

공침법으로 제조한 $ZrO_2 - MgO$ 계 분말특성

이형복 · 정윤중 · 김영규 · 이홍림*

명지대학교 무기재료공학과

*연세대학교 요업공학과

(1988년 10월 4일 접수)

Powder Properties of $ZrO_2 - MgO$ System Prepared by Co-precipitation Method

Hyung - Bock Lee, Yun - Joong Chung, Young - Kyu Kim and Hong - Lim Lee*

Dept. of Inorganic Materials Eng., Myongji University

*Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received October 4, 1988)

요 약

$ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ 와 $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ 를 출발물질로 하여 공침법으로 $ZrO_2 - MgO$ 계 분말을 제조하여 $600^\circ C$ 에서 $1200^\circ C$ 까지 하소온도를 변화시켜 그 분말특성을 연구하였다.

그 결과 공침법으로 제조한 $ZrO_2 - MgO$ 계 분말은 MgO 의 함량이 증가할 수록 ZrO_2 의 결정화 온도가 높아졌다. 또한 하소온도의 상승에 따라 입자가 성장함을 보였으며 결정크기에 있어서 $1000^\circ C$ 에서 하소한 경우 $45 nm$ 로 정방정상이 유지되어 MgO 가 안정화에 상당히 좋은 효과를 작용하였다.

ABSTRACT

The properties of the powders of $ZrO_2 - MgO$ system prepared by co-precipitation method using $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ and $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ as starting materials were investigated after calcination from $600^\circ C$ to $1200^\circ C$

The crystallization temperature of amorphous ZrO_2 was increased as MgO contents increased. The crystallite size of ZrO_2 was increased with increasing calcination temperature. The crystallite size of tetragonal ZrO_2 calcined at $1000^\circ C$ for 1 hr was about $45 nm$, and MgO contributed effectively to promoting stability of tetragonal Zirconia.

I. 서 론

지르코니아는 일반적으로 온도변화에 따라 단사정, 정방정, 입방정의 세가지 동질이상을 지니고 있으며 이들간의 상전이중 정방정에서 단사정으로의 전이는 martensite

전이로 알려져 있다.¹⁾ 이 martensite 전이는 급격한 전이 속도와 전이시 3~5% 정도의 부피팽창을 수반하여 상온에서의 지르코니아 사용을 제한하였다. 지르코니아에 MgO ,²⁾ CaO ,³⁾ 그리고 Y_2O_3 ⁴⁾ 등을 첨가 하므로써, 상온에서 안정한 입방정을 형성시켜 Martensite 전이를 억제할

수 있게 되었으며, 첨가제의 양을 조절하고 적절한 열처리 과정을 통해 입방정 결정립내에 정방정이 존재하는 부분 안정화 지르코니아를 제조하므로써 우수한 기계적 특성을 얻을 수 있다.⁵⁻⁷⁾

Garvie¹⁴⁾는 정방정상이 저온에서 안정한 상으로 존재하는 입계 크기를 정방정상이 단사정보다 낮은 표면에너지를 갖는다는 것을 기본으로 설명하였으며, Murase와 Kato⁸⁾는 정방정 ZrO₂에서 단사정 ZrO₂로의 전이에 있어서 수증기에 의한 영향으로 결정크기가 증가하며, 전이입체크기가 감소한다고 보고하였다. Osendi와 Moya¹⁰⁾등도 정방정 ZrO₂는 하소온도가 증가함에 따라 결정성장을 수반하여 단사정 ZrO₂로 전이된다고 보고한 바 있다. 그러나 MgO를 첨가한 비정질 수화지르코니아를 열분해 시켜 얻은 준안정상인 정방정 ZrO₂에 대한 분말특성을 보고한 것은 거의 없다.

따라서, 본 연구에서는 지르코니아의 안정화제로 MgO를 첨가하여 공침법에 의해 미립의 지르코니아 분말을 합성하였으며, MgO의 함량과 하소온도를 변화시키면서, 저온에서 준안정상인 정방정상의 양적관계와 상변화, 결정화 온도 및 전이입체 크기등을 고찰하여 지르코니아의 분말특성에 대하여 연구하였다.

II. 실험방법

II-2. 분말합성

본 실험에서는 ZrO₂와 MgO의 출발물질로 ZrOCl₂ · 8H₂O(Junsei Co., Chemical Pure)와 MgCl₂ · 6H₂O(Shinyo Pure Chemicals, Extra Pure)를 사용하였으며, ZrO₂에 첨가된 MgO의 함량은 0, 5, 8, 10, 12, 14, 25 mole%의 조성으로 변화시켰다.

실험과정은 출발물질을 증류수에 용해하여 공통수용액을 만든 다음, 자력교반기를 사용하여 강하게 저어 주면서 25°C에서 NH₄OH(28 wt% NH₃함유)를 buret를 사용하여 10 ml/h의 속도로 적하 시켰으며, 이때 공침물은 pH가 10이 될때까지 공침시켰다. 이렇게 얻은 공침물을 Cl⁻이온과 NH₄⁺이온이 완전히 제거될 때까지 증류수로 세척한 후 세척된 공침물을 무수에탄올에 분산시켜 120°C에서 24시간동안 건조하여 600°C, 800°C, 1000°C 및 1200°C의 온도로 공기중에서 1시간 동안 하소한 후 로냉하여 분말을 합성하였다.

II-2. 분말의 특성실험

II-2-1. 시차열 분석

공침법으로 제조한 각 조성의 ZrO₂-MgO 계 분말을 Shimadzu사의 DT-30 시차열 분석기를 사용하여 승온속도 10°C/min로 1000°C까지 시차열 분석을 행하여 MgO 함량 변화에 따른 결정화 온도를 측정하였다.

II-2-2. X-선 회절분석

MgO의 첨가량과 하소온도 변화에 따른 상변화와 정방정 ZrO₂와 단사정 ZrO₂의 존재비를 정량적으로 결정하고 결정의 크기를 측정하기 위해 Rigaku사 회절 분석기를 사용하여 X-선 회절분석을 하였다. 이때 분석조건은 CuKα, 30 kV, 15 mA으로 행하였다.

여기서 정방정 ZrO₂와 단사정 ZrO₂의 존재비는 Garvie와 Nicholson¹⁴⁾에 의해 보고된 Polymorph method를 사용하였다. (식 1)

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_l(111)} \quad (1)$$

여기서, X_m = 단사정 ZrO₂의 분율

I_m(111) : 단사정 ZrO₂의 (111)면의 회절강도

I_m(11 $\bar{1}$) : 단사정 ZrO₂의 (11 $\bar{1}$)면의 회절강도

I_l(111) : 정방정 ZrO₂의 (111)면의 회절강도

정방정 ZrO₂와 단사정 ZrO₂의 결정크기(L_T와 L_M)는 각각 정방정 ZrO₂의 (111)면의 회절강도와 단사정 ZrO₂의 (11 $\bar{1}$)면의 회절강도를 사용하여 Scherrer¹²⁾의 다음 식으로 계산하였다.

$$T = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad \dots\dots\dots(2)$$

여기서, T : 결정크기

λ : 복사파 파장(CuKα)

β : 회절 피이크에서의 반가폭

θ : 회절 피이크 각도

II-2-3. 미세구조의 관찰

제조된 분말과 하소 이후의 입자상태 및 입자크기를 관찰하기 위하여 Mitachi mode의 TEM을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

II-2-4. 비표면적 측정

하소전후의 비표면적을 비교하기 위하여 Glas사 Laser-Glanulomtre-715 비표면적 분석기를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

공침법으로 제조한 ZrO_2 -MgO 계 분말의 시차열 분석 결과 MgO의 함량변화에 따른 ZrO_2 의 결정화 온도를 나타낸 것이 Fig.1이다. Fig.1에서 알 수 있는 바와같이 MgO가 첨가되지 않은 순수한 ZrO_2 에서는 420°C 부근에서¹⁰⁾ 결정화가 일어나며 MgO의 함량이 증가함에 따라 ZrO_2 의 결정화 온도가 점차 증가되어 25 mole%의 MgO가 첨가된 경우에는 560°C 정도에서 결정화가 일어난다. 순수한 ZrO_2 와는 많은 결정화 온도 차이가 있는 것을 볼 수 있다. 이는 MgO가 ZrO_2 와 고용체를¹¹⁾ 형성할때 MgO의 함량이 증가함에 따라 MgO가 ZrO_2 에 고용되기 위해서 많은 에너지가 필요하기 때문이라고 생각된다.

ZrO_2 -MgO 계 분말의 하소 전후의 비표면적 값을 Table 1에 나타내었다. Table 1은 비정질 분말과 800°C에서 1시간 동안 하소한 분말에 대한 BET 결과로 8 mole%와 14 mole%의 MgO가 첨가된 경우인데 비정질 상태에서는 157과 193 m^2/g 정도의 비표면적 값을 갖는데 하소된 후에는 14에서 19 m^2/g 으로 비표면적 값이 급격

Table 1. BET Result of Amorphous Powders and Powders Calcined at 800°C for 1 hr.

Composition	(m ² /g)	
	Amorphous	Calcined
92 ZrO ₂ - 8 MgO	157.4	14.4
86 ZrO ₂ - 14 MgO	193.2	19.4

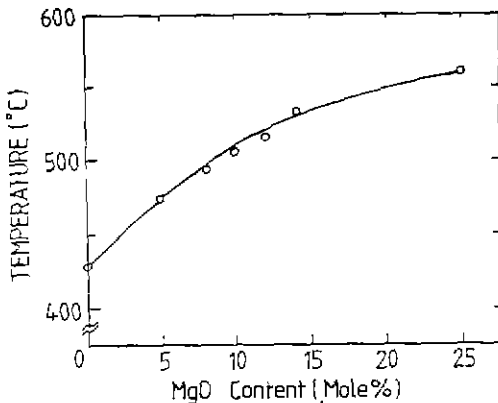


Fig.1. Crystallization temperature of ZrO_2 -MgO systems by DTA analysis on various MgO content.

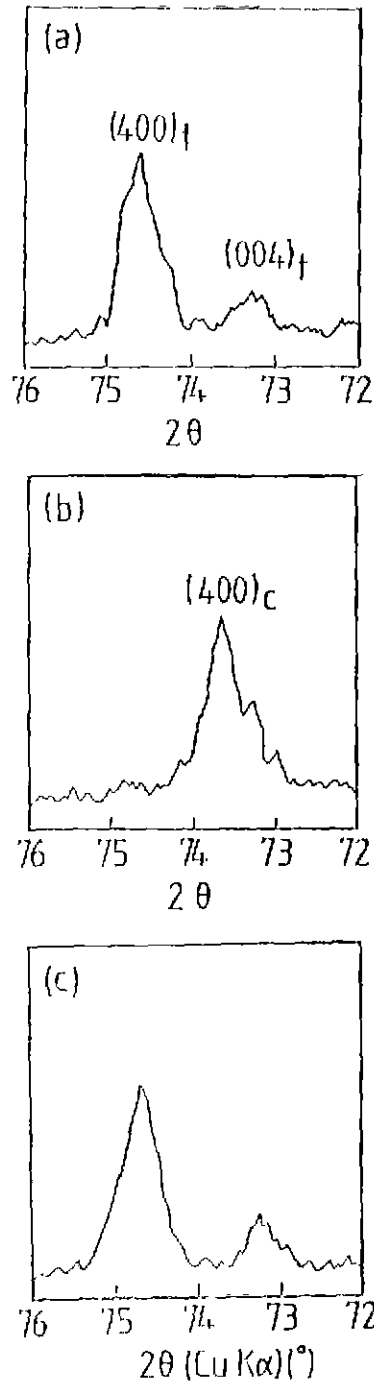


Fig.2. X-ray diffraction patterns of cubic ZrO_2 and tetragonal ZrO_2 .

(a) tetragonal ZrO_2 (97 ZrO_2 - 3 Y_2O_3)

(b) cubic ZrO_2 (90 ZrO_2 - 10 Y_2O_3)

(c) ZrO_2 -MgO powder Calcined at 1000°C for 1 hr.

히 락이짐을 볼 수 있다. 이것은 열처리 함에 따라 입자가 성장하였음을 보여주는 것이다.

X-선 회절분석에서 입방정 ZrO_2 와 정방정 ZrO_2 의 주 피이크가 서로 겹치기 때문에 이를 확인하기 위해 2θ 값이 $72^\circ \sim 76^\circ$ 사이의 피이크로 이 두 상을 구별하는 방법을 사용하였으며 이를 Fig.2에 나타내었다. Fig.2에서 (a)는 3 mole%의 Y_2O_3 가 첨가된 정방정 ZrO_2 이고 (b)는 10 mole%의 Y_2O_3 가 첨가된 입방정 ZrO_2 이다. (c)번은 본 실험의 모든 조성의 시료를 $1000^\circ C$ 에서 1 시간동안 하소한 분말의 회절도를 나타낸 것이다. 이 결과로 볼 때 (a)와 (c)가 같은 경향을 나타내는 것을 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서 실험한 분말들은 정방정 ZrO_2 임을 알 수 있다.

ZrO_2 -MgO 계 분말의 각각의 조성과 하소온도 변화에 따른 X-선 회절분석 결과를 Fig.3, Fig.4, Fig.5 그리

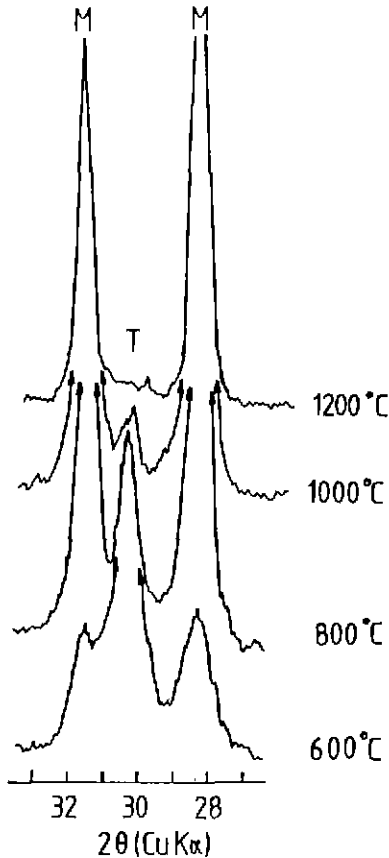


Fig.3. X-ray diffraction patterns of powders calcined at various temperature for 1 hr. ($100 ZrO_2 - 0 MgO$)

고 Fig.6에 나타내었다. 여기에서 Fig.3는 MgO가 첨가되지 않은 순수한 ZrO_2 의 X-선 회절분석 결과를 하소온도 변화에 따라 나타낸 그림이다. 그림을 보면 $600^\circ C$ 에서 하소한 시료에서 정방정 ZrO_2 와 단사정 ZrO_2 가 공존하고 있으며, 하소온도가 올라감에 따라 단사정 ZrO_2 의 양이 점차 증가하여 $1200^\circ C$ 로 하소한 시료에서는 거의 100%의 단사정 ZrO_2 가 존재함을 보이고 있다. 이와같이 순수한 ZrO_2 에서 $600^\circ C$, $800^\circ C$ 의 온도로 하소한 이후에도 정방정 ZrO_2 가 존재하는 것은 입자크기가 Garvie¹⁰가 지적한 임계입자크기($\approx 30 nm$)이하로 존재하여 정방정상이 존재하는 것으로 하소온도가 증가함에 따라 입자가 임계크기 이상으로 성장하여 단사정 ZrO_2 로 전이가 되는 것이다.⁹

Fig.4의 (a)는 5 mole%의 MgO가 첨가된 ZrO_2 의 하소온도 변화에 따른 X-선 회절피이크로 이 경우에는 $600^\circ C$, $800^\circ C$ 에서 거의 100%의 정방정 ZrO_2 가 존재하는 것을 볼 수 있으며 $1000^\circ C$ 에서 약간의 단사정상이 나타나며 $1200^\circ C$ 에서는 모두 단사정 ZrO_2 로 전이 되었다. 이와같이 MgO가 첨가됨에 따라 순수한 ZrO_2 에서와는 달리 정방정 ZrO_2 가 $1000^\circ C$ 까지 많은 양이 유지되었다. 이것은 MgO가 정방정 ZrO_2 에서 단사정 ZrO_2 로의 상전이를 억제한 것으로 생각된다. (b)는 8 mole%의 MgO가 첨가된 ZrO_2 의 X-선 회절 분석 결과로 (a)와 거의 같은 경

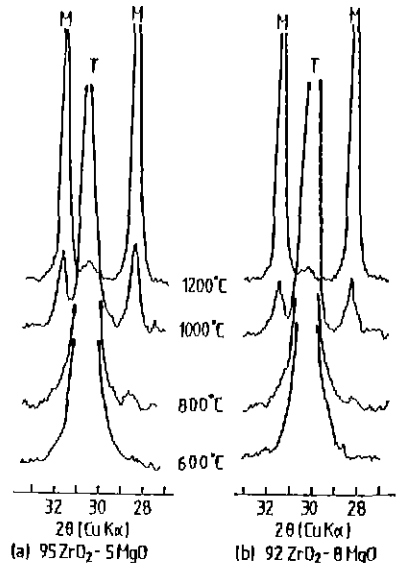


Fig.4. X-ray diffraction patterns of powders calcined at various temperature for 1 hr.

향을 나타내고 있다. 즉, 온도가 증가함에 따라 단사정 ZrO_2 가 증가하여 1200°C에서는 거의 100%의 단사정 ZrO_2 로 전이 되었다.

그리고, 10 mole%의 MgO 가 첨가된 ZrO_2 의 회절도인 Fig.5의 (a)에서 보면 1000°C까지 거의 정방정 ZrO_2 를

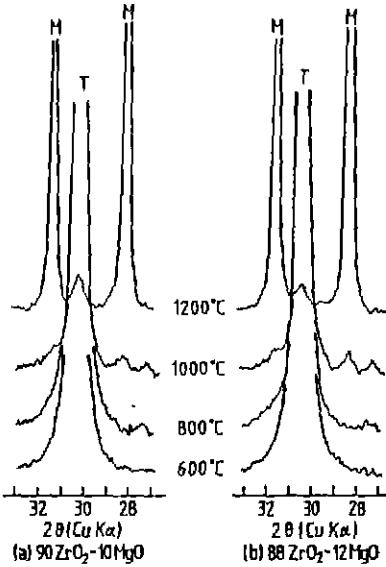


Fig.5. X-ray diffraction patterns of powders calcined at various temperature for 1 hr

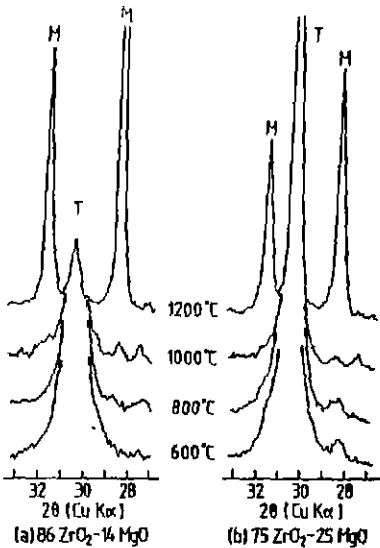


Fig.6. X-ray diffraction patterns of powders calcined at various temperature for 1 hr.

유지하다가 1200°C에서 급격히 단사정 ZrO_2 로 상전이됨을 보여주고 있다. 또한 12 mole%의 MgO 가 첨가된 경우에도 역시 10 mole%의 MgO 가 첨가된 경우와 마찬가지로 1200°C의 온도에서 급격한 상전이가 일어났다.

14 mole%의 MgO 가 첨가된 경우와 25 mole%의 MgO 가 첨가된 ZrO_2 분말의 하소온도 변화에 따른 X-선 회절 분석 결과를 Fig.6에 나타내었다. 이때에는 1000°C까지 정방정상을 유지하다가 1200°C에서도 역시 단사정 ZrO_2 로 상전이가 일어났는데 Fig.5의 (a)나 (b)의 경우와는 달리 1200°C에서도 정방정 ZrO_2 가 존재하는 것을 보여주고 있다. 특히 25 mole%의 MgO 가 첨가된 경우에는 1200°C에서도 많은 양이 정방정상이 존재하고 있는 것을 볼 수 있다.

Fig.7은 Fig.3에서 Fig.6의 X-선 회절분석 결과를 조성변화와 하소온도변화에 따른 정방정 ZrO_2 와 단사정 ZrO_2 의 정량적인 상대비로 종합하여 나타낸 것이다. 그림에서 보면 600°C에서 1000°C까지는 거의 정방정상이 존재하다가 1200°C로 온도가 올라감에 따라 정방정 ZrO_2 에서 단사정 ZrO_2 로의 급격한 상변태가 일어난다는 것을 알 수가 있다. 단지 순수한 ZrO_2 의 경우는 그 상변태가 서서히 일어나고 있으며 14 mole%와 25 mole%의 MgO 가 첨가된 경우 1200°C에서 상당량의 정방정 ZrO_2 가 존재하여 25 mole%의 경우 거의 40% 정도의 정방정 ZrO_2 가 존재하고 있다. 이와같은 결과로 볼때 MgO 가 정방정 ZrO_2 가 단사정 ZrO_2 로 전이되는 것을 억제하고 있으며 MgO 의

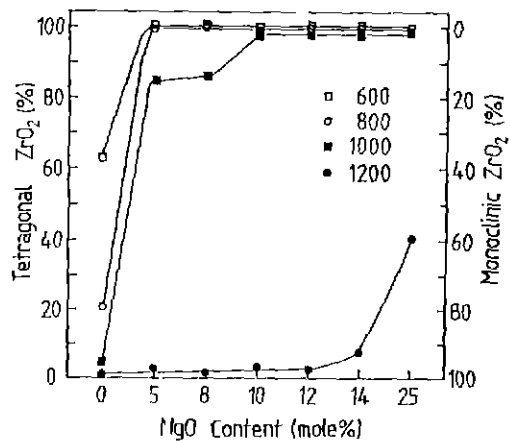


Fig.7. MgO content vs. ratio of tetragonal to monoclinic at ZrO_2 - MgO powders calcined at various temperature for 1 hr.

양이 증가할 수록 그 전이의 양도 줄어들음을 알 수 있다.

Fig.8은 ZrO_2 -MgO 계 분말의 결정크기를 식(2)를 사용하여 MgO의 mole%와 하소온도에 따라 나타내고 있다. Fig.8에서 보는 바와같이 600°C에서는 거의 20 nm의 크기를 유지하다가 1000°C에서는 ≈ 45 nm 까지 입자가 성장함을 보여주고 있으며 MgO의 첨가량에 따른 결정크기의 차이는 별로 나타나지 않았다. MgO가 첨가된 경우 800°C나 1000°C에서 정방정 ZrO_2 에서 단사정 ZrO_2 로의

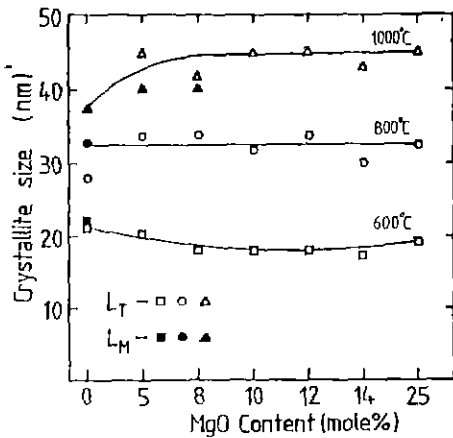


Fig.8. Crystallite size of tetragonal (L_T) and monoclinic (L_M) phases in powders calcined at various temperature for 1 hr.

상전이 임계입자 크기인 30 nm 보다 큰 34~45 nm의 입자 크기에도 정방정 ZrO_2 가 유지되고 있음을 보여준다. 이것은 MgO 첨가로 인한 결과로 생각되며 MgO의 함량이 증가됨에 따라서 정방정 ZrO_2 의 안정성이 커진다는 것을 알 수 있다. Fig.9는 ZrO_2 (8 mole% MgO) 분말의 TEM 사진으로 (a)는 공침법에 의해 얻어진 비정질 분말이며 (b)는 800°C에서 1시간 하소한 분말이다. 이 그림에서 비정질 분말은 매우 미세한 1차 입자들의 응집체로 이루어져 있으며 800°C로 하소한 경우 분말의 입자크기가 약 30 nm 정도임을 볼 수 있는데 이는 Fig.8의 X-선 회절강도로 부터 구한 입자크기와 거의 일치함을 보여준다.

한편, 정방정 ZrO_2 의 외부응력에 의한 영향을 Fig.10에 나타내었다. 그림에서 (a)는 12 mole%의 MgO가 첨가된 ZrO_2 분말로 800°C에서 1시간 하소된 경우이고 (b)는 14 mole%의 MgO가 첨가된 분말로 1000°C에서 하소된 경우이다. Fig.10에서와 같이 분쇄이후 정방정 ZrO_2 가 단사정 ZrO_2 로 전이 되었음을 알 수 있다. 그런데 800°C에서 하소된 경우보다 1000°C에서 열처리 된 분말이 분쇄 이후에 X-선 회절 피크상으로 보다 많이 전이됨을 볼 수 있다. 이것은 800°C에서 보다 1000°C에서 입자가 많이 성장하여 그 입자성장이 외부응력으로 인하여 정방정 ZrO_2 에서 단사정 ZrO_2 로 전이를 많이 일으키게 한 원인이라고 생각된다.

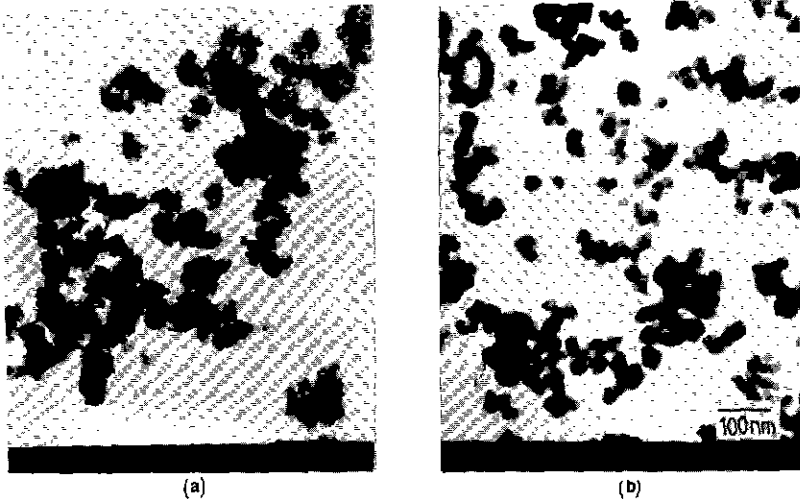


Fig.9. TEM photographs of 92 ZrO_2 - 8 MgO powder prepared by co-precipitation method (a) Amorphous (b) Calcined at 800°C for 1 hr.

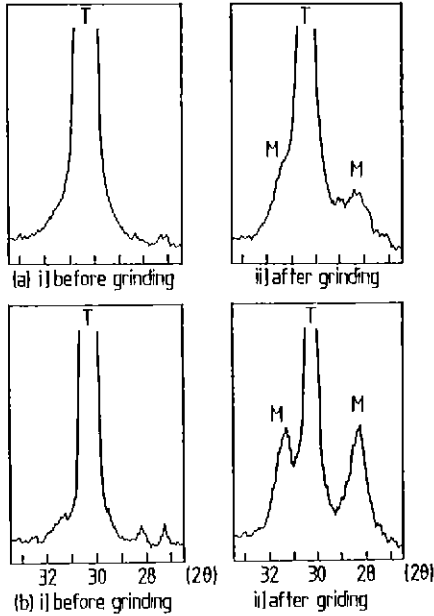


Fig.10. Effect of grinding on tetragonal to monoclinic phase transformation in (a) $88 ZrO_2 - 12 MgO$ ($800^\circ C$, 1 hr) and (b) $86 ZrO_2 - 14 MgO$ ($1000^\circ C$, 1 hr).

IV. 결 론

공침법으로 제조한 ZrO_2 -MgO 계의 분말특성에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공침법으로 제조한 ZrO_2 -MgO 계 분말의 경우 MgO의 함량이 증가할 수록 결정화 온도는 증가하였다.
2. ZrO_2 에 MgO를 첨가함에 따라 $1000^\circ C$ 까지 거의 100%의 정방정 ZrO_2 상을 얻을 수 있었다.
3. ZrO_2 -MgO 계 분말의 BET, X-선 회절분석결과 하소온도가 증가함에 따라 입자가 성장함을 보였다.
4. MgO의 첨가로 인하여 $\approx 45 nm$ 의 크기에서도 정방정 ZrO_2 상이 존재하였다.

REFERENCE

1. C.M. Wayman, "Martensite Transformation", in *Advanced in Ceramics*, Vol. 3, "Science and Technology of Zirconia", *The Am. Ceram. Soc.*

Inc., 64-81 (1981).

2. M. V. Swain et al, "Influence of Thermal Decomposition on the Mechanical Properties of Magnesia-Stabilized Cubic Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (5) 358-362 (1983).
3. R. C. Garvie et al, "Structure and Thermomechanical Properties of Partially Stabilized ZrO_2 in the CaO- ZrO_2 System", *ibid.*, **55**(3) 152-157 (1972).
4. M. Ruhle et al, "Microstructure Studies of Y_2O_3 -Containing Tetragonal ZrO_2 Polycrystals (Y-PSZ)", in *Advanced in Ceramics*, Vol.12, *The Am. Ceram. Soc., Inc.*, 352-370 (1983).
5. R. C. Garvie et al., "Ceramic Steel", *Nature* **258**, 703-704 (1975).
6. D. L. Porter et al, "Transformation-Toughening in Partially Stabilized Zirconia", *Acta Metallurgica*, **27**, 1649-1654 (1973).
7. Nils Claussen et al, "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics", *Ceram. Bull.*, **56**(6) 559-562 (1977).
8. Y. Murase and E. Kato, "Role of Water Vapor in Crystallite Growth and Tetragonal-Monoclinic Phase Transformation of ZrO_2 ", *ibid.*, **66**(3) 196-200 (1983).
9. T Mitsuhashi et al., "Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO_2 ", *ibid.*, **57**(2) 97-101 (1974).
10. M. I. Osendi et al., "Metastability of Tetragonal Zirconia Powders", *ibid.*, **68**(3) 135-139 (1985).
11. R. C. Garvie and P. S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System", *ibid.*, **55**(6) 303-305 (1972).
12. H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Chap. 9, *John Wiley & Sons*, New York, 1954.
13. C. F. Grain, "Phase Relations in the ZrO_2 -MgO System", *ibid.*, **50**(6) 288-290 (1967).
14. R. C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", *J. Phy. Chem.*, **69**(4) 1238-43 (1965).