

초음파 분무 열분해법에 의한 Y-TZP 미립자의 합성

이정형 · 김복희 · 최의석* · 황재석**

전북대학교 공과대학 재료공학과

*요업기술원

**신흥전문대학 환경관리과

(1993년 3월 22일 접수)

Y-TZP Fine Powder Preparation by Ultrasonic Spray Pyrolysis

Jeong-Hyung Lee, Bok-Hee Kim, Eui-Suck Choi* and Jai-Suk Hwang**

Dept. of Materials Engineering, Chonbuk National University

*National Institute of Ceramic Technology

**Dept. of Environ, Manage. Shin Heung Junior College

(Received March 22, 1993)

요 약

일반 금속염인 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 와 $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 를 증류수에 용해하여 출발물질로 하고, 정방정상을 형성하는 조성으로 알려진 $Zr_{0.94}Y_{0.06}O_{1.97}$ 에 맞추어 혼합용액을 조제하였다. 혼합용액의 농도를 0.01 mol/l에서 0.1 mol/l까지 변화시키고, 12시간 이상 자력교반기로 혼합하여 균질한 조성이 되도록 하였다. 이 혼합용액을 초음파 분무장치를 이용하여 미세한 액적으로 분무하고, carrier gas로써 공기를 사용하여 550°C, 650°C, 750°C 및 850°C로 유지된 전기로내에 도입하고 열분해시킨 다음 진공펌프로 합성분말을 유리필터위에 포집하였다.

본 실험에 의하여 Y-TZP 분말을 합성한 결과는 다음과 같다.

- 1) 합성분말은 응집하지 않으며 구형이었다.
- 2) 입도분포는 0.1~1 µm로 좁았다.
- 3) 합성온도가 750°C 이상에서 Y-TZP 형성이 완료되었다.
- 4) 합성온도가 550°C에서 850°C로 상승함에 따라 출발용액의 농도가 0.02 mol/l의 경우 평균입경이 0.35 µm에서 0.22 µm로 감소하였다.
- 5) 합성온도가 750°C에서 출발용액의 농도가 0.01에서 0.1 mol/l로 변화함에 따라 평균입경은 0.24 µm에서 0.38 µm로 증가하였다.
- 6) 각 입자의 화학성분은 거의 균질하였다.

ABSTRACT

Aqueous solutions of metallic salts, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ and $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ were used as raw materials to synthesize crystalline submicron spherical powders of $Zr_{0.94}Y_{0.06}O_{1.97}$ with tetragonal crystal phase. Each aqueous solution was mixed on the magnetic stirrer to homogenize for 12 hours. The concentration of the mixed solution was changed from 0.01 mol/l to 0.1 mol/l calculated as the concentration of $Zr_{0.94}Y_{0.06}O_{1.97}$. Ultrafine droplets of starting mixed solution were sprayed by the ultrasonic vibrator and carried into the furnace kept at 550°C, 650°C, 750°C and 850°C using carrier gas of air (10 l/min) and pyrolysed to form Y-TZP fine powders.

The results of this experiment were as follows.

- 1) Synthesized powders were nonagglomerated and spherical type.
- 2) Particle size distribution was narrow between 0.1 µm and 1 µm.
- 3) Forming reaction Y-TZP was finished above synthetic temperature 750°C.
- 4) As the synthetic temperature rised from 550°C to 850°C, the mean particle size decreased from 0.35 µm to 0.22 µm in the concentration of starting solution with 0.02 mol/l.
- 5) At 750°C of synthetic temperature, the concentration changes of starting solution from 0.01 mol/l to 0.1 mol/l increased the mean particle size from 0.24 µm to 0.38 µm.
- 6) Chemical compositions of each synthesized particle were homogeneous nearly.

1. 서 론

고인성, 고강도 Y-TZP(Y_2O_3 -Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal, 이하 Y-TZP라 칭함)의 치밀한 소결체를 제조하기 위해 원료분말에 요구되는 성질은 입자의 입경이 $1\mu m$ 이하로 구형이며, 입도분포가 좁고, 고순도이며, 응집하지 않고, 안정화제인 Y_2O_3 가 각 입자에 균질하게 분포되어야 한다¹⁾. 이러한 특성을 갖는 Y-TZP 미립자를 합성하기 위해서는 제조과정의 엄격한 제어가 필요하다.

지금까지 보고된 Y-TZP의 합성법에는 고상반응법²⁻⁴⁾, 공침법⁵⁻⁷⁾, 단분산 미립자 합성법⁸⁾, 분무 열분해법^{9,10)} 등이 연구되고 이용되어져 왔다. 널리 사용되고 있는 고상반응법은 안정화제로 사용하는 Y_2O_3 의 균질혼합이 어렵고, 따라서 소결체의 미세구조의 불균질 등을 초래할 수 있으며, 공침법에서는 고상법보다는 균질한 조성의 분말합성이 가능하나 비정질이고 응집현상이 현저하여 주의깊은 후처리가 필요하다. 금속 알콕사이드를 이용한 단분산 미립자 합성법은 이상적인 미립의 구형분말을 제조할 수 있으나 생성물이 비정질이기 때문에 건조와 하소(calcination)과정을 거치면서 응집되어 이상적인 본래 입자의 형태를 유지할 수 없다. 그러나 분무 열분해법은 금속염이나 알콕사이드 등의 용질을 물이나 알콜용매에 용해하여 용액으로 하고 이류화 노즐(nozzle), 회전 desk, 초음파 진동자(ultrasonic vibrator) 등의 분무장치를 이용하여 미소액적으로 분무하고, 가열하여 용매를 제거하고, 용질은 열분해하여 목적하는 산화물 입자를 합성할 수 있다. 그러나 이류화 노즐을 이용하는 방법은 구형이고 비교적 다량의 분말은 합성할 수 있으며 고점도 용액을 사용할 수 있으나 분무되는 액적의 입경이 수 $10\mu m$ 에 이르기 때문에 건조 및 열분해 과정에서 표면의 고화로 hollow형으로 되기 쉽다. 이를 이용하여 고밀도 소결체를 얻기 위해서는 분쇄처리가 필요하며^{11,12)}, 연속 사용과 산의 사용으로 노즐로부터 불순물이 유입될 수 있고, 원료로서 알콕사이드를 사용하는 경우에는 고가이고 취급에 어려움이 많다.

그러므로 본 연구에서는 값싼 금속염을 사용하여 수용액으로 하고, 이들 수용액을 소정의 조성에 맞추어 잘 혼합함으로써 균질한 수용액을 제조하고, 이를 초음파 분무기로 미세하게 분무하여 전기로 중에서 짧은 시간에 열분해시킴으로써 화학조성이 균질하고, 결정질이며, 좁은 입도분포를 갖는 구형의 미립자이고, 응집하지 않는 고순도의 합성분말을 얻고자 하였다.

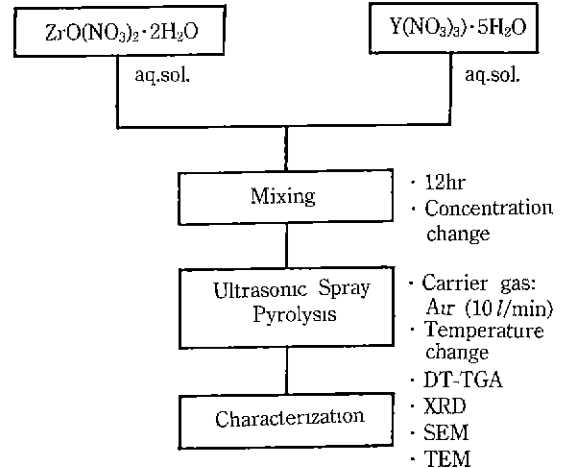


Fig. 1. Experimental procedure of powder preparation.

2. 실험방법

본 실험의 제조공정도는 Fig. 1과 같다. 지르코늄염인 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (Jumsei Chemical Co., Ltd, Chemical pure)와 이트리움염인 $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Aldrich Chemical Company, Inc., 99.9%)를 원료염으로 선정하고 증류수에 용해하여 수용액으로 하고, 정방정상을 형성하는 것으로 알려진 조성인 $Zr_{0.94}Y_{0.06}O_{1.97}$ (이하 3Y-TZP라 칭함)의 조성에 맞추어 출발용액을 채취하고, 농도를 3Y-TZP로 환산하여 0.01 mol/l, 0.02 mol/l, 0.03 mol/l, 0.05 mol/l, 0.1 mol/l로 변화시켜 혼합수용액을 제조하고, 자력교반기로 12시간 동안 혼합하여 균질한 혼합용액으로 하였다. 이 균질한 혼합용액을 초음파 분무 열분해장치를 이용하여 3Y-TZP 분말을 합성하였다.

합성된 분말의 열적특성을 조사하기 위하여 시차열분석(DTA : 理學 TAS100)하였으며, X선 회절분석(XRD : 理學 III-A Type, $CuK\alpha$)으로 생성물의 결정상을 확인하였고, 합성분말의 형상을 주사전자현미경(SEM : HITACHI X-650) 및 투과전자현미경(TEM : CARL ZEISS EM10C10, 100 KV)으로 관찰하였다. 입도분포 및 평균 입경은 주사전자현미경으로 관찰한 입자의 사진으로부터 500개 이상의 입경을 측정하여 개수기준으로 기하평균 입경을 구하였다. 합성분말의 조성은 주사전자현미경에 부착된 에너지 분산 분광계(EDS : Link AN10000)를 이용하여 입자 하나 하나에 대하여 분석하고 조성차를 구하였다.

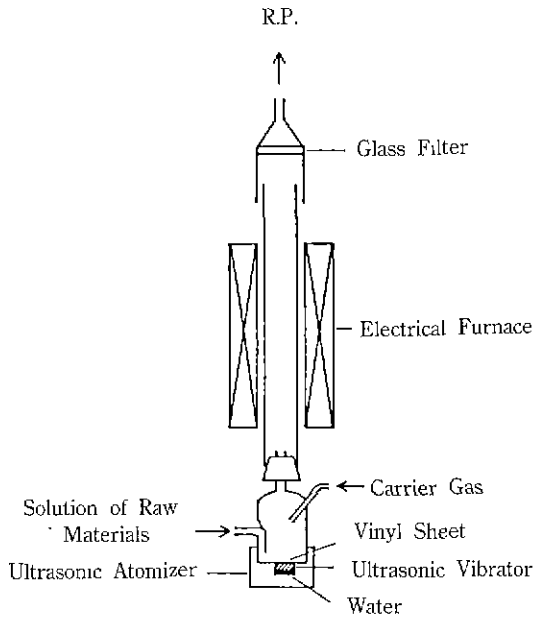


Fig. 2. Schematic diagram of the ultrasonic spray pyrolysis apparatus.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말의 합성

Fig. 2는 본 실험의 분말합성에 사용한 초음파 분무 열분해장치의 모식도로 액적발생부, 건조 및 열분해부, 분말포집부의 3부분으로 이루어져 있다. 열분해부인 반응관내의 온도는 분무상태에서 반응관 중앙에 설치한 열전대로 검출하여 합성온도를 제어하였다. 균질하게 혼합된 원료용액을 일정한 양으로 액적발생부인 초음파 분무장치(발진주파수 : 1.65 ± 0.03 MHz)에 공급하여 미세한 액적으로 분무하고, 10l/min의 공기를 carrier gas로 이용하여 소정의 온도로 유지된 40×840 mm²의 건조 및 열분해부의 알루미늄질관에 도입하였다. 이때 초음파 진동자에 의하여 분무된 미세한 액적은 표면에너지를 최소화하기 위해서 구형의 형태를 취하며, 소정의 온도로 유지된 건조 및 열분해부에 도입되어 짧은 시간내에 건조 및 열분해가 일어나 구형의 결정질 미립자가 형성된다. 분말포집부에서는 노(furnace)안의 공기를 진공펌프로 빨아들으므로 유리필터의 여과지위에서 합성분말을 포집하였다. 적절한 열분해 온도를 결정하기 위하여 3Y-TZP 혼합용액을 건조하여 시차열량분석을 하였으며 그 결과 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 100°C 근방의 흡열피크는 흡수수의 방출로 생각되고, 210°C 근방에서

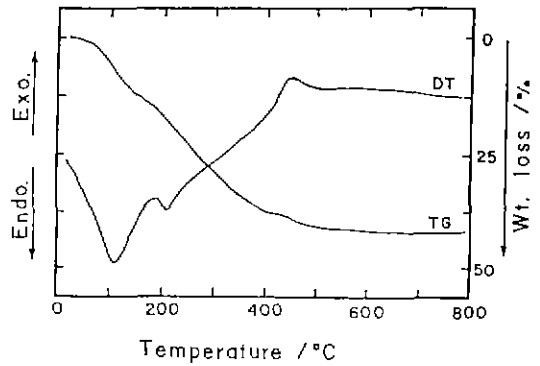


Fig. 3. DT-TGA curves of dried powders of starting solution.

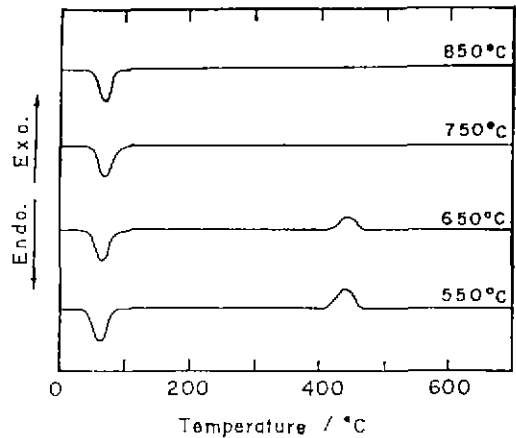


Fig. 4. DTA curves of as-prepared powders in the solution with 0.02 mol/l at various temperature.

흡열피크는 염의 분해, 480°C 근방의 발열피크는 비정질의 결정화에 기인한 것으로 생각된다 그러므로 합성온도를 이보다 높은 온도인 550°C에서 시작하여 650°C, 750°C, 850°C로 하였다.

3.2. 합성분말의 특성

혼합용액의 농도 및 합성온도를 변화시켜 초음파 분무 열분해장치로 분말을 합성하고 합성분말의 열간변화를 조사하고자 시차열분석을 하였다. 혼합용액의 농도에 따른 합성분말의 시차열분석 결과는 동일한 합성온도의 경우에 모두 동일한 결과를 보였으므로 그중 혼합용액의 농도가 0.02 mol/l의 시차열분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 100°C 근방의 흡열피크는 모든 합성분말에서 합성온도에 관계없이 나타나고 있는데 이는 합

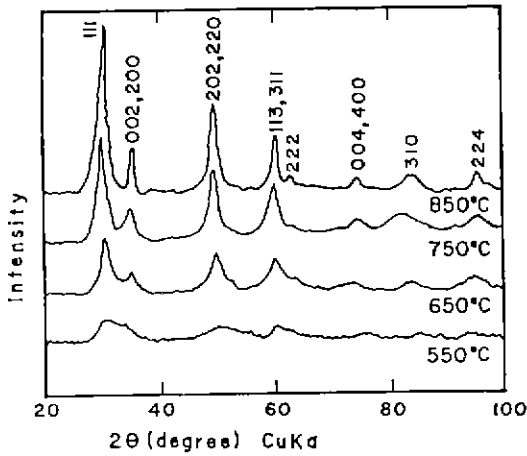


Fig. 5. XRD patterns of as-prepared powders at various temperature.

성된 분말이 공기중의 수분을 흡착한 것에 기인하며 480 °C 부근의 발열피크는 3Y-TZP 생성에 의한 것으로 생각되는데 이는 합성온도가 550°C 보다 650°C 에서 더 적고 750°C 에서는 존재하지 않는 것으로 보아 650°C 까지는 약간의 미반응 물질이 남아 있고 750°C 에서는 반응이 완결되었음을 알 수 있다. 결국 앞서의 원료용액의 건조분말의 시차열분석 결과에서는 480°C 에서 반응이 완결되는 것으로 나타났는데 실제 합성에서는 650°C 까지 미반응 상태가 존재하는 것은 초음파에 의하여 분무된 미세한 액적이 carrier gas에 의해 재빨리 노 내부를 통과함으로써 액적의 일부분이 충분한 반응온도 및 시간에 도달하지 못한 것에 기인된다고 생각된다.

혼합용액의 농도 및 합성온도를 변화시켜 합성된 분말의 X선 회절 분석 결과 550°C 및 650°C 의 경우에는 용액의 농도가 높을수록 X선 회절 피크가 broad하게 나타났는데 이것은 혼합용액의 농도가 높을수록 용액내의 용질이 증가하므로 분해시 재빠른 열분해로 액적내부에서 동일한 합성온도에 도달되는 시간이 길어짐에 따라 합성분말의 결정성이 나빠짐에 의한 것으로 생각된다. 750°C 및 850°C 합성에서는 농도에 따른 큰 변화를 확인할 수 없었으며 그중 혼합용액의 농도가 0.02 mol/l 의 경우 합성온도에 따른 X선 회절 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 합성온도가 높을수록 X선 회절 피크가 높고 날카로워지나 역시 결정성이 좋지 않은 관계로 정방정상과 입방정상의 구분이 나타나지 않고 있다. 그러나 3Y-TZP의 경우 정방정상을 갖는 조성이므로¹³⁾ 이 경우에도 정방정상으로 간주된다. 이상의 시차열분석 및 X선 회절 분석 결과 합성온도가 750°C 이상의 경우에는 합성은

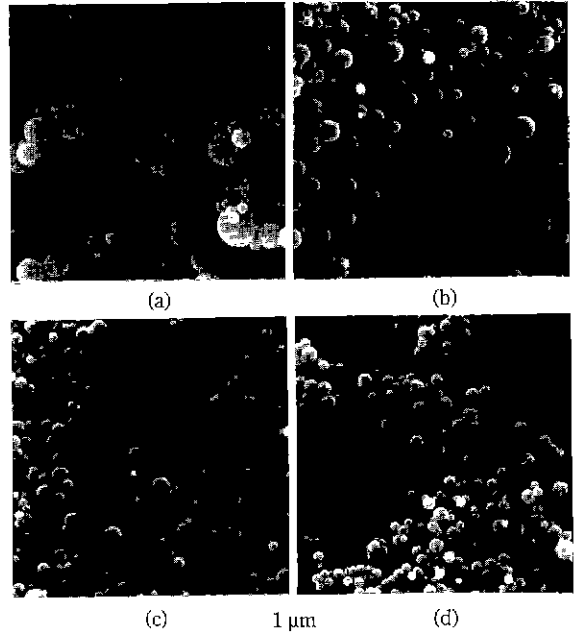


Fig. 6. SEM photographs of as-prepared powders in the solution with 0.02 mol/l at various temperature.

(a) 550°C (b) 650°C (c) 750°C (d) 850°C

도에 별다른 차이를 보이지 않았으므로 850°C 보다는 750°C 에서 합성한 분말의 경우가 보다 미세한 결정으로 이루어져 활성이 높을 것이므로 소결성의 향상을 위해 850°C 보다는 750°C 에서 원료분말을 합성하는 것이 보다 바람직하다고 생각된다.

3.3. 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 관찰

합성용액의 농도 및 합성온도 변화에 따른 입자의 모양과 입자변화를 조사하고자 주사전자현미경 및 투과전자현미경으로 관찰하였다. 혼합용액의 농도 및 합성온도에 따라 입자의 형상은 모두 구형의 형상을 보여주고 있으므로 그중 0.02 mol/l의 합성온도에 따른 형상을 Fig. 6에 보였다. Fig. 6에서 모든 SEM 사진에서 합성된 분말의 형상이 구형이며 응집현상을 보이지 않고 합성온도가 높아질수록 입경이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이를 확인하기 위해 SEM 사진으로부터 입경을 측정하고 입도분포를 Fig. 7에, 평균입경 변화는 Fig. 8에 도시하였다. Fig. 7에서 입도분포는 합성온도에 관계없이 대체로 0.1~1 μm로 매우 좁으며 합성온도가 높을수록 입도분포 폭선이 좌측으로 이동됨을 알 수 있다. Fig. 8은 이들의

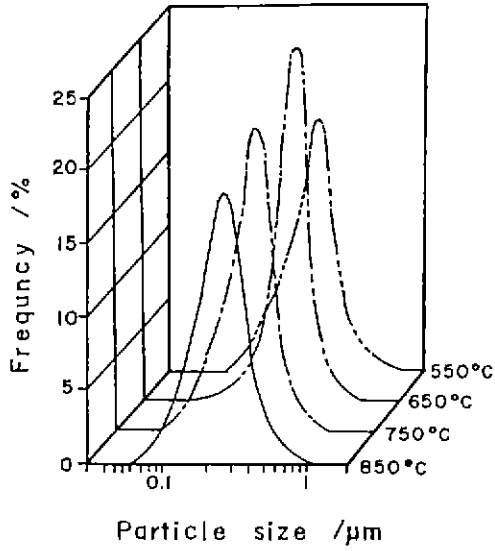


Fig. 7. Particle size distribution of powders prepared at various temperature.

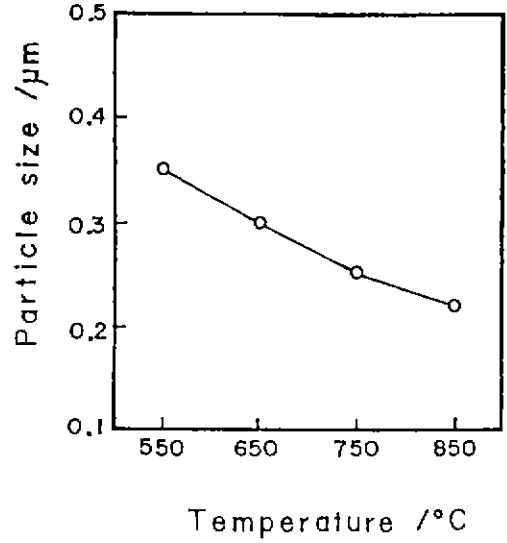


Fig. 8. Mean particle size changes with various synthetic temperature.

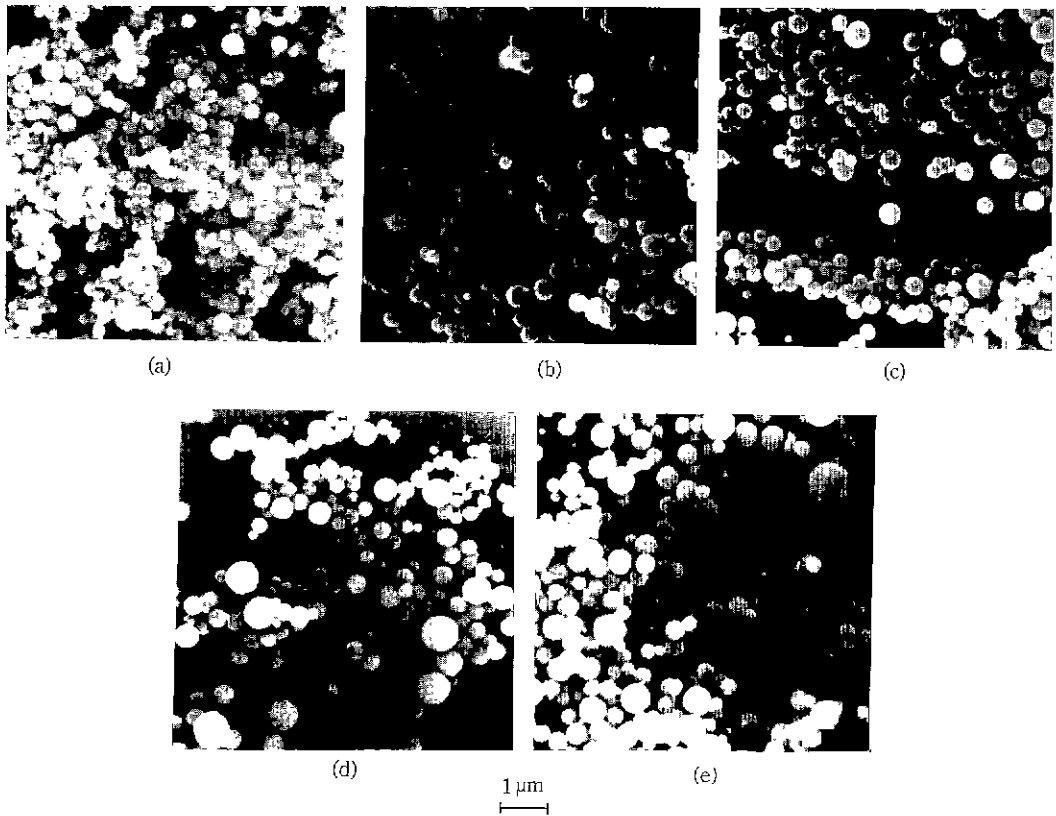


Fig. 9. SEM photographs of as-prepared powders in the solution with various concentration at 750°C. (a) 0.01 mol/l (b) 0.02 mol/l (c) 0.03 mol/l (d) 0.05 mol/l (e) 0.1 mol/l

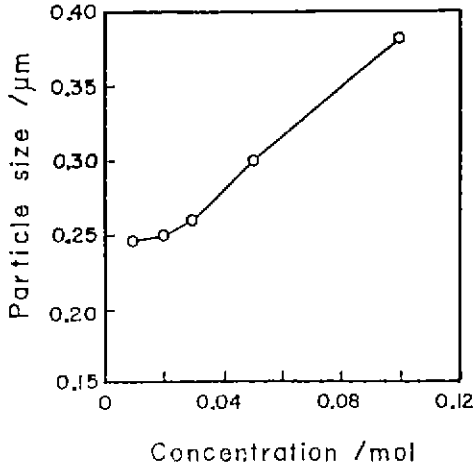


Fig. 10. Mean particle size changes with various solution concentration.

평균입경 변화를 나타내었고, 합성온도가 높을수록 평균입경이 감소하고 있음을 알 수 있다. 이같은 입경감소 현상은 X선 회절 분석 결과(Fig. 5)에서 합성온도가 높을수록 피크의 강도가 증가하고 날카로워지는 것으로 보아 결정이 성장하였음을 알 수 있는데 이같은 입경감소 현상은 결정성장에 의한 것으로 생각된다.

합성온도를 750°C 로 고정하여 혼합용액의 농도변화에 따른 합성분말의 SEM 사진을 Fig. 9에 보였다. 역시 혼합용액의 농도에 관계없이 모두 구형을 하고 있고 응집현상을 보이지 않으며, 이들의 입도분포를 측정하고 평균입경을 구한 결과 Fig. 10과 같다. Fig. 10에서 혼합용액의 농도가 0.01 mol/l에서 0.1 mol/l로 높아질수록 평균입경이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이같은 경향은 용질의 농도가 높아질수록 동일한 액적 크기로 분무된 액적내에 용질이 많아짐으로써 열분해 후에도 농도가 낮은 것에 비해 입자 수축이 적기 때문에 일어난다고 보여진다. 합성된 분말의 형상을 좀더 자세히 관찰하고자 혼합용액의 농도를 변화시켜 750°C 에서 합성된 분말을 TEM으로 관찰한 결과 모두 완전한 구형을 보였으며 그중 0.02 mol/l에 해당하는 TEM 사진을 Fig. 11에 보였다.

3.4. 합성분말의 조성분석

합성된 분말의 조성차를 조사하기 위하여 10개의 구형분말에 대하여 EDS로 분석을 하였다. 정밀한 정량분석을 위해서는 검량선을 작성하여 분석해야 하나 여기서는 각 구형 분말들의 조성차만을 분석하고자 검량선을

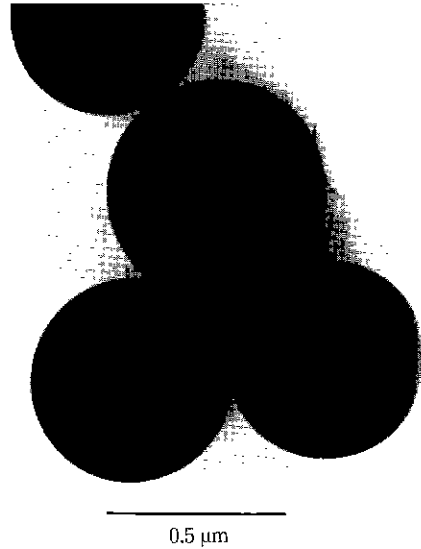


Fig. 11. TEM photograph of as-prepared powders in the solution with 0.02 mol/l at 750°C.

Table 1. Composition of synthesized spherical particles

Particle No.	Zr(atomic/%)	Y(atomic/%)	ratio(Y/Zr+Y)
1	93.1	6.9	0.069
2	92.6	7.4	0.074
3	91.8	8.2	0.082
4	91.6	8.4	0.084
5	92.1	7.9	0.079
6	91.7	8.3	0.083
7	92.3	7.7	0.077
8	92.3	7.7	0.077
9	92.0	8.0	0.080
10	92.4	7.6	0.076

작성하지 않았으므로 출발조성인 $Zr_{0.94}Y_{0.06}O_{1.97}$ 과는 다소 차이가 있을 수 있다. 분석결과와 Table 1과 같다. 원래의 조성에서 $Y/(Zr+Y)$ 의 비율은 0.06이나 대체로 그보다 약간 높게 나타나고 있음을 알 수 있으며 입자간의 원자비율이 0.069에서 0.084까지 분포하고 있다. 이 분포는 0.069를 제외하고는 그 차이가 ±0.01 이내로 비교적 균질한 조성을 가지고 있다고 할 수 있겠다. 이같은 조성의 균질성은 출발물질이 용액의 혼합물이므로 균질하고 이를 미세한 액적으로 분무하여 열분해한 분말이기 때문이다.

4. 결 론

ZrO(NO₃)₂·2H₂O와 Y(NO₃)₃·5H₂O를 원료염으로 사용하여 증류수로 용해한 다음 Zr_{0.94}Y_{0.06}O_{1.97}에 맞도록 균질하게 혼합하고, 초음파 분무장치로 미세한 액적으로 분무 및 열분해하여 3Y-TZP 분말을 합성한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 합성분말은 입경분포가 0.1~1 μm로 좁고 응집하지 않으며 구형이었다.
- 2) 합성온도가 750°C에서 Y-TZP 형성이 완료되었다.
- 3) 혼합용액의 농도가 0.02 mol/l의 경우 합성온도가 550°C에서 850°C로 상승함에 따라 평균입경은 0.35 μm에서 0.22 μm로 감소하였다.
- 4) 750°C의 합성에서 혼합용액의 농도가 0.01에서 0.1 mol/l로 증가할수록 평균입경이 0.24 μm에서 0.38 μm로 증가하였다.
- 5) 각 입자마다의 화학조성은 균질한 분포를 보였다.

후 기

본 연구는 92년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌음.

REFERENCES

1. 櫻井修, "超音波噴霧熱分解法によるセラミックス 微粒子の合成に関する研究." 동경공업대학 박사학위 논문, 116-118 (1989).
2. T. Yamakawa, N. Ishizawa, K. Uematsu, and N. Mizutani, "Growth of Yttria Partially and Fully Stabilized Zirconia Crystals by Xenon Arc Image Floating Zone Method," *J. Cry. Growth*, **75**, 623-629 (1986).
3. 島井秀雄, 沖中秀行, 宮澤俊彦, 満田雄通, "部分安定化ジルコニア磁器の劣化現象(I)," 粉體および粉末冶金, **31**(5), 23-26 (1984).
4. 森川口出貴, 清水川 豊, 丸茂文幸, 原澤 毅, 正川博行, "Y₂O₃ 安定化正方晶 ZrO₂ 中のY原子の局所構造" 日本セラミックス協會學術論文誌, **96**(3), 256-258 (1988).
5. K.S. Mazdiyasn, C.T. Lynch and J.S. Smith. "Cubic Phase Stabilization of Translucent Yttria-Zirconia at Very Low Temperature." *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 532-537 (1967).
6. 안영필, 김복희, 정상현, "(1+x)ZrO₂-xY₂O₃계 미분말의 합성 및 소결체 제조에 관한 연구," 요업학회지, **24**(3), 235-242 (1987).
7. 平野正典, 梶田 博, "(Y, Ce)-TZP/Al₂O₃ 基板の作製とその性質," 日本セラミックス協會學術論文誌, **99**(4), 329-333 (1991).
8. K. Utyama, T. Ogihara, T. Ikemoto, N. Mizutani and M. Kato, "Preparation of Monodispersed Y-doped ZrO₂ Powder," *J. Mater. Sci.*, **22**, 4343-4347 (1987).
9. 金福熙, 植田和茂, 櫻井修, 水谷維恭, "超音波噴霧熱分解法による Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 微粒子の合成" 日本セラミックス協會學術論文誌, **100**(3), 246-249 (1992).
10. H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mizutani, and M. Kato, "Homogeneous Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ Powder by Spray Pyrolysis," *Ceram. Bull.*, **65**(10), 1399-1403 (1986).
11. 野中一洋, 矢野澤彦, 大津賀望, "噴霧熱分解粉末を用いた Y-TZP의 抵溫燒結," 日本セラミックス協會學術論文誌, **97**(9), 941-946 (1989).
12. 天野豊彦, 野中一洋, 齊藤勝一, 大津賀望, "イットリア部分安定化ジルコニアの粉末性状に及ぼす噴霧熱分解條件の影響," 窯業協會誌, **95**(9), 882-886 (1987).
13. F.F. Lange, "Part 3 Experimental Observations in the ZrO₂-Y₂O₃ System." *J. Mater. Sci.*, **17**, 240-246 (1982).