게 된다. 이 같은 공정이 매우 짧은 시간에 폭발적으로 일어나기 때문

에 그 발포효과가 더욱 크게 나타나며, 따라서 약 20배에 가까운 전구체 분말의 팽창을 수반하게 되는 것이다. 분말을 800°C에서 하소처리하면 모든 유기물의 작용기가 사라지고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 결합만이 남게 되는 것이 FT-IR로 확인되었다.

Fig. 5는 PEG 양에 따른 각 전구체의 폭발적인 발열반응 후 분말의 미세구조 사진을 보여주고 있다. 첨가된 PEG 양에 따라 그 다공성에 다소의 차이를

보이는 미세구조를 나타내었다. PEG 첨가량이 감소할수록 (1:1에서 5:1로 갈수록) 분말의 구조가 더욱 개방된 구조를 나타내었다. 이 같은 현상은 폭발적인 발열반응 시, 많은 양의 PEG 함량에서 순간적인 유기물의 부분적인 분해와 함께 응집현상이 발생하여, 응집된 유기물이 분말의 표면에 응축됨으로써 나타나는 현상이라 사료된다. 5:1의 경우는 이 같은 현상이 감소하여 분말의 구조가 더욱 다공성을 보이는 것

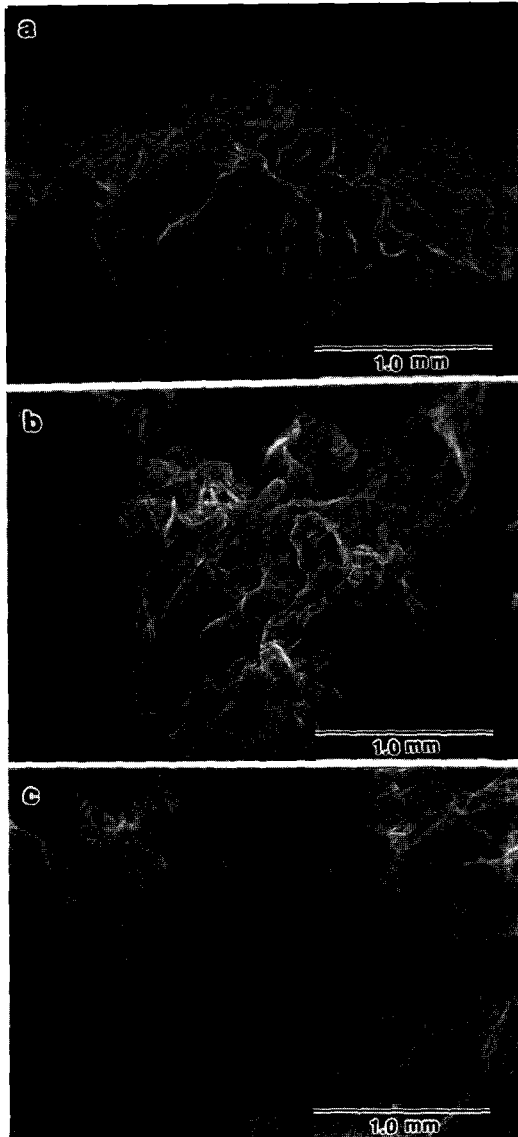


Fig. 5. SEM micrographs of volume expanded powders derived from (a) 1:1, (b) 3:1 and (c) 5:1 mixing ratios.

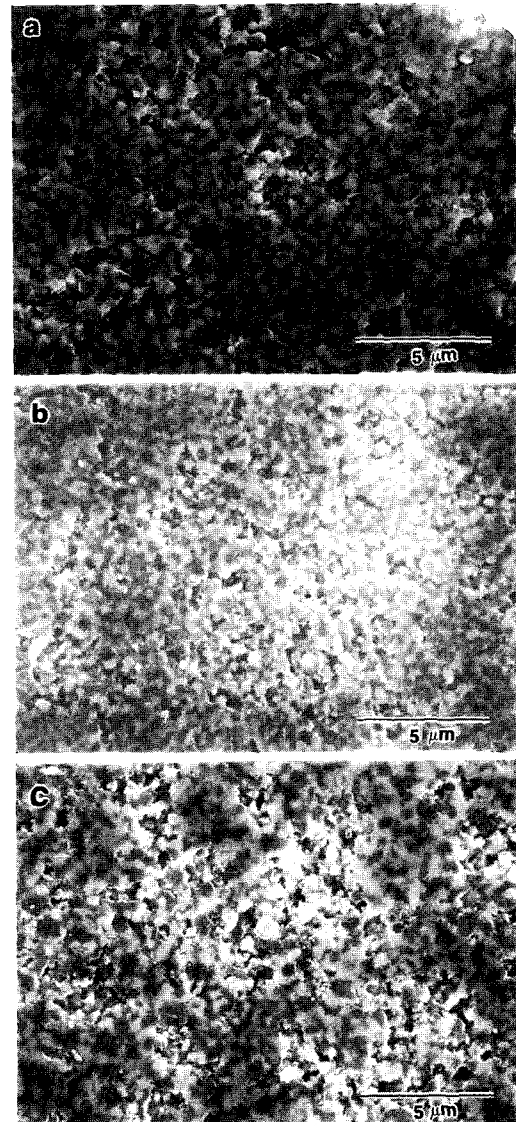


Fig. 6. SEM micrographs of densified alumina-zirconia composites derived from (a) 1:1, (b) 3:1 and (c) 5:1 mixing ratios.

으로 생각된다. 발열반응 후에 팽창된 분말은 더 이상의 부피변화를 보이지 않았으며, 유기물 제거를 위한 800°C 하소공정 후에도 다공성을 그대로 유지하며 부피에 변화를 보이지 않았다. 하소 후 모든 탄소 잔유물이 제거되어 폭발직전의 회색의 분말에 비하여 흰색을 띠는 분말이 얻어졌다. 이 같은 다공화 된 분말의 경우, 매우 부드럽고 쉽게 부서지는 특징을 보였으며, 단순한 분쇄공정에 의해서도 매우 미세한 분말로 분쇄되어 졌다.

소결된 시편의 미세구조는 Fig. 6에 나타내었다. PEG 함량에 따라 수축율 등의 치밀화 거동에 특별한 차이를 나타내지는 않았으나, 미세구조 상에서는 입자크기에 어느 정도의 차이를 보였다. 또한 XRD 분석에서도 정방정과 단사정 상의 상대적인 분율에 다소간의 차이를 나타내었다. 소결체의 PEG 함량에 따른 평균 입자크기와 정방정 상의 부피 분율을 Table 3에 나타내었다. 1:1의 PEG 함량의 경우, 평균입자 크기가 0.4  $\mu\text{m}$ 를 보였고, 3:1의 경우는 0.3  $\mu\text{m}$ , 5:1의 경우는 0.6  $\mu\text{m}$ 의 크기를 보였다. 서로 간에 고용체가 존재하지 않는 알루미늄과 지르코니아 복합체의 경우, 분말합성 공정 시 전구체내에 양이온의 분포가 균질할수록 시스템 내에 응집이 억제되어 소결 후에도 균질하고 미세한 입자의 분포를 갖는 미세구조가 가능하다. 이 같은 고찰에 비추어 볼 때, 3:1의 PEG 함량에서 가장 균질한 양이온의 분산과 더불어 안정한 전구체가 합성되어 졌다고 볼 수 있다. 결정상을 확인한 결과에서는 3:1의 경우가 다른 경우, 특히 불 균질한 미세구조에 비교적 큰 입자를 갖는 5:1의 경우에 비하여 상대적으로 정방정 상의 부피 분율이 높게 관찰되었다. XRD 분석결과 모든 경우에 단사정 지르코니아(*m*-ZrO<sub>2</sub>), 정방정 지르코니아(*t*-ZrO<sub>2</sub>) 그리고 코란덤( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 상이 관찰되었으며, 단사정과 정방정 상의 상대적인 비는 3:1의 경우

**Table 3. Average grain size and volume fraction of tetragonal zirconia phase at sintered composites as a function of PEG content**

PEG content (wt. cations : wt. PEG)	Average grain size (m)	<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> Vol. fraction* (%)
1 : 1	0.4	74
3 : 1	0.3	75
5 : 1	0.6	70

\*Relative volume fraction to *m*-ZrO<sub>2</sub>

75의 부피 분율을 보였다. 용액 내에 녹아 있는 PEG 폴리머의 긴 사슬구조에 의하여 금속 이온들의 침전 및 응집이 영향을 받는다고 볼 때, 3:1의 PEG 함량에서 졸 내의 양이온들의 침전 및 응집이 최대한으로 억제됨으로써 보다 균질한 전구체가 제조되었음을 알 수 있다. 1:1의 경우는, 3:1의 경우와 그다지 큰 차이를 보이지 않고 있으며, 이것은 보다 증가된 양의 PEG 함량 (1:1의 경우)에서도 3:1의 경우에 비하여 향상된 전구체의 균질성은 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. 5:1의 경우는 상대적으로 적은 양의 PEG 함량에 의한 경우로서, 다른 두 경우에 비하여 평균 입자크기나 정방정 상 분율에서 어느 정도의 차이를 보이고 있다. 이 같은 차이는 전구체의 불균일성에서 오는 결과라 생각되며, 5:1의 경우 충분치 못한 폴리머의 함량에 의하여 상대적으로 양이온의 응집이 일어나 3:1의 경우에 비하여 그 입자크기의 불균일성이 초래 되었다고 생각된다. 이 같은 결과를 종합해 볼 때, 전구체 제조 시 첨가되는 PEG 폴리머는 양이온의 분산성을 증가시켜 보다 균질한 전구체 제조를 가능하게 하며, 이것은 제조하고자 하는 분말 시스템에 적절한 폴리머 함량에 의하여 발현되는 현상이라 볼 수 있다.

### 3. 결 론

1:1의 부피비를 갖는 알루미늄-지르코니아 복합체의 제조에 있어, 알코올을 용매로 하고 PEG를 첨가한 새로운 분말합성법에 의하여 부피팽창을 갖는 다공성의 분말을 얻을 수 있었으며, 비교적 균질한 미세구조를 보이는 소결체를 얻을 수 있었다. 폭발적인 발열반응을 통한 유기물의 급격한 분해는 발포공정과 유사하게 작용하여 전구체의 부피를 순간적으로 팽창시켜 분쇄가 용이한 다공성 분말의 제조를 가능하게 하였다. 이 경우, PEG의 함량에 따라 전구체 분말의 형상에 차이를 보였다. PEG의 양은 소결체의 미세구조 및 최종 결정상의 정방정 상 분율에도 영향을 주었으며, 폴리머 사슬구조 내에서 금속 양이온의 균질한 분산거동을 보인 적절한 PEG의 첨가량(대략 3:1의 혼합비)에서 비교적 작은 입자크기와 균질한 미세구조를 나타내었다. 1500°C 상압소결에 의하여 약 0.3  $\mu\text{m}$ 의 균질한 미세구조를 갖는 알루미늄-지르코니아 복합체의 제조는 균질한 전구체에 의해

서만 가능하다고 생각되며, 이것은 PEG 폴리머 첨가에 의한 본 공정이 매우 효과적인 분말합성 방법임을 의미한다. 이 같이 용액법에 의한 2성분계 이상의 세라믹 분말합성에서 폴리머의 응용은 분말합성 과정은 물론 소결 후 미세구조에도 영향을 주는 주요한 역할을 하였으며, 앞으로 이 같은 폴리머 첨가를 통한 분말합성 방법의 응용은 새로운 세라믹 분말 합성 연구에 많은 도움을 줄 것으로 기대된다.

## 후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (R01-2002-000-00290-0) 지원으로 수행되었음.

## 참고 문헌

1. M. P. Pechini, U.S. Patent No. 3 330 697 (1967).
2. L. W. Tai and P. A. Lessing: *J. Mater. Res.*, **7** (1992) 502.
3. M. A. Gulgun, O. O. Popoola and W. M. Kriven: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) 531.
4. D. A. Fumo, M. R. Morelli and A. M. Segadaes: *Mater. Res. Bull.*, **31** (1996) 1243.
5. D. M. Roy and S. O. Oyfesobi: *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (1997) 178.
6. S. J. Lee and W. M. Kriven: *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998) 2605.
7. M. A. Gulgun, M. H. Nguyen and W. M. Kriven: *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) 556.
8. S. J. Lee, E. A. Benson and W. M. Kriven: *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) 2049.
9. M. H. Nguyen, S. J. Lee and W. M. Kriven: *J. Mater. Res.*, **14** (1999) 3417.
10. S. J. Lee and W. M. Kriven: *Ceram. Eng. & Sci. Proc.*, **20** (1999) 69.
11. C. H. Jung, J. Y. Park, M. Y. Lee, S. J. Oh, H. Y. Kim and G. W. Hong: *Kor. J. Ceram.*, **6** (2000) 47.
12. S. J. Lee and C. H. Lee: *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** (2002) 336.
13. H. Yang, L. Song and Z. Wang: *J. Mater. Syn. Proc.*, **2** (1994) 207.
14. X. Li, H. Zhang, F. Chi, S. Li, B. Xu and M. Zhao: *Mater. Sci. Eng.*, **B18** (1993) 209.
15. G. O. Curme, *Glycols*, Reinhold Publishing Company, NY, 1952.
16. M. H. Nguyen, A New Polymer Route to the Synthesis of Mixed Oxide Ceramics, M.S. Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 1997.
17. S. Kimoto, K. Hirota and O. Yamaguchi: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) 1694.
18. M. L. Balmer, F. F. Lange and C. G. Levi: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) 2069.
19. K. Yamakata, K. Hirota and O. Yamaguchi: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) 2207.
20. M. L. Balmer, F. F. Lange, V. Jayaram and C. G. Levi: *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (1995) 1489.
21. J. D. French, M. P. Harmer, H. M. Chan and G. A. Miller: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 2508.
22. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984) C-119.
23. R. T. DeHoff and F. N. Rhines, *Quantitative Microscopy*, McGraw-Hill, NY, 1968.