

공침법에 의한 지르코니아분말의 합성 및 특성

III) $ZrO_2-Y_2O_3-Bi_2O_3$ 의 특성 및 소결성

윤종석·이동인·오영제*·이희수

연세대학교 요업공학과

*한국과학기술원 무기재료연구실

(1989년 7월 27일 접수)

A Synthesis and Characteristics for Zirconia Powders by Coprecipitation Method :

III) The Properties and Sinterabilities of $ZrO_2-Y_2O_3-Bi_2O_3$

Jong-Suk Yoon, Dong-In Lee, Young-Jei Oh* and Hee-Soo Lee

Dept. of Ceramic Engineering Yonsei University

*Inorganic Mater. Lab., KAIST

(Received July 27, 1989)

요 약

$ZrO_2-Y_2O_3$ 계에 소결조제로서 Bi_2O_3 를 첨가한 3 성분계의 분말을 공침법으로 합성하여 그의 분말특성 및 소결성을 조사하였다.

Bi_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 $ZrO_2-Y_2O_3-Bi_2O_3$ 계는 완전안정화지르코니아와 부분안정화지르코니아를 막론하고 결정화온도는 증가하였으며, 비표면적은 감소하였다. 특히, 부분안정화지르코니아에서는 단사정이 생성되었다.

Bi_2O_3 의 첨가량증가로서 저온액상생성에 의한 소결성이 증진되었다.

ABSTRACT

The physical properties and sinterabilities of $ZrO_2-Y_2O_3-Bi_2O_3$ ternary system powder prepared by coprecipitation were investigated.

The crystallization temperatures of ternary system were increased and the specific surface areas were decreased with increasing Bi_2O_3 amount as sintering agents both PSZ and FSZ. Especially, the partially stabilized zirconia showed monoclinic phase.

The sinterability was increased with the amount of Bi_2O_3 added which caused liquid phase sintering.

1. 서 론

$ZrO_2-Y_2O_3$ 계 세라믹스는 조성에 따라 전기적성질 또는 기계적성질이 우수하나¹⁻⁵⁾ 소결온도가 1700~1900°C 정도이고 약 1600°C 정도에서 심한 입자성장이 일어나서

치밀화가 어렵다. 따라서, 보다 미세입자의 사용이나 Bi_2O_3 와 같은 소결조제의 첨가가 필요하게 된다⁶⁻⁹⁾.

Burggraaf¹⁰⁾ 등은 $ZrO_2-Y_2O_3-Bi_2O_3$ 계에 대하여, Bi_2O_3 가 첨가되면 액상소결에 의한 소결온도의 저하로서 치밀화가 촉진된다고 발표하였다.

본 연구에서 시도하고자 한 점은 Bi_2O_3 를 가미한 공침법에 의한 분말합성과 소결체의 밀도조정을 위해 합성분말 입자의 미세화효과와 Bi_2O_3 첨가효과를 검증하였다는 점이다. 따라서, 공침법으로 제조한¹¹⁻¹⁴⁾ $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 계 미세분말로서 Bi_2O_3 첨가에 따른 제조분말의 물성 및 그의 소결성을 조사하였으며, 연구대상물의 조성은 $\text{ZrO}_2-8\text{ m/oY}_2\text{O}_3$ 와 $\text{ZrO}_2-3\text{ m/oY}_2\text{O}_3$ 로서 소결조제는 Bi_2O_3 를 택하였다.

2. 실험

2.1. 출발물질

특급시약으로 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 및 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (Aldrich Chem. Co.)를 출발물질로 하고, 침전제로는 NH_4OH (Yakuri Chem. Co.)를 취하였다.

2.2. 제조공정

2.2.1. 공침물의 구성

3 성분계 ($\text{ZrO}_2-3\text{ m/oY}_2\text{O}_3$)- $x\text{Bi}_2\text{O}_3$ 계와 ($\text{ZrO}_2-8\text{ m/oY}_2\text{O}_3$)- $x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 1, 3, 5\text{ m/o}$)를 합성하기 위하여 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 를 화학양론적으로 각각의 수용액을 2차증류수로 만든 후, 이들을 혼합하여 혼합수용액을 얻었다. 다음, 침전제로 NH_4OH 용액을 가하여 본 연구팀에서 선정된¹⁵⁾ pH 10의 조건하에서 침전물을 얻었다.

2.2.2. 공침물의 세척

공침물의 세척제로 2차증류수를 사용하였으며, 이때 세척은 세척제의 이온이동도와 여과액의 이온이동도가 같아 질때까지 세척을 반복하였다¹⁶⁾.

2.2.3. 건조

세척후 3 성분계 비정질 수화물의 건조는 파립억제효과가 좋은 동결건조법으로 시행하였다¹⁵⁾.

2.3. 소결시편 제조

합성분말로서 1차적으로 1000 kg 중으로 가압성형후 2차적으로 6600 kg 중으로서 isostatic pressing 하여 $2.5 \times 14\text{ mm}\phi$ 의 pellet 상으로 성형한 후, $1200\sim 1500^\circ\text{C}$, 2~8 시간동안 공기중에서 삼압소결하여 소결시편을 얻었다.

2.4. 측정 및 관찰

건조된 비정질수화물과 하소분말, 소결시편의 특성조사는 XRD, DTA, 비표면적 및 입경분포, ICP (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) 분석 및 소결체의 기공률, 미세구조의 관찰등을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하소온도

3 성분계 합성분말의 결정화온도를 알아보기 위한 DTA 결과는 Table 1 과 같다. 완전안정화지르코니아인 ($\text{ZrO}_2-8\text{ m/oY}_2\text{O}_3$)- $x\text{Bi}_2\text{O}_3$ (이하 8 YZBx 로 약기함)과 부분안정화지르코니아인 ($\text{ZrO}_2-3\text{ m/oY}_2\text{O}_3$)- $x\text{Bi}_2\text{O}_3$ (이하 3 YZBx 로 약기함)의 결정화온도는 Bi_2O_3 의 첨가량이 1, 3, 5 m/o 로 증가함에 따라 증가하였으며, 8 YZB5는 520°C 이고 3YZB5는 510°C 이다. 따라서, 본 실험에서 완전결정화를 기하기 위한 분말의 하소온도를 600°C 이상으로 설정하였다.

3.2. 분말의 특성화

Bi_2O_3 를 첨가한 하소분말의 비표면적은 Fig.1 과 같다.

Table 1. Crystallization temperatures of $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ powders.

Sample	Crystallization temperature ($^\circ\text{C}$)
8 YZ	470
8 YZB 1	470
8 YZB 3	490
8 YZB 5	520
3 YZ	440
3 YZB 1	460
3 YZB 3	490
3 YZB 5	510

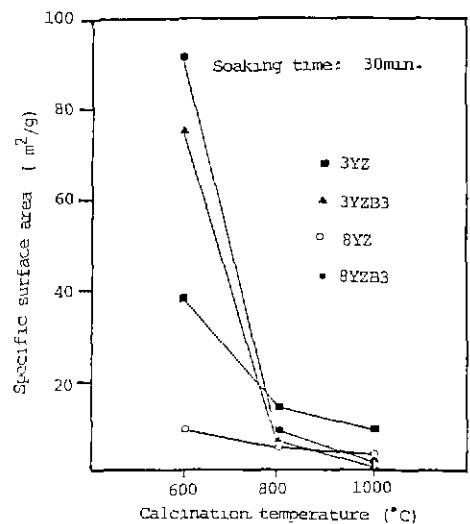


Fig.1. Specific surface area vs calcination temperatures.

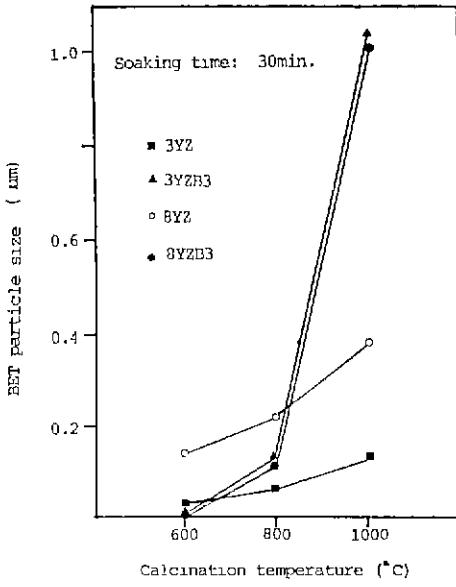


Fig. 2. Equivalent BET particle size vs calcination temperature.

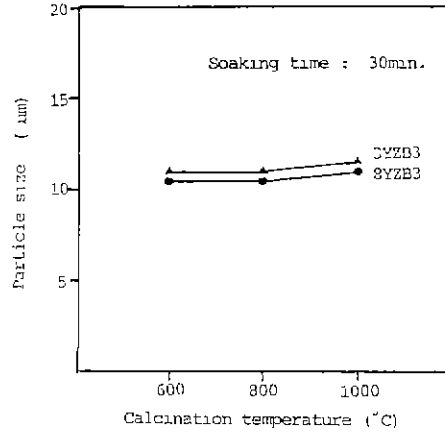


Fig. 3. Average particle size vs calcination temperature

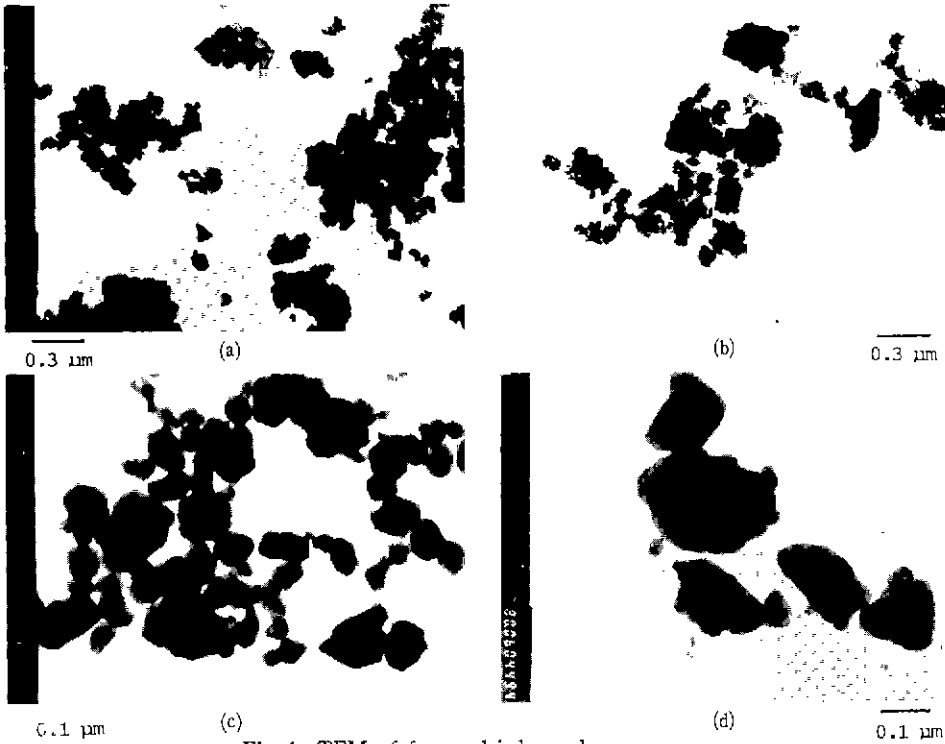


Fig. 4. TEM of freeze dried powders.
 a) 8 YZ b) 3 YZ c) 8 YZB3 d) 3 YZB3
 Calcined condition 800°C, 30 min.

처에서 급격한 감소를 보이고 있다. 이는 Bi_2O_3 가 용융되기 시작하여 분말내의 액상형성에 따른 입자의 성장과 과립형성때문임을 Fig.2의 입경분포와 Fig.4의 TEM 사진 결과가 이를 입증하고 있다. 또한, Bi_2O_3 를 미량 첨가한 경우, 입자크기는 감소하나 이때에도 액상에 의한 과립형성이 생기고 있다.

평균입자크기에 대한 결과는 Fig.3과 같다. 3 YZ에 비하여 다공성분말인 8 YZ^{15,17)}에 Bi_2O_3 를 첨가한 8 YZB 계의 평균입자크기가 작았다.

Bi_2O_3 첨가에 따른 XRD는 Fig.5와 같다. 8 YZBx는 Bi_2O_3 첨가량에 관계없이 입방정상만을 보이고 있으나¹⁶⁾ 3

YZBx는 Bi_2O_3 를 1m/o 첨가하면, 입방정과 정방정상이 공존하며, Bi_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 단사정상을 보이고 있다.

8 YZB1과 3 YZB1의 ICP 분석결과는 Table 2와 같다. 1350°C에서 소결한 시편에서의 Bi_2O_3 양은 최초의 조성에 대한 Bi_2O_3 양에 비하여 약 60~65%만을 유지하고 있다.

3.3. 소결성

Bi_2O_3 첨가에 따른 소결성에 대한 결과는 Fig.6과 같으며, 본 실험에서는 기공률로서 나타내었다. Bi_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 기공률이 감소하였는데, 이는 저온 액상생성에 의한 소결축진과 Bi^{3+} 의 높은 반응성 때문이라고 생각된다. 3 YZ의 경우, 기공률이 4%이나 Bi_2O_3 를 5% 첨가하면, 1350°C에서 1.3%의 기공률을 보여 Bi_2O_3 가 소결축진에 큰 효과를 나타내고 있다는 것을 알 수 있다.

소결체의 SEM 사진은 Fig.7과 같다. Bi_2O_3 를 1m/o 첨가하면, 입자성장이 없는 상태에서 소결성이 향상되나, 3m/o 이상 첨가하면 소결성의 향상과 함께 1350°C에서 1~2 μm 정도의 입자성장을 보이고 있어 Bi_2O_3 가 입자성장에도 영향을 끼치고 있다.

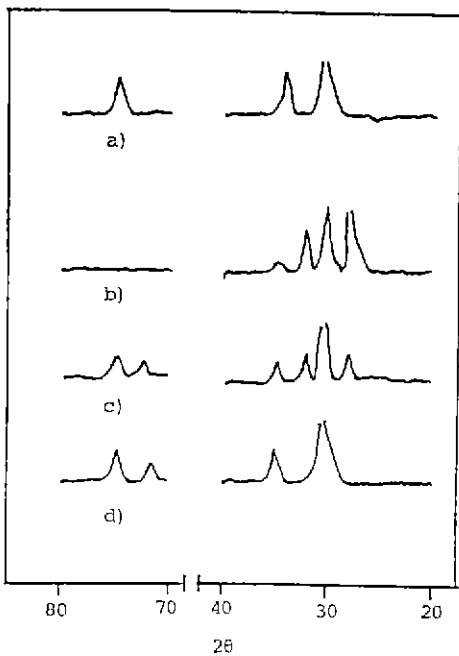


Fig. 5. XRD of freeze dried powders.
a) 8 YZB3 b) 3 YZB5 c) 3 YZB3 d) 3 YZB1
Calcined condition : 800°C, 30 min.

Table 2. Quantitative analysis of Bi_2O_3 contents of sintered specimen.

Sample	Calculated (w/o)	Observed (w/o)	Gain (%)
8 YZB 1-co-ppt	3.4	2.0	59
3 YZB 1-co-ppt	3.5	2.2	65

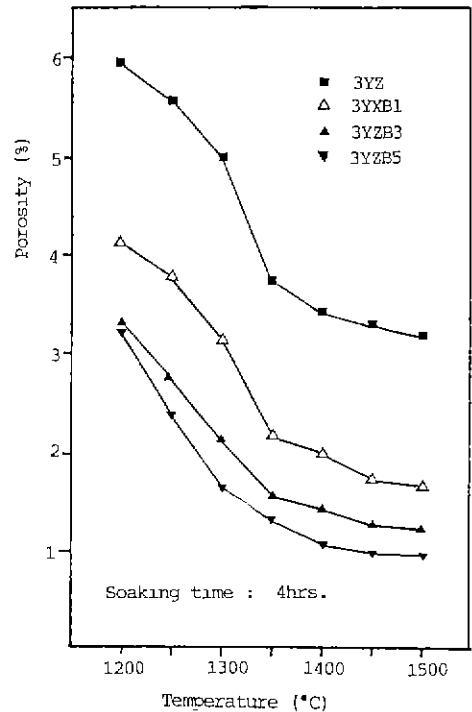


Fig. 6. Porosity changes vs temperatures of 3 YZB system.

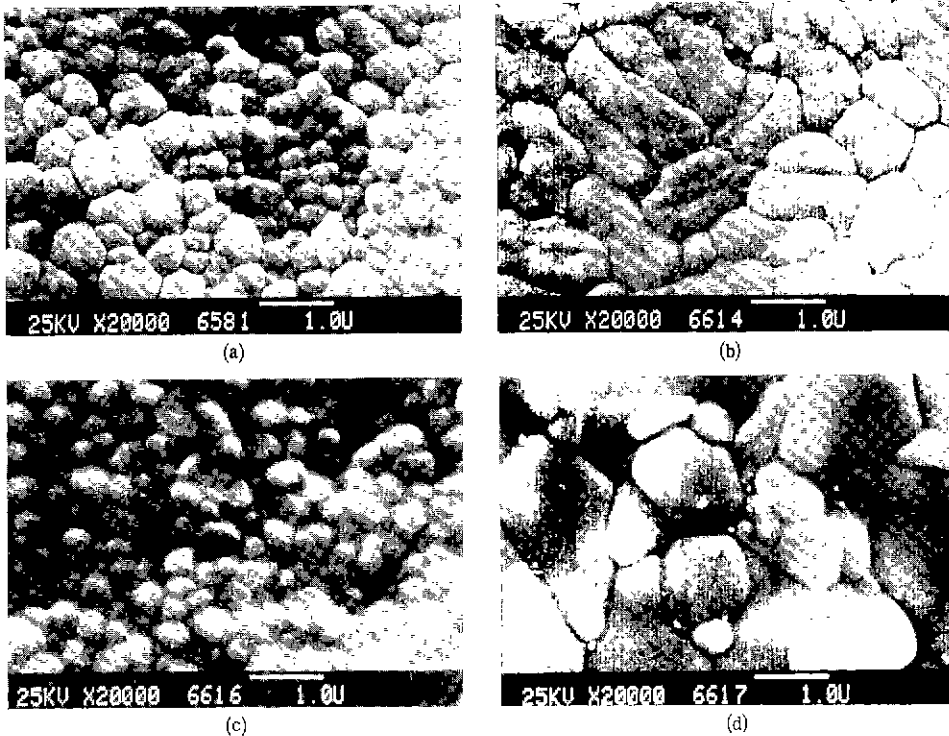


Fig. 7. SEM of sintered bodies at various compositions.

a) 3 YZB 1 b) 3 YZB 3 c) 8 YZB 1 d) 8 YZB 3

Sintering condition : 1350°C, 4 hrs.

4. 결 론

공침법에 의한 $ZrO_2-Y_2O_3-Bi_2O_3$ 계 합성분말의 특성 및 그의 소결성에 관한 본 연구범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Bi_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 3 YZB 계와 8 YZB 계의 결정화온도는 증가하였으며, 분말의 비표면적은 감소하였다.

2) 부분안정화지르코니아에서 Bi_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 단사정상이 생성되었다.

3) Bi_2O_3 첨가에 따라 저온 액상생성에 의한 액상소결이 촉진되었으며, 비교적 저온인 1350°C에서도 기공률이 1%정도인 높은 소결성을 나타내었다.

REFERENCES

1. D.R. Clarke and F. Adar, "Measurement of the Crystallographically Transformed Zone Produced

by Fracture in Ceramics Containing Tetragonal Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (6) 284-288 (1982).

2. C. Pascal, J.R. Durado and P. Duran, "Electrical Behavior of Doped-Yttria Stabilized Zirconia Ceramic Materials", *J. Mater. Sci.*, **18**, 1315-1322 (1985).

3. T.H. Etsell and S.N. Flengas, "N-type Conductivity in Stabilized Zirconia Solid Electrolytes", *J. Electrochem. Soc.*, **119** (1) 1-7 (1972).

4. T. Masaki, "Mechanical Properties of Toughened $ZrO_2-Y_2O_3$ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (8) 638-640 (1986).

5. F. Lange, "Transformation Toughening", *J. Mater. Sci.*, **17**, 225-231 (1982).

6. J. Takahashi, H. Iwahara and T. Arai, "High Oxide Ion Conduction in Sintered Oxides of the

- System $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ ", *J. Appl. Electrochem.*, **5** (3) 187-195 (1975).
7. A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, "Preparation and Electrical Properties of a Monophasic $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ Solid Electrolyte", *Mat. Res. Bull.*, **19**, 613-619 (1984).
 8. M.J. Verkerk and A.J. Burggraaf, "Effect of Impurities on Sintering and Conductivity of Yttria-Stabilized Zirconia", *J. Mater. Sci.*, **17**, 3113-3122 (1982).
 9. K. Haberk, "Characteristics and Sintering Behavior of Zirconia Ultrafine Powders", *Ceramurgia Int.* **5**, 148-154 (1979).
 10. K. Keizer and A.J. Burggraaf, "The Effect of Bi_2O_3 on the Electrical and Mechanical Properties of $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ Ceramics", *J. Mater. Sci.*, **17**, 1095-1102 (1982).
 11. W.H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (1) 19-22 (1981).
 12. E. Crucean and B. Rand, "Calcination of Zirconia Gels", *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **79**, 58-64 (1979).
 13. D.M. Corneille, "Coprecipitation Process for Thermionic Cathode Type Materials", U.S. Patent **4359489** (1981).
 14. R.C. Garvie, "Ceramic Steel?", *Nature(London)* **258**, 703-705 (1975).
 15. D.G. Bang, J.S. Yoon and H.S. Lee, "A Synthesis and Characteristics for $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ System Powders by Coprecipitation Method; I The Properties and Sinterabilities of $\text{ZrO}_2-8\text{m/o Y}_2\text{O}_3$ ", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** (2) 242-248 (1989).
 16. Y.J. Oh, H.J. Jung and H.S. Lee, "Effect of M_2O_3 on the Sinterability and Electrical Conductivity of $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ System(III) : Ceramics of the $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ System", *ibid.*, **23** (3) 87-93 (1986).
 17. J.S. Yoon and H.S. Lee, "A Synthesis and Characteristics for Zirconia Powders by Coprecipitation Method; II. The Properties and Sinterabilities of $\text{ZrO}_2-3\text{m/o Y}_2\text{O}_3$ ", *ibid* **26** (4) 532-538 (1989).