

## 공침법에 의한 CaO 첨가 안정화 ZrO<sub>2</sub>의 미분말 합성 및 그 소결특성

박정일 · 이주신 · 최태운

경성대학교 재료공학과  
(1996년 2월 2일 접수)

### Fine Powder Synthesis and It's Sintering Characteristics of CaO-Stabilized ZrO<sub>2</sub> by Coprecipitation Method

J. I. Park and J. S. Lee and T. W. Choi

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Kyung Sung Univ.

(Received February 2, 1996)

#### 요 약

고체전해질 CaO 첨가 안정화 ZrO<sub>2</sub> 치밀성 재료를 보다 저온에서 경제적으로 만들 목적으로 공침법으로 미세한 13 mol% CaO 안정화 ZrO<sub>2</sub> 분말을 합성하고, 그 분말의 특성 및 소결특성을 조사하였다. 공침물은 193 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 가지며, 크기가 약 5 nm의 미세한 구형의 1차입자이었다. 결정화는 462°C에서 일어났고, 저온에서는 정방정상이 안정하며, 중간상인 CaZrO<sub>3</sub> 상을 거쳐 1200°C 이상에서 부터 입방정상이 안정화되었다. 또 알코올로 세척한 미분말을 사용하고 milling 공정을 도입함으로써, 1200°C의 저온에서도 92% 이상의 높은 소결밀도값을 얻었다.

#### ABSTRACT

In order to fabricate solid electrolyte CaO-stabilized ZrO<sub>2</sub> of high density sintered body economically, 13 mol% CaO-stabilized ZrO<sub>2</sub> powders were synthesized by the coprecipitation method. The characteristics and sintering behavior of fine powders were investigated. The precipitates had the specific surface area of 193 m<sup>2</sup>/g, and apperaed to be fine and spherical primary particles with a size of approximately 5 nm. The crystallization temperature of CaO-stabilized ZrO<sub>2</sub> was 462°C. The tetragonal phase was stable in the low calcining temperature regions, and the cubic zirconia solid solution was formed from above 1200°C through an intermediate stage of formation of CaZrO<sub>3</sub>. By introducing fine powers washed with alcohol and ball-milling process after calcination, the sintered body was possible to attain the value of above 92% of the theoretical density at low temperature of 1200°C.

**Key words:** CaO-stabilized ZrO<sub>2</sub>, Coprecipitation, Fine powders, Sintering

#### 1. 서 론

순수한 ZrO<sub>2</sub>에 저원자가 산화물인 CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 첨가시켜 형석형 구조를 가지는 고온상인 입방정상이 상온까지 안정하게 존재하게 한 것을 안정화 ZrO<sub>2</sub>라 하는데, 이것은 산소센서분야, 연료전지분야, 산소펌프분야 등의 전기화학적인 분야에 크게 응용되는 산소 이온전도체 재료이다.

그러한 전기화학적 분야로의 효과적인 응용을 위해서는 재료의 이온전도도가 높아야 하며(동작온도에서 > 10<sup>-2</sup> Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 폭 넓은 산소분압에 걸쳐 이온전도체라

야 하며(이온수율>0.99), 고체전해질을 통한 산소가스의 누수(상대밀도>92%)가 없어야 한다<sup>1)</sup>. 또한 적당한 수명, 적당한 강도나 열충격저항, 화학적 안정성 등이 있어야 한다.

그 중에서도 특히 산소함유가스의 누수가 없게 하기 위해서는 밀도가 높은 치밀소결체를 경제적으로 만들어야 한다. 그러나, 만약 ball-milling한 구형산화물 분말을 혼합하고 가압하여 소결시키는 일반적인 세라믹스 공정이 사용된다면 밀도높은 지르코니아는 쉽게 만들어지지 않는다. 따라서, 높은 소결밀도를 얻기 위해서는 균일하고 미세한 분말을 출발원료로 사용하는 방법, 액상 소

결조제를 첨가시키는 방법, 고온 고압하에서 소결시키는 방법 등이 도입되어야 한다.

본 연구에서는 순도가 높고 균일하게 도우프된 산소이온전도성 고체 전해질 치밀성재료를 고가의 장비를 사용하지 않고 저온에서 경제적으로 만들 목적으로 균일하고 미세한 분말을 출발원료로 사용하는 방법을 채택하고자 한다.

일반적으로 소결을 위한 구동력은 고체-증기 표면적을 감소시키기 위해 다시 말하면 전체 표면 자유에너지를 감소시키기 위해 분말이 결합함으로써 생기므로, 미세한 분말일수록 단위부피당 표면적이 보다 더 많게 되고 transport 거리도 짧기 때문에 소결성이 좋아진다. 이러한 균일하고 미세한 분말을 출발원료로 하여 고밀도의 소결체가 보다 저온에서도 얻어진다면 고체 전해질 제조에 있어서 경제적으로 크게 도움이 될 것이다.

안정화 지르코니아의 미분말을 합성하는 방법으로는 구성성분의 염화물 수용액<sup>2-4)</sup> 혹은 질화물 수용액<sup>5)</sup>의 공침, 염을 함유한 용액의 증발과 분해, 알록사이드 용액의 가수분해<sup>6-9)</sup> 등을 생각할 수 있다.

본 연구에서는 용액으로부터 세라믹 분말을 만드는데 가장 일반적으로 사용되고 있는 중화공침법으로  $ZrCl_4$ 에 13 mol%의  $CaCl_2$ 가 첨가된 수용액을  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 와  $NH_4OH$ 를 중화제로 사용하여 공침시킨 후, 건조, 하소시켜 산소이온전도체용 13 mol%  $CaO-ZrO_2$  미분말을 합성하고, 그 미분말특성 및 소결특성을 체계적으로 조사하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분말의 합성 및 소결

Fig. 1에는 13 mol%  $CaO-ZrO_2$ 의 미분말 합성 및 소결에 대한 공정도를 나타낸다. 고순도의  $ZrCl_4$  분말(Aldrich 사, 순도 99.5%)과  $CaCl_2$  분말(Aldrich 사, 순도 97%)을 13 mol%  $CaO-ZrO_2$ 가 되도록 칭량한 후, 증류수에 녹여 각각의 수용액을 만들고 이들을 혼합하였다. 그 후 증류수에 용해시킨  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (Junsei 사, 순도 99.5%)와  $NH_4OH$ (Junsei 사,  $NH_3$  28~30%)를 사용하여 공침시켰다. 증류수에 혼합된  $ZrCl_4$ 와  $CaCl_2$ 는  $NH_4OH$  만으로는 두 양이온 성분이 동시에 공침되지 않고, Zr 성분만 침전되므로  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 를 사용하여 Ca 성분을  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 로 만든 다음,  $NH_4OH$ 를 사용하여 공침시켰다.

공침물의 잔류  $Cl^-$  이온을 제거할 목적으로 물로 세번 세척하고, 다시 알코올로 세번 세척시켰다. 이때 초

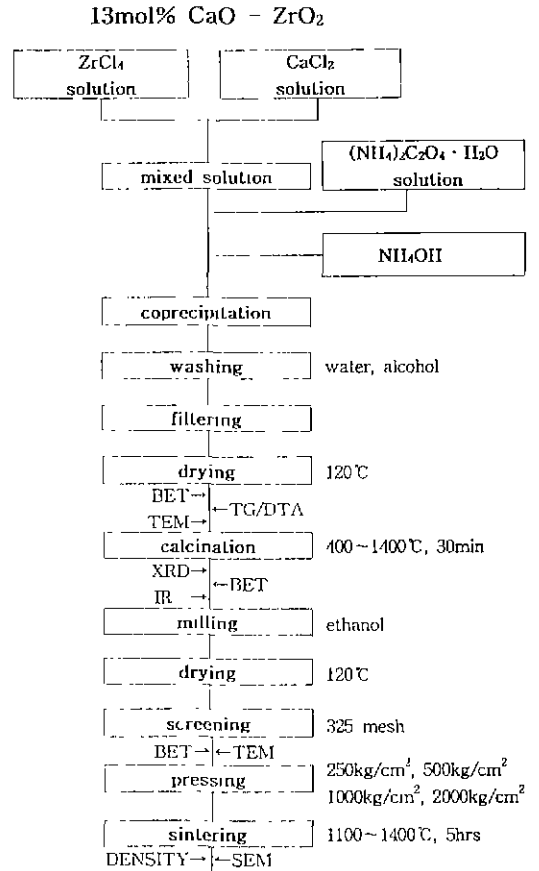


Fig. 1. Schematic flow diagram of experimental procedures.

음파세척기 안에서 분말을 재분산시키면서 세척을 행하였고, 알코올로 세척할 때는 교반기를 사용하여 교반시키면서 세척과 분산을 행한 후, 여과장치를 통해 세척된 분말을 얻었다. 세척공정은 집합체 형성에 특히 중요한 것으로 알려져 있다. 알코올은 물보다 작은 표면장력을 가지고 있으므로 알코올로 세척한 것을 건조시키면 모세관력이 감소되고 약하게 결합된 집합체가 얻어지는 것으로 알려져 있다<sup>2,3)</sup>.

세척된 분말은 120°C의 건조기에서 10시간 동안 건조시킨 후, 400~1400°C까지 100°C의 간격으로 승온속도 10°C/min으로 30분 동안 하소시켰다. 하소 후, 하소과정에서 생긴 응집체를 제거하기 위해 700~1000°C까지의 하소분말을 선택하여 에탄올중에서 24시간 동안 plastic jar와 zirconia beads를 사용하여 milling 시켰다. milling 후, 다시 건조공정을 행하였으며, 건조 후 325 mesh 이하로 체가름하였다.

하소온도, 성형압력, 소결온도를 변화시켜 소결에 미치는 공정변수들의 영향을 살펴보기 위해, 체가름한 분말들을 일축성형시켜 소결시편을 만든 다음 5시간 동안 소결시켰다. 이 때 사용된 성형시편의 크기는 12 mm φ × 4 mm t의 pellet 형태이었으며, 승온속도는 10°C/mm 이었다.

하소온도를 700~1000°C까지 변화시킨 분말을 가지고 각각 성형압력을 250 kg/cm<sup>2</sup>, 500 kg/cm<sup>2</sup>, 1000 kg/cm<sup>2</sup>, 2000 kg/cm<sup>2</sup>으로 변화시킨 다음, 1400°C에서 5시간 소결한 시편의 소결특성을 살펴보았다. 또 소결온도변화는 800°C의 하소분말을 1000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형시킨 다음, 소결온도를 1100~1400°C로 변화시키면서 소결특성을 살펴보았다.

### 2.2. 특성 평가

공침된 분말의 특성을 조사하기 위해 TG/DTA, XRD, IR, BET, XRD-LB, TEM 측정을 행하였으며, 그 분말의 소결특성을 살펴보기 위해 소결밀도 측정과 SEM 사진 측정을 행하였다.

공침 후 세척, 건조된 분말의 열특성을 분석하기 위해 TG 및 DTA 측정을 행하였다. Seiko 사 TG/DTA 320을 사용하여 10°C/min의 승온속도로 25~1300°C의 온도구간에서 행하였다.

또, 하소온도에 따른 결정화온도와 상전이특성을 조사하기 위하여 XRD와 IR 측정을 행하였다. XRD 측정은 400~1400°C의 하소분말에 대해 Rigaku 사 D/MAX IIIA (CuKα, Ni filter)를 사용하여 2θ=20~80° 값의 범위에서 측정하였다. 또 같은 온도 범위의 하소 분말에 대해 IR 측정도 행하였는데, Nicolet 사의 system 800을 사용하여 240~840 cm<sup>-1</sup>의 측정범위에서 행하였다(0.67 wt% ZrO<sub>2</sub> in KBr).

분말특성을 좌우하는 요소인 입자크기는 상전이, 성형, 소결성에 영향을 미치게 되는데, 1차입자크기와 결정체의 크기는 BET, XRD-LB, TEM에 의해 결정되었다. 공침 후 건조시킨 분말, 700~1000°C의 하소분말, milling 하고 체가름한 분말에 대해 각각, Quanta chrome 사의 Quantasorb-17 비표면적 측정기를 사용하여 비표면적을 측정하고, 다음 식에 의해 입자의 크기를 계산하였다.

$$d = \frac{6}{\rho A} \quad (1)$$

여기서, d는 입자크기(cm)를, ρ는 산소이온 vacancy 모델에 입각하여 13 mol% CaO가 첨가되었을 경우의 이론밀도(5.636 g/cm<sup>3</sup>)를, A는 BET에 의해 측정된 비표

면적(m<sup>2</sup>/g)을 나타낸다.

또한, 하소분말의 결정체 크기는 XRD-LB(X-ray Diffraction Line Broadening) 방법에 의해 알아볼 수 있는데, 일반적으로 잘 알려진 Sherrer 식을 사용하여 계산하였다.

또 입자크기와 집합체 형성의 상태(morphology)는 TEM 사진 관찰을 통해 알 수 있다. 공침 후 건조시킨 분말과 milling한 다음 체가름한 700~1000°C의 분말에 대해 JEOL 사의 JEM-100S를 사용하여 관찰하였다. 분말은 초음파 세척기를 사용하여 에탄올에 분산시켜 사용하였다.

소결특성은 소결밀도 측정과 SEM 사진 관찰에 의해 평가되었다. 소결밀도는 무게와 치수를 측정하여 계산하였으며, 각각 2개의 시편에 대해 3회 평균의 값을 구하였다. 상대밀도는 안정화 지르코니아에 적용되는 음이온 vacancy 모델에 입각하여 계산된 이론밀도로 부터 구하였다.

안정화 지르코니아가 산소 vacancy 모델에 의해 설명되어질 수 있음이 첨가제의 불퍼센트에 따라 측정된 밀도변화와 XRD 측정에서 얻어진 격자상수값을 가지고 계산된 밀도변화를 비교한 여러 보고들<sup>10,11</sup>에 의해 입증되어져 있다. 여기서 중요한 것은 격자상수값인데, CaO 함량이 증가함에 따라 증가하며, 대체적으로 15 mol%에서 5.131 Å의 값을 공통적으로 갖음을 나타낸다. 본 연구에서는 15 mol%의 평균값 5.131 Å과 12 mol%의 평균값 5.128 Å을 생각하여, 13 mol%에 대하여는 5.129 Å의 값을 적용시켜 이론밀도를 계산하면 5.636 g/cm<sup>3</sup>가 되므로 이 값을 사용하였다. 상대밀도는 이론밀도와 측정 밀도의 백분율로 구하였다.

소결체의 미세구조는 표면, 파단면, polishing 한 면을 gold coating 하여 Hitachi 사의 SEM(model S-2400)을 사용하여 관찰하였다. 이 때 polishing은 연마지와 diamond paste를 사용하여 Struer 사의 연마기(model Predemin-S)로 행하였으며, 연마된 시편은 열에칭처리를 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 공침물과 하소분말의 분말특성

공침 후 건조시킨 분말의 BET 측정결과와 TEM 사진 관찰결과를 살펴보기로 한다. Fig. 2에는 공침 후 120°C에서 건조시킨 분말의 TEM 사진을 나타낸다. 공침물의 BET 측정결과, 비표면적은 193 m<sup>2</sup>/g의 값을 갖으며, 이것을 입자크기로 환산하면 약 5 nm의 값을 갖는다. 이

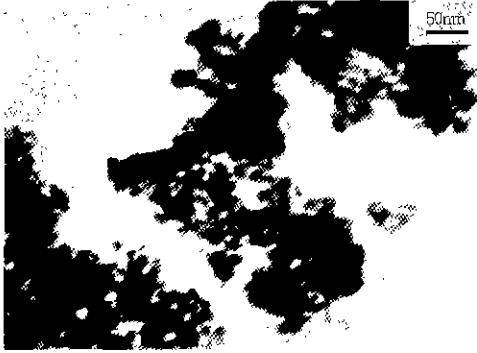


Fig. 2. TEM micrograph of the precipitates dried at 120°C.

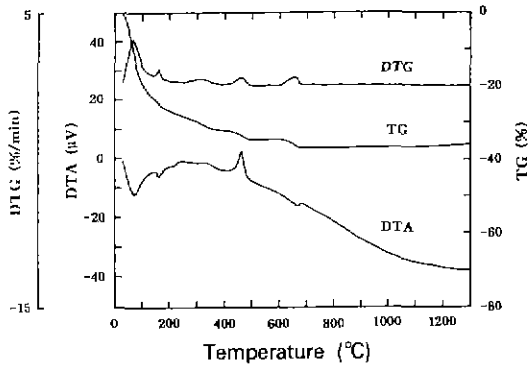


Fig. 3. TG, DTG and DTA curves of the precipitates dried at 120°C.

것은 Fig. 2의 TEM 사진에서도 이와 유사한 크기의 미세한 구형의 1차입자들로 이루어진 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 3에는 건조된 미세분말의 열특성을 살펴보기 위해 25~1300°C의 온도구간에서 행한 TG, DTG 및 DTA 측정 데이터를 나타낸다. 저온에서는 알코올의 휘발과 연소, 결정수의 탈수와 관련된 피크들이, 고온에서는 calcium oxalate의 분해와 연관된 피크들이 관측된다. 462°C에서의 큰 발열피크와 TG에서의 약간의 중량감소는  $ZrO_2$ 의 결정화와  $CaC_2O_4 \rightarrow CaCO_3 + CO$ 의 분해 반응에 기인된 듯 하다(Fig. 4의 XRD 데이터 참조). 또 666°C에서는 흡열반응이고 중량이 약 3% 정도 감소한다. 이것은  $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ 의 분해반응에 기인한 듯 하다.

다음으로, 공침시켜 건조시킨 분말을 400°C부터 1400°C 까지 100°C 간격으로 30분동안 하소시켜, 하소온도에 따른 상의 변화를 XRD 측정과 IR 측정을 통하여 살펴 보았다. 공침분말의 하소온도 변화에 따른 상의 변화 및

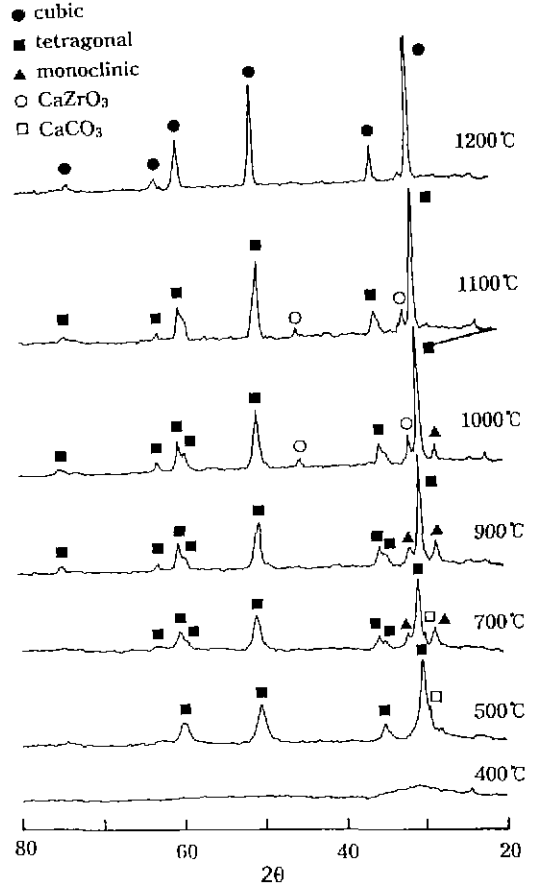


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for the powders calcined at different temperatures.

결정성을 조사한 XRD 데이터를 Fig. 4에 나타낸다.

400°C에서는 비정질상태로 존재하지만, 500°C가 되면 결정화를 나타내 정방정상의 주요피크(111, 202, 131, 200면)들이 발견되며, calcium carbonate  $CaCO_3$ (calcite) 피크가 정방정상의 주피크(111면) 옆에 나타난다. 이것으로부터 DTA 측정 데이터에서 462°C의 큰 발열피크를  $CaC_2O_4$ 의 분해로 부터  $CaCO_3$ 가 생성됨으로써 생기는 피크와 비정질상의 결정화에 따른 것으로 동정할 수 있다.

저온에서의 고온상인 정방정상의 존재기구는 Garvie의 입자크기효과<sup>12,13)</sup>가 주로 제시된다. 입자크기효과에 따르면 입자의 입체크기 30 nm 이하에서 정방정상이 안정하게 존재하게 되는데, 500°C 하소분말에서 정방정상이 관측되는 것은 분말이 입체크기 이하의 크기를 갖기 때문으로 여겨진다(Fig. 7의 데이터 참조 : 700°C 하소분

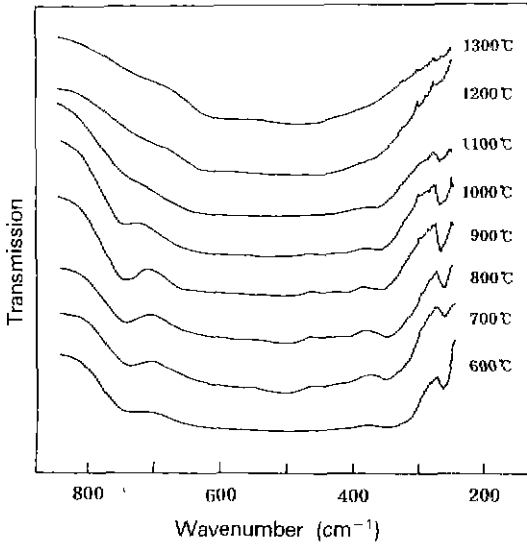


Fig. 5. Infrared transmission spectra of the powders calcined at different temperatures.

말의 크기도 20 nm 이하).

500°C와 600°C에서는 정방정상과 CaCO<sub>3</sub> 상 이외에 미량의 단사정상이 생성되고 있다. 700°C에서는 모든 정방정상 피크가 600°C에 비해 약화되지만, 단사정상이 약간 생성된다. 또 CaCO<sub>3</sub>의 피크가 500°C로부터 700°C까지 존재하는 것을 볼 수 있는데, 온도가 상승함에 따라 점차 감소함을 알 수 있다. 이것은 CaCO<sub>3</sub> 피크가 CaO와 CO<sub>2</sub>로 분해되어 가는 단계임을 알 수 있다. 한편, CaO (calcia)의 존재를 XRD 데이터상으로 관측할 수 없었는데, calcite 단독의 분해 반응은 700~900°C 정도에서 일어나는 것으로 알려져 있다<sup>14)</sup>.

700~900°C에서는 주된 정방정상과 약간의 단사정상이 공존해 있다. 그러나, 1000°C가 되면 단사정이 많이 약화되고 CaZrO<sub>3</sub> 상이 특징적으로 나타난다. 또 1100°C가 되면 단사정상이 완전히 없어지고, 정방정상과 CaZrO<sub>3</sub> 상이 공존하지만, CaZrO<sub>3</sub> 상이 약화되면서 정방정상이 입방정상으로 옮겨갈려고 한다.

1200°C가 되면 고용체가 형성되어 완전한 입방정상으로 이전된다. 그 이후의 1300°C, 1400°C에서도 완전한 입방정상으로 존재한다. 특히, 정방정상과 입방정상의 변화는 회절피크의 각도가 서로 일치하여 구분하기 힘들지만, 고각도( $2\theta=70\sim78^\circ$ )에서의 변화를 살펴보면 쉽게 구분할 수가 있다<sup>15)</sup>.  $2\theta=70\sim78^\circ$ 에서 저각도쪽에서는 입방정상이, 고각도 쪽에서는 정방정상이 나타난다.

본 실험에서도  $2\theta=70\sim78^\circ$ 의 XRD 측정 데이터에서

1000°C, 1100°C 하소분말의 경우에는 고각도쪽에, 1200°C, 1300°C, 1400°C 하소분말의 경우에는 저각도쪽에 피크가 관측되어 쉽게 상의 구분이 가능하였다. 이 결과들로부터 입방정 ZrO<sub>2</sub> 고용체의 생성과정은 CaZrO<sub>3</sub> 생성의 중간단계를 거쳐 진행됨을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 powder transmission(KBr pellet)에 의해 240~840 cm<sup>-1</sup>의 주파수 범위에서 측정된 하소분말의 IR 스펙트럼을 나타낸다. 일반적으로 Zr-O 결합형태와 결합거리는 상변화에 따라 800 cm<sup>-1</sup> 이하의 모우드에서 특성적으로 나타나는데, 결정의 strain이 증가할수록(결정의 대칭성이 낮아질수록) 모우드 수가 증가되고 강도가 강해진다. 따라서, ZrO<sub>2</sub>에 관한 IR 분석은 상의 결정적 자내에서의 작은 변화에도 XRD 분석보다 민감하여, 많은 정보를 제공해 준다<sup>16,17)</sup>. 특히, 단사정상은 아주 미량이라도 분석이 가능하다.

ZrO<sub>2</sub>의 경우 IR 밴드의 수는 입방정상에서 정방정상, 단사정상으로 갈수록 증가된다. Fig. 5의 1200°C 이상에서부터 고온으로 갈수록 간단한 구조는 안정화된 입방정상에 기인된 것이다(약 480 cm<sup>-1</sup>에서 기본밴드를 갖으며, 그 보다 고주파 영역과 저주파영역에 아주 약한 밴드를 갖음<sup>17)</sup>). 이 구조들이 600°C의 정방정상이 지배적인 영역에서는 보다 더 강해지며, 그 이상의 저온영역(600~1000°C)에서는 단사정상에서 강하게 나타나는 ~270 cm<sup>-1</sup> 밴드와 ~740 cm<sup>-1</sup> 밴드가 존재한다. 이와같이 1000°C까지 정방정상과 단사정상이 혼합된 형태로 나타나다가, 1200°C에서 입방정상의 형태로 존재하는 것은 XRD 데이터와 일치함을 알 수 있다.

한편, XRD 데이터에서 정방정 ZrO<sub>2</sub>와 단사정 ZrO<sub>2</sub>가 공존할 경우, 두 상의 정량적 분율은 Garvie 등<sup>18)</sup>이 제안한 polymorph 법에 의해 계산될 수 있는데, 그 계산 결과, 저온영역에서는 온도증가에 따라 정방정상이 약간씩 감소하지만 1000°C에서는 증가한다. 특히, 1000°C에서 하소시킨 분말은 분말의 크기가 순수한 ZrO<sub>2</sub>의 임계크기와 비슷하여 짐에도 보다 정방정상이 안정화되고 있음을 나타낸다(Fig. 7 참조).

저온에서의 정방정 ZrO<sub>2</sub>의 안정화에 대한 기구는 명확하지는 않지만, Garvie<sup>12,13)</sup>는 정방정의 표면에너지는 단사정의 표면에너지보다 낮다는 것에 기초한 워자키 효과를, Cyprès 등<sup>19)</sup>은 OH<sup>-</sup>, SO<sup>4-</sup>, 다른 음이온 불순물 등의 영향을 제시하였다. 또 Srivastava 등<sup>20)</sup>은 안정화제 첨가에 의한 고용효과를 지적하였고, Garvie<sup>13)</sup>와 Mitsuhashi 등<sup>21)</sup>은 정방정상의 안정화에 strain의 영향을 제시하였다.

본 연구의 경우, 저온영역에서 온도증가에 따라 정방

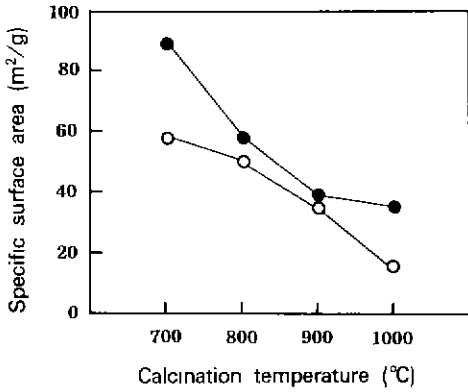


Fig. 6. Specific surface area of the calcined powders. ○ without milling, ● with milling.

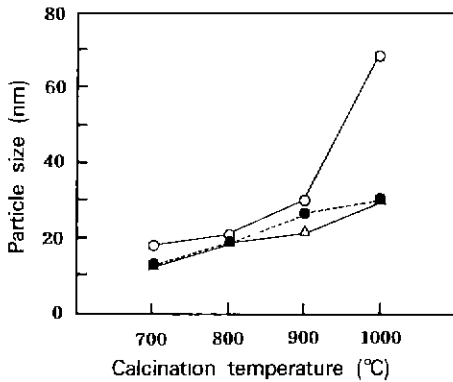


Fig. 7. Particle (crystallite) size versus calcination temperature. ○ BET method, △ XRD-LB method, ● BET method for milled powders.

정상이 약간씩 감소하는 것은 하소온도의 증가에 따른 입자크기의 증가에 기인된 정방정  $ZrO_2$ 의 불안정화에 기인된 듯하며, 1000°C에서 정방정상이 증가하는 것은 CaO 성분이 점차 격자내에 고용되어 입체크기 이상에서도 정방정상이 안정하게 존재하는 것으로 생각된다.

하소시킨 분말과 milling 한 후의 하소분말의 BET 측정결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타낸다. 하소시킨 후 milling을 행하지 않은 분말의 경우, Fig. 6에서 하소온도가 증가함에 따라 비표면적이  $58.4 \text{ g/m}^2$ 에서  $15.4 \text{ g/m}^2$ 까지 감소하는 것을 알 수 있는데, 이것은 입자가 하소온도의 증가에 따라 성장되는 것을 나타낸다. 한편, milling 한 후의 하소온도에 따른 BET 결과를 살펴보면 milling 전보다 비표면적이 상당히 증가된 것을 알 수 있다. 이것은 2차입자인 응집체의 감소를 의미한다. 응집체는

성형밀도의 감소, 미세구조발달의 방해, 소결의 초기진행을 억제하는 것으로 알려져 있다<sup>23)</sup>. 특히, 소결의 말기단계 진행을 방해하여 결국 소결체의 밀도를 감소시키기 때문에 반드시 제거되어야 한다.

Fig. 7에는 XRD-LB 법과 BET 법에 의해 구한 입자크기를 나타낸다. 결과는 저온에서는 대체적으로 일치하고 있으나, 고온으로 갈수록 불일치를 보인다. milling 하지 않은 하소분말에 대해 1000°C의 고온에서 BET 법으로 계산된 입자크기는 XRD 입자크기보다 큰 값을 갖는데, 이것은 고온의 분말에서의 보다 많은 응집점 때문에 BET 측정의 경우 흡착가스가 많이 침투되기 어렵고, 또 실질적으로 응집체 크기가 결정크기보다 클 수 없기 때문인 듯 하다.

사실 1000°C에서 하소시킨 분말의 크기는 그림에서 알 수 있는 바와 같이 milling에 의해 현저하게 감소된다. 또 milling 한 BET 입자크기와 XRD 결정체 크기가 비교적 일치를 보이는 것은 하소분말이 isometric crystallite로 구성되어 있음을 나타낸다. 한편, 그림에서 입자크기가 하소온도에 따라 증가하는데, 이것은 고온으로 갈수록 입자성장이 크게 일어나는 것을 나타낸다. 사실 milling 하고 체가름한 후의 BET 입자크기는 700°C의 12 nm로 부터 1000°C에서는 30 nm로 점차 성장하였다.

또 입자크기와 입자의 morphology를 직접적으로 살펴보기 위해 milling 한 분말의 TEM 사진측정을 행하였다. TEM 측정결과, BET 법과 XRD-LB 법에서 구한 입자크기와 거의 일치하는 입자크기를 나타냈으며, 하소온도가 증가함에 따라 입자가 성장됨을 관찰할 수 있었다.

### 3.2. 소결특성

앞에서 공침법으로 합성된 분말을 사용하여 소결체를 만들 경우, 소결에 미치는 공정변수들의 영향을 살펴보기 위해 하소온도, 성형압력, 소결온도를 변화시켜 미분말의 소결특성을 조사하였다. Fig. 8에는 하소온도와 성형압력을 변화시켜 1400°C에서 5시간 동안 소결시킨 시편의 상대밀도값을 나타낸다. 특히, 700°C의 하소온도가 다른 하소온도에 비해 상당히 낮은 상대밀도값을 나타낼 수 있는데, 이것은 700°C의 하소온도가  $CaCO_3$ 의 완전한 분해에 불안정한 온도이어서, 소결시 국부적인  $CO_2$ 의 발생이 기공의 증가에 기여한 것과 저온에서의 분말활성도 저하에 기인하여 소결체 밀도를 감소시킨 듯하다.

또 성형시 700°C의 하소분말을 가지고 성형하면 다른 하소온도의 분말들보다 성형밀도 값이 낮게 나타났는데, 이것은 일반적으로 하소온도가 낮아질수록 성형밀도가

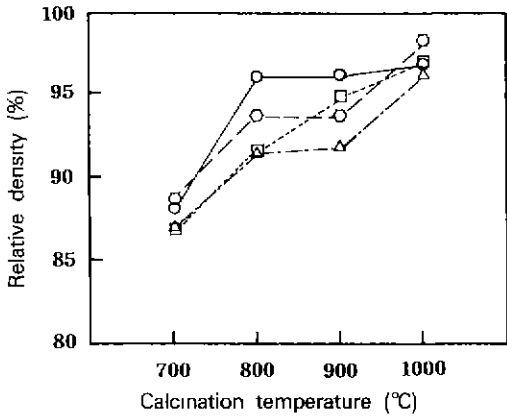


Fig. 8. Relative density as a function of calcination temperature.  
 △ 250 kg/cm<sup>2</sup>, □ 500 kg/cm<sup>2</sup>, ○ 1000 kg/cm<sup>2</sup>, ◇ 2000 g/cm<sup>2</sup>.

감소하는 것에 기인한 듯 하다. 이러한 성형밀도의 감소는 기공과 관련이 있는데, 기공은 1차입자 사이의 기공, 조립입자가 가지는 기공, 조립입자와 조립입자가 충전되면서 생겨나는 기공으로 나누어서 생각해 볼 수 있다.

700°C의 경우, 보다 미세한 1차입자로 이루어져 있어 1차입자 사이의 기공이 많이 존재하지만, 800°C에서는 1차입자들 사이의 소결현상에 의해 1차입자들 사이의 기공은 줄어들게 된다. 같은 조립일 경우, 800°C가 성형체내의 기공이 감소되게 되고 성형밀도도 높아지게 된다. 이러한 성형밀도의 증가가 입자간의 접촉점 수를 증가시켜 소결체의 상대밀도값을 높이는데 기여한 것으로 보여진다. 한편, 성형압력에 따른 밀도의 변화는 성형압력이 변화함에 따라 약간의 차이를 보이고 있는데, 1000 kg/cm<sup>2</sup> 정도가 적합함을 알 수 있다.

체가름한 700°C의 하소분말과 800°C의 하소분말을 1000 kg/cm<sup>2</sup>으로 일축성형하고, 1400°C에서 5시간 소결한 시편의 표면 SEM 사진을 Fig. 9에 나타낸다. 800°C의 하소분말을 사용한 시편은 결정립들의 크기가 균일하고, 기공들이 별로 존재하지 않는다. 그러나, 700°C의 하소분말을 사용한 시편은 보다 작은 결정립들로 이루어져 있으며 결정립의 크기분포를 가지고 있고, 또 큰 기공들이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이러한 큰 기공들의 존재가 Fig. 8의 밀도측정 데이터에서 나타났던 것처럼 700°C의 밀도를 감소시키는데 기여한 것으로 보여진다. 이러한 결과들로부터 공침법으로 제조된 13 mol% CaO-ZrO<sub>2</sub>의 하소온도는 800°C가 적합함을 알 수 있다.

Fig. 10에는 800°C에서 하소시킨 후 체가름한 분말을

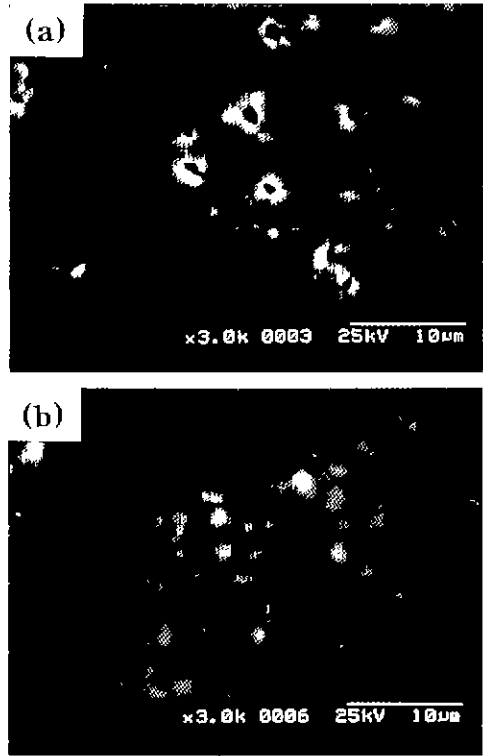


Fig. 9. SEM micrographs of natural surface of specimens sintered at 1400°C for 5 hrs by using the powders calcined at different temperatures. (a) 700°C and (b) 800°C.

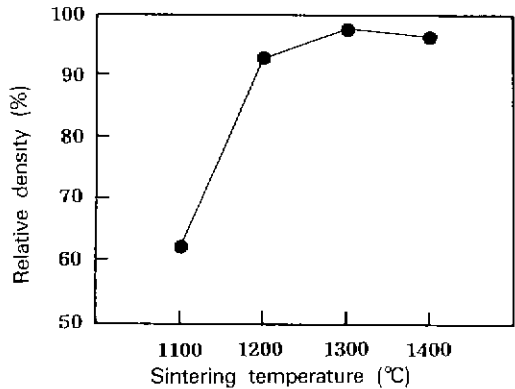


Fig. 10. Relative density as a function of sintering temperature.

1000 kg/cm<sup>2</sup>의 성형압력으로 성형한 다음, 소결온도를 1100~1400°C로 변화시켜 5시간동안 소결한 소결체의 상대밀도값을 나타낸다. 1100°C에서는 62% 정도의 낮은 소결밀도값을 나타내지만, 1200°C 이상에서는 92% 이상

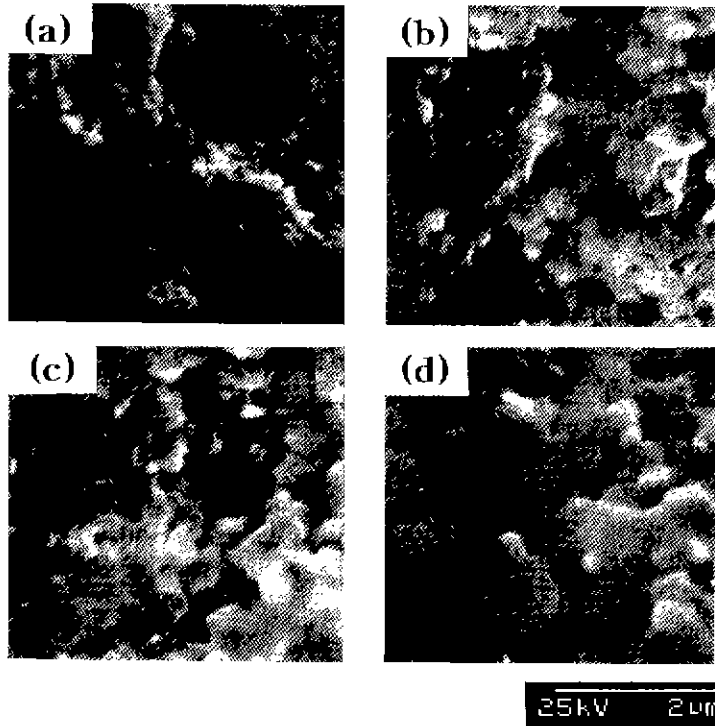


Fig. 11. SEM micrographs of fracture surface of specimens sintered at different temperatures. (a) 1100°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C and (d) 1400°C.

의 높은 소결밀도값을 가지는 것을 알 수 있다.

1100~1400°C까지 소결한 Fig. 10의 시편에 대한 파 단면의 SEM 사진을 Fig. 11에 나타낸다. 1100°C의 경 우에는 충전된 입자들이 서로 결합하여 neck만 형성하고 있을 뿐 치밀화가 진행되지 않아 입자경계가 뚜렷하지만, 1200°C에서는 입자간의 접촉점에서 neck이 합체하여 주 위의 입자들을 소모하면서 결정립이 더욱 성장하고 있 음을 알 수 있다. 결정립의 크기는 온도에 따라 증가하여 대략 수 μm에 이른다.

Scott 등<sup>23)</sup>은 세척, 교반, milling을 통하여 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 안정화 ZrO<sub>2</sub>에 대하여 1350°C에서 99.5% 이상의 상대밀도값을 얻었으며, Rhodes<sup>22)</sup>는 응집체크기의 영향을 조사하여 응집체의 크기가 작을수록 소결성이 개선됨을 지적하였 다. 또 Haberko<sup>21)</sup>도 물보다 표면장력이 작은 알코올을 사용하여 세척함으로써, 약응집체를 형성하여 성형체밀 도가 증가됨을 보고하였다. 본 실험에서도 미분말을 알 코올로 세척하고, milling에 의해 응집체크기를 감소시 킴으로써 보다 저온에서 높은 상대밀도값에 이른 것으로 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

산소이온전도체용 13 mol% CaO 안정화 ZrO<sub>2</sub>의 미분 말을 공침법으로 제조하고, 그 미분말 특성 및 소결특 성을 조사하여 다음과 같은 실험결과를 얻었다. 그 결과, 공침법으로 특성이 우수한 미분말을 성공적으로 합성할 수 있었으며, 그 분말의 소결특성이 상당히 우수함을 알았다.

1. 공침물은 193 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 가지며, 크기가 약 5 nm의 미세한 구형의 1차입자이었다.
2. 공침물은 462°C에서 결정화가 일어났고, 저온에서는 정방정상이 안정하며, 중간상인 CaZrO<sub>3</sub>를 거쳐 1200°C 이상에서 부터 고온상인 입방정상이 안정화되었다.
3. 공침법으로 제조된 미분말의 하소온도는 800°C가 적합하였다.
4. 공침법으로 제조된 미분말은 높은 활성도를 가져, 1200°C 이상의 온도에서 92% 이상의 높은 소결밀도값을 가졌다.



감사의 글

본 연구는 1995년도 한국과학재단 핵심전문연구과제 (951-0802-026-1) 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R.J. Brook, "Preparation and Electrical Behavior of Zirconia Ceramics," pp. 272-285, Advances in Ceramics, Vol. 3, Edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, 1981
2. K. Harberko, "Characteristics and Sintering Behavior of Zirconia Ultrafine Powders," *Ceramurgia International*, **5**, 148-154 (1979).
3. A. Roosen and H. Hausner, "The Influence of Processing Conditions on the Sintering Behavior of Coprecipitated Calcia-Stabilized Zirconia Powders." pp. 773-782, Ceramic Powders, Edited by P. Vincenzini. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1983.
4. C.F. Arroyo, L.D.O. Guillen and C.M. Jimenez, "Sintering Behavior of ZrO<sub>2</sub>-CaO Solid Solutions Obtained from a Coprecipitation Process," pp. 795-803, Ceramic Powders, Edited by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1983.
5. J. Hill, M. Newhouse, J. Xue and R. Dieckmann, "Preparation of Uniformly CaO-Doped Zirconia," *J. Materials Synthesis and Processing*, **1**(2), 101-109 (1993).
6. K.S. Mazdiyasi, C.T. Lynch and J.S. Smith II, "Cubic Phase Stabilization of Translucent Yttria-Zirconia at Very Low Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(10), 532-537 (1967).
7. M.A.C.G. van de Graaf, J.H.H. ter Maat and A.J. Burggraaf, "Microstructural Development During Pressing and Sintering of Ultra Fine Zirconia Powders," pp. 783-794, Ceramic Powders, Edited by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1983.
8. B. Fegley, Jr., P. White and H.K. Bowen, "Processing and Characterization of ZrO<sub>2</sub> and Y-Doped ZrO<sub>2</sub> Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(8), 1115-1120 (1985).
9. T.L. Wen, V. Hebert, S. Vilminot and J.C. Bernier, "Preparation of Nanosized Yttria-Stabilized Zirconia Powders and Their Characterization," *J. Mater. Sci.*, **26**, 3787-3791 (1991).
10. A.M. Diness and R. Roy, "Experimental Confirmation of Major Change of Defect Type with Temperature and Composition in Ionic Solids," *Solid State Commun.*, **3**, 123-125 (1965).
11. V.I. Gorelov and S.F. Pal'guev, "Verification of the Model of Oxygen Vacancies for Solid Solutions in the System ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Inorganic Materials*, **13**(1), 154-156 (1977).
12. R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," *J. Phys. Chem.*, **69**(4), 1238-1243 (1965).
13. R.C. Garvie, "Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals," *J. Phys. Chem.*, **82**(2), 218-224 (1978).
14. 신윤경, pp. 215. 경량분석, 동명사, 1975.
15. J.S. Lee, J.I. Park and T.W. Choi, "Synthesis and Characterization of CaO-Stabilized ZrO<sub>2</sub> Fine Powders for Oxygen Ionic Conductors," *to be published in J. Mater. Sci.*, (1996).
16. N.T. McDevitt and W.L. Baun, "Infrared Absorption Spectroscopy in Zirconia Reseach," *J Am Ceram. Soc.*, **47**(12), 622-624 (1964)
17. C.M. Phillippi and K.S. Mazdiyasi, "Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(5), 254-258 (1971).
18. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J Am Ceram. Soc.*, **55**(6), 303-305 (1972).
19. R. Cypres, R. Wollast and J. Raucq, "Contribution on the Polymorphic Conversion of Pure Zirconia," *Ber. Dtsch Keram Ges*, **40**(9), 527-532 (1963).
20. K.K. Srivastava, R.N. Patil, C.B. Choudhary, K.V.G.K. Gokhale and E.C. Subbarao, "Revised Phase Diagram of the System ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub>," *Trans Brit Ceram Soc*, **73**, 85-91 (1974)
21. T. Mitsuhashi, M. Ichihara and U. Tatsuke, "Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(2), 97-101 (1974).
22. W.H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia." *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 19-22 (1981).
23. C.E. Scott and J.S. Reed, "Effect of Laundering and Milling on the Sintering Behavior of Stabilized ZrO<sub>2</sub> Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**(6), 587-590 (1979)