

지르코니아 나노분말의 합성 및 특성연구

윤혜은^{1*}, 박찬수¹, 신미영¹, 안중재²

¹한국기초과학지원연구원, 유해물질분석 연구팀(dunee@kbsi.re.kr)

²(주)나노랩

1. 서론

나노소재 재료기술은 최근 진행되고 있는 나노연구에서 가장 주목받고 있는 분야 중 하나로 다양한 조성, 크기, 및 구조의 나노분말을 합성·제조하여 전자기, 광학, 촉매, 센서, 의학 등의 다양한 산업분야에서 여러 가지 첨단 소재로 활용하고 있다. 최근 나노분말 생산이 가능한 기술력을 보유한 선진국들에서는 이미 여러 가지 나노 소재들의 개발에 막대한 연구력과 재원을 투자하고 있다.

현재 우리나라에서 거의 대부분의 나노 소재를 수입에 의존해 사용하고 있으며 지르코니아 나노분말 중 특히 이트리아 안정화 지르코니아 (YSZ) 나노분말은 전량 수입에 의존하고 있으며 선진 각국에서 자체적으로 기술보호 및 희귀성으로 전체 수급을 제한하고 있는 실정이다. 따라서 이들 수입 지르코니아 분말을 대체하기 위한 국내 나노 소재 제조기술 개발 및 정착은 최근 그 용도가 늘어나고 있는 첨단 소재를 국산화하는 측면에서 매우 절실하다.

나노분말은 합성·제조 시 여러 가지 조건 변화에 의하여 물리적, 화학적 성질이 달라진다. 그중에서도 나노분말의 합성 시 주 원소 및 미량의 원소의 함량변화는 광학적, 화학적, 및 물리적 특성을 크게 달라지게 한다. 고품질의 지르코니아 나노분말 합성을 위해서는 합성 조건 특히 물리적 인자들을 적합하게 제어하여야 하며 이들 중에는 합성 반응이 일어나는 온도에 대한 조절과 결정 성장 속도를 조절하는 것 그리고 최종 나노분말로 제조 시 최소의 수축률을 갖도록 선행 분말을 합성하는 것 등이 매우 중요하다. 본 연구는 지르코니아 나노분말을 합성하기 위한 공정 및 결과 합성된 지르코니아 분말의 화학조성 및 물리적 조건 제어에 따른 합성 나노분말의 물성에 대한 연구로 이는 (주)나노랩과 2003년부터 한국기초과학지원연구원과 산.학.연 컨소시엄사업을 통하여 “이트리아 안정화 지르코니아 (YSZ) 나노분말의 공정기술 확립”으로 본 연구자가 수행하고 있는 연구 중 일부이다.



Zirconia ball



Zirconia ferrule



Zirconia sensor



Zirconia cutter

그림 1. 지르코니아 나노분말의 여러 가지 응용 분야. 산업용 정밀기계 및 전자부품, 소재용 기초 원료로서 우수한 내열성, 단열성 및 내식성 때문에 특수소재 나노분말로서 그 응용이 늘어나고 있다.

2. 지르코니아의 종류 및 합성 방법

2.1. 지르코니아의 종류

불안정 지르코니아 (Unstabilized Zirconia)

순수한 지르코니아 (Zirconium oxide, ZrO_2)는 매우 높은 융점 $2700^\circ C$ 을 갖는다. 순수한 지르코니아는 가열시 구조적으로 불안정 하여 상온에서는 monoclinic form으로 그리고 약 $1000^\circ C$ 에서 more dense한 tetragonal form으로 상이 변하는데 이에 따라 큰 volume 변화를 수반하여 결과적으로 crack을 만들게 된다. 순수한 지르코니아는 low thermal shock resistivity를 갖는다.

안정화 지르코니아 (Stabilized Zirconia)

순수한 지르코니아를 가열하면 volume의 변화와 더불어 structure가 변하게 되는데 가열 반응 시 Y_2O_3 , CaO 등의 산화물을 첨가하여 cubic form의 solid-solution을 이루는 매우 강한 강도를 지니는 안정화 지르코니아 (stabilized zirconia)를 합성 할 수 있다. 안정화 지르코니아는 가열·냉각 시 결정 구조가 변하지 않는다. 안정화 지르코니아는 큰 경도와 높은 thermal shock resistivity를 갖고 있어 연마제와 다양한 공업용 세라믹스로서 사용된다. 일반적으로 안정화 지르코니아를 합성하기 위해서는 16 mol% 이상의 CaO나 MgO를 또는 8 mol% 이상의 Y_2O_3 를 pure 지르코니아에 첨가한다.

부분안정화 지르코니아 (Partially Stabilized Zirconia)

부분안정화 지르코니아 (PSZ)는 zirconia polymorph의 mixture로서 안정화 지르코니아를 합성 할 때 충분치 않은 cubic phase forming oxide (stabilizer)의 첨가에 의하여 부분적으로 cubic phase와 metastable한 tetragonal ZrO_2 가 함께 존재하는 것을 말한다. 순수한 지르코니아에 소량의 stabilizer를 첨가하면 $1000^\circ C$ 이상에서는 tetragonal phase가 되고 그 이하의 온도에서는 cubic phase와 monoclinic (혹은 tetragonal) phase로 존재한다. 부분 안정화 지르코니아에는 약 8 mol% 이상의 CaO, MgO나 3 내지 4 mol%의 Y_2O_3 를 첨가한다.

부분안정화 지르코니아는 stabilizer를 첨가한 후 cubic phase 영역에서 소결하여 cubic phase를 만들게 한 뒤 tetragonal phase 영역에서 열처리를 하여 cubic matrix에 tetragonal phase를 갖도록 제조한다. 이렇게 합성된 부분안정화 지르코니아는 ceramics 중 상온에서 기계적 강도 및 인성이 최고로 "ceramic steel"이라 불리기도 한다.

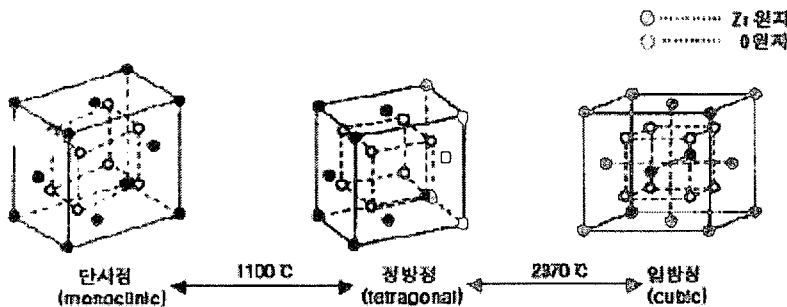


그림2. 온도 변화에 따른 지르코니아의 안정 영역

2.2. 지르코니아의 합성

지르코니아 나노 분말과 이트리아 안정화 지르코니아 나노 분말은 아래에 도시한 방법에 의하여 합성되었다. 먼저 순수한 지르코니아를 합성 한 뒤 Y_2O_3 를 stabilizer로 사용하여 이트리아 안정화 지르코니아를 합성하였다.

순수 지르코니아의 합성	이트리아 안정화 지르코니아의 합성
ZrSiO ₄ (zircon) + NaOH ↓ melting Na ₂ ZrO ₃ ↓ +HCl ZrOCl ₂ .8H ₂ O ↓ heated to 200°C (dehydration) ZrOCl ₂ ↓ calcination (heated at high temp.) Cl ₂ + ZrO ₂ ↓ milling to reduce the size ZrO ₂	ZrOCl ₂ .8H ₂ O ↓ + stabilizer (Y ₂ O ₃ , for example) Solution ↓ + NH ₄ OH Co-Precipitated intermediate Zr(OH) ₄ + Y(OH) ₃ ↓ wash Cl ⁻ free precipitate ↓ filtration Wet powders Zr(OH) ₄ + Y(OH) ₃ ↓ freezing dry (liquid N ₂) Dry powder Zr(OH) ₄ + Y(OH) ₃ ↓ calcination Zirconia powder ZrO ₂ (ZrO ₂ + Y ₂ O ₃)

3. 연구 결과

3.1 본 연구에서 합성한 지르코니아 나노분말은 아래의 조성과 물리적 성질을 갖는다.

Chemical Characteristics	ZrO ₂ +HfO ₂ (wt%)	94.4% >
	Y ₂ O ₃ (wt%)	5±0.2%
Physical Characteristics	Crystallite size (nm)	25~35
	Particle size (μm)	0.5
	Granule size (μm)	60~70

3.2 RAMAN, XRD, TA를 이용한 이트리아 안정화 지르코니아 (YSZ) nano powder의 미세구조 변화 등의 물리적 성질 변화에 대한 연구 결과는 아래 그림에 나타낸 것과 같다.

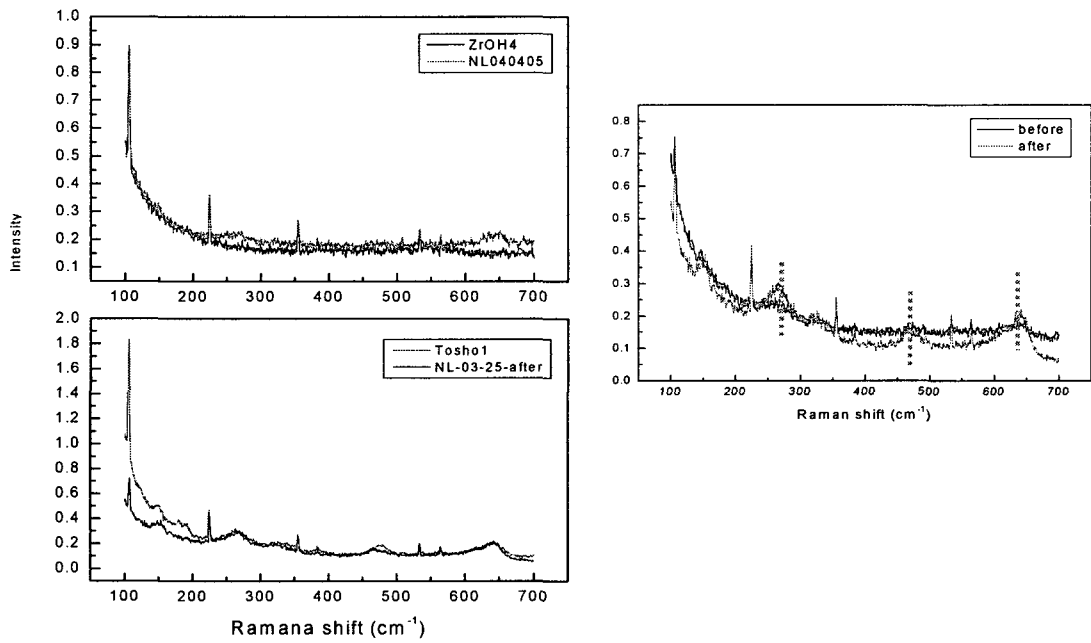


그림 3. ZrO_2 의 미반응 상태 시료 (before, $Zr(OH)_4$)와 합성 후 시료(after, ZrO_2)의 Raman spectrum pattern (XRD pattern의 경우 2θ value는 동일하고 단지 intensity 차이만 보임).

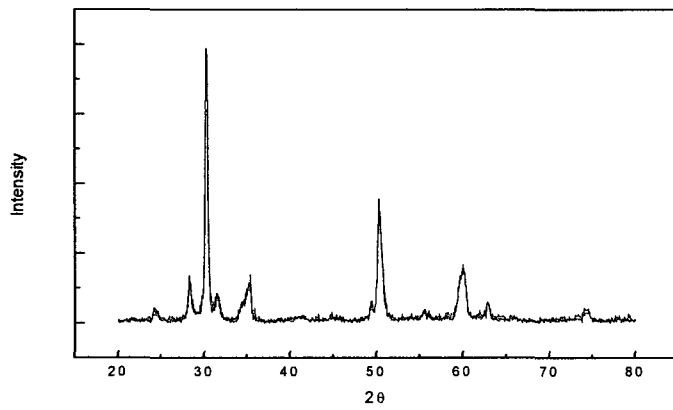
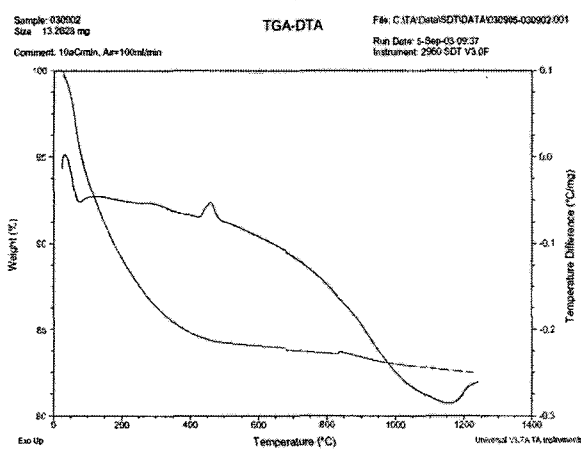
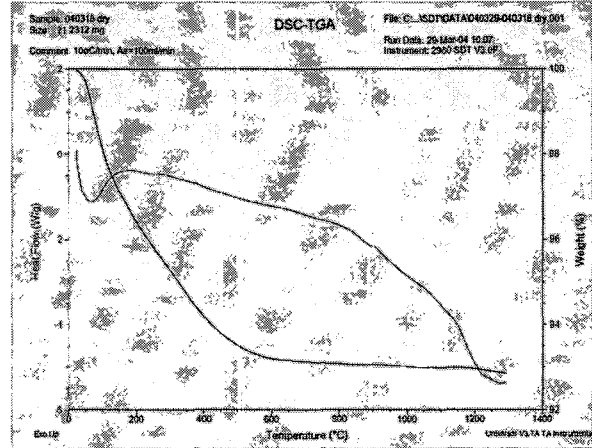


그림 4. ZrO_2 의 XRD pattern.

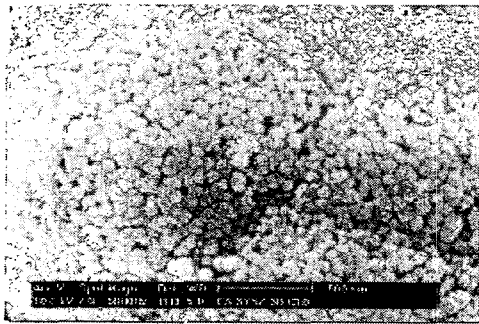


(a) 미 반응 시료

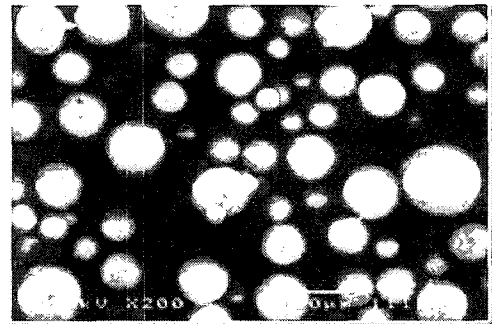


(b) 합성 후 시료

그림 5. ZrO_2 의 미 반응 시료와 합성 후 시료 (소결후) 시료의 DSC data.



NL-3Y Powder



NL-3Y Granule

그림 6. 3mol% 이트리아 안정화 지르코니아 나노분말과 Granule.

4. 참고문헌

- Lee, J. K. and Kim, H. (1993). Monoclinic to tetragonal transformation and crack healing by annealing in aged 2Y-TZP ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.* 11 (22), 1765-1767.
- Ko, T. and Hwang D. K (2003). preparation of nanocrystalline lead zirconate powder by homogeneous precipitation using hydrogen peroxide and urea. *Mate. Lett.* 2472-2479.
- Merten D. et al., (1999) Analysis of ZrO_2 powders by microwave assisted digestion at high pressure and ICP atomic spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 1093-1098.