

공침법에 의한 지르코니아분말의 합성 및 특성 ;  
II.  $ZrO_2-3m/oY_2O_3$ 의 특성 및 소결성

윤종석 · 이희수

연세대학교 요업공학과

(1989년 4월 19일)

A Synthesis and Characteristics for Zirconia Powders by Coprecipitation Method ;  
II. The Properties and Sinterabilities of  $ZrO_2-3m/oY_2O_3$

Jong-Suk Yoon and Hee-Soo Lee

Dept. of Ceramic Eng. Yonsei University

(Received April 19, 1989)

요 약

공침법으로 제조한  $ZrO_2-3m/oY_2O_3$  합성분말의 특성 및 소결성을 조사하였다.

침전물의 pH의 증가에 따라 비표면적과 총기공부피는 감소하였고, 부분안정화지르코니아로는 완전안정화지르코니아에 비하여 비표면적이 큰 미세한 분말을 얻었으며, 건조방법별 분말의 특성은 동결건조법으로서 과립형성이 적은 분말을, 분무건조법으로는 고른 기공크기를 가진 미세한 분말을 얻었다.

이들 분말의 소결성은 1,400°C에서 96%이상의 상대밀도를 나타내었다.

ABSTRACT

The properties and sinterabilities of the  $ZrO_2-3m/oY_2O_3$  powders prepared by coprecipitation were investigated.

The specific surface area and the total pore volume were decreased with the increasing pH of the sediments. The partially stabilized zirconia powders were fine powders with high specific surface area.

The powders prepared by freeze drying method showed low tendency for agglomeration, and the powders obtained from spray drying method showed fine powders and narrow pore size distribution.

At 1400°C, their relative densities were up to 96%.

1. 서 론

고강도·고인성 ( $K_{IC}=10\text{ MN}\cdot\text{m}^{-3/2}$ ) 엔지니어링 세라믹으로 근래 부분안정화지르코니아가 크게 주목을 받게되어 공구, 다이스, 노즐, 접동부품, 보울밀등에 널리 활용되

고 있다<sup>1-5)</sup>.

안정제  $Y_2O_3$ 의 첨가로서 얻은 부분안정화지르코니아는 정방상의 존재량이 클수록 마르텐사이트전이를 통한 강도와 인성의 증진이 커진다고 Guo 등이 발표하였다<sup>6-7)</sup>.

본 연구에서는 액상법의 하나인 공침법으로서 building

up process 에 의한 부분안정화지르코니아 미분체를 합성함에 있어 제조조건에 따른<sup>9-15)</sup> 합성분말의 일반물성을 그 의 소결성과 연관시켜 추구함을 목적으로 한다.

## 2. 실험

### 2. 1. 출발물질

특급시약  $ZrO(NO_3)_2$ 와  $Y(NO_3)_3$ (Aldrich Chem. Co.)를 주요 출발물질로 택하고 이 이외에 침전제로  $NH_4OH$ 액(Yakuri Chem. Co.)를 사용하였다.

### 2. 2. 제조과정

#### 2. 2. 1. 침전물의 구성

부분안정화지르코니아로서  $ZrO_2-3m/oY_2O_3$ (이하 3YZ로 표기함)를 합성하기 위하여,  $ZrO(NO_3)_2$ 와  $Y(NO_3)_3$ 를 조성비에 맞도록 각기 별도로 취한다음, 이들을 2차증류수로서 수용액을 만든다. 다음 이들을 혼합하여 공통수용액을 만든 후, 여기에 침전제로  $NH_4OH$ 액을 가하여 여러 pH 치에 따른 수용액으로부터 침전물을 얻었다. 즉, 예비실험 결과 공통수용액에서 편석이 일어나지 않는 하한 pH 치는 6.5 정도이였으므로, 이에 의해 본 실험에서는 임의로 공통수용액의 pH를 8, 10 및 12의 3종으로 선정하였으며, 이때 침전물 구성 및 각공정에서의 여러 설정조건은 제 1보에 준하였다<sup>16)</sup>.

#### 2. 2. 2. 침전물세척

침전물에 대하여 2차증류수로서 세척하였다.

세척의 완결은 세척액의 이온이동도와 여과액의 이온이동도가 같아질 때까지 세척을 반복하므로써 침전물내의 무용물로 존재하는  $NO_3^-$ 이온( $NH_4NO_3$ 구성)의 완전한 제거를 기하였다.

#### 2. 2. 3. 건조

제 1보<sup>16)</sup>때와 같이 동결건조법(이하 FD로 표기함), 분무건조법(이하 SD로 표기함), 에탄올 증류건조법(이하 ED로 표기함), 일반건조법(이하 DD로 표기함)의 4종을 택하였다.

### 2. 3. 소결시편 제조

제 1보<sup>16)</sup>때와 같이 합성분말로서 1차적으로  $200\text{ kg/cm}^2$ 로 가압성형 후 2차적으로  $1500\text{ kg/cm}^2$ 의 isostatic pressing하여  $2.5 \times 14\text{ mm}\phi$ 의 pellet 상으로 성형한 후, 이를  $1200^\circ - 1500^\circ$ , 4hr 동안 공기중에서 상압소결하여 소결시편을 얻었다.

### 2. 4. 측정 및 관찰

건조된 비정질수화물 및 합성분말의 특성을 알아보기 위하여 X선 회절분석, 시차열분석, 상대밀도측정, 비표면적 및 기공분포, 입경분포 및 평균입경, 미세구조의 관찰등을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 하소온도

3YZ 합성분말의 DTA 곡선은 Fig.1과 같다. Cubic 과 tetragonal 이 공존된 3YZ의 결정화 온도는  $440^\circ\text{C}$ 이므로 본 실험에서는 하소온도를  $500^\circ\text{C}$  이상을 설정하였다.

### 3. 2. pH

pH 별 비표면적과 총기공부피사이의 관계는 Fig.2와

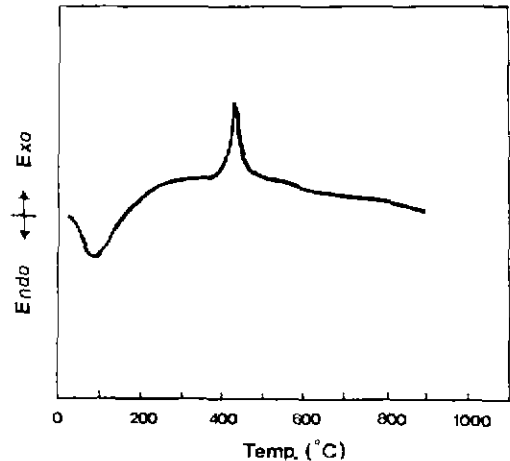


Fig.1. DTA curve of powder prepared by freeze drying method.

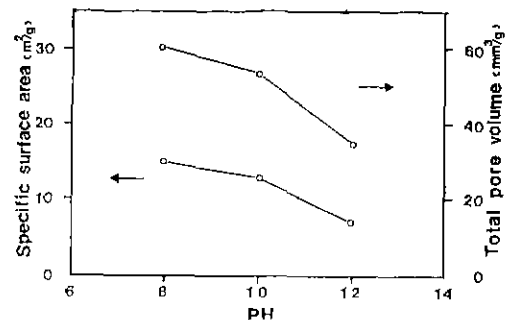


Fig 2. Specific surface area, and total volume vs pH (calcined condition ;  $800^\circ\text{C}$ , 30 min.).

같다. pH 증가에 따라 비표면적과 총기공부피와는 비례적으로 감소하는 추세를 보이고 있는데, 이는 과잉의 OH 상에 의하여 입자의 준안정상태가 우세하므로 과잉의 OH 상을 충분히 받아들이면서 입자가 성장하기 때문이라고 추상된다.

따라서, 지르코니아 복합분말의 경우 pH 10에서 비교적 작은 크기의 과립을 형성하면서 다공성인 분말을 얻었다.

### 3. 3. 조성

조성별 특성을 비교하기 위한 3 YZ와 8 YZ( $ZrO_2$ -8 m/o  $Y_2O_3$ )<sup>16)</sup>의 비표면적과 기공분포도와와의 관계는 Fig.3과 Fig.4와 같으며, 하소온도의 증가에 따라 비표면적은 감소하였다. 다공성 복합분말인 8 YZ에 비하여 미세한 입자로 구성된 3 YZ의 비표면적이 크며 이는 Fig.5의 평균 입경과 Fig.6의 SEM 사진에서도 볼 수 있다.

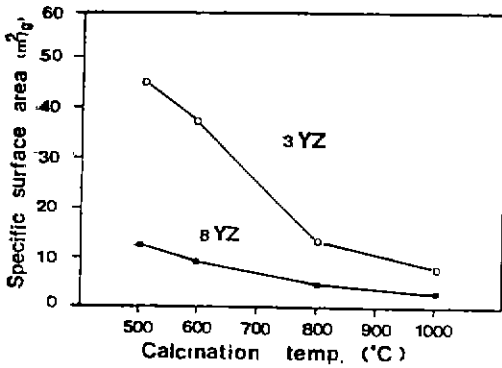


Fig. 3. Specific surface area vs calcination temperature (calcined condition ; 800°C, 30 min.).

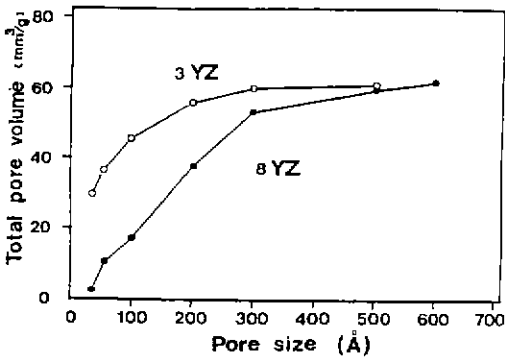


Fig. 4. Pore size distributions of calcined powders (calcined condition ; 800°C, 30 min.).

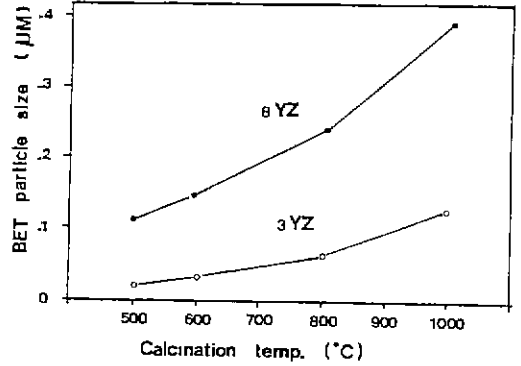
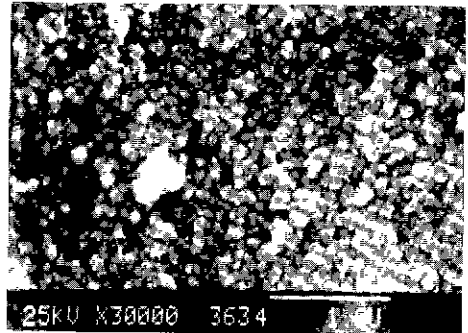
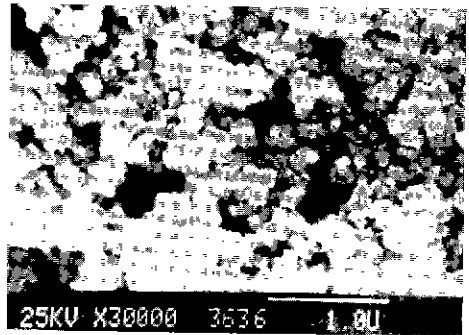


Fig. 5. Equivalent BET particle size vs calcination temperature (calcined condition ; 30 min.).



(a)



(b)

Fig. 6. SEM photographs of freeze dried powders (calcined condition ; 800°C, 30 min.).  
a) 3 YZ b) 8 YZ (x 10<sup>4</sup>)

동결건조법으로 제조한 3 YZ와 8 YZ의 XRD 곡선은 Fig.7과 같다.

### 3. 4. 건조방법

건조방법별 비표면적변화 및 총기공부피사이의 관계는

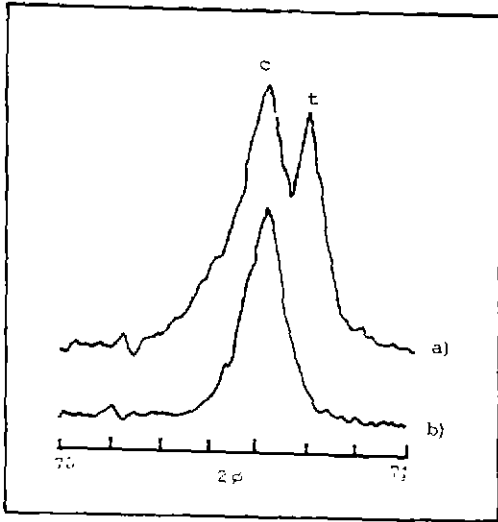


Fig.7. X-ray diffraction patterns of prepared by freeze drying method.  
a) 3 YZ b) 8 YZ

각각 Fig.8, Fig.9와 같다.

SD에 의한 분말의 비표면적이 타 건조법에 의한 것보다 월등히 크고, FD에 의한 것이 총기공부피는 가장 큰 값을 나타내고 있다.

SD에 의한 분말은 FD에 의한 분말에 비하여 총기공부피는 작지만, 기공의 크기가 대부분 200 Å 이하로 보다 균대하다.

건조방법별 분말의 TEM 사진은 Fig.10과 같다. 과립형성물은 FD < SD << ED < DD의 순으로 커지고 있는데,

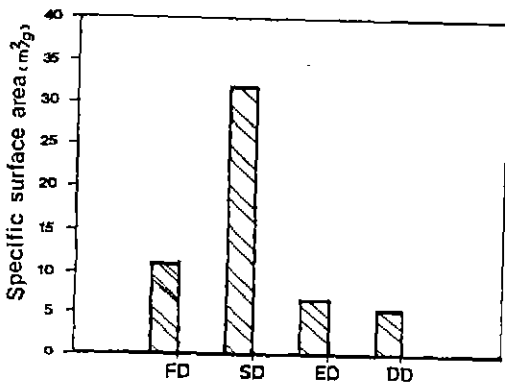


Fig.8. Specific surface areas of calcined powders by various drying methods (calcined condition ; 800°C, 30 min.).

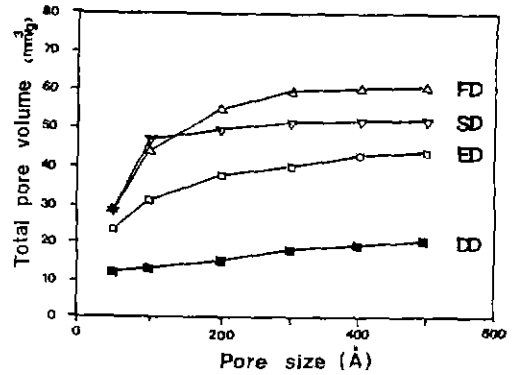


Fig.9. Pore size distributions of calcined powder (calcined condition ; 800°C, 30 min.).

ED와 DD에 의한 건조분말은 용매증발시 과립화 억제를 못하여 결국 치밀한 과립을 형성하는데 비하여, FD와 SD에 의한 건조분말은 서로 분산되어 있어 과립형성물이 매우 작은 미세한 분말이었다.

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

특히, FD와 SD에 의한 합성분말은 보다 미세하면서 다공성이기는 하나, 전자가 후자보다 더욱 미세한 분말을 얻을 수 있으며, 후자가 전자보다 더욱 다공성이었다.

### 3. 5. 소결성

건조방법별 소결체의 소결성에 대한 결과는 Fig.11과 같다. 소결도는 그것과 비례관계에 있는 상대밀도로서 평가하였다.

과립형성물이 작은 미세하고 다공성인 FD와 SD에 의한 합성분말로서 얻은 소결체는 상대밀도가 비교적 높아 1400°C에서 96-98%정도에 달하는데 비하여, 과립형성물이 크고 치밀한 과립을 이룬 ED와 DD에 의한 합성분말로서 얻은 소결체는 1400°C에서 92%이하이며, 1500°C에서도 90-93%정도의 상대밀도를 나타내고 있다. 이 결과로서, 활동도가 뛰어난 미세한 분말로서 얻은 소결체의 소결성이 좋다는 것을 알 수 있다.

이상과 같은 상대밀도의 대소관계는 소결체의 SEM 사진인 Fig.12에서도 수긍할 수 있는데, 상대밀도가 가장 큰 FD에 의한 소결체가 가장 치밀한 미세구조를 보이고 있다.

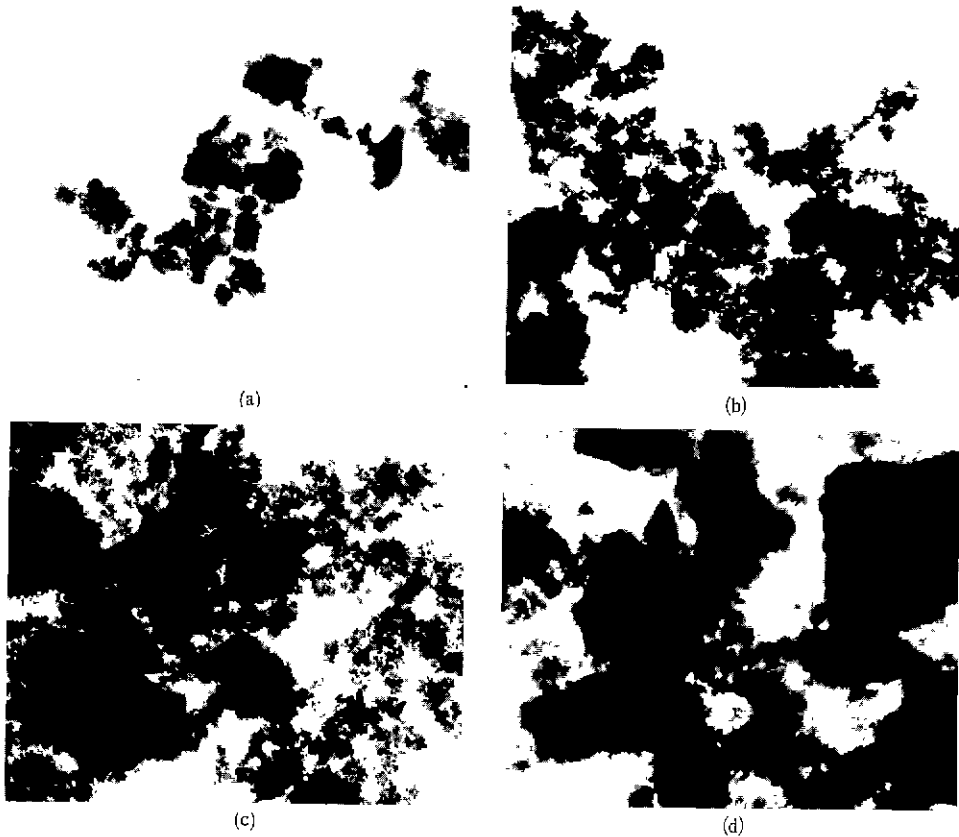


Fig.10. SEM of different powders calcined at 800°C for 30 min.  
a) FD b) SD c) ED d) DD

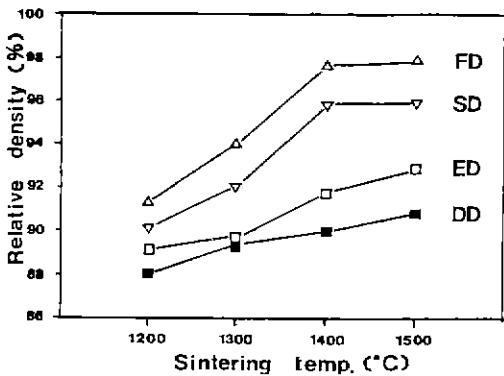


Fig.11. Relative densities of sintered samples prepared by various drying methods (soaking time ; 4 hrs) .

#### 4. 결 론

액상법중 공침법에 의한  $ZrO_2-3m/oY_2O_3$  합성분말의 특성 및 그의 소결성에 관한 본 연구범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) pH가 증가하면 비표면적과 총기공부피는 감소하여 특히 pH 10에서 과립이 작고 다공성인 분말을 얻었다.
- 2) 부분안정화지르코니아로는 다공성인 완전안정화지르코니아에 비하여 비표면적이 큰 미세한 2차분말을 얻을 수 있다.
- 3) 동결건조법으로는 과립형성이 적은 분말을, 분무건조법으로는 균대한 기공크기를 가진 다공성의 분말을 얻을 수 있다.
- 4) 동결건조법과 분무건조법에 의한 합성분말로서 제조된 소결체는 1400°C에서 약 96%이상의 상대밀도를 나타낸다.

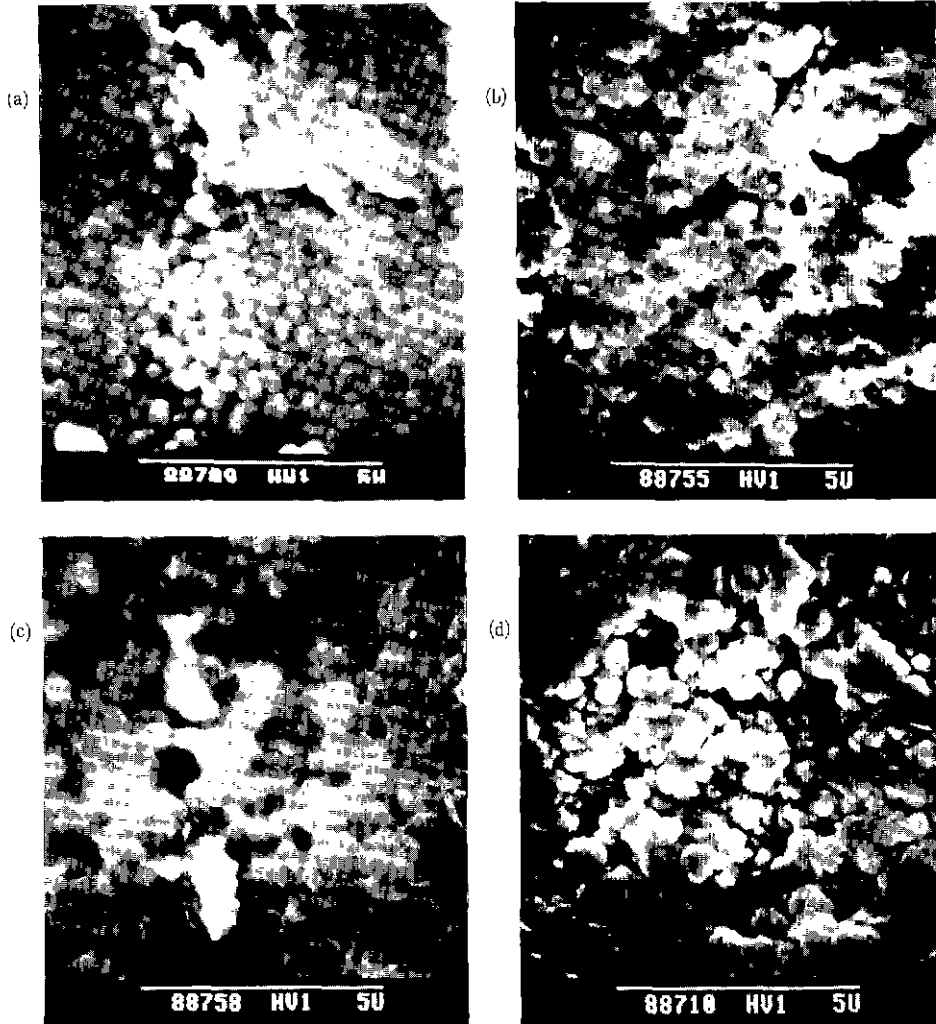


Fig.12. SEM photographs of sintered bodies prepared by various drying methods (sintered condition : 1400°C, 4 hrs). a) FD b) SD c) ED d) DD

### REFERENCES

1. F.F.Lange, "Transformation Toughening ; Experimental Observation in the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  System", *J. Mat. Sci.*, **17** (1) 240-246 (1982).
2. F.Wakai, "Superplasticity of Ytria-stabilized Tetragonal  $ZrO_2$  Polycrystals", *Adv. Ceram. Mater.*, **1** (3) 259-263 (1986).
3. R.C.Garvie, "Ceramic Steel?", *Nature(London)* **258** 703-705 (1975).
4. M.Matsui, "Stress-Induced Transformation and Plastic Deformation for  $Y_2O_3$ -Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (3) 198-202 (1986).
5. R.P.Ingel, "Temperature Dependence of Strength and Fracture Toughness of Zirconia Single Crystals", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (9) C 150-152 (1982).
6. J.K.Guo, "Studies on Mechanical Properties and toughening Mechanism of Tetragonal Zirconia

- Polycrystals", *J. Inorg. Mat.*, **1** (2) 126-134 (1986).
7. J.K.Guo, "The Role of  $ZrO_2$  in TZP and ZTA", P 573-582. *Advances in Ceramics*, Vol.24. Edited by Noboru Yamamoto etc., the American Ceramic Society, Westerville, Ohio, (1988).
  8. A.Roosen, "The Influence of Processing Condition on the Sintering Behavior of Coprecipitation Calcia-Stabilized Zirconia Powders", *Ceramic Powders*, 783-794 (1983).
  9. W.H.Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Ytria-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, "Compaction of Aggregated Alumina Powder", *ibid* **66** (9) 655-659 (1983).
  12. S.K.Sarkar, "Effects of Processing Parameters on the Surface Area of Freeze-dried and Spray-dried Alumina", *ibid* **67** (8) C 172 (1984).
  13. N.Claussen, "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, "Effects of Spray Drying on the Sintering of  $Y_2O_3$ ", *ibid* **64** (2) 314-318 (1985).
  16. D.G.Bang, J.S.Yoon and H.S.Lee, "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  $Y_2O_3$ ", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** (2) 242-248 (1989).