

공침법에 의한 ZrO_2 - Y_2O_3 계 분말합성 및 특성 ;
I. ZrO_2 -8 m/o Y_2O_3 의 특성 및 소결성

밤대규 · 윤종석 · 이희수
연세대학교 요업공학과
(1989년 2월 1일 접수)

A Synthesis and Characteristics for ZrO_2 - Y_2O_3 System Powders by
Coprecipitation Method ;

I. The Properties and Sinterabilities of ZrO_2 -8 m/o Y_2O_3

Dae-Gyu Bang, Jong-Suk Yoon and Hee-Soo Lee
Dept. of Ceramic Eng. Yonsei University
(Received February 1, 1989)

요 약

공침법으로 제조한 ZrO_2 -8 m/o Y_2O_3 합성분말의 특성 및 소결성을 조사하였다. 침전물의 세척제로 에틸알코올을 사용한 경우와 침전물의 pH가 증가함에 따라 비표면적과 총 기공부피가 증가하였으며, 건조방법별 분말의 특성은 동결건조법의 경우 과립형성이 적었으며, 분무건조법의 경우 다공성인 분말을 얻었다. 이들 분말의 소결성은 1300°C 에서 94-96%의 상대밀도를 나타내었다.

ABSTRACT

The powder properties and sinterability of ZrO_2 -8 m/o Y_2O_3 prepared by coprecipitation were investigated. The specific surface area and the total pore volume were increased with increasing pH of sediment and using of ethyl alcohol for washing.

The powders of prepared by freeze drying method were showed the smallest particle size and lowest agglomerate rate, and the powders obtained from spray drying method were showed porous structure.

At 1300°C , their relative density were 94-96%, so these sintered bodies have revealed high sinterability in spite of low sintering temperature.

1. 서 론

원전안정화 지르코니아는 고온에서의 우수한 산소이온 전도성과 낮은 산소해리압을 갖는 n-type 반도체이어서

산소센서, 산소펌프 및 고체전지등에 크게 활용되고 있다.¹⁻⁵⁾

Dixon 등은 안정제 Y_2O_3 의 첨가로서 원전안정화 지르코니아를 얻을 수 있는 범위는 8 m/o 이상이며, 그 하한

치인 8 m/o에서 최고의 전도성을 보인다고 발표하였다.⁶⁾

본 연구에서는 액상법의 하나인 공침법으로서 building up process에 의한 안정화 지르코니아 미분체를 합성함에 있어 합성조건에 따른 제조분말의 물성 및 그의 소결성을 연관해서 추구함을 목적으로 한다.⁷⁻¹⁸⁾

2. 실험

2.1 출발물질

특급시약 $ZrO(NO_3)_2$ 와 $Y(NO_3)_3$ (Aldrich Chem Co.)를 주요 출발물질로 하고, 침전제로는 NH_4OH (Yakuri Chem. Co.)를 취하였다.

2.2 제조공정

2.2.1 침전물의 구성

ZrO_2 에 안정제로 8 m/o Y_2O_3 를 첨가하여 원전안정화 지르코니아(ZrO_2 -8 m/o Y_2O_3 , 이하 8 YZ로 표기함)를 합성하기 위하여 $ZrO(NO_3)_2$ 와 $Y(NO_3)_3$ 를 조성비에 맞춰 각각의 수용액을 2 차중류수로 만든 후, 이들을 혼합하여 혼합수용액을 얻었다.

다음 침전제로 NH_4OH 액을 가하여 소정의 여러 pH 치에 따른 침전물을 얻었다.

혼합수용액에서의 편석방지를 위한 예비실험 결과, 본 실험에서는 혼합수용액의 pH를 8, 10 및 12의 3종으로 선정하여 그의 영향을 조사하였다. 이때의 설정조건은 세척제...물, 건조법...동결건조법, 하소온도...800°C이다.

2.2.2 침전물의 세척

침전물에 대하여 소정의 세척제로서 세척하였다. 세척 조작을 반복함으로써 침전물내의 무용물로 존재하는 NO_3^- 이온(NH_4NO_3 구성)을 완전히 제거하되, 세척의 완결은 세척제의 이온이동도와 여과액의 이온이동도와의 두 값이 같아질때까지 세척을 반복하였다.

세척제 종류로서 에칠알코올과 2 차중류수의 2종을 택하여 이에 따른 영향을 조사하였다. 이때의 설정조건은 수용액의 pH...8, 건조법...동결건조법, 하소온도...500°-800°C이다.

2.2.3 건조

건조방법에 따른 영향을 알아보기 위하여 동결건조법(이하 FD로 표기함), 분무건조법(이하 SD로 표기함), 에탄올 증류건조법(이하 ED로 표기함), 일반건조법(이하 DD로 표기함)의 4종을 택하였다. 이때의 설정조건은 수용액의 pH...10, 수세제...2 차중류수, 하소온도 및 유지시

간...500°-800°C, 30분 균일(승온속도...4°C/min)이다.

2.3 소결시편제조

분말의 합성조건에 따른 소결성을 조사하기 위하여 소결시편을 제조한다.

합성분말로서 1 차적으로 3000 psi로 가압성형후 2 차적으로 20000 psi의 isostatic pressing하여 2.5×14 mmφ의 pellet 상으로 성형한 다음, 이를 1200°-1500°C, 4hr 동안 공기중에서 상압소결하여 소결시편을 얻었다. 이때 합성분말의 설정조건은 2.2.3항 때와 같다.

2.4 측정 및 관찰

2.4.1 X선 회절분석

합성분말의 결정상 및 소결체의 결정상확인을 조사하기 위하여 XRD 분석을 하였다. 이때 조건은 Cu target, 2θ·20°-80°이다.

2.4.2 시차 열분석

건조된 비정질 수화물의 결정화온도를 확인하기 위하여 DTA를 행하였다. 이때의 승온속도는 10°C/min으로 하였다.

2.4.3 소결성

상대밀도측정으로 소결성을 조사하였다

2.4.4 비표면적 및 기공분포

합성분말의 비표면적과 기공분포를 측정하기 위하여 nitrogen adsorption에 의한 accursorb 2100 E장치(Micrometric Instrument Co.USA)를 사용하였다

2.4.5 입경분포 및 평균입경

입경분포 및 평균입경을 조사하기 위하여 HIAC particle size analysis(USA)를 사용하였다.

2.4.6 미세구조

합성분말에 대한 분말형상과 응집상태 및 최종소결체의 미세구조를 SEM과 TEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 하소온도

8 YZ 합성분말의 DTA 곡선은 Fig.1과 같다. Cubic 상의 결정화온도는 470°C이므로 본 실험에서는 하소온도를 500°C 이상으로 설정하였다

3.2 세척제

에칠알코올 및 2 차중류수로 세척한 분말의 하소온도에 따른 비표면적 변화는 Fig.2와 같다. 전자로 세척한 분말이 후자로 세척한 것에 비하여 비표면적 값이 항상 크게

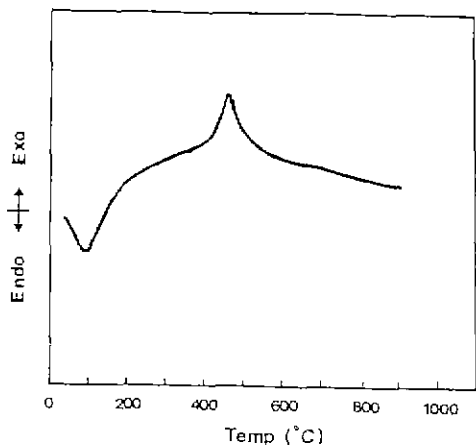


Fig.1. DTA curve of powder prepared by freeze drying method.

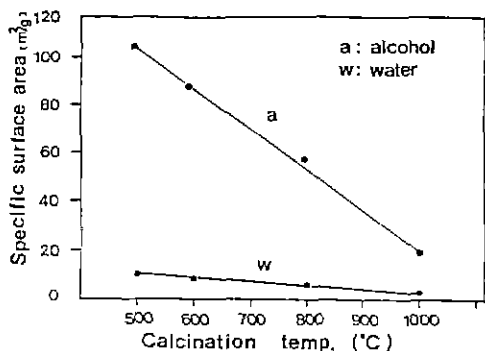


Fig.2. Specific surface area vs. calcination temperature.

나타나며, 그 차이는 하소온도가 높아질수록 적게 되었다. 또한, 후자에 의한 것은 하소온도 상승에 따라 비표면적값이 완만하게 저하되나 전자에 의한 것은 매우 급격하게 저하되고 있다.

세척제에 따른 기공분포는 Fig.3과 같다. 총기공부피는 에틸알코올 세척때 145 mm³/g 정도로 크고 기공의 크기범위도 약 200 Å 이하로 작으므로 2차증류수 세척때의 분말에 비하여 다공성이며, 기공의 크기도 균대하다는 것을 알 수 있다.

세척제별 BET 입도는 Fig.4와 같으며, Fig.5의 TEM 사진에서도 볼 수 있는 바와같이, 에틸알코올의 경우가 훨씬 미세하고 과립형성 경향도 적었다. 즉, 에틸알코올 세척때 제조된 분말이 보다 과립형성률이 작으며 다공성임

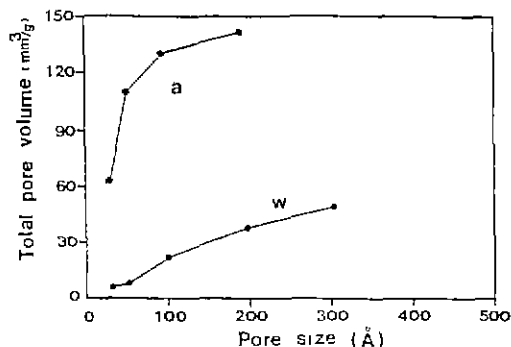


Fig.3. Pore size distribution of calcined powders. Calcined condition : 800°C, 30 min.

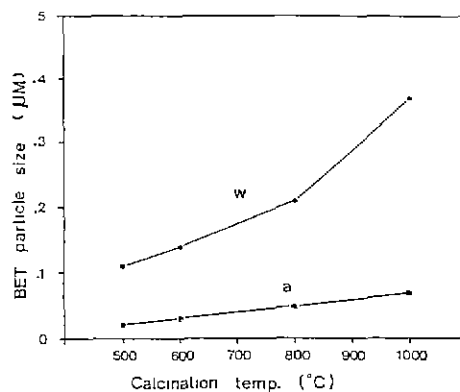


Fig.4. Equivalent BET particle size vs. calcination temperature.

을 알 수 있다.

이와같이 에틸알코올로 세척한 분말의 특성이 우수하나, 본 실험에서의 다른 실험항목에서는 실용상의 문제로 2차증류수로서 세척하여 조사하였다.

3.3 pH

pH 별 비표면적과 총기공부피변화는 Fig.6과 같다. pH 증가에 따라 비표면적과 총기공부피는 증가하는 추세를 보이고 있는데, 이는 과잉의 OH⁻상에 기인한 과립의 형성증대 때문이라고 추상된다. 이것은 Fig.7의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 pH가 증가할 수록 미세한 입자를 나타내고 있으나 pH 12에서는 과립의 형성이 크다는 것까지도 일치하고 있다.

따라서, 과립의 형성에 대한 pH의 영향을 살펴보면 pH 10으로 제조할때 비교적 작은 과립을 형성하면서 다

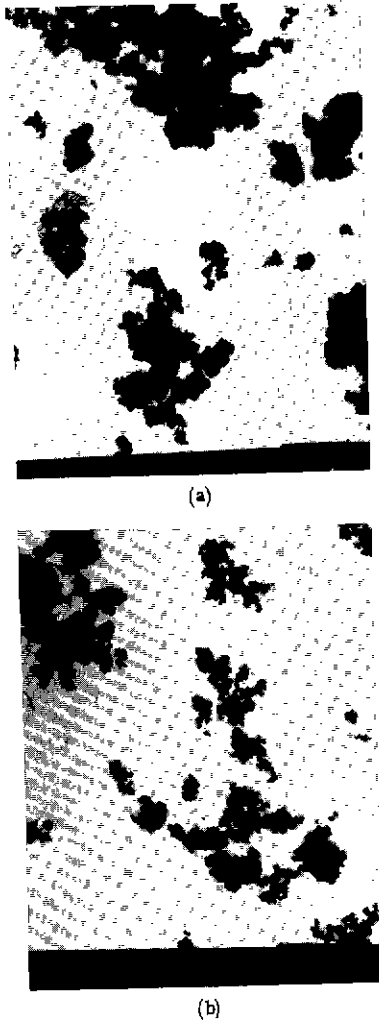


Fig. 5. TEM photographs of freeze dried powders. Calcined condition : 800°C, 30 min. a) washed water b) washed alcohol ($\times 10^4$)

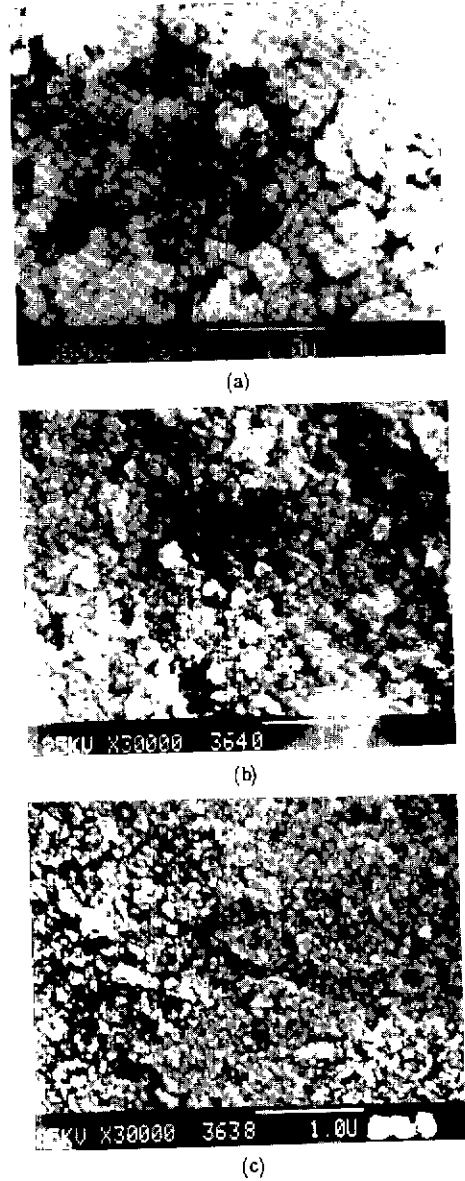


Fig. 7. SEM photographs of freeze dried powders. Calcined condition : 800°C, 30 min. a) pH 8 b) pH 10 c) pH 12 ($\times 10^4$)

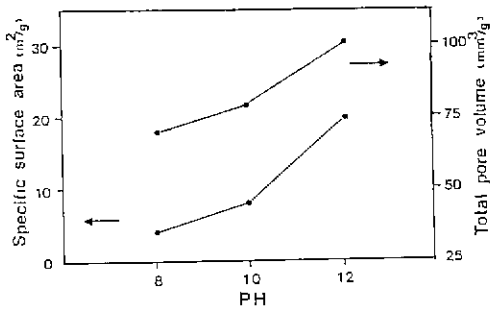


Fig. 6. Specific surface area, and total pore volume vs. pH. Calcined condition : 800°C, 30 min.

공성인 분말을 얻었다.

3.4 건조방법

건조방법별 비표면적변화 및 총기공부피변화는 각각 Fig. 8 과 Fig. 9와 같다. SD에 의한 때의 비표면적이 타 법에 의한 것보다 월등히 크고, FD에 의한 것이 총기공 부피는 가장 큰 값을 나타내고 있다. SD에 의한 분말은

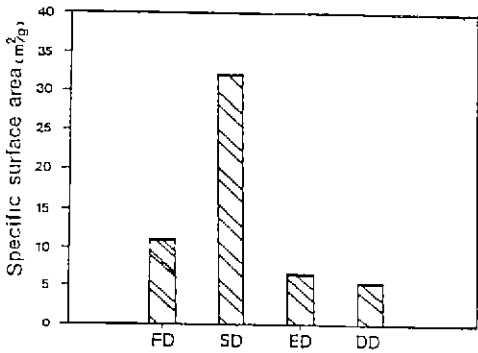


Fig. 8. Specific surface area of calcined powders by a various drying methods. Calcined condition 800°C, 30 min.

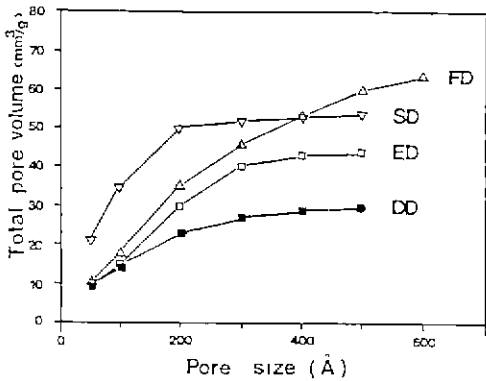


Fig. 9. Pore size distribution of calcined powder. Calcined condition 800°C, 30 min.

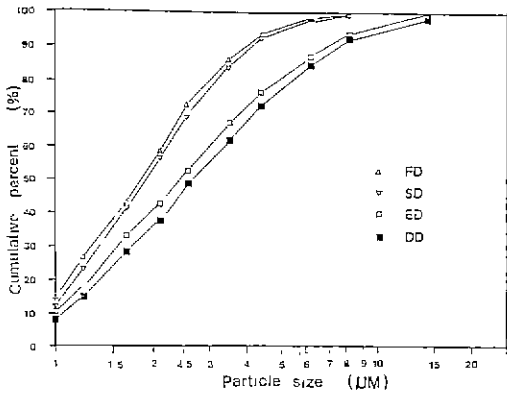


Fig. 10 Particle size distribution of calcined powder. Calcined condition . 800°C, 30 min.

FD에 의한 분말이 비하여 총기공부피는 작지만, 기공의 크기가 대부분 200 Å 이하로 보다 균대하다

건조방법별 입경분포는 Fig. 10 과 같다. 평균입경은 FD에 의한 분말이 약 2.2 µm 이며 SD에 의한 분말이 약 2.3 µm 이어서 거의 유사한데 비하여 ED에 의한 분말이 약 3.0 µm 이며 DD에 의한 분말이 약 3.3 µm 로 비교적 크게 나타났다.

이와 같은 결과는 Fig. 11의 건조방법별 TEM 사진에서도 볼 수 있다. 과립형성물은 FD, SD, ED, DD의 순으로 커지고 있는데, ED와 DD에 의한 건조분말은 용매증발시 과립화 역제를 못하여 결국 치밀한 과립을 형성하는데 비하여 FD와 SD에 의한 건조분말은 서로 분산되어 있어 과립형성물이 매우 작게 나타났다.

이들을 종합적으로 볼 때, 건조방법은 분말의 과립형성물과 기공률에 크게 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

특히, FD와 SD에 의한 합성분말은 보다 과립형성물이 작으면서 다공성이기는 하나, 전자가 후자보다 더욱 과립형성물이 작고, 후자가 전자보다 더욱 다공성이었다.

3.5 소결성

건조방법별 소결체의 소결성은 Fig. 12와 같이 소결도와 비례관계에 있는 상대밀도의 대소로서 나타내었다. 과립형성물이 작고 다공성인 FD와 SD에 의한 합성분말로서 얻은 소결체는 상대밀도가 비교적 높아 1300°C에서 94-96% 정도인데 비하여 과립형성물이 크고 치밀한 과립을 이룬 ED와 DD에 의한 합성분말로서 얻은 소결체는 1300°C에서 86-87% 정도이며, 1500°C에서도 90-93%의 상대밀도를 나타내고 있다. 결국 과립형성물이 작으면서도 다공성인 분말로서 얻은 소결체의 소결성이 좋다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

액상법중 공침법에 의한 ZrO₂-8 m/o Y₂O₃ 합성분말의 특성 및 그의 소결성에 관한 본 연구범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 침전물의 세척제로 에틸알코올을 사용한 분말이 물을 사용하여 합성한 분말보다 과립형성물이 작고 다공성인 분말을 얻었다.

2) 혼합수용액의 침전 pH가 증가함으로써 평균입경이 감소되었고 비표면적과 총기공부피가 증가되는 분말을 얻었으며, 특히 pH 10에서 평균입경이 작고 다공성인 분말

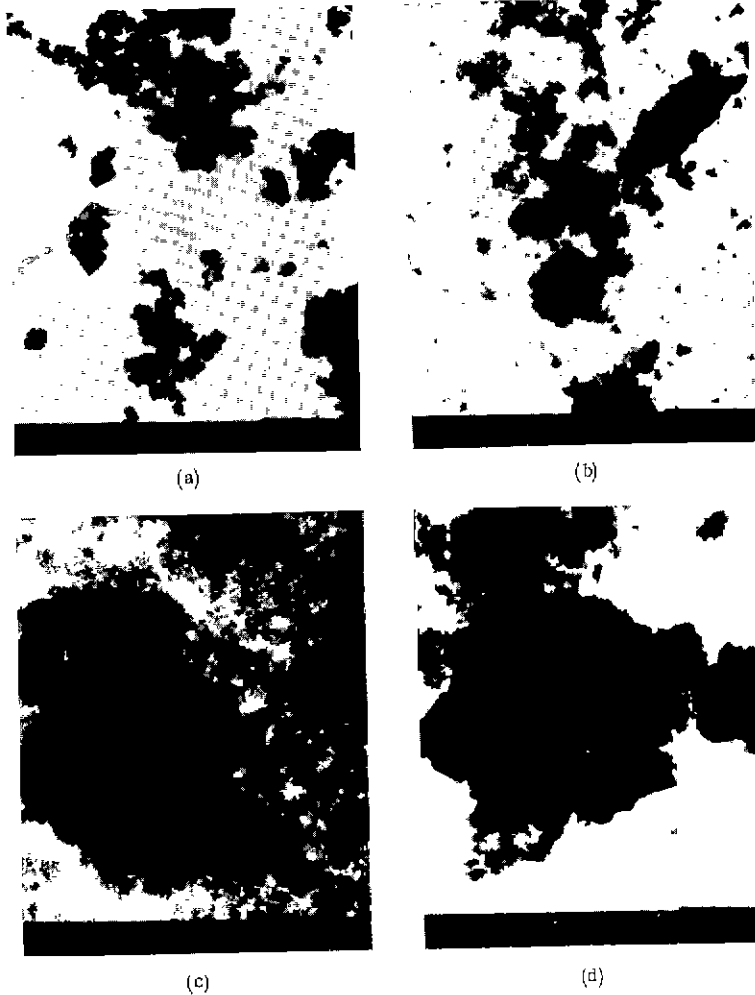


Fig. 11 TEM photographs of prepared powder by a various drying methods. Calcined condition 800°C, 30 min.
a) FD b) SD c) ED d) DD

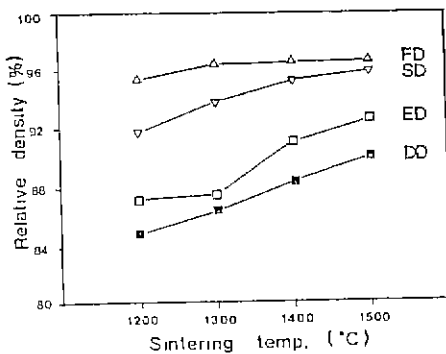


Fig. 12 Relative density by a various sintering temperature. Soaking time 4 hrs.

을 얻었다.

3) 공침법에 의한 합성분말특성에 크게 영향을 미치는 것은 건조과정이며, 동결건조법으로는 과립형성물이 가장 작은 합성분말을, 분무건조법으로는 다공성인 분말을 얻을 수 있다

4) 동결건조법과 분무건조법에 의한 합성분말로서 제조된 소결체는 1300°C에서 약 94-96%의 상대밀도를 나타내었다.

REFERENCES

1. A.H Heuer and L.W.Hobbs, "ZrO₂ oxygen

- sensor in automotive application", *Advanced in Ceramics*, 3 388-405 (1981).
2. K. Keizer, M. J. Verkerk and A. J. Burggaaf, "Preparation and properties of new oxygen ion conductors for use at low temperature", *Ceramugia international*, 5 143-147 (1979).
 3. E. Ryshkewitch and D. W. Richerson, *Oxide Ceramics*, 388-396 (1985).
 4. F. K. Moghadam and T. Yamashita, "Characterization of yttria - stabilized zirconia oxygen solid electrolytes", *Advanced in Ceramics*, 3, 364-369 (1981).
 5. H. S. Issacs, "Zirconia fuel cells and electrolytes", *Advanced in Ceramics*, 3 406-418 (1981).
 6. J. M. Dixon, L. D. Lagrange, U. Merten, C. F. Miller and J. T. Porter III, "Electrical resistivity of stabilized zirconia at elevated temperature", *J. Electrochem. Soc.*, 110 276-280 (1963).
 7. M. A. C. G. Van de Graff, "Microstructural development during pressing and sintering of ultra fine zirconia powders", *Ceramic powders* 783-794 (1983).
 8. A. Roosen and H. Mausner, "The influence of processing condition on the sintering behavior of coprecipitation calcia-stabilized zirconia powders", *ibid* 773-782 (1983).
 9. W. H. Rhodes, "Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(1) 19-22 (1981).
 10. M. I. Mendelson, "Average grain size in polycrystalline ceramics", *ibid* 52(8) 443-446 (1969).
 11. F. W. Dynys and J. W. Halloran, "Compaction of aggregated alumina powder", *ibid* 66(9) 655-659 (1983).
 12. S. K. Sarkar and D. K. Debnath, "Effects of processing parameters on the surface area of freeze-dried and spray-dried alumina", *ibid* 67(8) C-172 (1984).
 13. N. Clussen, "Effects of induced microcracking on the fracture toughness of ceramics", *Ceramic Bulletin*, 56 (6) 559-562 (1977).
 14. S. J. Lukasiewicz, "Character and compaction response of spray-dried agglomerate", *ibid* 57(9) 798-801 (1978).
 15. M. D. Rasmussen and M. Akinc, "Effects of spray drying on the sintering of Y_2O_3 ", *ibid* 64(2) 314-318 (1985).
 16. D. M. Roy and R. Roy, "Preparation of fine oxide powders by evaporative decomposition of solution", *ibid* 56(11) 1023-1024 (1977).
 17. R. C. Garvie, "The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effects", *J. Phys. Chem.*, 9(4) (1965).
 18. K. Haberko, "Characteristics and sintering behavior of zirconia ultrafine powders", *Ceramugia international*, 5(4) 148-154 (1979).