

균질하게 분산된 현탁액으로부터 저온소결 단사성 지르코니아의 제조

문기동 · 이종국* · 김덕준 · 김 환

서울대학교 무기재료공학과
*조선대학교 재료공학과

Preparation of Monoclinic Zirconia Sintered at Low Temperature from Homogeneous Dispersed Suspension

Gi-Dong Moon, Jong-Kook Lee*, Duk-Jun Kim and Hwan Kim

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

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

초 록 지르코니아 분말 합성 시 500ppm의 Polyvinyl Alcohol(PVA) 첨가에 의해 입자가 균질하게 분산된 안정된 지르코니아 현탁액을 제조하였다. 이러한 현탁액으로부터 원심분리에 의해 제조된 충전체는 PVA를 첨가하지 않은 시편의 충전체에 비해 기공의 크기가 작은 고밀도의 균질한 충전체였다. 이 충전체를 사용하여 소결한 결과, 지르코니아 소결에 있어서는 비교적 낮은 온도인 1250°C에서도 상대밀도가 98%인 고밀도의 단사성 지르코니아 소결체를 제조할 수 있었다.

Abstract Homogeneously dispersed zirconia suspension was prepared by addition of 500 ppm polyvinyl alcohol(PVA). The powder compact by centrifugal casting from this suspension shows more uniform packing, higher packing density, and smaller pore size than that of suspension without PVA. On using this powder compacts, sintered monoclinic zirconia with the relative density of 98% could be obtained at low temperature of 1250°C

1. 서 론

지르코니아계 세라믹스는 파괴인성이 매우 높기 때문에 세라믹스의 최대 단점인 취성을 보완할 수 있는 재료로 각광을 받아왔다^{1~3)}. 이러한 고인성은 다른 세라믹 재료에서 볼 수 없는 응력유기 상전이(stress induced phase transformation)효과 때문인데, 응력유기 상전이를 이용하기 위해서는 고온상인 정방정상을 상온에서 안정화시킨 소결체의 제조가 필요하다.

정방정상을 상온에서 안정화시키는 방법으로 입자의 미세화나^{3~4)} Y₂O₃, CeO₂ 등 안정화제(stabilizer)를 많이 첨가시키는 방법^{5~6)}이 있으나, 전자의 경우 정방정상의 안정화에 필요한 임계 입자크기가 매우 작아 고용체의 첨가없이 입자의 미세화만으로는 정방정상의 안정화된 소결체를 얻기가 거의 불가능하다. 반면에 후자의 방법은 적당량의 안정화제를 첨

가할 경우 상온에서 준안정화 시킨 소결체를 쉽게 제조할 수 있지만 안정화제가 많이 고용된 정방정상 지르코니아 입자는 전이도(transformability)가 낮기때문에 응력유기 상전이 효과가 감소되어 파괴인성이 낮아지는 단점이 있다^{7~8)}. 따라서 상온에서 지르코니아 입자의 응력유기 상전이를 이용해서 최대의 파괴인성을 얻기 위해서는 안정화제가 적게 고용되고 입자가 미세하면서도 치밀한 정방정상 소결체의 제조가 요구된다.

일반적으로 세라믹스에서 치밀하면서도 미세한 입자크기의 소결체를 얻는 방법으로는 분말특성을 제어하여 높은 밀도의 성형체를 제조한 다음, 저온 소결시키는 방법과⁹⁾ hot press나 HIP(hot isostatic pressing)처럼 소결시 가압하는 방법이 있다^{10~11)}. 저온소결을 통하여 입자크기가 작은 소결체를 얻기 위해서는 잘 제어된 분말합성과 고밀도로 충전된 성형체의 제조가 요구되는데 액상법에 의해 이

러한 특성을 갖는 분말을 합성하기 위해서는 우선적으로 입자간의 응집이 적은 안정한 현탁액을 제조하는 것이 필요하다.

균질하게 분산된 현탁액(suspension)을 제조하는 대표적인 방법으로는 응집에 대한 장벽을 제공하는 정전기적 방법과¹²⁾ 고분자를 흡착시키는 방법¹³⁾ 주로 사용되고 있다. 이중 정전기적 방법은 합성시 염의 농도가 크거나 합성된 현탁액을 오래 방치하면 입자표면의 정전기적 상태가 변하여 안정한 분산을 이룰 수 없을 뿐만 아니라 다성분 산화물계의 경우에는 정전기적 반발력을 동시에 제공할 수 있는 pH 영역을 찾기가 쉽지 않다는 단점이 있다. 이에 비하여 후자의 경우는 흡착특성이 잘 조절될 경우 효과적인 분산을 이룰 수 있다.

본 연구에서는 zirconyl chloride 용액에 Polyvinyl Alcohol(이하 PVA라 칭함)을 첨가하여 현탁액을 제조할 경우, 가장 균질한 분산을 나타내는 것으로 알려진¹⁴⁾ 500ppm PVA 첨가 지르코니아 현탁액으로부터 균일하고 치밀한 충전체를 제조한 후, 저온 소결을 통한 고밀도의 단사정 지르코니아 소결체를 제조하고자 하였다. 아울러 현탁액 제조시 PVA 첨가가 성형체 및 소결체의 미세조직에 미치는 영향도 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 분말의 합성

ZrOCl₂·8H₂O(C.P., Junsei Chemical Co.)를 증류수에 녹여 Zirconium의 농도가 0.1M인 용액과 이 용액에 증류수로 희석한 PVA(C. P., Osaka Hayashi Pure Chemical) 용액을 섞어 혼합용액을 제조하였다. 첨가한 PVA의 양은 전체 혼합용액의 부피에 대하여 안정한 colloidal 지르코니아 졸이 얻어지는 500ppm의 농도가 되도록 조절하였다. 밀봉된 두 용액을 96°C에서 96시간 숙성시켜 colloidal ZrO₂ 졸을 제조하였으며 투과 전자현미경(JEOL 2000FX) 및 XRD를 이용하여 합성한 입자의 형상과 상을 관찰하였다.

2.2 입자충진 및 소결

96시간 동안 합성한 현탁액을 3000rpm의 속도로 2시간 동안 원심분리하여 입자충진체와 여액으로 분리한 다음, 70°C에서 충분히

건조하여 충전체를 제조하였다. 입자를 결정화시키고 PVA를 제거하기 위해 온도 변화를 몇단계로 나누어 소결을 행하였다. 먼저 PVA의 급격한 분해를 방지하기 위해 PVA의 분해가 완료되는 600°C까지는 승온속도를 2°C/min으로 천천히 행하였는데 PVA 분해반응이 빨리 진행되는 240°C와 450°C 및 반응이 완료되는 600°C에서 각 4시간 동안 유지하였다¹⁵⁾. 소결은 1200°C~1400°C의 온도구간에서 3시간씩 행하였고, 이때의 승온속도는 5°C/min으로 하였다.

2.3 충전체 및 소결체의 특성분석

PVA의 분해가 완료되는 온도인 600°C로 열처리한 시편에서 입자의 충전상태를 비교하기 위해 충전체를 주사 전자현미경으로 관찰하였다. 또한 충전성을 정량적으로 고찰하기 위하여 동일한 시편을 1000°C에서 2시간 동안 열처리한 후 밀도를 측정하였으며, Hg-Porosimeter(Autopore II 9220 V2.03)를 이용, 기공크기를 측정한 다음, 그 분포를 비교하고 유입된 수은의 양과 기공크기로 부터 각 시편의 최빈(most frequent) 기공수를 계산하였다. 가해준 최고압력은 240MPa였고, 측정에 사용한 시편의 무게는 1g이었다. 소결온도에 따른 시편의 미세구조 변화를 주사전자현미경으로 관찰하였고 Archimedes법으로 밀도를 측정하여 치밀화 양상을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분말의 특성

PVA의 첨가 유무에 따른 현탁액내 입자의 형상을 Fig. 1에 나타내었다. PVA를 첨가하지 않은 현탁액의 경우 Fig. 1(a)에서 보듯이 입자들이 응집체(agglomeration)를 형성하고 있는데, 이러한 응집은 금속염의 농도가 클 경우 Counter ion의 농도도 함께 증가하여 전기이중층의 두께가 급격히 줄어들고 반발효과가 억제되기 때문에 생성되는 것으로 알려져 있다¹⁶⁾. 본 실험의 경우에 제조된 zirconium의 농도가 0.1M로 비교적 높기 때문에 입자간의 충돌기회가 많고, 충돌시 전기이중층에 의한 반발력보다는 입자간의 인력이 강하게 작용하여 교반이나 초음파분산에 의해서도 분리되지 않는 응집체가 형성된 것으로 생각된다.

반면에 500ppm의 PVA를 첨가한 경우 Fig.

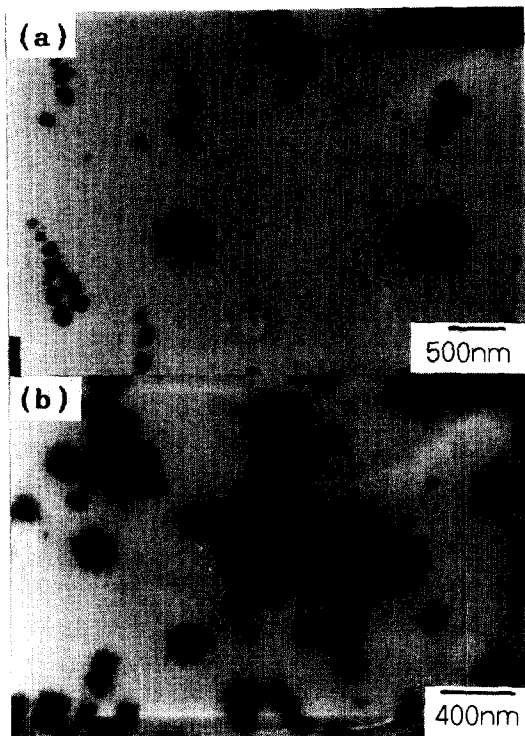


Fig. 1. Transmission electron micrographs of particles in suspensions aged at 96°C for 96h(a) without PVA and (b) with 500 ppm PVA.

1(b)에서 보듯이, 분산상태가 매우 양호하여 입자들 간에 그 경계가 뚜렷이 분리되어 있었다. 이러한 현탁액의 분산성은 500ppm의 PVA 첨가로 인하여 colloidal ZrO₂ 입자의 표면에 균일한 PVA 흡착층이 형성되어 입자간의 응집을 효과적으로 억제하고 아울러 입성장을 억제하기 때문이었다¹⁴⁾.

합성한 분말을 충분히 건조시킨 후 1000°C까지 하소하여 무게변화를 측정된 결과, PVA의 첨가에 관계없이 7~8% 정도의 중량감소가 나타났다. 이러한 중량감소의 차이를 이용하여 얻어진 분말의 화학식을 추정해 보면 ZrO₂·0.6H₂O인데, 이러한 결과를 염기를 첨가하여 합성한 침전물에 대해 보고된 ZrO₂·2H₂O¹⁷⁾에 비하여 상대적으로 결정수의 양이 적음을 알 수 있었다.

XRD 회절분석 결과¹⁴⁾ 모든 분말은 단사정 ZrO₂의 회절양상을 나타내었고, 특히 투과 전자현미경상의 회절양상이 단결정 ZrO₂인 것으로 미루어 일차입자가 비교적 방향성을 유

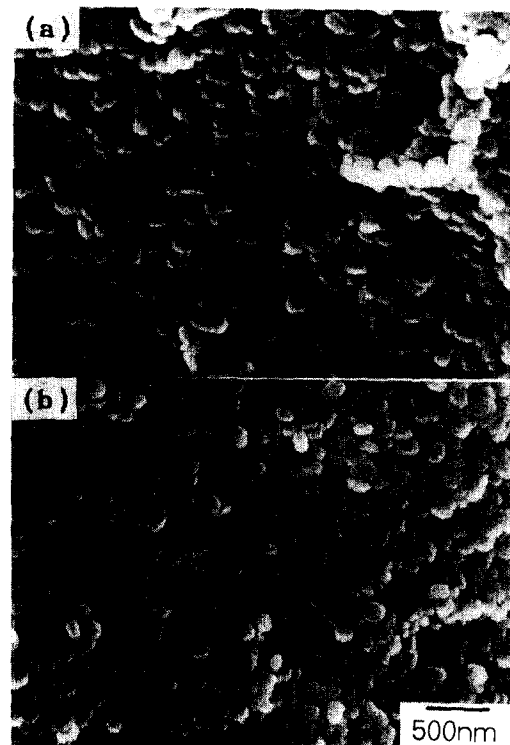


Fig. 2. Particle arrangement in zirconia powder calcined at 600°C for 4h prepared from the suspension aged at 96°C for 96h (a) without PVA and (b) with 500ppm PVA.

지하여 배열되어 있는 것으로 판단되었다¹⁸⁾.

3.2 충전체의 특성

Fig. 2는 96시간 동안 합성한 현탁액을 원심분리하여 제조한 충전체(powder compact)를 600°C에서 열처리한 후 주사 전자현미경으로 관찰한 사진으로, PVA를 첨가하지 않은 경우(Fig. 2(a)) 입자간에 불균일한 충전상태를 보인 반면에 500ppm의 PVA를 첨가한 시편의 경우 충전의 균일성이 향상되어 치밀한 입자 배열을 나타내었다. 이와같이 균일충진성이 향상된 이유는, 첫째로 현탁액 자체의 분산성이 향상됨으로써 응집을 억제해 충전되는 입자들의 크기를 효과적으로 줄일 수 있었기 때문이고, 둘째로 입자표면에 균일하게 흡착된 PVA가 현탁액의 유동성을 증가시켜 상대적으로 입자간의 재배열이 잘 일어날 수 있었기 때문이라고 생각되었다¹⁹⁾.

균일충진성의 향상은 충전체의 기공분포에도 영향을 주었는데, Fig. 3은 위에서 제조한

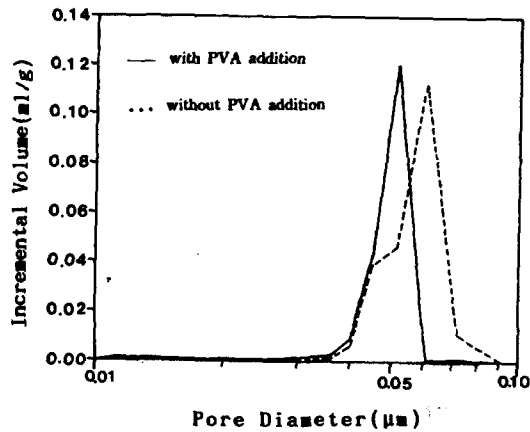


Fig. 3. Pore size distribution in the specimens calcined at 1000°C for 2h prepared from the suspension aged at 96°C for 96.

충진체를 1000°C에서 2시간 동안 열처리하여 기공크기 분포를 측정된 결과이다. PVA를 첨가한 시편에서는 첨가하지 않은 시편에 비하여 균일충진성으로 인하여 압입된 수은의 양이 적었으며, 기공의 분포양상 또한 양호해 좁은 분포를 나타내었다. 그리고 평균 기공크기가 PVA를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우에 비하여 10nm 정도 작아, 압입량을 고려하면 PVA를 첨가한 시편에서 작고 균일한 크기의 기공이 상대적으로 더 많이 존재하고 있음을 알 수 있다. 실제로 기공이 구형이라 가정하고 두 시편의 기공크기와 그 때의 압입량을 이용하여 기공수를 계산한 결과, PVA를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우에 비하여 크기가 10nm보다 작은 기공들이 2배 정도 많이 있음을 알 수 있었다.

동일한 시편에 대해 Archimedes법으로 상대밀도를 측정된 결과 PVA를 첨가한 경우에는 53%를 보인 반면에, 첨가하지 않은 경우에는 47%를 나타내어 PVA를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우에 비하여 높은 밀도를 나타내었다. 한편 PVA를 첨가하지 않은 경우에는 넓은 기공분포를 나타낸 반면에 PVA를 첨가한 경우에는 좁은 기공분포를 나타내었는데, Fig. 2에서는 잘 확인할 수 없지만 이것으로 미루어 PVA를 첨가하지 않은 분말에서는 입자 간의 응집이 더 많이 일어난 것으로 판단된다. 보고된 바에 의하면²⁰⁾, 일반적으로 입자의 표면력(surface force)에 의하여 응집이

심하여 일어난 분말로 성형체를 제조할 경우, 성형체내 기공은 bimodal한 넓은 기공분포를 갖게 되는데, 이러한 현상은 응집 입자내 (intra-agglomerate) 기공과 응집 입자간 (inter-agglomerate) 기공 간에 크기의 차이를 나타내기 때문인 것으로 알려져 있다.

3.3 소결특성

잘 분산된 현탁액을 제조하고 고밀도의 충진체를 얻는 것은 저온소결을 행하는데 있어 매우 중요한 요소중의 하나이다. 소결은 치밀화와 입성장을 수반하는 과정으로서, 일반적으로 기공의 포획을 억제하고 높은 소결밀도를 얻기 위해서는 치밀화가 먼저 일어난 후에 입성장이 진행되도록 유도해야 한다. Zhao와 Harmer는²¹⁾ 지지상의 기공 만을 고려할 때 치밀화속도 및 입성장속도는 입자당 기공수와 기공크기 분포에 의존하여, 균일한 크기의 기공이 많이 존재할 때 입자크기가 작고 더 치밀한 소결체를 얻을 수 있다고 보고한 바 있다.

Fig. 4는 PVA를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 대한 충진체를 50°C의 간격으로 온도를 증가시키면서 소결을 행한 후 파단면을 주사 전자현미경으로 관찰한 결과이다. PVA를 첨가하지 않은 시편을 1200°C에서 열처리한 경우(Fig. 4의 (a)) 약 200nm 정도의 구형입자들로 이루어져 있으며 미세조직이 충진체와 비슷한 것으로 미루어 본격적인 치밀화는 아직 시작되지 않은 것으로 보인다. 1250°C로 열처리 온도를 높일 경우(Fig. 4의 (c)), 입자들 사이에서 치밀화에 따른 입계형성이 관찰되며, 1350°C로 소결한 미세구조를 형성하였다. PVA를 첨가한 시편의 경우 Fig. 4의 (b)에서 보듯이 1200°C에서 입자들 간에 입계 형성이 관찰되어 PVA를 첨가하지 않은 경우에 비하여 소결이 빨리 진행되고 있음을 알 수 있으며, 1250°C로 소결한 시편의 경우(Fig. 4의 (d)), 1μm 내외의 입자들로 이루어진 치밀한 미세조직을 나타내었으며 1350°C로 소결한 경우(Fig. 4의 (e)) 입성장이 진행되어 입자크기는 2μm 내외였다.

Fig. 5에 소결온도에 따른 소결밀도를 나타내었는데 그림에서 알 수 있듯이 PVA를 첨가한 경우 1250°C까지 밀도가 급격히 증가하여 최대 밀도(98% 상대밀도)에 이르렀으며,

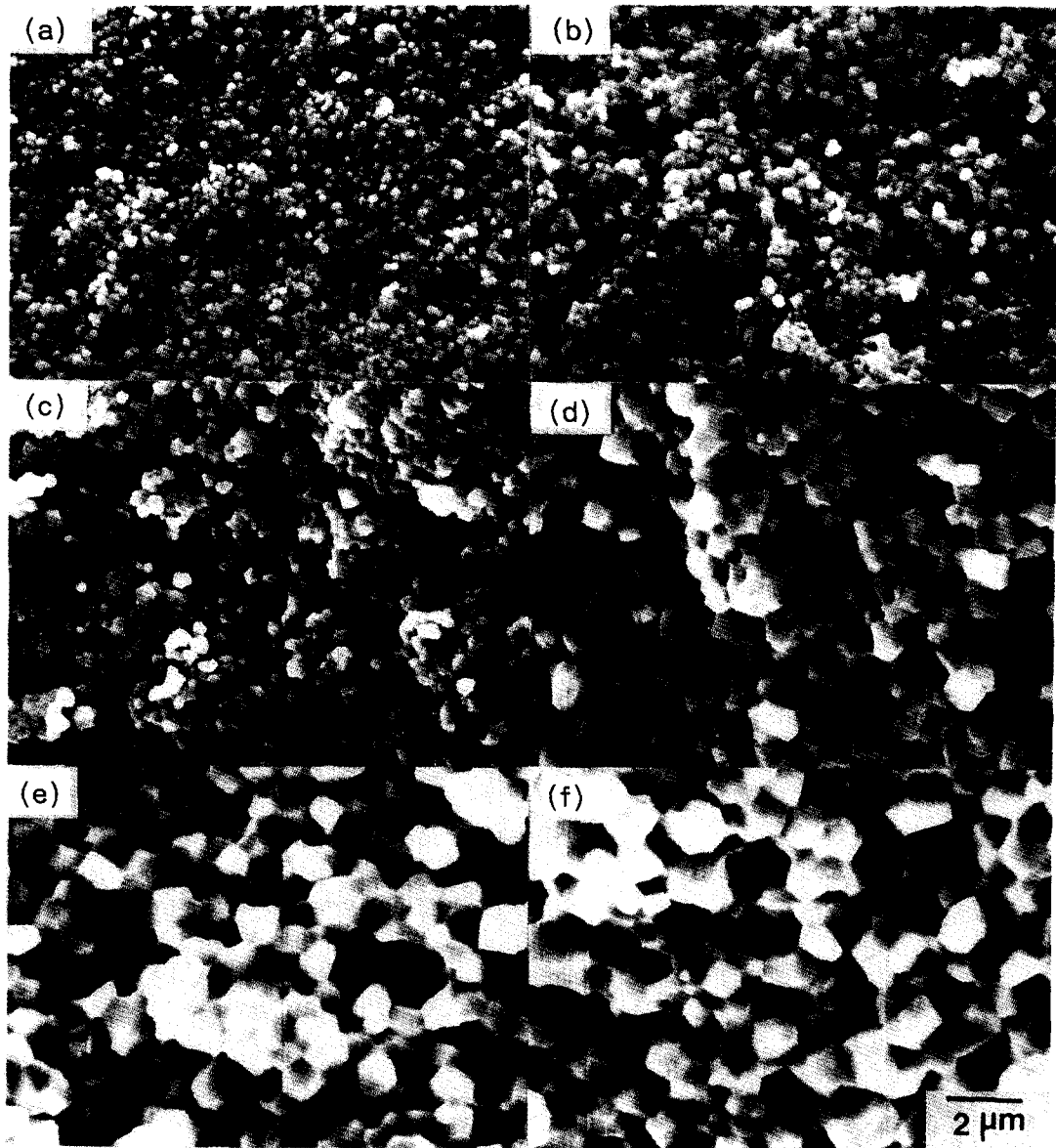


Fig. 4. Fracture surfaces of the specimens sintered at (a) and (b) 1200°C, (c) and (d) 1250°C, and (e) and (f) 1350°C for 3h, respectively. Specimens prepared from the suspension aged at 96°C for 96h (a), (c) and (e) without PVA and (b), (d) and (f) with 500ppm PVA.

소결온도를 증가시켜도 밀도는 더 이상 증가하지 않았다. 반면에 PVA를 첨가하지 않은 경우, 1250°C까지는 PVA를 첨가한 경우와 비슷한 속도로 밀도가 증가하다가 1250°C 이상에서는 그 속도가 느려지는 경향을 나타내었다.

모든 온도영역에서 PVA를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우에 비하여 밀도가 높게 나

타났는데, PVA를 첨가한 충전체의 경우 충전 밀도가 높으면서도 작고 균일한 기공들로 이루어져 기공의 소멸이 전체적으로 빠르게 일어나는 것으로 보인다. 반면에 충전체에 bimodal한 기공분포를 나타냈던 PVA 무첨가 시편의 경우, 응집입자내 작은 기공들의 소멸에 의하여 1250°C이하의 온도에서 비교적 빠르게 치밀화가 진행되었으나 응집 입자간 기

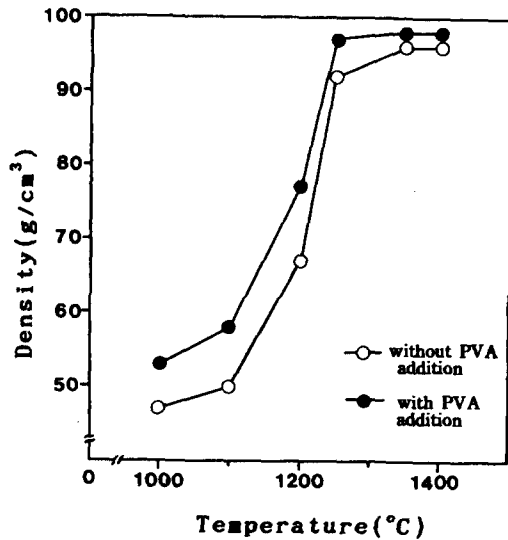


Fig. 5. Relative density with sintering temperature in specimens without PVA and with 500ppm PVA.

공은 큰 기공크기로 인하여 치밀화가 비교적 어렵기 때문에 1250°C 이상에서는 치밀화 속도가 감소하는 것으로 보인다.

4. 결 론

관상의 형상을 갖고 있어 압축성형에 의해서 높은 성형밀도를 얻기가 어려운 단사정 지르코니아 분말에서 합성시 500 ppm의 Polyvinyl Alcohol(PVA) 첨가에 의해 안정한 지르코니아 졸 및 균질하고 높은 밀도를 갖는 충전체를 제조할 수 있었다. PVA 첨가에 의한 분말특성의 향상은 colloidal ZrO₂ 입자의 표면에 균일한 PVA 흡착층을 형성, 입자간의 응집을 효과적으로 억제하고 아울러 입성장을 억제하기 때문이었다. 이러한 현탁액으로 부터 원심분리에 의해 제조된 충전체는 PVA를 첨가하지 않은 시편의 충전체에 비해 기공의 크기가 작고 응집체간 기공이 적게 형성된 고밀도의 균질한 충전체였으며 지르코니아 소결에 있어서는 비교적 낮은 온도인 1250°C에서도 상대밀도가 98%인 고밀도의 단사정 지르코니아 소결체를 제조할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe, *Nature*, 258, 703 (1975)

2. T. K. Gupta, F. F. Lange and J. H. Bechtold, *J. Mater. Sci.*, 13, 1464 (1978)

3. A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven, and M. Ruhle, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 642 (1982)

4. R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.* 69, 1238 (1975)

5. R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.* 82, 218 (1978)

6. F. F. Lange, *J. Mater. Sci.*, 17, 240(1982)

7. M. Ruhle, N. Claussen and A.H. Heuer, *Adv. in Ceram.* 12, 352 (1984)

8. H. Schubert and G. Petzow, *Adv. in Ceram.* 24A, 521 (1986)

9. E. Tani, M. Yoshimura, and S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, C-181 (1981)

10. K. Tsukuma and M. Shimada, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64, 310 (1985)

11. K. Tsukuma and K. Ueda, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 68, C-4, (1985)

12. J. Cesarano and I. A. Aksay, *J. Am Ceram Soc.*, 71, 250 (1988)

13. MMR. Boutz, R.J.M.O. Scholtenhuis, A.T. J. Winnubst and A.J. Burggraaf, *Better Ceramics Through Chemistry V*, Ed. M. J. Hampden-Smith, San Francisco, Cal, 303 (1992)

14. J. K. Lee, G. D. Moon and H. Kim, *J. Korean Association Crystal Growth*, 5(2) in press (1995)

15. C. A. Finch, *Polyvinyl Alcohol*; Wiley, London, 1973

16. C. S. Hirtzel, *Colloid Phenomena*, Noyes Pub., 88, (1985)

17. E. D. Whitney, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53, 697(1970)

18. Y. Murase, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 84, 478 (1976)

19. C. S. Khadilkar, and M. D. Sacks, *Ceram. Trans.*, 1, 397 (1988)

20. K. Haberko, *Ceram. Inter.*, 5(4), 148 (1979)

21. J. Zhao, and M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 113(1988)