

안정된 ZrO_2 의 소결에 대하여*

변 수 일**

1. 머리말

ZrO_2 는 높은 산소이온 전도도 때문에 연구실과 제련소에서 금속산화물의 산소 potential을 측정하는 고체전해질 내지 금속용융상태(철, 구리)에서 산소량을 측정하는 산소검출기로 사용된다.

이와같은 ZrO_2 을 만들어내기 위하여 a) 되도록이면 전자전도도를 낮추어야 하며 다시 말하자면 이온전도도를 높혀주어야 하며 동시에 b) 열적충격에 견딜 수 있고 기체상태의 산소분자가 이동할 수 없게끔 치밀한 구조를 가져야 할 것이다.

이 두가지 조건은 불행하게도 서로 보완하여 주는 것이 아니라 한가지 점은 상대방 다른 점을 약화시킨다. 예를 들면 그림 1에서 보는 바와 같이 ZrO_2 의 열팽창율과 온도와의 관계를 보여주었다.

순수한 ZrO_2 는 온도를 높혀줄 때 약 $1050^\circ C^*$

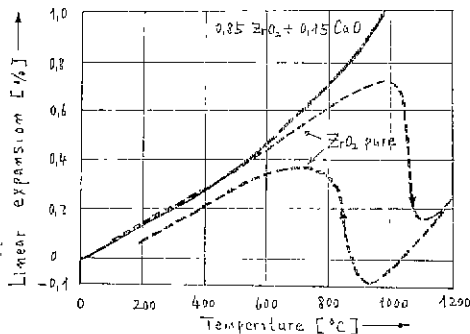


Fig. 1 Thermal Expansion of Pure ZrO_2 and $0.85 ZrO_2 + 0.15 CaO$

에서 monoclinic \rightarrow tetragonal 상변화로 인하여 mole 부피가 ($v_{mono} > v_{tetra}$) 갑자기 감소하기 때문에 열팽창율이 낮아진다.

Tetragonal의 순수한 ZrO_2 는 온도를 낮추어 줄 때 약 $900^\circ C^*$ 에서 tetragonal \rightarrow monoclinic 상변화 때문에 열팽창율이 갑자기 증가한다. 온도변화가 갑자기 일어나면 이들 온도에서 순수한 ZrO_2 는 열적충격에 견디지 못하여 파괴된다(thermal stress $>$ fracture stress)

그래서 MgO나 CaO를 첨가시켜 줌으로서 균일한 열팽창율을 갖는 소위 "안정된 ZrO_2 "를 만들어준다.

이 "안정시켜준다"는 용어에는 2가지 의미가 있는데 하나는 균일한 열팽창계수를 갖는 cubic phase로 바꾸어 줌으로서 순수한 ZrO_2 에 비해서 열적 충격에 파괴되지 않고 견딜 수 있는 동시에 화학적으로 안정하다는 말이고 다른 하나는 MgO를 첨가하여 줌으로서 $MgMg_{1-x}O_x$ 이나 $MgO \cdot V_o^{2-}$ 의 형태로 solid solution의 ZrO_2 에서 Mg의 interstitials 자리이나 산소이온 vacancy를 만들어 준다. 이것이 cubic ZrO_2 의 이온전도도의 원인이 된다. 이렇게 ZrO_2 을 MgO나 CaO를 가지고 100% cubic phase로 안정시켜 주면 산소 이온 vacancy가 높아져 높은 산소이온 전도도를 보이지만 다른 한편으로는 대단히 성긴 소결제품과 약한 열적 충격을 나타낸다. 다시 말하자면 안정도와 기공도는 서로 반비례의 관계에 있다.

그 다음의 문제는 하소(calcining)와 소결(sintering) 온도 및 시간, 경우에 따라서는 소결분위기를 변화시킴으로써 최상의 소결조건을

* 이와같이 상변화 온도가 일정하지 않은것을 열적 이력현상이라 하는데 고전열역학의 phase rule에 모순이 되는 것이다.

* 1976년 추계총회 특별강연

** 한국과학원

찾아내는 것이다. 예를 들면 낮은 하소온도를 취하면 아직 하소되어야 할 성분이 소결체에 들어있기 때문에 소결도중 큰 수축이 일어나서 소결체품이 파괴될 수 있다. 높은 하소온도를 취하면 분말입자가 커지기 때문에 좋은 소결 결과를 보이지 않는다.

본원에서 ZrO_2 의 상 관계와 상태도에서 개개의 연구결과가 일치하지 않음을 볼 수 있다(1). 그 원인은 각 연구자가 불순물의 양과 입자 크기가 다른 원자재를 사용하였고 고체반응법으로 분말을 제조하여 연구 조사하였기 때문이다. 이와 같이 종래의 고체반응법으로 제조된 분말의 소결체품의 성질은 원자재 입자크기와 불순물의 양에 의존한다. 그러기 때문에 원자재의 입자크기와 불순물의 양에 관계없는 분말 및 소결체품을 만들어내기 위하여 습식화합방법의 하나로서 소위 “석유증발건조법”(2)을 개발하여 ZrO_2 의 분말을 제조하였다. 이 방법으로 제조된 분말이 대단히 안정성이 작고 균일하게 분포되어 있기 때문에 소결할 때 이미 혼합 자유 에너지가 절약되어 낮은 온도에서 좋은 소결반응력을 갖고 있다. 동시에 낮은 온도에서 cubic phase로 안정시킬 수 있다.

2. 실험과정(분말제조 및 소결과정)

“석유증발건조법”을 사용하여 ZrO_2 의 분말을 제조하였다. 이 방법은 “응고건조법(freeze-drying process)”과 “분산건조법(spray-drying process)”에서 idea를 얻어 1975/76년 서독 Aachen에서 개발한 것이다. 물에 잘 녹는 Zr, Mg 및 Ca염을 원자재로 사용하였으며 원하는 조성비로 수용액을 만든다. 이 용액에 emulgator와 석유를 첨가하여 안정된 “emulsion”을 만든다. 이 emulsion은 뜨거운 석유당(170°C)에 작은 방울로 떨어뜨림으로서 갑자기 물분자는 증발하고 Zr^{4+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} 및 anion 들이 용액에서 처럼 균일한 상태로 석유속으로 들어간다. 이렇게 건조된 분말은 이과치를 이용하여 석유로부터 분리시킨다. 이 분말의 특성과 하소 및 소결 과정에서 상변화를 조사하기 위하여 DTA, TGA와 X-ray 회절을 사용하였다.

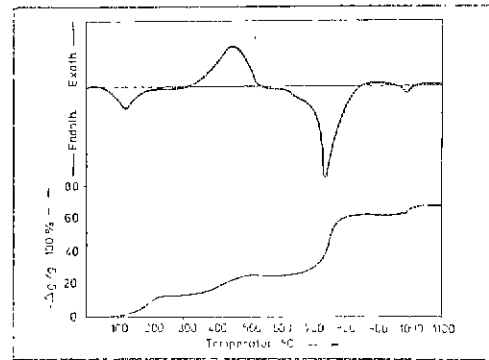
최적의 소결조건을 결정하기 위하여 소결온도

를 1600°C로 일정하게 하고 하소온도를 800°C부터 1200°C까지 변경시켰다. 하소온도를 1100°C~1200°C로 일정하게 하고 소결온도를 1600°C에서 1800°C로 변화시켰다. 하소된 산화물의 입자크기를 질소 gas 흡착방법에 의하여 결정하였고 소결체의 총기공도(total porosity)와 개기공도(open porosity)는 Hg-porosimeter를 사용하여 측정하였으며 이론밀도치는 X-ray 회절실험에서 계산하였다.

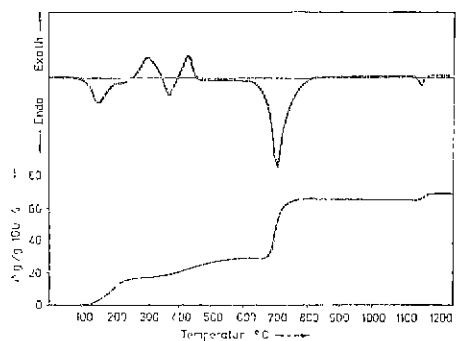
3. 실험결과

3-1 DTA와 TGA

그림 2에서 나타난 것과 같이 sulfate를 원자재로 하는 경우 710°C에서 DTA에서 강한 흡열반응 Peak와 TGA에서 강한 무게감소를 동시에 관



Zr-Sulfate + 12 Mole % Mg-Sulfate



Zr-Sulfate + 6 Mole % Ca-Sulfate

Fig. 2 DTA and TGA Curve for Zr-Sulfate + 12 Mole % Mg-Sulfate and Zr-Sulfate + 6 Mole % Ca-Sulfate Prepared by Petroleum Evaporation Drying Method

찰할 수 있다. 이 무게 감소는 원래 시료속에 들어있는 Zr-sulfate의 sulfate양에 해당하는데 $Zr(SO_4)_2$ 의 sulfate가 열분해하는 것을 의미한다.

$MgSO_4$ 를 첨가시킨 경우 $980^\circ C$ 에서, $CaSO_4$ 를 첨가시킨 경우 $1150^\circ C$ 에서 약한 흡열반응과 동시에 약한 무게감소를 보이는데 이것을 정량적으로 계산하여 보면 Mg나 Ca에 붙어있는 sulfate 몰에 해당한다.

순수한 Zr-Sulfate는 $790^\circ C$ 에서, 순수한 $MgSO_4$ 는 $1127^\circ C$ 에서, 순수한 $CaSO_4$ 는 $1450^\circ C$ 에서 각각 열분해가 일어난다. 다시 말하자면 “석유증발조건방법”에 의하여 건조된 분말의 분해온도가 각 성분 물질의 분해온도보다 낮아지며 이것은 두 성분물질의 잘 섞여진 혼합체에 기인하는 것이다. 이 분말이 아주 잘 섞여진 무정형 상태의 $Zr(SO_4)_2$, $MgSO_4$ 와 $CaSO_4$ 들의 혼합체인지 또는 단순히 이들 sulfate의 solid solution 형

태로 섞여진 혼합체인지 결정할 수가 없었다. $710^\circ C$ 이하에서 여러가지 반응 peaks가 보이는데 이것은 물리적으로 혹은 화학적으로 흡수된 물분자의 증발, 결정수의 열분해 및 약간 섞여 있는 석유분자들의 연소반응에 기인한다.

3-2 X-ray 회절

표 1에서 보는 것과 같이 대단히 흥미있는 것은 MgO를 첨가한 ZrO_2 의 시료에서 이미 $800^\circ C$ 에서 metastable cubic phase, $1200^\circ C$ 에서 monoclinic, $1600^\circ C$ 에서 cubic phase가 나타났다는 것이다. $1200^\circ C$ 에서의 monoclinic phase은 사실은 이 온도에서 tetragonal phase였는데 상온에서 monoclinic phase로 상변화를 한 것이며 metastable cubic phase는 필경 metastable tetragonal phase와 잘못 바뀌어지지 않았는지 완전히 해명할 수가 없었다(1, 3).

ZrO_2 -MgO 상태도 가운데 최근에 발표된 D. Viechnicki와 V. Stubican의 결과(1965년)와 일

Table 1. Quantitative Analysis of X-Ray Diffraction Lines for Stabilized Zirconia with Magnisia Starting Materials Sulfate

Composition Stabilizer Mole%	$800^\circ C$ (Powder)	$1150^\circ C$ (Powder)	$1200^\circ C$ (Powder)	$1600^\circ C$ (Powder)
MgO 6	>90% cub. <10% mono.		100% mono.	40% cub. 60% mono.
MgO 12	>90% cub. <10% mono.	<10% cub. >90% mono	100% mono.	>99% cub. <1% mono.

치하였다. 그들은 zirconia의 시료를 만드는데 co-precipitation 방법을 사용하였다. $800^\circ C$ 에서 metastable cubic phase가 나타나는데 대하여 2가지 group의 이론이 있는데 하나는 anion인 SO_4^{2-} 가 첨가함으로써 안정된 cubic phase로 안정화된다는 것이고 (4) 다른 하나는 입자크기가 작아지면 표면적이 커지게 되어 총 surface energy 효과가 커진다. 입자크기가 ∞ 인 경우 (단결정일때) monoclinic부터 cubic phase로의 free energy 증가가 surface energy 감소로 상쇄되고 어떤 입자크기보다 작아지면 도리어 cubic phase의 총 energy가 monoclinic phase의 총 energy보다 작아진다(5) (Fig. 3).

“석유증발조건방법”에 의하여 제조된 분말은 위의 2가지 이론으로 서로 모순되지 않게

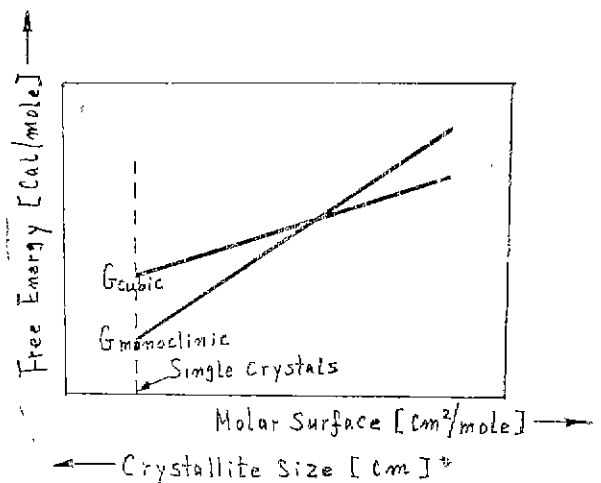


Fig. 3. Schematic Free Energy Diagram of Monoclinic and Cubic Zirconia

metastable cubic phase 존재를 설명할 수 있었다.

CaO를 첨가한 ZrO₂의 경우 이미 1000°C에서 metastable한 phase를 거치지 않고 바로 직접 cubic phase로 안정화되었다. 1968년 R. C. Garvie가 발표한 ZrO₂-CaO의 상태도를 보면 1230°C에서 비로서 cubic phase가 나타난다. 우리들의 본말의 경우 이보다 훨씬 낮은 온도에서 안정화 되었는데 이것은 서로 다른 시료제조 방법을 사용하였기 때문이다.

3-3 소결과정

800°C와 1200°C에서 여러 종류의 ZrO₂시료의

Table 2. Quantitative Analysis of X-Ray Diffraction Lines for Stabilized Zirconia with Calcia Starting Materials Sulfate

Composition Stabilizer Mole%	1000°C (Powder)	1200°C (Powder)	1600°C (Powder)
CaO 6	50% cub. 50% mono. <1% CaSO ₄	50% cub. 50% mono. 0.55% SO ₃ [*]	50% cub. 50% mono.
CaO 12	>90% cub. <10% mono.	>90% cub. <10% mono. 0.23% SO ₃ [*]	100% cub.

*by wet chemical analysis

입자크기를 질소 gas 흡착방법에 의하여 결정하

Table 3. Estimation of Average Crystallite Size for Calcined Powder at 800°C and 1200°C by the BET Method Starting Materials Sulfate

Composition Stabilizer Mole%	Thermal Treatments	Spec. Surface(m ² /g)	ρ Theor. (g/cm ³)	Crystallite Size (μ)
MgO 6	800°C 1h	15.9	5.92	0.064
MgO 6	1200°C 4h	0.89	5.73	1.18
MgO 12	800°C 1h	13.1	5.66	0.08
CaO 6	1200°C 3h	1.46	5.82	0.71
MgO 6 CaO 6	1200°C 4h	0.94	5.71	1.12
CaO 12	1200°C 4h	0.67	5.71	1.57

Starting Materials Acetate

CaO 6	1200°C 4h	1.71	6.02	0.58
CaO 12	1200°C 4h	1.58	5.83	0.65

였으며 그 결과는 표 3에 기록되어 있다.

충기공도, 개기공도 및 이론적인 밀도는 sulfate

를 원자재로 사용한 경우 표 4에, acetate를 원자

재로 사용한 경우 표 5에 각각 나타나 있다.

Table 4. Results of Sintering of Zirconia with Magnesia and Calcia 1200°C 2-5h Calcined 1600°C 5h Sintered, Starting Materials Sulfate

Composition Stabilizer Mole%	Content of Cubic ZrO ₂ %	Lattice Constant Cubic a (Å)	ρ Theor. (g/cm ³)	ρ Measured (g/cm ³)	Total Porosity (%)	Open Porosity (%)
MgO 6	60-70	5.068	5.94	5.31	10.6	0.82
MgO 12	99	5.047	5.85	4.76	18.6	<0.8
MgO 3, CaO 3	95	5.082	6.00	5.39	10.2	<0.8
MgO 6, CaO 6	100	5.082	5.78	4.71	18.5	<0.8
CaO 6	95	5.095	5.97	5.24	12.2	<0.8
CaO 6, Al ₂ O ₃ 2	100	5.082	6.01	5.26	12.5	<0.8
CaO 12	100	5.102	5.76	4.32	25.0	<0.8

Table 5. Results of Sintering of Zirconia with Magnesia and Caesia 1200°C 2-5h Calcined 1600°C 5h Sintered, Starting Materials Acetate

Composition Stabilizer Mole %	Content of Cubic ZrO ₂ %	Lattice Constant Cubic a (Å)	ρ Theor. (g/cm ³)	ρ Measured (g/cm ³)	Total Porosity (%)	Open Porosity (%)
MgO 3, CaO 3	60-70	5.082	5.92	5.26	11.1	<0.8
MgO 6, CaO 6	100	5.082	5.78	4.63	19.9	<0.8
CaO 6	100	5.104	5.95	5.29	11.1	<0.8
CaO 12	100	5.095	5.78	5.10	11.8	<0.8

총기공도는 부분적으로 안정된 시료에서 대략 10% 정도이고, 완전안정된 시료에서 대략 20%를 보이고 있다. 반면에 개기공도는 6% magnesia를 첨가한 시료에서 0.82%의 값을 나타내고 나머지 시료는 0.8%보다 낮은 개기공도를 갖기 때문에 Hg-porosimeter로 정확한 값을 측정할 수가 없었다. 이와같이 낮은 개기공도는 산소측정검출기 또는 고체전해질로써의 ZrO₂의 목적에 적합한 것이다.

최근 P. Reijnen의 소결이론(6)에 의하면 다음과 같은 조건하에서 최대의 소결밀도를 얻을 수 있다:

$$DcCc = DoCo$$

여기서 D=vacancy의 확산계수

C=vacancy의 농도

c와 o는 각각 cation과 anion vacancy를 의미한다.

100% 안정된 ZrO₂속에는 부분안정된 ZrO₂보다 많은 산소이온 vacancy를 갖고 있으므로 $DcCc \ll DoCo$, 다시 말하자면 보다 낮은 밀도를 갖게 된다. 부분 안정된 ZrO₂의 소결체에서 보다 높은 밀도가 기대되는데 본 실험결과와 일치된다. 산소이온 vacancy의 농도를 MgO이나 CaO 첨가량을 12%에서 6%로 감소시킴으로써 감소시킬 수도 있지만 5가의 Nb⁵⁺을 첨가함으로써 즉 Nb₂V_{0.5Nb}O₅의 형태로 cation vacancy를 만들어 줌으로써 산소이온 vacancy를 없애 준다.

하소온도를 1200°C로 일정하게 하고 소결온도를 1600°C에서 1800°C로 변경시켜도 밀도와 기공도의 결과에 커이 변화가 없었다.

4. 맺는 말

“석유증발건조방법”을 사용하여 sulfate와 acetate를 원자제로 하여 여러 종류의 혼합분말을 제조하였다. 이렇게 만들어진 sulfate와 acetate의 혼합분말의 sulfate와 acetate의 열분해는 개개의 구성 sulfate와 acetate의 열분해보다 낮은 온도에서 일어났다. 이것은 균일하게 잘 섞여진 분말에 기인한다.

800°C와 1200°C에서 sulfate나 acetate 혼합분말을 하소한 후 여러 종류의 ZrO₂의 입자크기는 0.05 - 1 μ 였다.

최적의 소결조건으로서 sulfate를 원자재로 사용할 때 1100-1200°C에서 2-5h 하소하고, 1600°C에서 5h 소결하였다. 이 소결온도는 종래의 방법에 의하여 소결되는 2100°C보다 훨씬 낮은 온도이며 좋은 소결반응력을 보여 주었다.

10%의 총기공도를 갖는 ZrO₂의 소결체라면 단축스런 결과는 아니지만 0.8% 이하의 개기공도를 갖고 있으므로 산소측정검출기로서의 ZrO₂의 목적에 적합한 것이다. 부분적으로 안정된 ZrO₂의 소결제품은 높은 밀도와 낮은 기공도를 갖고 열적 충격에 우수한 성질을 보여 주었다.

참 고 문 헌

1. R. C. Garvie: "Zirconium Dioxide and Some of its Binary Systems" *Refractory Materials*, Ed. Allen M. Alper 5-II, 117. Academic press. New York (1970)
2. 민수일: "석유 증발 건조방법" 투고준비중
3. A. Clearfield: "Crystalline Hydrated Zirconia", *Inorg. Chem*, 3, 116 (1964).
4. R. Cyprès, R. Wollast and J. Raucq: "Beurag zur Kenntnis der Polymorphen Umwandlungen des Reinen Zirkonoxids", *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 40, 527 (1963)

5. R. C. Garvic: "The Occurrence of Metastable Zirconia as a Crystallite Size Effect", *J. Phys. Chem*, **69**, 1238 (1965).
6. P. Reijnen: "Non-stoichiometry and Sintering of Ionic Solids", *Reactivity of Solids* (Ed. J. W. Mitchell, R. C. De Vries, R. W. Roberts and P. Cannon) John Wiley and Sons, Inc. **6**, 99(1969)

(필자소개)

변 수 일

서울대학교 문리과대학 물리학과 졸업
시독 Aachen공과대학 금속공학석사 Dipl.
박사과정 졸업 및 동대학에서 책임연구원으로근무
현재 한국과학기술원 재료공학과 조교수, 공학박사.