

저온 준안정상 ZrO_2 의 안정화

오영제·정형진·이희수*

한국과학기술연구원 세라믹스부

*연세대학교 요업공학과

(1990년 5월 1일 접수)

Stabilization of Low-Temperature Metastable Phase of ZrO_2

Young-Jei Oh, Hyung-Jin Jung and Hee-Soo Lee*

Division of Ceramics, Korea Institute of Science & Technology

*Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received May 1, 1990)

요 약

석유증발법으로 순수한 ZrO_2 분말 및 6mol% MgO 안정화 ZrO_2 분말을 제조하였다. 열분석, BET 및 전자현미경 관찰을 통하여 얻어진 미세한 균질분말의 특성을 조사하였다. 열처리 온도에 따른 상전이, 정방정 ZrO_2 함량, 결정립 자의 크기 및 스트레인 값을 X-선 회절 분석법을 이용하여 구하였다. 열처리 온도에 따라 비정질→준안정 입방정상 ZrO_2 →준안정 정방정상 ZrO_2 →안정 단사정상 ZrO_2 순으로 상전이를 일으켰다. 준안정상의 안정화 기구는 결정간 표면에너지의 차이와 입자간 내부스트레인의 열역학적 관점으로 설명할 수 있다.

ABSTRACT

The pure and 6mol% MgO-doped ZrO_2 powders were prepared by hot petroleum drying method. The power characterization of homogeneous fine powder was identified by the method of thermal analysis, BET and electron microscope. The transformation, content of t- ZrO_2 , crystallite size and apparent strain were measured by X-ray diffraction technique. The prepared powders were transformed in order of amorphous → metastable cubic ZrO_2 → metastable tetragonal ZrO_2 → stable monoclinic ZrO_2 by a adequate heat treatment. The stabilization of metastable phase can be discussed in terms of energetical concept, the difference of surface energy and internal strain in particle.

1. 서 론

Cypres¹⁾ 등과 그림의 여러 연구자들은^{2,3)} ZrO_2 안정화 기구에 대한 OH^- 이온 및 기타 음이온 불순물들의 영향에 대하여 제안한 바 있으나 그 기구는 분명치 않다. 한

편, Garvie 와⁴⁾ 여러연구자들은⁵⁻⁷⁾ 이것에 대한 결정립자 크기의 영향에 대하여; 즉 미세한 정방정상 ZrO_2 입자들의 안정화는 정방정상의 표면에너지가 단사정상의 표면에너지보다 훨씬 낮기때문에 안정화 된다고 보고하고 있다. Livage⁸⁾ 등은 비정질 ZrO_2 에 대한 연구결과 Zr-Zr 과

Zr-O의 원자간 거리가 정방정상 구조내에 각기 서로 비슷한 구조적 유사성으로, 또 $T_{ani}^{9)}$ 등은 수열조건에 따른 정방정 ZrO_2 의 결정화 기구를 제안하여 그 안정화 기구를 설명한 바 있다. 또 Torralvo¹⁰⁾ 등과 Osendi¹¹⁾ 등은 정방정상의 결정화와 ZrO_2 내 결합 중심 생성간의 어떤 유사성과 또는 음이온 공격자의 생성에 의한 영향 등을 보고한 바 있다. 즉, 저온에서 ZrO_2 의 준안정 정방정상의 안정화 기구에 대하여 여러 방법으로 논의되어 왔지만, 현재까지 그 기구는 완전히 정립되어 있지 않다.

석유증발법(hot petroleum drying method)¹²⁾을 이용한 분말합성법은 고순도의 분말을 미세하면서도 균질하게 제조할 수 있을뿐만 아니라 수증기(H_2O) 영향 등을 배제할 수 있는 장점이 있다. 따라서 본보는 석유증발법으로 준비한 순수한 ZrO_2 미분말과 MgO로 안정화된 ZrO_2 미분말을 이용하여, 저온에서 생성된 준안정 ZrO_2 상의 전이 과정 및 그 기구를 규명코자 한다

2. 실험방법

보고된 석유증발법¹²⁾을 이용하여 미세한 undoped ZrO_2 와 6mol% MgO-doped ZrO_2 의 균질분말을 제조하였다. 출발원료는 Alfa사의 Zirconyl nitrate($ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, 40.1% ZrO_2 함유)와 Wako사의 Magnesium nitrate($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)를 사용하였다. 각 원료는 deionized water에 염용액을 제조한 다음, 균질에멀전의 표면에너지를 감소키 위하여 상업용 계면활성제인 Span #80을 이용하여 에멀전화 시켰다. 이때 에멀전은 1일 이상 방치후에도 분리되지 않도록 해야하기 때문에 미분해 물방울이나 기포가 없도록 잘 교반하였다. 이 에멀전 용액은 증류장치가 부착된 hot kerosene bath(170~180°C)내에 점적시키면서 건조 중 분말의 응집을 줄이기 위하여 잘 교반시켜 주었다. 이때 석유는 200~220°C에서 증류한 것을 사용하였으며, 이렇게 하므로서 물과 석유가 즉시 증발하기 때문에 석유용탕내 잔류하는 고형분을 여과시키므로서 균일하게 혼합된 염의 미립자들을 얻을 수 있다.

건조시킨 분말은 10°C/min의 가열속도로 공기중에서 DTA/TGA 열분석을 행하였다. 제조된 분말의 비표면적과 미세구조 및 상변화를 각각 BET, SEM/TEM 및 XRD로 분석하였다. BET는 액체질소 온도에서의 질소 흡착량에 의해 구하였으며, t- ZrO_2 의 상대함량은 다음의

회절강도 관계식으로 부터 결정하였다.

$$I_{(111)c} / (I_{(111)c} + I_{(\bar{1}11)m} + I_{(111)t})$$

결정립자 크기(crystallite size)는 각 (111)c, (111)t 및 $(\bar{1}11)m$ 회절 피크에서 Scherrer 식¹³⁾, $D_{hkl} = (k \cdot \lambda) / (\beta_{hkl} \cdot \cos\theta)$ 를 사용하여 산출하였다. 여기서, D_{hkl} 은 결정 크기, λ 는 X-선 파장($CuK\alpha$), β_{hkl} 은 hkl 회절시 교정된 half-width, θ 는 hkl 면의 Bragg 각이고 k는 1이다. 준안정 정방정 ZrO_2 와 안정상인 단사정 ZrO_2 의 스트레인은 값은 111과 222($\bar{1}11$ 와 $\bar{2}22$) 회절에서 Hall's eqn에 의하여 구하였다. 즉, $(\beta_{hkl} \cos\theta) / \lambda = 1/D_{hkl}^0 + \eta_{hkl}(\sin\theta/\lambda)$ 로, 여기서 D_{hkl}^0 은 hkl 방향에서의 유효 결정립자크기이고, η_{hkl} 역시 같은 방향에서의 스트레인 값이다. X-선 회절도로 부터의 broadening은 Klug와 Alexander의 calibration 곡선으로 부터 정정 하였다.¹³⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말의 열적 거동

석유증발법으로 준비한 Zirconyl nitrate 분말의 DTA/TGA 분석곡선은 Fig.1과 같은데, 6mol% MgO-doped ZrO_2 분말의 경우도 Fig.1과 비슷한 양상을 보였다. 240°C에서 300°C사이에서 분말의 1차 중량감소는 약 33%

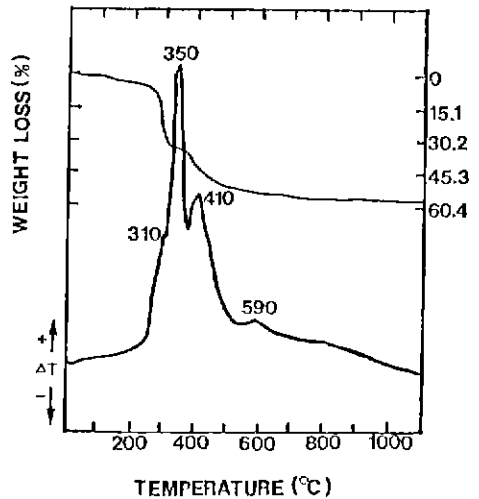


Fig.1. DTA and TGA curves of undoped zirconia powder prepared by hot kerosene drying method

정도로, 이는 분말표면에 흡착된 석유의 산화 때문이다. 310°C에서의 약한 발열피크는 비정질 ZrO₂의 결정화에 기인되며, 350°C에서의 강한 발열피크는 준안정 입방정 ZrO₂가 준안정 정방정 ZrO₂로 전이됨에 따른 것으로 여겨진다. 410°C에서의 발열반응과 더불어 약 11% 정도의 2차 증량감소는 NO₃기의 분해에 기인된 것이며, 한편 590°C 부근에서 관찰되는 약한 발열피크는 준안정 정방정 ZrO₂가 단사정 ZrO₂로 전이됨에 따른 것으로 생각된다. 이와 같은 결과들은 다음절의 X-선 회절분석 결과와도 잘 일치하고 있다.

3.2. 상전이 및 결정립자 크기의 변화

ZrO₂상은 열처리 온도가 높아짐에 따라 비정질→준안정 입방정상→준안정 정방정상→안정 단사정상 순으로 전이하였다(Table 1). Fig. 2에 온도에 따른 t-ZrO₂의 상대 함량을 undoped ZrO₂와 6mol% MgO-doped ZrO₂에 대하여 각각 도시하였다. 준안정 정방정상→안정단사정상으로의 전이는 undoped ZrO₂가 약 600°C 근처에서 나타났으며, MgO로 dope 된 ZrO₂는 고온쪽으로 이동된 약 700°C에서 시작하여 800°C~900°C에서 급격히 증가하다가 두 조성 모두 1150°C에서 단사정상으로의 전이가 거의 완료되었다.

온도증가에 따른 결정립자의 크기변화는 Fig. 3과 Fig. 4와 같다. 두 개의 그림으로부터 열처리 온도 증가에 따른 결정립자 크기의 증가경향은 MgO 안정화 유무에 관계

없이 유사함을 알 수 있는데, 약 500°C까지 준안정 입방정상의 결정립자는 약 4~5nm 정도의 크기로 있다가 그 이상의 온도에서는 계속적으로 증가하였다. 이러한 결과는 정방정상의 결정이 약 5nm(450°C)에서 50nm 정도까지 성장하며, 또 단사정상의 결정 성장속도는 정방정상의 결정 속도에 비해 빠르다고 보고한 Osendi 등의 보고¹¹⁾와도 일치한다.

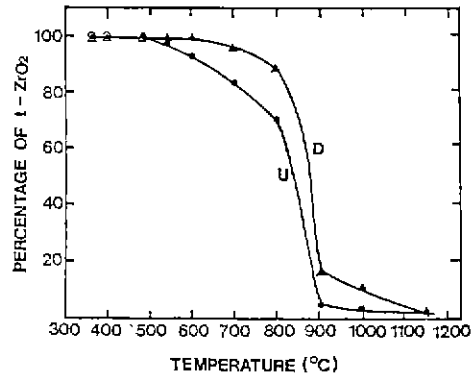


Fig. 2. Relative t-ZrO₂ content vs temperature for undoped ZrO₂(U), and 6mol% MgO doped ZrO₂(D). Open point means metastable-cubic phase. Each specimen was fired for 3h.

Table 1. Phase Identification of Nitrated-Based ZrO₂ Powder Calcined for 3h in Air Using XRD Technique.

Thermal treatment (°C)	Phase finding	
	undoped ZrO ₂	6mol% MgO-doped ZrO ₂
250	amorphous	amorphous
360	m-Cubic+v.w m-Tetra	m-Cubic form
400	m-Cubic+v.w m-Tetra.	m-Cubic form
485	m-Tetra +v.w m-Cubic	m-Cubic form
540	m-Tetra. +v.w m-Cubic	m-Cubic+v.w m-Tetra
600	m-Tetra +v.w m-Cubic +s stable Mono	m-Cubic+v.w m-Tetra
700	m-Tetra. +stable Mono	m-Tetra +s stable Mono
800	m-Tetra. +stable Mono	m-Tetra +s stable Mono
900	stable Mono. +m-Tetra	stable Mono +s.m-Tetra
1,000	stable Mono. +m-Tetra	stable Mono +s m-Tetra
1,150	v.s. stable Mono +s m-Tetra	v.s. stable Mono. +s m-Tetra.

m=metastable v.w.=very weak, s.=small, v.s.=very strong

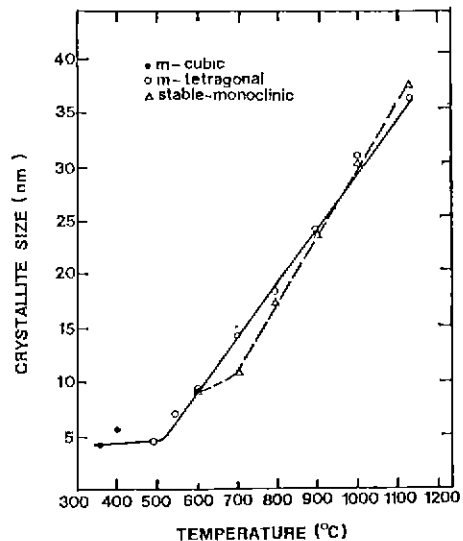


Fig. 3. Thermal evolution of (111) crystallite size of undoped ZrO₂ powder after heat treatment for 3h in air. (m means metastable phase)

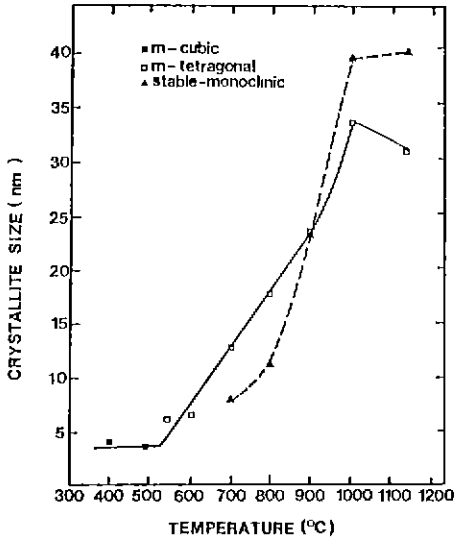


Fig. 4. Thermal evolution of (111) crystallite size of 6 mol% MgO doped ZrO₂ powder after heat treatment for 3h in air (m means metastable phase).

준안정 ZrO₂상의 출현 또는 준안정상의 안정화를 열역학적 관점으로 조절할 수 있다면 상전이 온도에서 아래의 관계식이 성립된다⁷⁾

$$(G\alpha - G\beta) + (S\alpha\gamma - S\beta\gamma) + (V\alpha - V\beta) = 0$$

여기서, G는 자유에너지, S는 molar 표면에너지, γ 는 표면에너지, V는 스트레인 에너지를 표시하며, α 와 β 는 준안정 정방정상과 안정단사정상을 나타낸다. 식에서 왼쪽 첫째 항은 두 상간의 화학적 자유에너지의 차를, 둘째 항은 표면에너지차, 또 셋째항은 스트레인 에너지차를 의미한다. 따라서 전이를 위한 driving force는 α, β 두 상간의 자유에너지 차로 부터 얻어지는데, α 상이 열역학적으로 안정하려면 상온에서 첫째항은 항상 양의 값을 가지므로 $S\alpha\gamma < S\beta\gamma$ 그리고 $V\alpha < V\beta$ 이어야 한다. Garvie 등에 의하면 스트레인 에너지항을 0으로 가정할 때 정방정상 ZrO₂ 최대입자 크기는 <10nm 또는 30nm 이었다^{4,7)} 즉 상온에서 30nm 이상의 정방정상 ZrO₂ 입자는 존재할 수 없다고 보고한 바 있다.

또 Mitsuhashi¹⁴⁾ 등은 공기중 열처리로 준비한 정방정상 ZrO₂ 입자는 polydomain 구조를 갖는 스트레인을 함유한 비교적 큰 입자들을 형성하고 있음에 반하여, 215~245°C의 수열반응에 의해 얻어진 정방정상 ZrO₂와 또는

Table 2. Strain of Undoped ZrO₂ Powder Calcined for 3h in Air.

Temperature (°C)	Strain*
600	0.4×10^{-2}
700	0.5×10^{-2}
800	0.8×10^{-2}
900	0.8×10^{-2}
1,000	2.3×10^{-2}
1,150	2.6×10^{-2}

*Apparent values obtained from tetragonal 111 or monoclinic 111 reflection.

이것의 분쇄에 의해 얻어진 단사정상 ZrO₂ 입자는 single domain 구조를 갖는 스트레인 무함유의 입자들이었음을 보고한 바 있다.

본 실험결과에서 볼 때 결정립자의 크기가 임계 결정립자 크기로 커짐에 따라 준안정상이 전이되어 안정화 하였으며, 또 결정립자 크기가 커짐에 따라 스트레인도 증가함을 알 수 있었다(Table 2). 따라서 상온에서 존재된 정방정상 ZrO₂ 입자의 크기가 최대 35nm 정도로 실험상 오차 범위가 있지만, 준안정 ZrO₂ 상의 전이는 결정립자 크기에 변화에 수반된 표면에너지와, 스트레인 항목으로 설명된다

본 연구결과와 스트레인 값은 비교적 큰 값을 보유하고 있으며, 단사정상 ZrO₂의 성장속도는 정방정상 ZrO₂에 비하여 빨랐는데, MgO-doped ZrO₂ 경우 단사정상의 성장속도는 더욱 현저하였다.

3.3. 분말형태

하소된 분말의 morphology는 Fig.5, Fig.6과 같다.

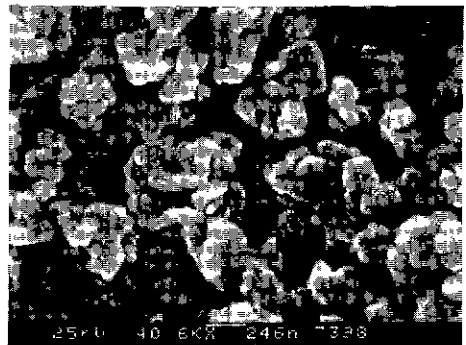


Fig. 5. Scanning electron micrograph of nitrate-based ZrO₂ powder heat-treated at 400°C in air.



Fig. 6. Bright-field image of sample (a) of undoped ZrO_2 at $400^\circ C$ for 3h, and (b) 6mol% MgO doped ZrO_2 heat treated at $300^\circ C$ for 110h : (a) is ball-milled one (bar=100nm).

히소된 분말은 SEM 사진에서 보는 바와 같이 구형의 형태로 상당히 응집되어 있었다.

Table 3의 BET값으로 구한 결정립자 크기와 Fig. 3과 Fig. 4로부터 얻은 실험실적 결정립자 크기는 약간의 차이를 나타내고 있는데, 이는 하소시 분말이 부분적으로 소결되어 내부간 계면이 생성됨에 기인한 것으로 생각된다. TEM 사진에서도 이러한 응집현상이 관찰되었지만, $400^\circ C$ 에서 3시간 열처리한 undoped ZrO_2 분말의 결정립자는 약 5~6nm 정도로 (Fig. 6(a)), XRD에서 구한 값과 잘 일치하였다.

Table 3. Specific Surface Area of ZrO_2 Samples.

Sample	T(°C)	S_{BET} (m ² /g)
undoped ZrO_2	600	54
	1150	21
6mol% MgO-doped ZrO_2	600	64
	1150	14

본 연구에서는 $400^\circ C$ 이하의 비교적 저온에서 준안정 입방정상의 ZrO_2 입자들을 발견할 수 있었는데 이것은 본 실험에서 택한 습식제조 방법이 볼밀 등의 기계적 혼합방법에 의한 분말제조법에 비하여 mixing free energy를 감소시켜 주는 결과로 여겨진다.

4. 결 론

석유증발법으로 준비한 순수한 ZrO_2 와 MgO 안정화 ZrO_2 분말로 부터 준안정 입방정상의 ZrO_2 가 관찰되었다. 이들은 열처리 온도가 높아짐에 따라 비정질→준안정 입방정상 ZrO_2 →준안정 정방정상 ZrO_2 →안정 단사정상 ZrO_2 순으로 상전이를 일으킨다. 준안정 정방정상의 안정화는 결정립자 크기 변화에 따른 표면 에너지의 차이와 또 결정립자들 간의 내부 스트레인의 항목으로 설명할 수 있다. 하소 후 분말의 응집은 약하기는 하나 피할 수 없었다.

REFERENCES

1. R. Cypres, R. Wollast and J. Raucq, "Polymorphic Conversion of Pure Zirconia," *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **40** (9) 527-32 (1963)
2. A. Clearfield, "Crystalline Hydrated Zirconia," *Inorg. Chem.*, **3** (1) 146-48 (1964)
3. E. D. White, "Kinetics and Mechanism of Transition of Metastable Tetragonal to Monoclinic Zirconia," *Trans. Faraday Soc.*, **61** (9) 1991-2000 (1965).
4. R.C. Garvie, "Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," *J. Phys. Chem.*, **61** (4) 1238-43 (1965).
5. A. El-Shanshoury, V. A. Rudenko, and I. A. Ibrahim, "Polymorphic Behavior of Thin Evaporated Films of Zirconium and Hafnium Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** (5) 264-268 (1970).
6. K.S. Masdiyasi, C.T. Lynch and J.S. Smith, "Metastable Transitions of Zirconium Oxide Obtained from Decomposition of Alkoxides," *ibid.*, **49** (5) 286-87 (1966).
7. J.E. Bailey, D. Lewis, Z.M. Librant and L. J.

- Porter, "Phase Transformation in Milled Zirconia," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **71** (1) 25-30 (1972)
8. J. Livage, K. Doi and C. Mazières, "Nature and Thermal Evolution of Amorphous Hydrated Zirconium Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (6) 34-53 (1968)
9. (a) E. Tani, M. Yoshimura and S. Sōmiya, "Formation of Ultrafine Tetragonal ZrO_2 powder under Hydrothermal Conditions," *ibid.*, **66** (1) 1-14 (1983).
 (b) E. Tani, M. Yoshimura and S. Sōmiya, "Hydrothermal Preparation of Ultrafine Monoclinic ZrO_2 Powder," *ibid.*, **64** (12) C-181 (1981).
10. M.J. Torralvo, M.A. Alario and J. Soria, "The Glow Phenomenon in Zirconium Oxide," *J. Catal.*, **86** 473-76 (1984).
11. M.I. Osendi, J.S. Moya, C.J. Serna and J. Soria, "Metastability of Tetragonal Zirconia Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (3) 135-39 (1985).
12. P. Reynen and H. Bastius, "Hot Kerosene Drying; A Technique to Prepare Reactive, Homogeneous Ceramic Powder from Salt Solutions," *Powder Metallurgy International* **8** (2) 91 (1976)
13. H.P. Klug and L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, Chap 9, John Wiley & Sons, New York, 1954.
14. T. Mitsuhashi, M. Ichihara and U. Tatsuke, "Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** (2) 97-101 (1974)