

(1-x)ZrO₂-xMgO 계의 미세입자 원료분말의 제조

안영필 · 김복희 · 성상현 · 정복환 · 이응상

한양대학교 무기재료공학과

*삼성코닝연구소

(1985년 7월 4일 접수)

Fine Powder Preparation in the System of (1-x)ZrO₂-xMgO

Young-Pil Ahn, Bok-Hee Kim, Sang-Hyun Seong, Bok-Hwan Chung* and Eung-Sang Lee

Dept. of Inorganic Material Eng., Han Yang Univ.

*Sam Sung Corning Co., Ltd. Research Center.

(Received 4 July, 1985)

ABSTRACT

This study was to make powder by coprecipitation method and spray dispersion precipitation method in (1-x)ZrO₂-xMgO system to improve sinterability.

As the result, the specific surface area of powder prepared by spray dispersion precipitation method and coprecipitation method was above 110m²/g and 10-20m²/g respectively.

Spray dispersion precipitation method was more effective than coprecipitation method in powder preparation.

1. 서 론

일반적으로 소결체의 특성을 향상시키기 위해서는 치밀하고 균질한 미세구조가 요구되며, 이를 실현하기 위해 여러가지 소결방법이 개발되었다^{1~4)}. 그러나, 이러한 소결방법의 개선만으로 소결체의 특성을 향상시키는 데는 그 한계가 있어 소결의 이전단계에서 원료분말을 제어하지 않으면 안된다.

원료분말의 제조방법으로써는 열분해법, 중화공침법, 습식합성법, 동결전조법, sol-gel법 등이 알려져있고^{5~10)} 미세하고 응집되지 않은 상태의 분말을 제조함으로써 소결온도의 저하 및 소결체특성의 향상을 꾀할 수 있다.

본 연구에서는 PSZ나 FSZ의 분말제조방법으로써 중화공침법과 그와는 반대의 과정을 거치는 분산에 의한 공침법은 이용하여 원료분말을 제조하고 얻어진 분말들의 특성을 비교, 분석하여 원료분말의 제조방법을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 원료

본 실험에서는 출발원료로 日本 Junsei chemical사의 시약 ZrOCl₂·8H₂O와 東京化成工業의 시약 Mg(NO₃)₂·6H₂O를 사용하였으며 Shinyo pure chemical사의 NH₄OH 용액을 사용 침전물을 얻었다.

2.2 분말제조

(1-x)ZrO₂-xMgO 계에서 x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5에 대한 혼합수용액을 만들고

첫째로, Fig. 1과 같이 이 혼합수용액에 1.5N-NH₄OH 용액을 적하시켜 침전물을 얻는 중화공침법을 사용하였다. 이때 침전수용액의 온도는 40°C로 일정하게 유지시켜주었고 NH₄OH 용액은 buret을 이용, 5ml/h의 속도로 적하시키며 수용액을 계속 교반시켰다. 또 완전한 침전이 이루어졌나를 확인하기 위해 후에 침전수용액에 강한 NH₄OH 용액을 과량 주입하였다.

두번째로 Fig. 2와 같이 5N-NH₄OH 용액에 혼합수용액을 분부시켜 침전물을 얻는 분산에 의한 공침법을

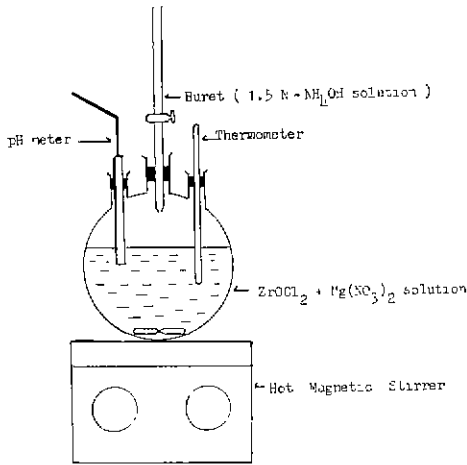


Fig. 1. Coprecipitative preparation of $(1-x)\text{ZrO}_2-x\text{MgO}$ System.

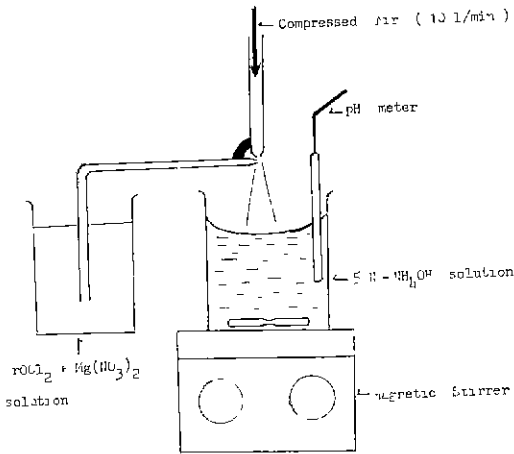


Fig. 2. Pneumatic spray preparation of $(1-x)\text{ZrO}_2-x\text{MgO}$ system.

사용하였다. 이때 혼합수용액은 직경 0.5mm의 nozzle을 통해 10l/min.의 압축공기로 분무시켰으며 침전수용액은 계속 교반시켰다.

이 두방법에 의해 얻어진 각각의 침전물을 여과시킨 뒤 충분히 세척하여 진공건조시켜 분말을 얻었다.

2.3 시차 열분석

두방법에 의해 얻어진 각각의 시료를 Rigaku사 8112 H 시차 열분석기*를 사용하여 10°C/min의 승온속도로 시차 열분석하였다.

2.4 X-선 회절분석

시차 열분석한 결과에 근거하여 각각의 시료들을 800°C에서 1시간 열처리하여 Rigaku사 D/MAX 회

절분석기**를 사용하여 $\text{CuK}\alpha$, 30kV, 20mA의 조건으로 X-선 회절분석을 하였다.

2.5 미세구조 관찰

각 방법에 의해 얻어진 여러조성 분말의 입자상태를 비교하기위해 열처리할 하지않은 시료분말과 300°C에서 1시간 열처리한 시료분말에 대해 日本 Akashi사 DS-130형 SEM***으로 관찰하였다.

*시차 열분석기 : Model 8112H, Rigaku Ltd., Tokyo, Japan.

**회절 분석기 : Model D/MAX 2028, Rigaku Ltd., Tokyo, Japan.

***SEM : Model DS-130, Akashi Ltd., Tokyo, Japan.

2.6 입경 및 비표면적 측정

각 방법에 의해 얻어진 시료분말의 입경을 측정하고자 Micromeritics사 5000ET형 Sedigraph로 입경을 측정하였고 비표면적을 측정 하하고자 Micromeritics사 Autosorb 2100형 BET로 비표면적 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 침전방법에 따른 분말상태 관찰

현재까지 이용되고 있는 여러 분말제조방법중에서 본 실험에서는 중화공침법과 분무에 의한 공침법을 이용하였다. 위 두방법은 분말제조과정이 서로 달대가되는 것으로 중화공침법은 시료용액에 NH_4OH 용액을 적하시키는 방법으로 두 용액이 접촉한 부분에서만 반응이 일어나 침전이 이루어지므로 반응면이 적을것이며 두 용액이 접촉하는 부분에서 순간적으로 agglomeration 현상이 발생할 것이라 여겨진다. 그러나 분무에 의한 공침법은 NH_4OH 용액에 미립화된 시료용액을 분무시켜주는 방법으로 미세한 입자가 얻어질 것이며 시료와의 접촉면적이 중화공침법에서보다 훨씬 넓어 반응면이 크므로 반응이 빠르기 때문에 agglomeration이 적을 것이라 생각되며 실제로 이 분무에 의한 공침법으로 시료를 제조하는 것이 훨씬 빠르고 용이했다. 그래서 본 실험에서는 위의 두가지 정반대의 과정을 통해 분말을 제조하여 제조방법의 차이에 따른 분말의 차이를 비교, 분석하였다.

3.2 pH에 따른 침전량 변화¹⁰⁾

pH 변화에 따른 침전량의 변화관계를 알아보기위해 $(1-x)\text{ZrO}_2-x\text{MgO}$ 계에서 $x=0.5$ 인 경우에 대해 소량의 용액을 채취하여 NH_4OH 용액을 적하시켜 pH를 변화시키고 각 pH에서 얻어진 시료량과 pH와의 관계에 대한 그림을 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서 보면 pH 4 부근에서 침전이 시작되어 pH 8 부근까지 일정하게 유지되다가 pH 8 부근에서부터 또 증가하기 시

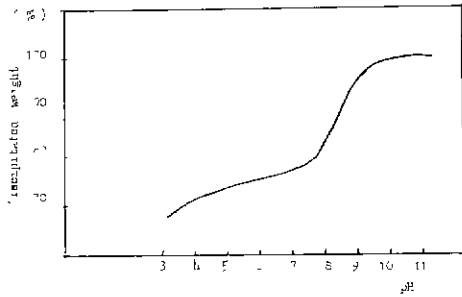


Fig. 3. The change of precipitated weight with pH variable.

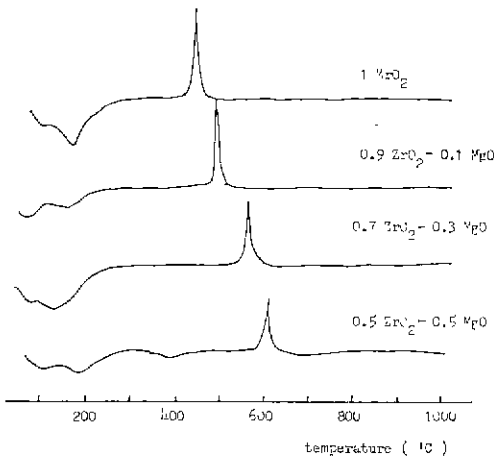


Fig. 4. DTA curves of samples with coprecipitative preparation in (1-x) ZrO₂-xMgO system.

작하여 pH 10 부근에서 완결되었다. 이같은 현상은 ZrOCl₂수용액만의 경우에는 pH4에서 완전히 ZrO(OH)₂의 침전이 완결되므로 먼저 ZrO(OH)₂가 pH 4까지 침전이 완료되고 pH 8 부근에서부터는 Mg(OH)₂의 침전이 이루어지기 시작하여 pH 10 부근에서 완결되었다. 본래 Mg(OH)₂의 침전은 pH 12에서부터 시작되나 ZrO(OH)₂와의 공존으로 좀더 낮은 pH에서 침전이 시작되어 완결되는 것으로 생각된다.

3.3 고찰 및 비교

중화공침법에 의해 얻어진 시료분말의 시차 열분석 곡선을 Fig. 4에 분부에 의한 공침법으로 얻어진 시료분말의 시차 열분석곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 그결과, 모두 90°C와 150°C 부근에서 1, 2차 흡열 peak가, 400~800°C에서 강한 발열 peak가 나타남을 볼수 있는데 1차 흡열 peak는 흡착수가 방출되는 반응이고

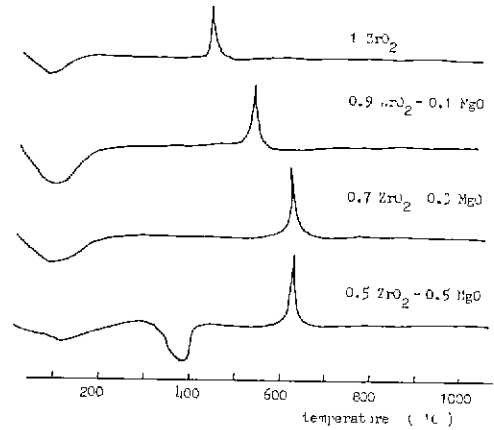


Fig. 5. DTA curves of samples with pneumatic spray preparation in (1-x)ZrO₂-xMgO system.

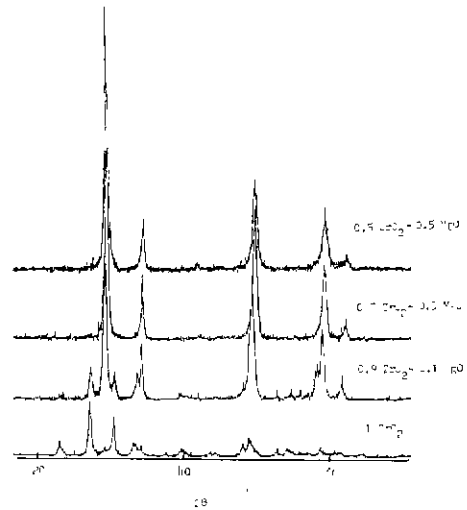


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of samples with coprecipitative preparation in (1-x)ZrO₂-xMgO system.

2차 흡열 peak는 ZrO(OH)₂의 분해반응이며 강한 발열 peak는 시료의 결정화온도라고 생각된다. 또, x=0.5일때 400°C 부근에서 나타나는 흡열 peak는 Mg(OH)₂의 분해반응이라 여겨지는데 x=0.5미만에서 검출되지 않는것은 포함된 MgO의 양이 적기때문이라 생각된다. 이 시차 열분석으로부터 안정화제인 MgO의 양이 증가될수록 결정화온도가 높아짐을 알수있었다.

시차 열분석에 의해 얻어진 결과에 따라 800°C에서

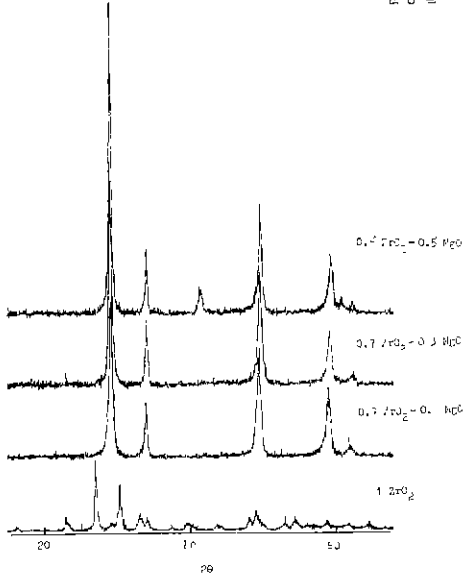


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of samples with pneumatic spray preparation in $(1-x)\text{ZrO}_2-x\text{MgO}$ system.

열처리한 각지의 시료에 대한 X-선 회절분석 결과들 Fig. 6, Fig. 7에 나타내었다.

여기에서 Fig. 6은 중화공침법에 의한 시료분말의 X-선 회절분석 표이고 Fig. 7은 분부에 의한 공침법에 의한 시료분말의 X-선 회절분석 결과이다. 이결과 제조방법의 차에 따른 밀다른 차이점은 볼수없었고 $x=0.1$ 이상인 경우에 있어서 X-선 peak는 모두 cubic 상의 peak를 보임으로써 MgO를 소량첨가했을 때도 Zirconia는 안정화가 이루어졌음을 알 수 있었다. 또 X-선 회절분석의 intensity를 비교한 결과 분부에 의한 공침법을 이용한 시료분말의 결정상태가 중화공침법에 의한 시료분말보다 발달했음을 볼수 있었다.

또 미세구조 관찰을 위해 $x=0$ 과 0.5인때에 열처리 하지않은 시료분말의 SEM 사진을 각각 Fig. 8, Fig. 9에 나타내었고 300°C에서 1시간 열처리한 시료분말의 SEM 사진을 Fig. 10에 나타내었다. 여기에서 ZO는 중화공침법에 의한 순수한 ZrO_2 분말에 대한 것들, SO는 분부에 의한 공침법을 이용한 순수한 ZrO_2 분말에 대한 SEM 사진이며 Z6, S6은 각각 $x=0.5$ 일때 중화공침법(Z6)과 분부에 의한 공침법(S6)에 대한 사진이다. 이결과 분말제조방법에 따른 분말에 대한 명확한 구분은 할수없었지만 중화공침법에 의한 분말쪽에서 분부에 의한 공침법을 이용한 분말쪽보다 agglomeration 현상이 더 크지않은가 여겨진다.

각 방법에 의해 얻어진 시료분말에 대해 측정된 비

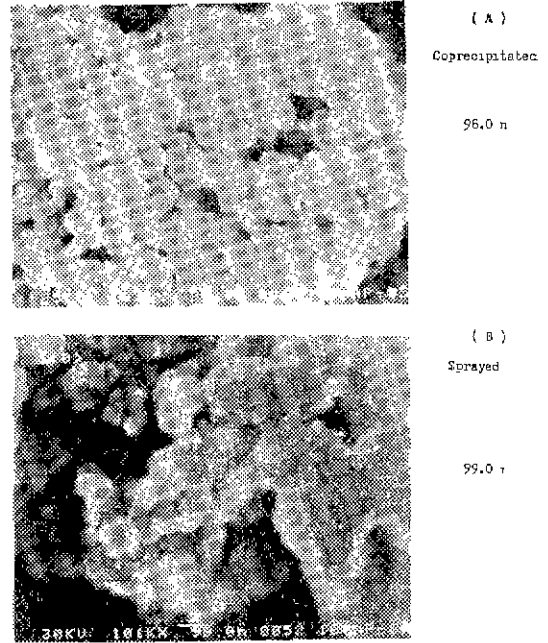


Fig. 8. SEM photos of ZrO_2 powders

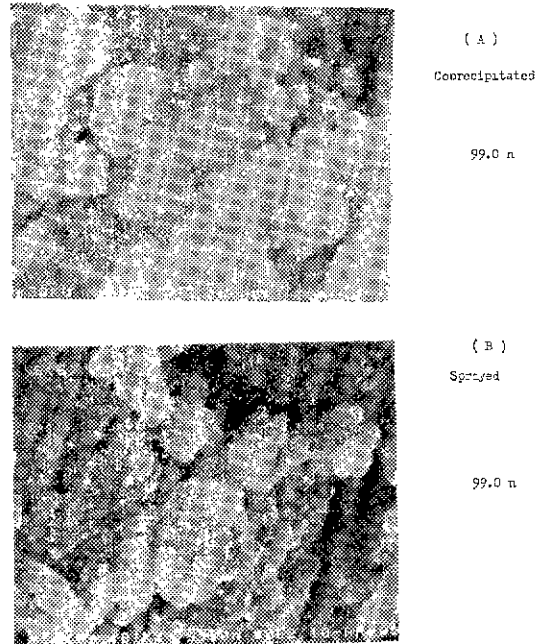


Fig. 9. SEM photos of $0.5\text{ZrO}_2-0.5\text{MgO}$ powders

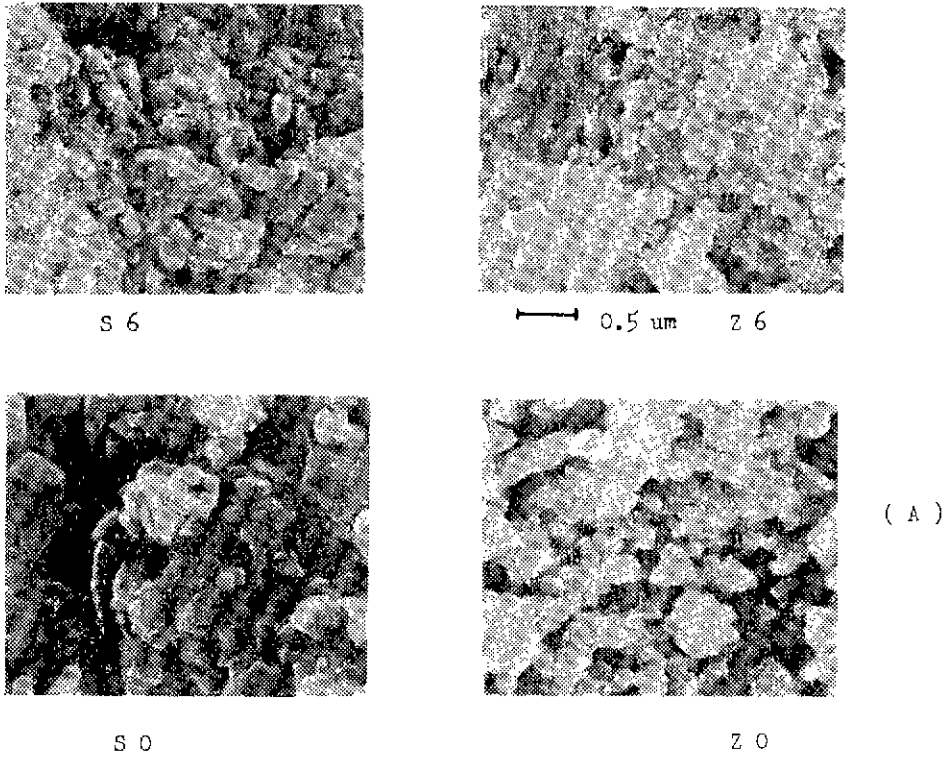


Fig. 10. SEM photos of (1-x)ZrO₂-xMgO system

Table 1. BET Results of (1-x)ZrO₂-xMgO System at 300°C Heating

	Surface Area (m ² /g)	
	Co-precipitate	Spraying
1ZrO ₂	10.991	149.341
0.9ZrO ₂ -0.1MgO	13.430	134.179
0.7ZrO ₂ -0.3MgO	20.685	111.124

표면적 값을 Table 1에 나타내었고 입경분포들 Fig. 11에 나타내었다. 그결과 분무에 의한 공침법으로 만들어진 시료분말의 비표면적이 중화공침법에 의한 시료분말에서보다 10배이상 크다는 것을 알수 있었고 입자분말의 입경분포도 범위가 좁았으며 평균입경은 분무에 의한 방법이 4~2.5μm로 중화공침법에 의한 방법의 10~8μm 보다 작다는 것을 알수 있었다.

이상의 관찰로부터 MgO의 양이 증가될수록 결정화

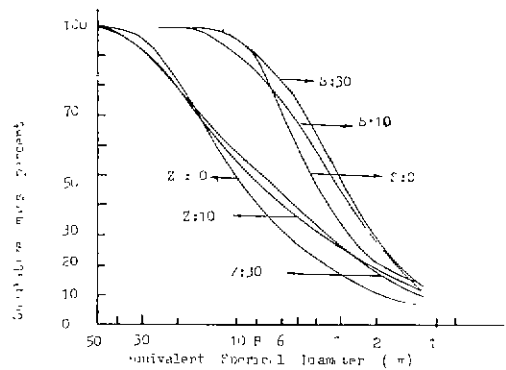


Fig. 11. Particle size distribution of samples
Z : Cocrecipitation method (# : MgO %)
S : Spray dispersion precipitation method (# : MgO %)

온도는 증가하며 분무에 의한 공침법을 이용한 시료분

말의 결정상태가 발달했음을 알수 있었고 agglomeration도 적으며 비표면적이 크며 또한 시료분말의 평균입자가 작음을 알수 있었다.

4. 결 론

이상의 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을수 있었다.

- 1) MgO의 양이 증가함에 따라 결정화 온도는 높아진다.
- 2) MgO의 10-mole% 첨가에서부터 안정화 Zirconia가 되었다.
- 3) 증화공침법보다 분무에 의한 공침법에서 큰 비표면적을 보였고 입경분포가 좁고 평균입경이 작으므로 원료의 결정이 더욱 미세함을 알수 있었다.

Reference

1. Michael V. Swain, Ronald C. Garvie, and Richard H.J. Hannink, "Influence of thermal decomposition on the mechanical properties of magnesia-stabilized zirconia." *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(5) 358-362 (1983)
2. R. L. Coble, "Effects of particle-size distribution in initial stage sintering." *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(9) 461-466 (1973)
3. Rodney D. Bagley, Ivan B. Cutler, and D. Lynn Johnson, "Effect of TiO_2 on initial sintering of Al_2O_3 ." *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(3) 136-141 (1970)
4. Ivan B. Cutler and Roy E. Henrichsen, "Effect of particle shape on the kinetics of sintering of glass." *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(10) 604-605(1968)
5. Peter E.D. Morgan, "Synthesis of 6-nm ultrafine monoclinic zirconia." *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(10) C204-5(1984)
6. G.K. Bansal and A.H. Heuer, "Precipitation in partially stabilized zirconia." *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(5-6) 235-238(1975)
7. J.G.M. deLau, "Preparation of ceramic powders from sulfate solutions by spray drying and roasting." *Ceram. Bull.* **49**(6) 572-574(1970)
8. R.E. Jaeger and T.J. Miller, "Preparation of ceramic oxide powders by liquid drying." *Ceram. Bull.* **53**(12) 855-859(1974)
9. Eiji Tani, Masahiro Yoshimura, and Shigeyuki, Somiya, "Hydrothermal preparation of ultrafine monoclinic ZrO_2 powder." *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(12) C-181(1981)
10. E. Tani, M. Yoshimura, and S. Somiya, "Formation of ultrafine tetragonal ZrO_2 powder under hydrothermal conditions." *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(1) 11-14(1983)
11. Davis, Butron H, "Effects of pH on crystal phase of ZrO_2 precipitated from solution and calcined at 600°C." *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(8) C-168 (1984)