

수열합성법에 의한 칼시아 안정화 정방정 지르코니아(Ca-TZP)분말의 제조

곽효섭 · 백용혁 · 문기동* · 이종국**

전남대학교 무기재료공학과, 광주, 500-757

*서울대학교 무기재료공학과, 서울, 151-742

**조선대학교 재료공학과, 광주, 501-759

Preparation of Calcia Stabilized Tetragonal Zirconia Powders by Hydrothermal Synthesis Techniques

H. S. Kawk, Y. H. Baik, G. D. Moon* and J. K. Lee**

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Chonnam National University, Kwangju, 500-757, KOREA

*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul National University, Seoul, 151-742, KOREA

**Dept. of Mater. Eng., Chosun University, Kwangju, 501-759, KOREA

요 약

칼시아를 안정화제로 사용하여 수열 반응법으로 지르코니아 분말을 제조한 결과 상온에서 정방정 상으로 존재하는 지르코니아 다결정체(Ca-TZP) 분말을 제조할 수 있었다. 제조된 분말은 구형으로 입경이 9~13nm로 매우 미세하였으며, 비표면적은 112m²/g 이상, 그리고 응집은 약한 응집(weak agglomeration) 특성을 나타내었다.

ABSTRACT

Calcium stabilized zirconia polycrystal(Ca-TZP) powders were prepared by hydrothermal treatment at 200°C in autoclave. Ca-TZP powders were shown the spherical shape with an average diameter of about 9~13 nm and specific surface area of >112m²/g, and possessed weak agglomerates among the particles.

1. 서 론

일반적으로 세라믹스는 취성을 나타내기 때문에 구조재료로서의 응용을 위하여 신뢰도 제고에 대한 많은 연구가 이루어지고 있으며 이

러한 문제 해결이 구조재료로서의 응용에 관건이 되어왔다. 이러한 의미에서 전이강화 지르코니아 세라믹스(transformation toughened zirconia ceramics)는 엔지니어링 세라믹스로서 매우 주목받는 재료 중의 하나이다. 지르코니

아 세라믹스가 고인성과 고강도를 나타내는 것은 균열선단(crack tip)의 응력장 내에 존재하는 준안정상인 정방정상이 균열전파 에너지를 흡수하여 단사정상으로 전이하는 응력유기 상전이(stress induced phase transformation)를 나타내기 때문인 것으로 알려져 있다[1-2]. 따라서 보다 높은 인성과 강도를 갖는 지르코니아 소결체를 얻기 위해서는 소결체내에 많은 정방정상이 존재하여야 하며 아울러 적은 응력하에서도 많은 양의 정방정상이 단사정상으로 전이하는 고 전이도(high transformability)의 지르코니아 소결체의 제조가 필수적이다. 현재까지 알려진 세라믹스 소결체 중에서 인성이 높은 것으로는 이트리아 안정화 정방정 지르코니아 다결정체(Y-TZP)와 세리아 안정화 지르코니아 다결정체(Ce-TZP)를 들 수 있는데 이들 재료는 희토류 원소를 사용하기 때문에 값이 비쌀 뿐만 아니라 150~300°C에서 열화되는 단점을 가지고 있다[3-5].

칼시아로 안정화된 지르코니아 소결체는 준안정상으로 존재하기 위한 임계 입자 크기가 매우 작기 때문에 현재까지는 대부분 부분 안정화 지르코니아(Ca-PSZ)형태로 제조되어 왔다. 그러나 소결체 전체가 정방정상으로 존재하는 지르코니아 다결정체를 제조할 경우 Y-TZP나 Ce-TZP에 비하여 값이 저렴할 뿐만 아니라 작은 임계 입자크기로 인하여 고 전이도(high transformability)의 지르코니아 소결체를 얻을 수 있기 때문에 다른 지르코니아 소결체에 비하여 고강도와 고인성을 나타낼 것으로 예상된다[6].

본 연구에서는 칼시아를 안정화제로 사용하여 정방정 지르코니아 다결정체(Ca-TZP)를 수열법으로 제조하였는데 이러한 분말은 결정상으로 석출되기 때문에 하소공정이 생략되며 이에 따라 활성화도(activity)가 매우 클 것으로 기대된다. 아울러 제조된 분말의 특성을 고찰하므로써 최적의 제조조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 출발원료로 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Junsei Co.;chemical pure)와 $CaCl_2$ (Junsei Co.;chemical pure)를 사용하였다. Ca-TZP 내에서 CaO의 양이 0, 5, 7.5, 10mol%가 되도록 칭량한 다음 증류수에 녹여 0.2mol 농도의 용액을 제조하였다. 이 용액에 1N NaOH 용액을 가하여 중화 공침법으로 Gel 상태의 공침물을 얻은 후 증류수와 에탄올로 Cl^- 이온과 Na^+ 이온을 완전히 세척한 다음, autoclave에 넣고 200°C의 온도 및 16Mpa의 압력하에서 5시간 동안 수열반응 시켰다. 반응 후 다시 증류수와 에탄올로 세척한 후 100°C에서 건조하였으며, 마노유발에서 최종적으로 분쇄하여 분말을 얻었다. 제조된 분말의 상분석을 XRD로 행한 다음, Porter-Heuer formula[7]에 의하여 정방정상에 대한 단사정상의 비를 구하였으며, TEM 관찰을 통하여 분말의 크기와 형상을 고찰하였다. 분말의 활성을 알아보기 위하여 BET 방법을 통하여 비표면적을 측정하였으며, 또한 EDS분석을 통하여 ZrO_2 에 고용된 CaO의 양을 조사하였으며 IR과 DTA 분석을 행하여 미반응된 지르코니아 비정질의 존재를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

수열반응 후 얻어진 지르코니아 분말의 XRD 분석 결과를 CaO의 첨가량에 따라 Fig.1에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 수열반응 후 비정질이 대부분 정방정상으로 결정화되었으며 CaO의 첨가량에 따라 일부는 단사정상으로 존재하였다. 지르코니아에 있어서 수열반응에 의한 결정화는 수증기가 결정립의 성장(crystallite growth)을 촉진시키기 때문에 나타나는 것으로 보고된 바 있다[8-9]. 즉, 수증기가 표면확산을 증가시켜 결정립 성장을 촉진시키며 표면에너지를 감소시키므로써 단사정상보

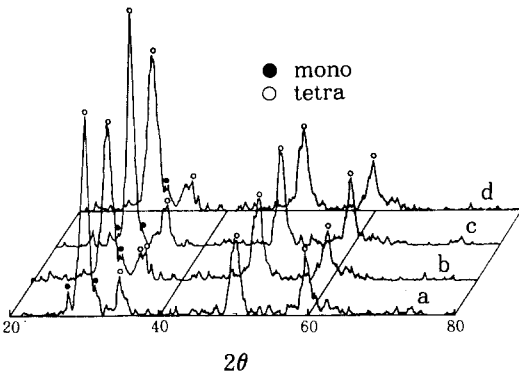


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ca-TZP powder prepared by hydrothermal treatment at 200°C with a CaO addition of (a) 0mol%, (b) 5mol%, (c) 7.5mol% and (d) 10mol%, respectively.

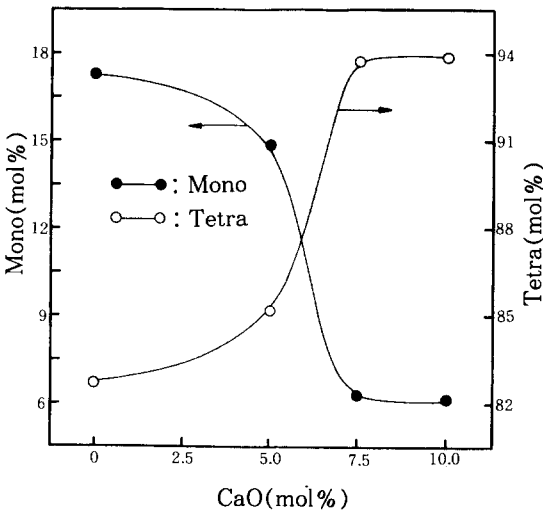


Fig. 2. The amounts of monoclinic and tetragonal with an addition of CaO in Ca-TZP powders.

다는 정방정상의 안정화를 유도하게 된다. XRD data로 부터 계산된 정방정상에 대한 단사정상의 비를 Fig.2에 나타내었다. CaO가 첨가될수록 분말내에 존재하는 단사정상의 양이

점차 감소하였다. 즉, 순수한 지르코니아의 경우 약 17%의 단사정상이 존재하였으나 10mol%의 CaO가 첨가된 경우에는 약 6%의 단사정상이 존재하였다. 이와 같이 단사정상이 감소하는 것은 CaO가 첨가될수록 정방정상이 단사정상으로 전이되는 임계 입자크기가 증대되어 나타나는 안정화 효과 때문이다[10]. 일반적으로 Ca^{+2} 이온의 크기는 Y^{+3} , Mg^{+2} 이온과는 달리 Zr^{+4} 이온보다 매우 크기 때문에 고용이 어려울 뿐만 아니라 고용 후에 정방정상 내부에 tensile strain이 걸리게 되어 임계 입자크기가 다른 이온을 고용한 경우보다 비교적 작게 되므로 상온에서 준안정 정방정상으로 존재하는 TZP를 제조하기가 매우 어려운 것으로 알려져 있다[6].

Fig.3과 Fig.4는 제조된 분말의 TEM 사진 및 back scattered image로 모든 분말에서 입자가 매우 미세하며 구형의 형상을 나타내고 있다. 입자크기를 측정된 결과 Table 1과 같이 약 9~13nm의 크기를 나타내었으며 5mol%의 CaO를 고용한 분말에서 입자크기가 가장 낮게 나타났다. 또한 Fig.3을 살펴보면 응집입자가 비교적 큰 크기로 나타났는데 back scattered image 및 BET법에 의한 비표면적의 측정 결과로 살펴보면 약한 응집입자(weak agglomerates)로 추정된다. 즉, Fig. 5에서 보듯이 비표면적은 모든 분말에서 112m²/g 이상의 값을 나타냈으며 이 값으로 부터 입자크기를 계산하면 약 9nm 이하의 값을 갖게 되고 이는 Table 1에 나타난 값과 비교할 경우 약간 작은

Table 1. Crystallite size of Ca-TZP powders with an addition of CaO measured from TEM micrographs

Contents of CaO (mol%)	0.0	5.0	7.5	10.0
Mean size of particles(nm)	13	9	11	13

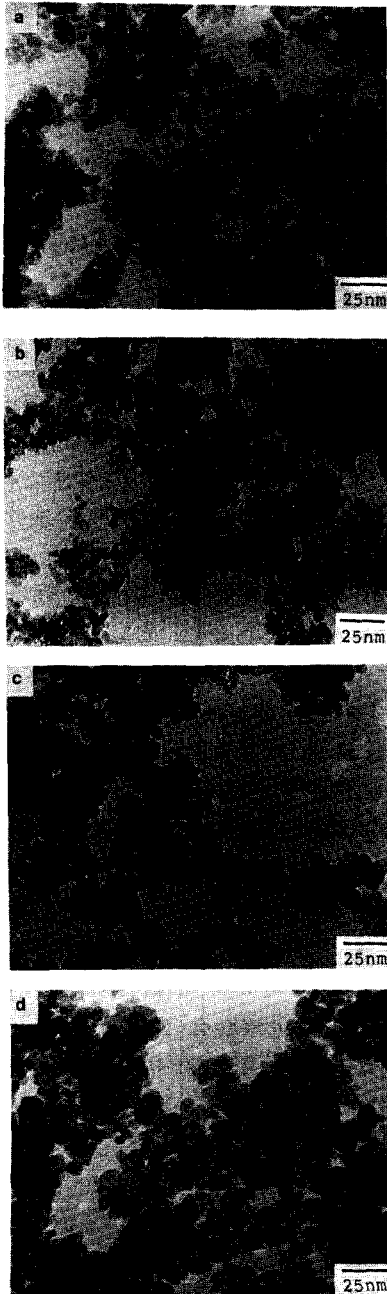


Fig. 3. TEM micrographs of Ca-TZP powder prepared by hydrothermal treatment at 200°C with a CaO addition of (a) 0mol%, (b) 5mol%, (c) 7.5mol% and (d) 10mol%, respectively.

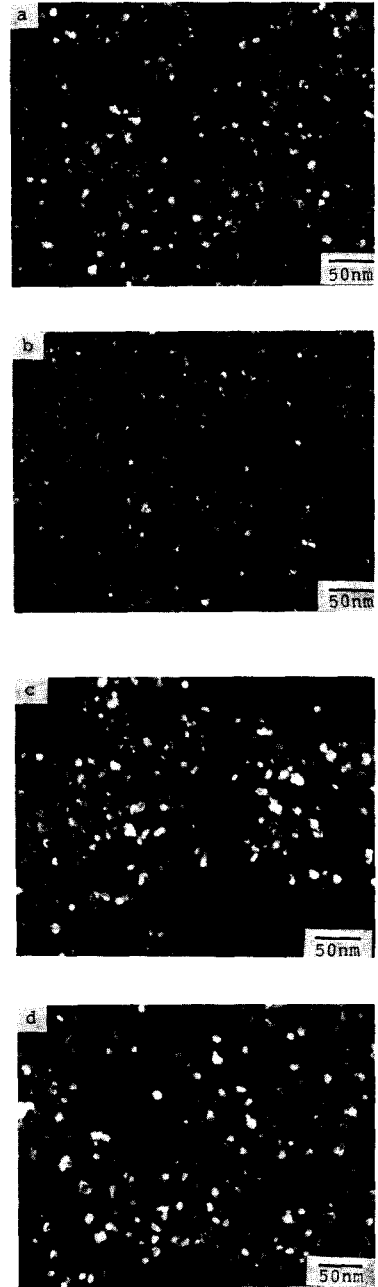


Fig. 4. Back scattered electron images of Ca-TZP powder prepared by hydrothermal treatment at 200°C with a CaO addition of (a) 0mol%, (b) 5mol%, (c) 7.5mol% and (d) 10mol%.

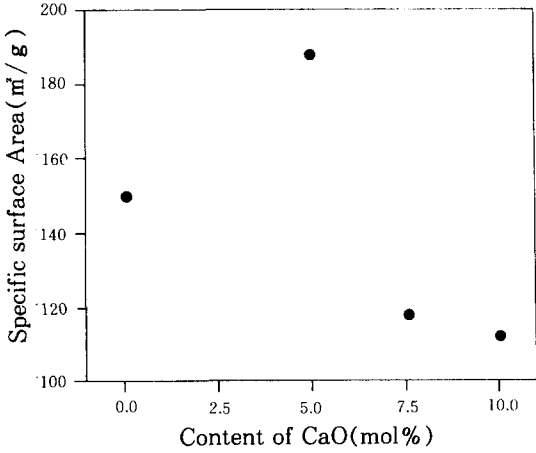


Fig. 5. Specific surface area of Ca-TZP powder prepared by hydrothermal treatment at 200°C with a CaO addition.

값임을 알 수 있다. 이러한 결과로 미루어 입자간에 존재하는 계면의 면적이 적은 것을 알 수 있으며, 따라서 본 분말에서의 응집은 결합강도가 낮은 약한 응집입자(weak agglomerates)로 사료된다[11]. 또한 TEM 관찰 결과와 마찬가지로 CaO 함유량이 5.0mol% 고용한 경우에 비표면적이 187m²/g으로 가장 크게 나타났는데 이에 따라 본 실험에서 제조된 분말 중 5.0mol%의 CaO를 함유한 정방정상 지르코니아 분말이 가장 미세하기 때문에 활성이 가장 양호한 분말일 것으로 사료된다.

제조된 분말내에서 CaO의 고용 상태를 확인하기 위하여 ZrO₂ 및 CaO에 존재하는 Zr⁴⁺ 이온과 Ca²⁺ 이온의 비를 EDS로 조사하여 초기에 첨가된 양과 Ca-TZP 분말에서 관측된 양을 Fig.6에 나타내었다. CaO의 양이 증가할수록 첨가된 양에 비하여 EDS로 관측된 CaO의 양이 점차 증가하였다. 이러한 결과는 수열 반응시 결정화가 일어나지 않은 Zr(OH)₄가 존재하기 때문인 것으로 판단되었다. 미반응된 비정질 상의 존재를 확인하기 위하여 IR 분석과 JTA 분석을 행하여 Fig.7과 Fig.8에 나타내었다. IR 분

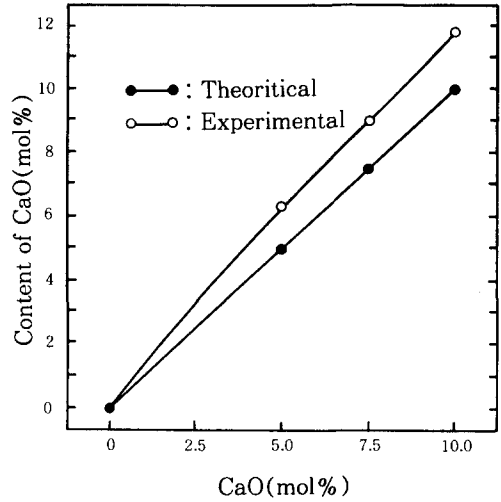


Fig. 6. The content of CaO measured by EDS with an addition of CaO in Ca-TZP powders.

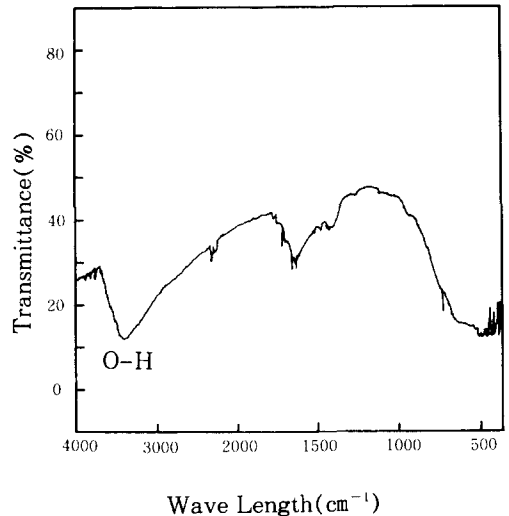


Fig. 7. IR spectra of Ca-TZP powder with an addition of 10mol% CaO.

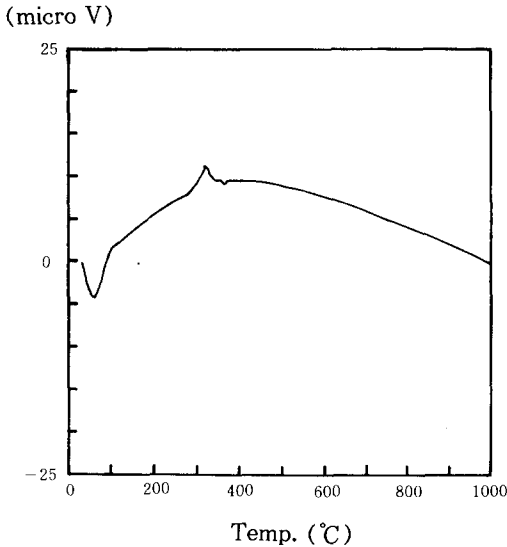


Fig. 8. DTA curves of Ca-TZP powder with an addition of 10mol% CaO.

석 결과 Fig.7에서 보듯이 약 3400cm^{-1} 의 파장에서 O-H 결합 peak가 관찰되었으며, DTA 분석에서는 약 300°C 근처에서 미반응 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 의 결정화 peak로 판단되는 미세한 발열 peak가 나타났다. 이러한 미반응 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 는 소결시 단사정 ZrO_2 로 결정화 되어 소결밀도 및 기계적 특성을 떨어뜨리는 요인으로 작용할 수 있기 때문에 수열반응 시간을 늘리거나 pH를 조정하여 수열 반응시 모든 입자가 결정화 될 수 있도록 반응공정을 확립하는 것이 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

칼시아를 안정화제로 사용하여 정방정 지르코니아 다결정체(Ca-TZP)를 수열법으로 제조하고 제조된 분말의 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CaO를 첨가하여 수열반응으로 지르코니아 분말을 합성한 결과 매우 미세하고도 비표면적이 큰 지르코니아 다결정체 분말(Ca-TZP)

을 제조할 수 있었다.

2. 수열반응으로 합성한 분말에서는 CaO를 7.5mol% 이상 첨가할 경우 약 94% 이상이 상온에서 정방정상으로 존재하는 지르코니아 다결정체(Ca-TZP)를 제조할 수 있었으며 그 이하로 CaO를 첨가한 경우에는 15% 이상의 단사정상이 존재하였다.

3. 제조된 분말은 9~13nm의 입자크기와 $112\sim 187\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는 구형의 분말이었으며, 입자 간에는 비교적 약한 응집(weak agglomeration) 특성을 나타내었다.

4. 제조된 분말 내에는 미반응된 비정질 상의 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 가 존재하였으며 첨가한 CaO가 증가할수록 그 양은 증가하였다.

REFERENCES

- [1] R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe, "Ceramic Steel?", Nature, 258, 703-704(1975)
- [2] T. K. Gupta, F. F. Lange and J. H. Bechtold, "Effect of Stress Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase", J. Mater. Sci., 13, 1464-1470(1978)
- [3] T. Sato and M. Shimada, "Transformation of Yttria Doped Tetragonal ZrO_2 Polycrystals by Annealing in Water", J. Am. Ceram. Soc., 68[6] 356-59(1985)
- [4] F. F. Lange, G. L. Dunlop and B. I. Davis, "Degradation during Aging of Transformation Toughened $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Materials at 250°C ", J. Am. Ceram. Soc., 69[3] 237-40(1986)
- [5] M. Yoshimura, "The Effects of High Temperature and High Pressure Water on the Low Temperature Degradation Behavior of Y-TZP", Yogyo Kyokaiishi,

- 96[3], 265-270(1988)
- [6] M. Ruhle and A. H. Heuer. "Phase Transformations in ZrO_2 -Containing Ceramics: II, The Martensitic Reaction in $t-ZrO_2$ ", p14-32 in Adv. in Ceramics V.12. Science and Technology of Zirconia II. Edited by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
- [7] D. L. Potter and A. H. Heuer, "Microstructural Development in MgO-Partially Stabilized Zirconia(Mg-PSZ)", J. Am. Ceram. Soc., 62[3], 298-305 (1979)
- [8] Y. Murase and E. Kato, "Role of Water vapor in Crystalline Growth and Tetragonal-Monoclinic Phase Transformation of ZrO_2 ", J. Am. Ceram. Soc., 66[3], 196-200(1983)
- [9] 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)
- [10] M. Yoshimura, "Phase Stability of Zirconia", Am. Ceram. Soc. Bull., 67[12] 1950-1955(1988)
- [11] K. Habeko, "Characteristics and Sintering Behavior of Zirconia Ultrafine Powders", Ceram. Inter., 5(4), 148-154(1979)