

고순도 지르코니아 분말의 합성 및 그 특성
(조립방법에 따른 성형 및 소결 특성)

김 환 · 이종국 · 김주영 · 황규홍*

서울대학교 무기재료공학과

*경상대학교 재료공학과

(1987년 12월 17일 접수)

The Synthesis of High-purity Zirconia Powders and Its Properties
(Compaction and Sintering Behavior as a Function of Granulation Methods)

Hwan Kim, Jong Kook Lee, Ju Young Kim and Kyu Hong Hwang*

Dept. of Inorganic Materials Eng. Seoul National University.

*Dept. of Materials Eng. Kyung Sang National University

(Received December 17, 1987)

요 약

공침법에 의해 얻어진 Ca 및 Y-PSZ 분말의 성형 및 소결 기동을 조립방법에 따른 응집 입자의 거동을 중심으로 고찰하고자 하였다.

공침 분말은 미세하여 소결은 잘 되지만 응집이 있는 경우 차등 소결에 의해 완전한 치밀화가 어렵기 때문에 메탄올 분산법에 의해 건조시 생기는 심한 응집을 피함과 동시에 조립에 의해 비교적 균질한 성형체를 얻음으로써 거의 치밀화된 소결체를 제조할 수 있었다.

ABSTRACT

Compaction and sintering behavior of highly pure PSZ powders were investigated by laying the stress on the granulation processes.

The particle size of coprecipitated PSZ powder was so fine that the agglomeration was severely formed during drying and calcining step and by this agglomeration differential sintering was occurred.

The methanol dispersion of precipitates was the good method of avoiding severe agglomeration formed during drying process because of small surface tension than water. But perfect deagglomeration was not possible due to high surface area of powders. So homogenization by granulation was needed, and among the method spray granulation was the most desirable to obtain homogeneous compacts and subsequent flaw-free ceramics.

I. 서 론

우수한 열적 기계적 성질을 갖는 파인 세라믹스를 실제에 응용하기 위해서는 무엇보다도 결합이 없는 소결체를 제조할 수 있어야 하며 따라서 분말의 제조, 성형, 소결 등의 전과정이 주의 깊게 조절되어야 하는데 그 중에서도 고밀도의 소결체를 얻기 위한 분말의 제조방법이 제일 중요하게 된다. 그러나 소결밀도를 높이기 위해 초미립의 분말을 그대로 사용하게 되면 입자간 응집을 피할 수 없고 따라서 응집입자 내부는 쉽게 소결될 수 있지만 1차 소결된 응집입자간에는 고온에서도 소결이 잘 일어나지 않아 도리어 전체적인 소결밀도의 저하를 유발하게 된다. 따라서 응집이 없는 미립의 분말을 얻는 것이 결합없는 소결체 제조에 매우 중요하게 된다.¹⁾

본 연구에서는 파인 세라믹스 중 우수한 기계재료로 각광을 받고 있는 부분 안정화 지르코니아(Partially Stabilized Zirconia 이하 PSZ로 약칭함)중에서 CaO 및 Y₂O₃가 고용된 Ca-PSZ 및 Y-PSZ를 택하여 공침법으로 미세 분말을 제조하는데 있어 응집입자의 생성 거동을 중심으로 관찰하고 아울러 이 응집입자의 효과들 억제할 수 있는 조건 과정을 통해 결합이 없는 소결체 제조 조건을 검토하고자 하였다.

II. 실험방법

II-1. 공침법에 의한 Ca-PSZ 및 Y-PSZ 분말의 제조

Ca-PSZ의 경우에는 ZrOCl₂ · 8 H₂O(Junsei chemical pure)에 CaCl₂ · 2 H₂O(Wako 'extra pure)를 8 mole%가 되도록 하여 0.2 mol/lit의 공통 수용액을 만들고 이 수용액을 교환하면서 같은 몰비의 12 N-NH₄OH와 Ammonium Oxalate의 혼합 용액을 침전제로 하여 공침을 형성하였으며²⁾ Y-PSZ의 경우에는 ZrOCl₂ · 8 H₂O에 Y(NO₃)₃ · 5 H₂O(Aldrich '99.9% pure)를 Y₂O₃의 함량이 3 mole%가 되도록 한 0.2 mol/lit의 공통 수용액을 12 N-NH₄OH로 공침시켰다. 이 공침물들을 증류수로 충분히 세척한 다음 메탄올에 초음파 분진을 하고 여과하여 건조한 후 이를 다시 메탄올을 용매로 하여 분쇄한 다음 Ca-PSZ의 경우 700°C에서 2시간³⁾ Y-PSZ의 경우는 600°C에서 1시간 하소하여 원로 분말을 제조하였으며⁴⁾ Y-PSZ의 경우 응집의 형성 정도를 관찰하기 위해 공침물

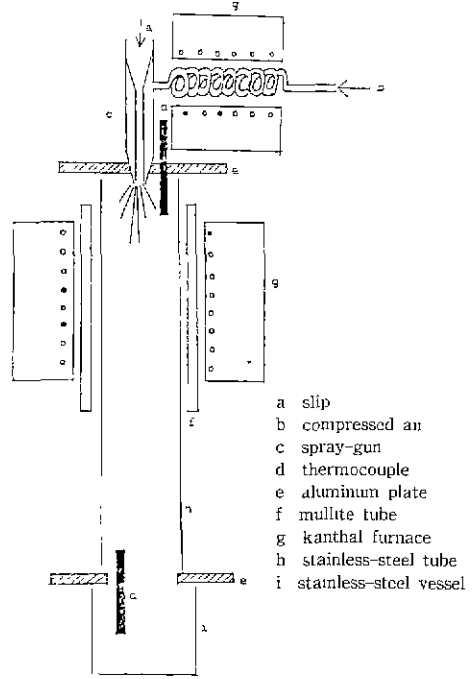


Fig.1. Schematic diagram of laboratory spray-dryer.

의 일부를 증류수 세척만 행하여 600°C에서 1시간 하소하였다.

II-2. 과립의 제조(Granulation)

Ca-PSZ 분말에서는 증류수를 분산매로 하여 분산제로 Gum Arabic(Kokusan chemical pure) 1 wt.%, 해교제로 Demol-P(Kao corporation) 2 wt.%를 섞어 teflon jar에서 5시간 혼합한 후 결합제로 2 wt.%의 PVA(# 215, Shinyo 'extra pure) 및 가스제로 3 wt.%의 PEG (Poly Ethylene Glycole # 300, Hayashi practical grade)를 섞어 slip을 제조하였으며 이 혼련된 slip을 3등분하여 일부는 서서히 건조시키는 과정에서 140 mesh sieve로 체조립을 하였으며(이하 이를 GZC-granule로 약칭함) 일부는 그냥 건조후 마노유발에서 조립을 하지 않은 분말로 사용하였으며(이하 이를 GZN-granule로 약칭함) 나머지를 Fig 1과 같은 실험실용 분무건조장치를 이용하여⁵⁾ 압축 공기량 24 lit/min, slip 공급속도 1 lti/hr, 입구 온도 300°C, 출구온도 60°C의 조건으로 분무건조시켜 과립을 얻어(이하 이를 GZS-granule이라 약칭함)조립방법에 따른 Ca-PSZ 분말의 성형 및 소결 거동을 관찰하고자 하였다.

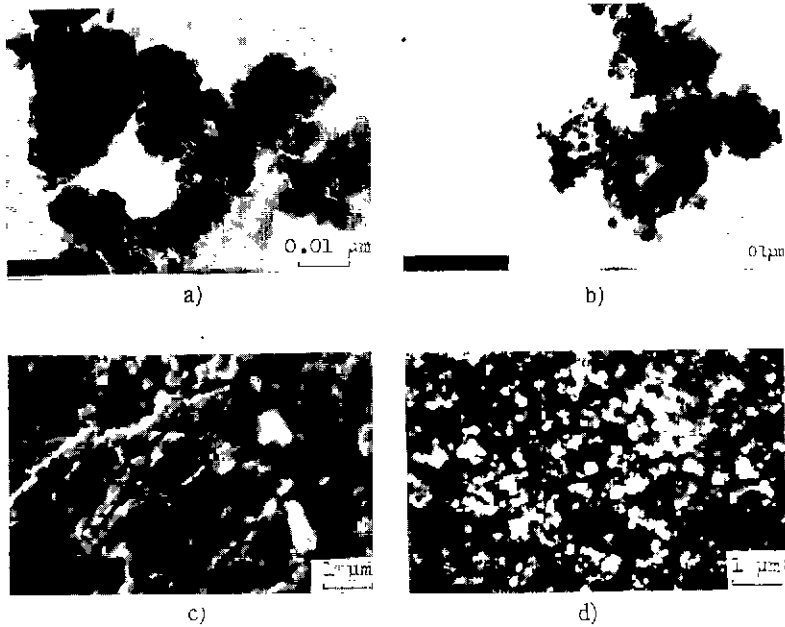


Fig. 2. TEM micrographs of Y-PSZ powders calcined at 600°C for 1 hr and SEM micrographs of Y-PSZ sintered body.

a), c) Water washing only b), c) Ethanol distribution

한편 Y-PSZ의 경우에는 아세톤을 분산매로 하고 결합제로 4 wt. %의 PEG를 사용하여 100 mesh sieve로 체조립하였다.

II-3. 성형 및 소결

Ca-PSZ의 경우 성형거동을 중심으로 고찰하기 위해 17.5 mm ϕ 의 실린더형 mold를 사용하여 먼저 50 kg/cm²의 입력으로 1차 uniaxial pressing을 한 다음 압력 조건들을 되도록 균일하게 하기 위해 모든 시편을 한꺼번에 1000, 2000, 4500, 8000, 12000, 17000, 20000 psi의 압력으로 정수압 성형을 하였으며 Y-PSZ의 경우는 10 mm ϕ 의 실린더형 mold를 사용하여 1200 kg/cm²의 압력으로 uniaxial pressing만 행하였다.⁷⁾

소결은 Ca-PSZ의 경우 SiC 발열체의 상차형 전기로에서 1500°C로 2시간, Y-PSZ의 경우는 1300°C로 5시간 소결하였다.

II-4. 분말 및 시편의 특성 관찰

분말의 특성을 살펴보고자 하소후 BET법으로 비표면적을 측정하였으며 크기 및 형상을 편철하기 위해 TEM 관찰을, 공침 Ca-PSZ 분말 및 과립, 성형체의 기공 분포

를 Hg-Perosimeter(Micromeritics, Pore Sizer 9300)로 측정하였다.

또한 Ca-PSZ 성형체의 성형밀도 및 Ca, Y-PSZ 소결체의 소결밀도를 구하였으며 0.06 μ m의 알루미늄아 paste까지 잘 연말한 시편 표면 및 파면편의 미세구조를 SEM으로 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1. Y-PSZ 분말 및 소결체의 특성

공침 Y-PSZ 분말의 경우 침전물을 증류수 세척만 하고 메탄올 초음파 분산을 행하지 않은 경우 Fig. 2 a)에서 보듯이 건조시 생긴 강한 응집이 건조후 메탄올을 용매로 재분쇄를 하였음에도 불구하고 그대로 남아있음을 볼 수 있으나 표면장력이 물보다 작은 메탄올에 분산을 행한 경우 Fig. 2 b)에서 보듯이 건조시 생기는 응집이 건조후 행해지는 분쇄에 의해 쉽게 부서지며 하소 온도가 600°C로 낮기 때문에 진반적으로 약한 응집입자(weak agglomerate)를 형성하고 있음을 볼 수 있다⁸⁾ 따라서 Fig 2 c)의 증

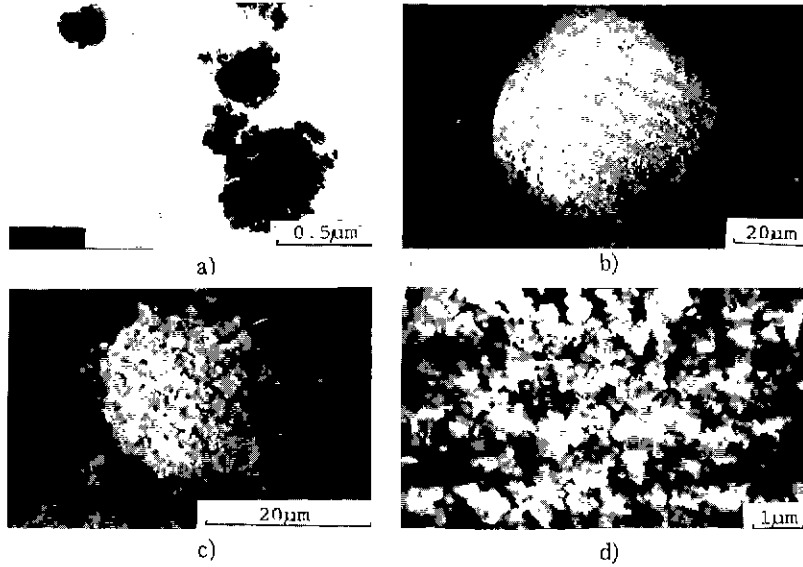


Fig. 3. TEM micrograph of powder and features of spray-dried granule and sieve-granulated granule by SEM.

- a) TEM micorgraph of Ca-PSZ powder calcined at 700°C for 2 hrs.
- b) Feature of GZS granule by SEM.
- c) Feature of GZC granule by SEM.
- d) Surface of GZC granule by SEM.

류수 세척만 한 소결체의 파단면에는 응집입자의 형태가 그대로 남아 있으나 Fig. 2 d)의 메탄을 분산을 행한 소결체의 파단면에는 약한 응집의 분말이기 때문에 성형시 성형압력에 의해 쉽게 부서지고 따라서 차등 소결 현상을 피할 수 있어 비교적 균일하고 응집입자의 효과가 거의 보이지 않고 있어 이러한 응집의 제거가 고밀도의 균질한 소결체 제조에 매우 중요함을 알 수 있다.

III-2. 공침 Ca-PSZ 분말 및 과립의 특성

공침 Ca-PSZ 분말의 경우도 메탄을 분산후 700°C에서 2시간 하소하였기 때문에 Fig. 3 a)에서 처럼 1 차 입자가 약하게 응집되어 0.2-0.5 μm 정도 크기의 약한 응집입자를 형성하고 있다. 한편 이와 같은 미세한 분말은 성형성이 나빠 조립을 하게 되는데 조립을 하민 여러 크기의 1 차 입자들끼리 서로 뭉쳐 일정한 형상의 과립을 형성하게 된다.^{9),10)}

Fig. 3 b)는 Ca-PSZ의 공침 분말을 분무 조립한 과립인데 노즐로부터 분사되는 액적의 건조에 의해 만들어지기 때문에 모양 및 크기가 거의 일정한 구형태를 가지며¹¹⁾ BET 법에 의해 과립의 비표면적을 측정해 보면 대략 30

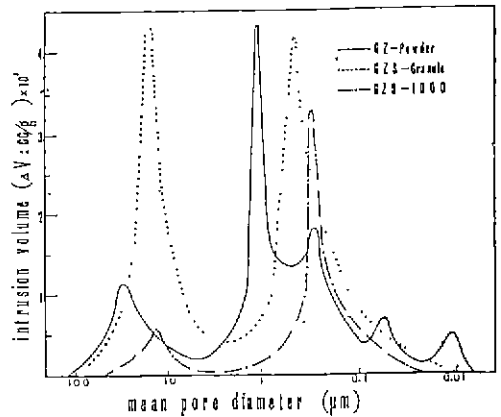


Fig 4. Pore size frequency distribution curve.

m²/g으로 분말 상태에서의와 거의 비슷한 비표면적 값을 갖는 것으로 미루어 1 차 입자들끼리 약하게 뭉쳐진 상태임을 알 수 있다. 반면 Fig. 3 c)는 140 mesh 체로 체조립한 과립의 형상인데 기계적 진동에 의해 만들어지기 때문에 과립의 형태 및 크기가 불규칙하고 Fig. 3 d)에서 보듯이

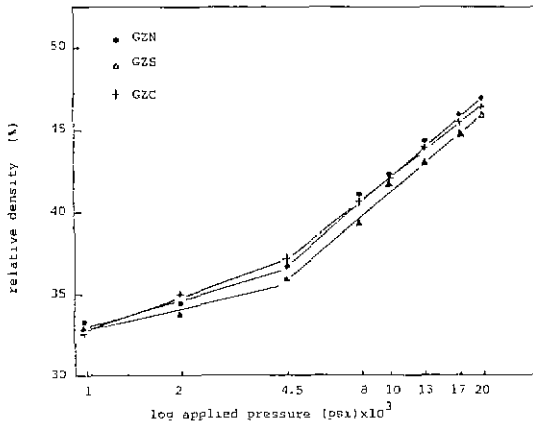


Fig. 5. Pressure vs. relative density curve.
Each point is a mean of 6 measurements.
(GZC-D means uniaxial pressing)

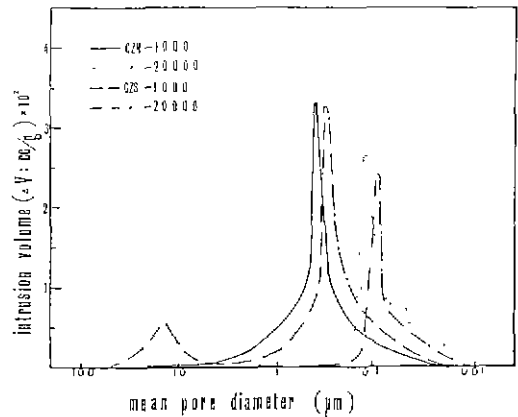


Fig. 6. Pore size frequency distribution curve.

과립의 내부에 응집의 형태가 그대로 보이고 있다.

Fig. 4는 Hg-Porosimeter에 의한 Ca-PSZ 공침 분말(GZ-Powder) 및 이 분말을 분무 조립한 과립(GZS-Granule), 그리고 이를 1000 psi의 낮은 압력으로 성형한 성형체(GZS-1000)의 기공분포 곡선이다. 조립전 공침 분말의 경우 30 μm 부근의 큰 기공과 1 μm, 0.2 μm, 0.05 μm, 0.01 μm 등의 여러 크기의 기공이 존재하는데 입자들이 충진될 경우 그 사이의 공극의 크기가 거의 입자크기와 비슷하다고 생각하면 0.01 및 0.05 μm 크기의 기공은 1차 입자 사이의 기공, 즉 응집 입자내 기공(intra-agglomerate pore)이고 0.2 및 1 μm 크기의 기공은 2차 입자, 즉 응집입자간 기공(inter-agglomerate pore)인데 이렇게 여러 크기의 기공이 존재하는 것으로 미루어 메탄을 분산을 거친 공침법에 의해 제조된 분말일지라도 분말의 응집형태가 비교적 불균일한 것으로 생각할 수 있다.¹⁰⁻¹⁴ 반면 이 분말을 분무 조립하면(GZS-Granule) 1차 입자 내부 및 응집 입자 사이를 다른 입자들이 비교적 균일하게 채워주기 때문에 2가지의 주된 기공, 즉 과립내 기공 및 10 μm 정도 크기의 과립간 기공만이 존재하며¹² 기공의 크기도 분말 상태에 비해 약간씩 작아졌음을 볼 수 있다. 또한 이 과립이 완전히 깨어지지 않을 정도의 1000 psi의 압력으로 성형한 경우(GZS-1000) 이성분포(bimodal distribution)의 기공 분포를 보이지만 기공의 크기가 크게 줄어드는 것으로 미루어 성형시 과립이 균일하고 용이하게 부서짐을 알 수 있다.¹⁴⁾

III-3. Ca-PSZ 과립의 성형 및 소결 거동
Fig. 5는 Ca-PSZ 공침 분말을 조립 방법을 달리 하였을 경우의 compaction diagram인데 4500 psi 이상으로 성형압력이 높아지면 조립을 하지 않을 경우(CZN)에서 성형밀도가 가장 높고 다음이 체조립(GZC), 분무 조립(GZS) 순으로 나타나 조립을 행하면 성형밀도가 낮아짐을 보여주고 있다. 이 중 분무 과립 성형체의 기공분포를 Fig 6에 나타내었는데 1000 psi의 낮은 압력에서는 과립이 완전히 깨어져 과립간 기공이 없어지므로 단성분포(monomodal distribution)를 나타내고 과립내의 기공들은 더욱 작아졌음을 볼 수 있다. 반면 조립을 하지 않은 경우(GZN)에는 압력이 과립을 통하지 않고 직접 분말로 전달되므로 조립을 한 경우에 비해 약간 성형밀도가 높고 1000 psi 나 20000 psi에서 모두 단성분포를 보여주고 있지만 기공의 크기가 분무 과립 편보다 약간 크고 분포가 넓어 불균질한 성형체가 형성되어졌음을 보여주고 있다.

한편 이를 1500°C에서 2시간 소결한 소결체의 성형압력에 따른 소결 밀도의 변화를 Fig. 7에 나타내었다 여기서 PZC는 기계적 혼합법에 의해 만든 8 mole% Ca-PSZ의 소결밀도인데 건진적으로 조립에 관계없이 공침법에 의해 제조된 분말이 소결밀도가 높게 나타나고 있다. 그러나 공침분말 중에서 성형밀도가 제일 높았던 조립을 하지 않은 GZN의 경우가 소결밀도는 제일 낮게 나타났는데 이는 입자의 응집이 있는 경우 응집입자 내에서 미세한 1차 입자끼리 먼저 소결이 일어난 다음에 응집입자 사이의 큰 기공이 2차적으로 사라지는 차등소결(differential sintering) 현상때문에¹⁵⁾ Fig 8 a) 및 b)에서 보듯이 이

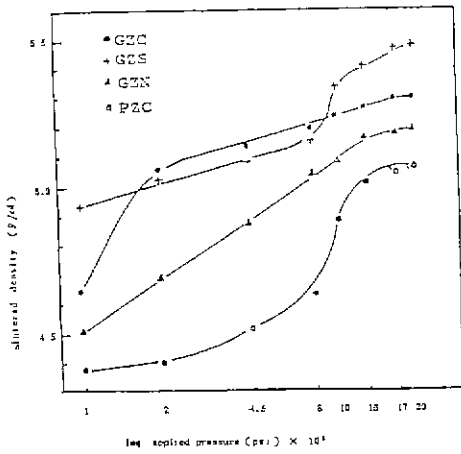


Fig. 7. Pressure vs. density curve of sintered bodies. Each point is a mean of 4 measurements.

괴형에서 응집입자 사이에 형성된 큰 기공이 소결 후기까지도 없어지지 않았음을 볼 수 있다. 마빈 체조립한 GZC 나 분무 조립한 GZS의 경우는 조립과정에서 응집입자 사이를 다른 입자들이 채워주므로 비교적 응집입자의 영향을 줄여 차등 소결현상을 입힐 수 있기 때문에 낮은 성형 밀도에도 불구하고 소결밀도가 높았는데 Fig. 8 c) 및 e)에서 보듯이 1000 psi의 낮은 압력에서도 기공이 과립의 주위를 따라 grain junction에만 존재할 정도로 응집효과가 없어졌음을 볼 수 있으며 Fig. 8 d) 및 f)에서 보듯이 20000 psi로 성형압력이 높아지면 치밀화가 거의 이루어지며 특히 과립이 균질한 분무 조립을 하는 경우 1550°C에서도 기공이 거의 없는 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 따라서 응집의 영향을 극소화할 수 있는 분무 조립이 미세 분말을 사용하는 파인 세라믹스 소결체 제조에 매우 유망한 것으로 생각된다.

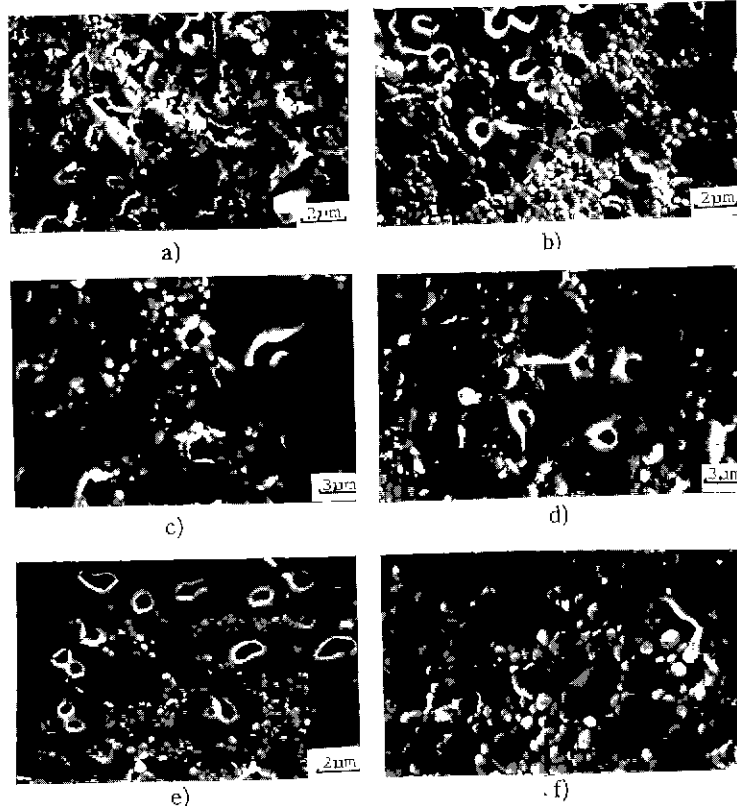


Fig. 8. Microstructures of sintered bodies by SEM.
 a) GZN-1000 b) GZN-20000 c) GZN-1000
 d) GZC-20000 e) GZS-1000 f) GZS-20000

IV. 결 론

고순도의 파인세라믹스 분말을 제조하는데 있어 지르코니아를 택하여 분말의 응집을 중심으로 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. PSZ 공침물을 증류수 세척만 하는 경우 입자의 응집이 심하여 체조립을 하여도 차등소결 현상을 없앨 수 없었지만 메탄올 분산을 하는 경우 약한 응집을 형성하므로 비교적 균질한 소결체를 얻을 수 있었다.
2. 메탄올 분산을 하여 약한 응집을 형성하는 Ca-PSZ 분말의 경우도 조립을 하지 않으면 차등 소결현상때문에 성형시 응집입자 주위에 형성되었던 큰 기공들이 소결 후에도 없어지지 않아 소결밀도가 떨어졌다
3. 조립을 하면 압력 전달이 과립과 과립을 통해 일어나므로 성형밀도는 조립하지 않은 경우에 비해 떨어지지만 조립에 의해 응집입자 내부 및 응집입자 사이의 공간이 미세한 입자로 채워지므로 차등소결 현상을 억제할 수 있어 소결밀도의 증가를 이룰 수 있었다.
4. 체조립을 한 경우 과립의 형상이 불규칙한 반면 분무조립을 행한 경우는 과립의 형상이 구형이고 과립내부가 비교적 치밀하고 균질하기 때문에 1500°C에서 2 시간 소결함으로써 거의 치밀화된 Ca-PSZ 소결체를 제조할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학재단의 연구비 지원(86 목적기초연구)에 의해 수행된 것으로 재단에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 김 환 외, "국산 지르콘사로 부터 부분안정화 지르코니아의 제조 및 그 응용에 관한 연구. 1. 국산지르콘사로 부터 고순도 지르코니아 분말의 제조", 한국요업학회지, **24**(2) 186-192 (1987).
2. A. Roosen, et al, "The Influence of Processing Condition on the Sintering Behavior of Coprecipitated Calcia-Stabilized Zirconia Powders", pp 773-782 in Ceramic Powders, ed. by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1983).
3. G.F.Arroyo, et al., "Sintering Behavior of ZrO₂-CaO Solid Solutions Obtained from a

- Coprecipitation Process", *ibid.* 795-803 (1983).
4. Idem, "Strengthening of Lime-Stabilized Zirconia by Post Sintering Heat Treatment", pp 263-274 in Material Science Research Vol. 11, Processings of Crystalline Ceramics, ed by H. Palmore, et al, Plenum Press, New York (1978)
5. Idem, "Partially Stabilized Zirconia Ceramics" U. S. Patent No.4,279,655 (1981).
6. D.M.Roy, et al, "Preparation of Fine Oxide Powders by Evaporative Decomposition of Solution", *Am Ceram.Soc.Bull.*, **56**, 1024-24 (1977).
7. J.S.Reed, et al.. "Dry Pressing", pp 71-93 in Treatise on Material Science and Technology Vol.9, Ceramic Fabrication Processes, ed. by F. Y.Wang, Academic Press, New York (1976)
8. 이충국의 "제조 방법에 따른 Y-PSZ 분말의 응집 및 소결특성" 한국요업학회지, **22**(5), 9-16 (1985).
9. M.A.C G.van de Graff, et al., "Wet-Chemical Preparation of Zirconia Powders Their Microstructure and Behavior", pp 744-765 in Advances in Ceramics Vol 12, Science and Technology of Zirconia, ed. by N.Claussen, et al., Am.Ceram. Soc.Inc., Columbus, Ohio (1984).
10. 안건경 "조립", pp 325-338 in New Ceramic Powder Handbook, Science Forum Co., Tokyo (1983).
11. D.B.Leiser, et al., "Compaction Behavior of Ceramic Particles", *Am.Ceram.Soc Bull.*, **49**, 714-717 (1979).
12. A.K.Chattopadhyay, et al., "Powder Compaction in Syserms of Bimodal Distribution" *ibid.* **52**, 575-577 (1982).
13. G.I.Messing, "Characterization of Ceramic Powder Compaction", *ibid.*, **61**, 857-860 (1982).
14. J.van der Zwan. et al., "The Compaction and Mechanical Properties of Aggregated Materials", *Powder Tech.*, **33**, 43-54 (1982).
- 15 F F.Lange, "Formation of Crack-like Voids and Agglomerate Mobility due to Differential Sintering" pp 636-660 in Ceramic Powders, ed. by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1983).