

## Zirconia 성형체의 미세구조와 콜로이드/계면변수와의 상관관계에 대한 분석

장현명·한규호·이기강\*·정한남\*

포항공과대학 재료·금속공학과

\*산업과학 기술 연구소 에너지 연구부

(1989년 12월 4일 접수)

---

### Correlation of the Green Microstructure of $ZrO_2$ with the Colloid/Interface Variables

Hyun M. Jang, Kyu H. Han and Ki G. Lee\* and Han N. Cheong\*

Dept of Materials Science and Metallurgy, Pohang Institute of Science and Technology(POSTECH)

\* Department of Energy, Research Institute of Industrial Science and Technology(RIST).

(Received December 4, 1989)

#### 요 약

$ZrO_2$  성형체의 미세구조와 소결특성을 안정도비(W)로 표현되는 콜로이드 시스템의 동력학적 안정도와 계면특성의 관점에서 분석하였다. 합성한 성형체의 밀도와 최대빈도 기공반경(MFPR)은 시스템의 안정도비와 직접적인 상관관계를 가짐을 발견하였으며, 이러한 관찰사실들을 콜로이드계에서의 임계안정도비라는 새로운 개념과 입자간에 작용하는 포텐셜 에너지로써 설명하였다. 또한 고밀도, 균일기공의 미세구조를 가진 성형체를 콜로이드의 시스템으로부터 합성하기 위해서는 입자간에 존재하는 포텐셜 에너지 장벽이 임계치 이상이 되어야함을 알 수 있었다.  $ZrO_2$  슬립의 동력학적 안정도와 성형밀도의 증진을 위해서 donor-acceptor 상호작용이라는 개념을 적용하였으며 이 경우 성형체 밀도의 현저한 상승효과를 관찰할 수 있었다.

#### ABSTRACT

The green microstructure and sintering behavior of  $ZrO_2$  were analyzed in terms of kinetic stability (measured by the stability ratio ; W) and interfacial characteristics of colloidal suspension. Green density and the most frequent pore radius(MFPR) of green body were directly correlated with the stability ratio. These observations were explained using a concept of the critical stability ratio( $W_c$ ) and the potential energy of two interacting particles in colloidal suspension. Analysis of the data also indicates that the potential energy barrier between two interacting colloid particles should be higher than its critical value for a fabrication of  $ZrO_2$  green body with dense and uniform microstructure. Besides, We have successfully applied a concept of the donor-acceptor interaction to increase the kinetic stability of  $ZrO_2$  slip and density of green body.

## 1. 서 론

요업재료의 기계적 성질은 재료의 미세구조와 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 요업재료의 낮은 인성은 시편의 제조과정이나 소결과정에서 나타나는 불균일한 미세구조에 기인한다. 이 점을 보완하기 위하여 분말합성, 성형 및 소결방법에 대해 많은 연구가 이루어져 왔으나 근본적인 해결은 아직도 이루어지지 못하고 있다. Bowen<sup>1-3)</sup> 및 Aksay<sup>4,5)</sup> 등은 소결과정에서 나타나는 미세구조상의 불균일화를 줄이기 위해서는 균일한 미세구조를 가진 성형체를 제조해야 한다고 제시하였으며, Rhodes<sup>6)</sup> 및 Barringer<sup>1,2,7,8)</sup> 등은 균일한 크기와 응집되지 않은 분말(Unagglomerate Powder)을 공정에 사용함으로써 소결과정에서 나타나는 불균일한 미세구조를 줄이며 소결시간과 온도를 상당히 줄일 수 있다는 것을 보고하였다.

공정과정에서 유발되는 불균일한 미세구조를 줄이고 재료의 고순도를 유지하며 정밀한 조성제어를 위해서는 전형적인 기존의 제조공정에 대한 새로운 돌파구가 요구되고 있다. 최근에 이러한 돌파구중의 하나로 콜로이드/계면 화학을 이용하여 균일한 미세구조를 가지는 성형체를 합성하는 연구가 진행되고 있으며 이를 "Densely Packed Uniform Colloid Process"라고 부르고 있다<sup>9)</sup> 이 방법에서는 대략 0.05-1.0 $\mu\text{m}$  사이의 균일한 크기를 가지는 세라믹 콜로이드 미립자를 이용하여(혹은 합성하여) 미립자의 계면특성을 적절히 제어함으로써 치밀하고 균일한 미세구조의 성형체를 제조한다. 이러한 방법에 의하여 합성한 소결체는 기공의 크기가 극소화되고 균일한 크기의 기공을 가질뿐만 아니라 입자(grain)의 크기 분포도도 균일한 우수한 미세구조를 나타내고 있다<sup>3,4,7,10)</sup>.

본 연구에서는  $\text{ZrO}_2$  미립자의 콜로이드/계면 화학적 변수가 성형체의 미세구조와 소결특성에 미치는 영향을 정량적으로 분석, 검토하였다. 먼저 콜로이드 서스펜션내에서  $\text{ZrO}_2$  입자들의 계면화학적 변수들(제타전위, 안정도비 등)을 측정하였고, 이들 변수들이 성형체의 밀도, 기공의 분포도 및 소결특성에 미치는 영향에 관하여 조사하고 분석하였다. 또한 성형체내에서 응집입자 형성을 최소화하는 조건에 대해서 연구하였으며, 불균일 응집체의 형성을 극소화하고 고밀도의 성형체를 제조하기 위해서는 임계안정도비(Critical Stability Ratio, Wc)라는 새로운 개념을 도입함이 중요함을 제시하였다. 본 연구의 대상인  $\text{ZrO}_2$  미분말은 입자간 응집력(혹은 인력)의 척도인 Hamaker

상수(A)가  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 나  $\text{SiO}_2$  등 다른 산화물계 세라믹스의 그것보다 매우 크기 때문에(미립자의 분산매가 수용액인 경우  $A(\text{ZrO}_2)=13.95 \times 10^{-20} \text{ J}$ ;  $A(\text{Al}_2\text{O}_3)=4.5 \times 10^{-20} \text{ J}$ ;  $A(\text{SiO}_2)=0.85 \times 10^{-20} \text{ J}$  정도가 된다<sup>11,12)</sup> 입자간의 강한 인력에 기인하여 균일한 분산과 고밀도, 균일 미세구조의 성형체를 합성하기가 매우 어렵다. 따라서 본 연구에서는 입자간에 작용하는 강한 응집력을 상쇄하여 균일 분산과 성형을 가능하게 하는 전기적 반발력의 극대화 조건에 대해서 조사하였으며 콜로이드 서스펜션내에서의 이러한 반발력 또는 입자의 안정도가 성형체의 밀도와 미세구조에 미치는 영향에 대해 체계적으로 조사하고 자료를 분석하였다.

## 2. 실험방법

본 연구를 통하여 수행한 실험과정을 개략도로 하여 Fig.1에 나타내었으며 각 단계에서 수행한 실험조건과 방법을 분류하여 아래에 기술하고자 한다.

### 2.1. 사용원료

본 실험에서 사용한 원료는 일본 고순도 화학 제품인  $\text{ZrO}_2$ 이며(1%  $\text{HfO}_2$ 가 함유됨), 기본 입자 단위(primary particle)의 크기는 Fig.2의 투과전자현미경(TEM, JEM-1200EX; JEOL Inc.)의 사진에서 알 수 있듯이 대략 50-100nm 정도이다. Laser 광산란을 이용한 입도분석(Granulomètre 850; Alcatel Co.)의 결과, 입도분포는

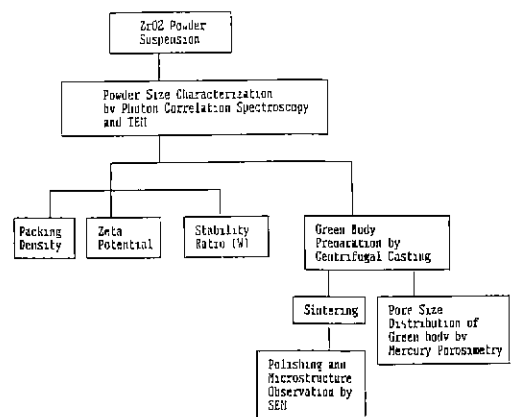


Fig.1. Schematic flow diagram of experimental procedure for the study of the effects of colloid/interface variables on the green microstructure and sintering behavior of  $\text{ZrO}_2$ .

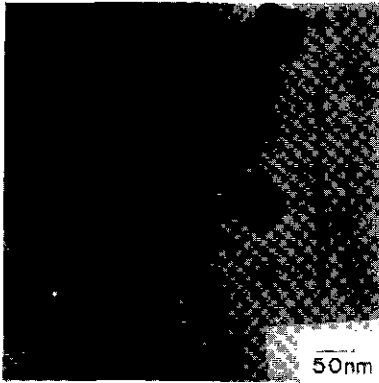


Fig.2. Transmission electron micrograph of the zirconia primary particles.

0.1-5 $\mu\text{m}$  사이이었으며 평균입도는 0.9 $\mu\text{m}$ (900nm)이었다. 이 결과는 광산란을 이용한 입도 분석이 기본입자단위의 크기에 관한 정보를 주지 못하고  $\text{ZrO}_2$  미립자간의 강한 응집력에 의해 뭉쳐진 입자간 응집단위(flocculate unit)의 크기에 관한 정보만을 준다는 것을 가리키고 있다. 이는  $\text{ZrO}_2$ 가 가지고 있는 높은 Hamaker 상수에 기인하는 현상이며  $\text{ZrO}_2$ 의 균일 분산이 매우 어렵다는 점을 지적하고 있다.

## 2.2. 콜로이드 특성 측정 및 시편제조

### 2.2.1. Packing Density의 측정

콜로이드 분산체의 pH가 packing density에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH 변화에 따른  $\text{ZrO}_2$  분말의 packing density를 측정하였다. 눈금이 새겨진 시험관에 3g의  $\text{ZrO}_2$  분말과 이산화탄소를 제거한 증류수 20cc를 넣고 초음파 분산기로 5분동안 분산하였다. 분산된  $\text{ZrO}_2$  서스펜션을 밀봉한 후 12시간동안 숙성(aging)하면서 입자계면에서의 충분한 수화(hydration)를 유도하였다. 숙성이 끝난 분산체를 초음파 탐침(Ultrasonic Probe, Model Number 2000; B. Braun Sonic, Inc.)으로 강력하게 재분산시킨 후에 마이크로 피펫을 사용하여  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{KOH}$ 를 가하면서 서스펜전의 pH를 조절하였다. pH 조절이 끝난 후 분산물에 질소기체를 불어넣고 밀봉한 후 중력에 의하여 침전이 일어나도록 하였다. 완전히 침전이 일어난 후에 침전물의 부피를 읽었고 이 값을 이용하여 침전물의 밀도를 계산하였다.

### 2.2.2. 제타전위측정

제타전위(Zeta Potential)의 측정은 Pen Kem사의 Lazer Zee Meter(Model 501)를 사용하였다. 0.01g의

$\text{ZrO}_2$  분말을 100cc 증류수에 넣고 초음파 탐침을 이용하여 5분간 강력하게 분산시켰다. 분산체를 12시간동안 숙성한 후  $\text{HNO}_3/\text{KOH}$ 를 적정량 가하여 pH를 조절하였다. pH 조절이 끝난 5분 후에 약 25cc의 서스펜전(분산계)을 micro-electrophoresis cell에 주입한 후 주어진 전기장하에서 이동하는  $\text{ZrO}_2$  입자들의 군속도(group velocity)를 측정하고 Smoluchowski 식을 사용하여 제타전위를 산출하였다<sup>12)</sup>.

### 2.2.3. 안정도비(W)의 측정

안정도비(Stability Ratio 혹은 Retardation Factor, W로 표시함)란 두개의 입자가 열운동에 의해 접근할 때 입자간 반발력에 의해 충돌-응집반응의 속도상수( $k$ )가 감소하는 정도를 나타내는 것으로 Fuchs의 이론<sup>13)</sup>에 의하면

$$W = k_r/k_s = 2a \int_{2a}^{\infty} \exp\{V(r)/kT\} r^{-2} dr \dots\dots(1)$$

이 된다. 여기서  $k_r$ 은 두 입자간의 포텐셜에너지 장벽이 없을 때 일어나는 빠른 응집반응(Smoluchowski limit)의 속도상수이며,  $k_s$ 는 두 입자간의 포텐셜에너지장벽( $V(r)$ )이 존재할 때 입자간 응집반응의 속도상수이다. 따라서 W는 항상 1보다 크거나 같아야 한다. Timasheff의 이론<sup>14)</sup>에 의하면 응집하는 미립자 서스펜전이 일정한 파장(500nm 근처)의 광에 대해서 나타내는 흡수도(absorbance 혹은 turbidity;  $\tau$ )의 시간 변화율을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$d\tau/dt = -k_s \cdot K \cdot \text{No}^2 \cdot \lambda^2 / (1 + k_s \cdot \text{No} \cdot t)^2 \dots\dots(2)$$

여기서  $\tau$ 는 흡수도,  $t$ 는 응집시간, K는 비례상수,  $\lambda$ 는 입사광의 파장이며, No는 서스펜전의 단위 부피당 존재하는 초기의 응집되지 않은 미립자의 수이다. (2)식에서  $t \rightarrow 0$ 가 되면  $d\tau/dt$ 는  $k_s$ 에 직접적으로 비례하기 때문에  $d\tau/dt$ 를 서스펜전의 여러 조건에서 측정하고 이 값을 콜로이드 미립자의 등전점(isoelectric point) 혹은 영전하점(point-of-zero-charge)<sup>15,17)</sup>의 조건(입자간 포텐셜에너지 장벽이 없는 조건)에서 측정된  $d\tau/dt$  값과의 상대적 비를 구함으로써 W를 산출할 수 있다.(1)식 참조).

안정도비의 측정은 Perkin-Elmer사의 Lambda 15 UV/VIS Spectrophotometer를 사용하여 수행하였다. 0.2g의  $\text{ZrO}_2$  분말을 100cc 증류수에 넣고 약 5분간 분산시킨 후 12시간동안 숙성하였다. 숙성된 분산체에  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{KOH}$ 를 가하여 pH를 조절한 후 5시간동안 다시 숙성하였다. 숙성이 끝난 분산체의 pH를 다시 조절하고 재분산

한 후에 약 10ml의 콜로이드 서스펜션(분산계)을 quartz cell에 넣고 시간변화에 따른 흡수도를 측정하였다. 이때 reference cell에는 동일하게 pH가 조정된 증류수를 넣었다. 측정은 분산계를 cell에 주입한 즉시 행하였으며 cell에 빛이 통과하는 지점은 cell의 상단부분으로 부터 분산물의 meniscus의 바로 아래부분이 되도록 하였다. 따라서 시간이 증가함에 따라 ZrO<sub>2</sub>콜로이드 미립자들이 응집한 후 침전하여 흡수도가 점점 감소하였다. 본 실험에서 흡수도의 시간 변화율은 700nm의 파장조건 하에서 측정하였다.

2.2.4. 성형체(wet cake) 제조

본 실험에서는 원심분리기를 이용하여 분산계의 원심력 침전을 유도하므로써 성형체를 제조하였다. 시험관에 2.5g의 ZrO<sub>2</sub>의 증류수를 넣고 초음파 탐침으로 5분동안 강력하게 분산시킨 후 12시간동안 숙성하였다. 숙성이 끝난 분산계를 아세트산과 암모니아수를 적정량 가하여 pH를 조정한 후 재분산시키고 2000rpm에서 40분동안 원심분리하여 성형체(wet cake)를 제조하였다.

2.3. 성형체의 미세구조 특성조사

각 pH의 조건에서 제조된 시편에 대해서 서스펜션의 동력학적 안정도와 성형체 미세구조와의 관계를 관찰하기 위해 각각의 지르코니아 시편을 100°C온도로 48시간 동안 오븐 내에서 건조시켰다. 건조된 시편의 기공률 측정을 위하여 mercury porosimeter(Macropores 120, porosimeter 2000; Carlo Erba Inc.)를 사용하였으며 기공률 측정 결과로부터 성형체의 green density를 계산하였다. 한편 성형체의 파단면에 있어서 기공의 존재 및 형태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Model Number S-570, Hitachi)을 사용하였다. 또한 pH 별로 제조한 지르코니아 성형체를 전기로 내에서 승온속도 5°C/min로 1, 600°C에서 소결하였으며, 소결된 시편에 대하여 미세구조 관찰 및 KSL 3114 시험법에 의한 부피비중을 측정하였다. 소결시편을 diamond saw로 절단한 다음 resin으로 mounting하고 600, 300, 1200 grid SiC 연마지에 순서대로 연마한 후에 1 μm의 diamond paste를 사용하여 최종 연마하였다. 연마가 끝난 시편은 thermal etching 후 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 콜로이드/계면면수가 Zirconia 서스펜션의 안정도

에 미치는 영향

3.1.1. Zeta Potential

Fig.3은 서스펜션의 pH와 ZrO<sub>2</sub>입자계면에서의 제타전위와의 관계를 나타낸 그림이다. 이 그림은 제타전위가 0인 등전점(isoelectric point; IEP)이 pH6.2이며 pH6.2 이하에서 제타전위는 양의 값을, pH6.2이상에서는 음의 값을 보여주고 있다.

제타전위는 콜로이드 서스펜션에 존재하는 전하를 띤 미립자가 전기장에 의해 운동할 때 이 입자주위를 둘러싸고 있는 확산 전기 이중층에서 발생하는 전단면(shear plane)에서의 전위로서 입자들 사이의 반발력의 척도이다<sup>16)</sup>. 제타전위가 높을수록 입자들간의 반발력이 커서 서스펜션내의 콜로이드 입자들은 동력학적으로 안정하게 되고 제타전위가 낮을수록 입자들의 반발력이 줄어들어 서스펜션은 불안정하게 된다. 반발에너지(Vr)와 제타전위(ξ)와의 관계는 DLVO 이론<sup>13)</sup>에 의하면 구형입자인 경우 다음의 근사식으로 표시된다.

$$V_r = 1/2 \epsilon a \psi_0^2 \ln(1 + \exp(-\kappa \cdot So)) ;$$

$$\kappa^2 = (8\pi n e^2 z^2 / \epsilon kT) \text{ for symmetrical electrolyte}$$

..... (3)

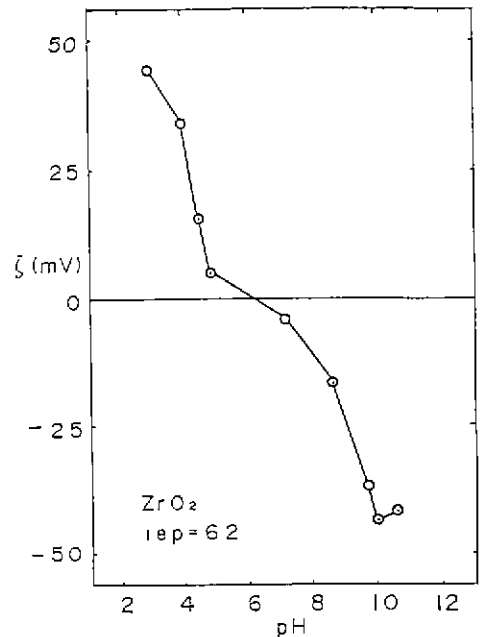
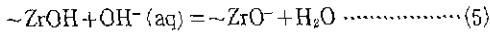
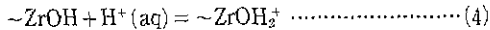


Fig. 3. Zeta Potential of Zirconia as a function of suspension pH.

여기서  $\epsilon$ 는 용매(물)의 투전상수이고,  $a$ 는 입자의 반경,  $n$ 은 서스펜전에 존재하는 전해질의 농도,  $z$ 는 전해질 원자가의 절대치,  $k$ 는 Boltzmann 상수이고,  $x$ 는 확산전기이중층 이론에서 자주 사용하는 소위 "Debye-Hückel length"의 역수이며,  $S_0$ 는 두 접근 입자간의 면 접근거리(Surface-to-surface distance)를 나타낸다. 또  $\psi_0$ 는 전하를 띤 미립자 표면의 전위를 나타내는데 두 미립자의 열운동에 의한 충돌에서 의미있는 전위는 제타전위이므로 (3)식에서  $\psi_0$ 대신  $\zeta$ 로 치환할 수 있다<sup>16)</sup>. 따라서 제타전위가 0일 때는 입자들 간의 반발력은 없어지고 van der Waals 인력(혹은 London dispersion force)이 지배적이기 때문에 입자들이 열운동에 의해 충돌할 때 빠른 속도로 응집하여 수 백개의 기본입자 단위(primary particle)들이 뭉친 불규칙한 형태의 소위 flocculated unit를 형성하게 되고 이는 성형체의 미세구조와 소결특성에 아주 나쁜 영향을 미치게 된다.

따라서 수용액으로 구성된 세라믹 슬립(slip) 혹은 서스펜션으로 부터 성형할 경우 입자간의 반발력을 극대화시킬 필요가 있는데 세라믹 미립자(혹은 금속산화물 미립자)의 경우는 서스펜션의 pH 제어를 통하여 미립자 계면의 표면전하밀도를 조절하므로써 이를 가능하게 한다.  $ZrO_2$ 미립자로 구성된 슬립의 경우 pH6.2(isoelectric point ; Fig.3참조)이하에서는 미립자 계면에서 아래에 표시한 식(4)에 의한 반응이 주로 일어나므로 제타전위가 양의 값이 되고, pH6.2 이상에서는 식(5)의 계면반응이 주로 일어나므로 미립자 계면의 표면전하는 음의 값을 가지게 된다.



3.1.2. 안정도비(W)

Fig.4는  $ZrO_2$  서스펜션의 pH와 안정도비와의 관계를 나타낸 그래프이다 pH6-8사이의 영역에서 안정도비의 대수값은 0이되고 이 영역에서 멀어질수록 안정도비는 급격히 증가하여 pH 2.4에서의 안정도비는 pH6-8영역의 그것보다 약 285배 이상 큼을 알 수 있다. 세라믹 콜로이드 서스펜션은 열역학적으로 불안정하기 때문에<sup>17)</sup> 동력학적으로 안정하게 제어해야 할 필요가 있다. Fig.4의 결과는 서스펜션의 pH를 변화시키 입자계면의 제타전위를 높여줌으로써 서스펜션(슬립)의 안정도를 현격하게 상승시킬 수 있음을 잘 보여주고 있다. pH3 이하 또는 pH10이

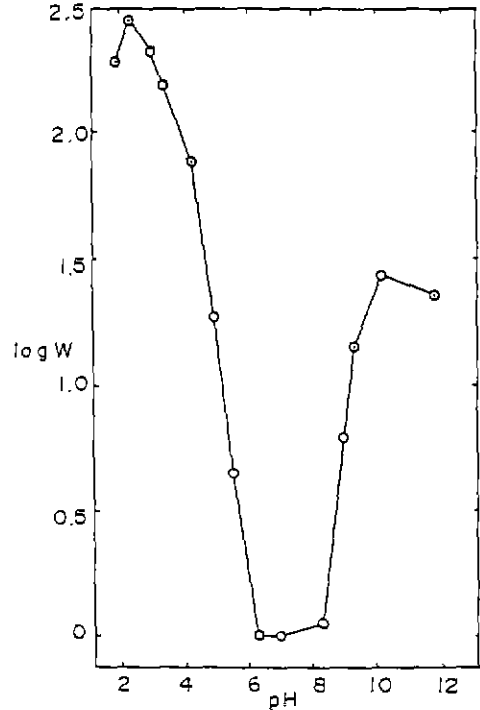


Fig 4. Stability ratio(W) of zirconia suspension as a function of suspension pH.

상에서 나타나는 안정도비의 감소는 서스펜션의 pH 조절을 위해 투여한 산, 염기 전해질( $H^+$ ,  $K^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ )의 급격한 농도증가로 인한 전기이중층의 두께 감소로 기인되는 현상이다. 이것을 좀 더 이론적인 측면에서 고찰하기 위해서 먼저 (3)식을 살펴보자 (3)식에서  $x$ 는 전해질 농도( $n$ )의 1/2승에 비례하기 때문에 전해질 농도가 증가할 수록  $Vr$ 이 급격히 감소한다. 또 서스펜션에서 입자 사이에 작용하는 포텐셜에너지는 반발에너지 ((3)식)와 응집에너지( $V_a$ )의 합으로 주어지며<sup>18)</sup>, 반경이  $a$ 인 구형 입자가  $r$ 만큼 떨어진 경우 응집에너지는 DLVO 이론<sup>19)</sup>에 의하면 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$V_a = -(A/6) \{ 2a^2/(r^2 - 4a^2) + (2a^2/r^2) + \ln[(r^2 - 4a^2)/r^2] \};$$

$$r = 2a + S_0 \dots\dots\dots(6)$$

여기서  $A$ 는 Hamaker 상수로서 재료를 구성하고 있는 원자(전자구름)의 유도전기쌍극자(induced dipole moment)에 기인하는 인력의 척도이며<sup>20)</sup>  $ZrO_2$ 가 수용액에 분산되어 있는 경우  $A = 13.95 \times 10^{-20} J$ 의 값을 가진다(서론참조). 따라서 입자간 응집에너지는 재료(콜로이드

서스펜전의 경우에는 미립자인 분산질과 분산매)의 특성과 분산질 입자의 크기에 좌우되며 미립자의 계면특성과는 무관하게 된다. 그러므로 두개의 미립자 사이에 작용하는 알짜 포텐셜에너지,  $V(r) (=Vr+Va)$ 는 주어진 콜로이드 서스펜전의 경우  $Vr$ 에 의하여 임의적으로 결정되며  $Vr$ 은 다시  $x$ 의 증가에 의해 급격히 감소하기 때문에  $x$ 가 급증하는 양극단의 pH 영역 (pH 3이하 혹은 10이상)에서는 표면전하밀도 자체 혹은  $\psi_0$ 는 매우 크나 안정도비 ( $W$ )는 오히려 감소하게 된다.

3.2. 콜로이드/계면변수가 zirconia 의 미세구조에 미치는 영향

3.2.1. 성형밀도

Fig.5는 중력침강(gravimetric sedimentation) 및 원심분리 성형에 의한  $ZrO_2$ 성형체의 밀도(이론밀도에 대한 %)를 서스펜전 pH의 함수로 나타낸 것이다. Fig.5의 결과는 제타전위나 안정도비가 커지는 pH 4이하에서 성형체의 밀도는 급격히 증가됨을 보여주고 있다. 서스펜전에서 제타전위나 안정도비가 낮아지게 되면(즉 pH가 등

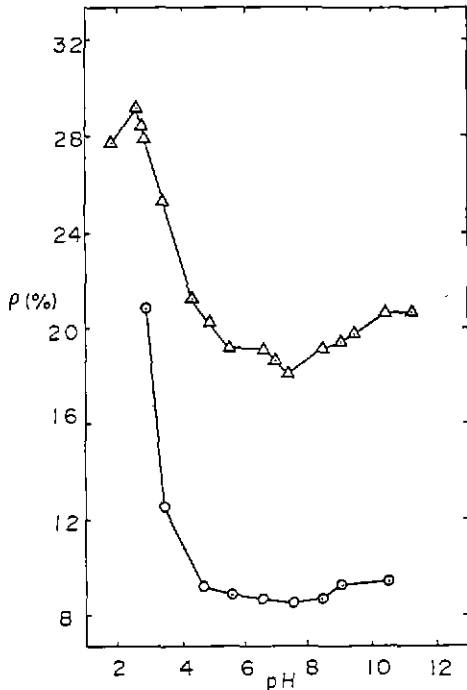


Fig. 5. Percent theoretical density of zirconia green body prepared by gravimetric sedimentation (○) and centrifugal casting(Δ) as a function of suspension pH.

전점 혹은 영전하점에 접근하게 되면)입자들간의 반발에너지가 급격히 감소하게 되어 이때 입자들은 얼음동에 의해 빠른 속도로 응집하여 매우 불규칙한 응집단위를 형성하게 된다<sup>17,18)</sup>. 따라서 이러한 조건에서 제조한 성형체는 응집단위사이에 많은 불규칙하고 커다란 기공을 형성하게 되어 재료의 기계적 물성에 나쁜 영향을 미치게 된다.

콜로이드/계면화학변수가  $ZrO_2$ 성형체의 밀도에 미치는 영향을 좀 더 정량적으로 제시하기 위해서 원심분리법으로 제조한 성형체의 밀도와 안정도비의 대수값을 Fig.6 나타내었다. Fig.6이 시사하는 중요한 점은 성형체의 밀도는 안정도비가 임계치 이하일때는 거의 일정한 낮은 값을 나타내나 임계치 이상에서는 밀도가 급격히 상승한다는 것이다. 따라서 고밀도의 성형체를 세라믹 슬립으로부터 제조하기 위해서는 슬립(혹은 서스펜전)의 임계안정도비(critical stability ratio)를 알아야 함이 중요하다는 것을 알 수 있다. Fig.6에 나타낸 실험치로부터 구한  $ZrO_2$  서스펜전의 임계안정도비( $Wc$ )는 79 ( $\log Wc=1.90$ )이며 이는  $ZrO_2$ 콜로이드 서스펜전의 동력학적 안정도에 필요한 응집반응의 속도상수( $K_s$ )가 입자간 포텐셜에너지 장벽이 존재하지 않는 경우(Smoluchowski limit)의 응집반응의 속도상수( $kr$ )에 비해 대략 1/80정도에 불과하다는 점을 가르치고 있다. 또한 Fig.4의 안정도비의 실험치로부터  $Wc$ 에 해당하는 pH의 조건은 대략 4임을 알 수 있고 여기에 상응하는  $ZrO_2$ 서스펜전의 제타전위값은 35mV 임을

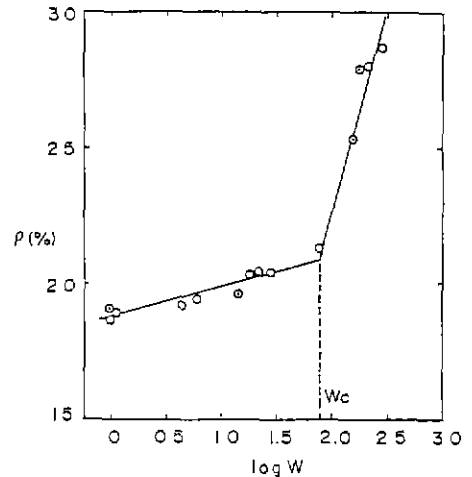


Fig. 6. Correlation of green density of zirconia (prepared by centrifugal casting) with log W(stability ratio) of suspension.

Fig. 3으로 부터 알 수 있다. 서스펜션에서 두 입자가 접근할 때 나타나는 상호작용의 포텐셜에너지는 (3)식과 (6)식의 합으로 주어지며  $\kappa$  를 알 수 있는 경우 이를 이용하여 임계안정도비의 조건 ( $W=79; \xi=35mV$ )에서 두 입자간에 작용하는 포텐셜에너지 장벽의 크기를 계산할 수 있다. 본 실험에서는 서스펜션의 이온강도(ionic strength)를 고정하지 않았기 때문에  $\kappa$  를 정확하게 산출할 수는 없으나 임계안정도비의 조건에 해당하는 서스펜션의 pH가 4이므로 이온강도(ionic strength)의 하한치는  $0.0001M$  이며 여기에 해당하는 Debye-Hückel length( $1/\kappa$ )의 상한치는  $30.4nm$  임을 (3)식으로 부터 계산할 수 있다.

또한 본 실험에서 사용한  $ZrO_2$ 의 기본입자단위(primary particle의 크기)는 대략  $50nm$  이고(Fig.2참조),  $ZrO_2$  서스펜션(분산매가 물인 경우)의 A 값은  $13.95 \times 10^{-20} J$  이므로 이러한 기본자료(제타전위, K, a 및 A)를 이용하여  $ZrO_2$  입자사이에 작용하는 포텐셜 에너지를 (3)식과 (6)식을 이용하여 계산할 수 있으며 그 결과는  $29kT$  이었다. 이 결과로부터 동력학적으로 안정된  $ZrO_2$  서스펜션을 확실하게 형성할 수 있는 조건에서 두 입자간에 작용하는 포텐셜 에너지 장벽의 크기(즉 안정한 슬러임을 형성하기 위해 필요한 포텐셜에너지 장벽크기의 상한치값)는 대략  $29kT$  정도가 된다고 결론지을 수 있다. 또한 DLVO 이론에 의하면 다음의 관계식을 만족하는 조건하에서는 콜로이드 서스펜션의 안정도가 급격하게 감소한다<sup>19)</sup>.

$$A < \epsilon \xi^2 / \kappa \dots\dots\dots (7)$$

앞에서 산출한  $\kappa$  값의 하한치와 (7)식으로 부터 동력학적 안정도를 가지는  $ZrO_2$  슬러임에 대한 임계 제타전위의 하한치를 산출할 수 있으며  $\xi_0 = \sqrt{A\kappa/\epsilon} = 23mV$  와 같이 된다. Fig.3의 실험치로 부터 이 제타전위에 상응하는 pH의 값은 4.2이며, 이 값이 임계 제타전위의 하한치에 상응하는 값을 감안할 때 이미 앞에서 얻은 임계안정도비에 상응하는 pH4와 매우 가깝다는 사실을 알 수 있다

Fig 7은 제타전위 30mV, 입자반경 50nm(본 실험의 조건), 전형적인 이온강도인  $0.001M (=1.04 \times 10^6 cm^{-3})$  및 온도  $25^\circ C$ 의 조건에서 미립자사이에 작용하는 포텐셜 에너지를 전형적인 세라믹 재료인  $Al_2O_3$  ( $A=4.5 \times 10^{-20} J$ )와  $ZrO_2$  ( $A=13.95 \times 10^{-20} J$ ) 각각에 대해서 접근거리의 함수로서 나타내었다. 이 그림은 동일한 콜로이드/제면화학적

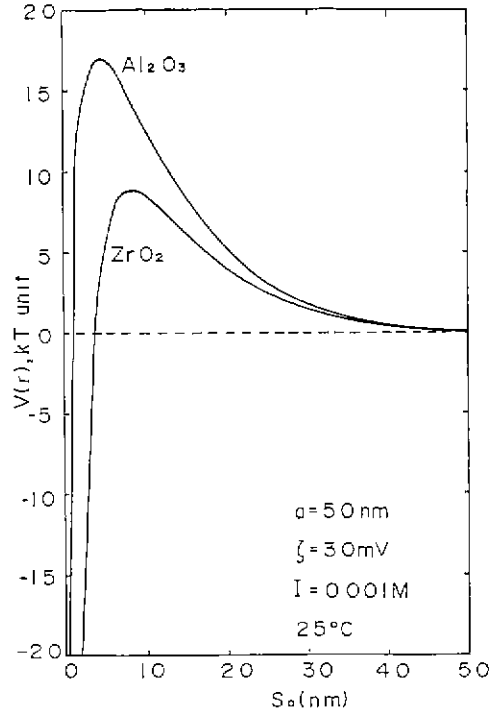


Fig.7. Potential energy of interaction of spherical  $ZrO_2$  and  $Al_2O_3$  particles ( $a=50nm, \xi=30mV, I=0.001M$ ) as a function of the surface-to-surface distance of separation ( $S_0$ ).

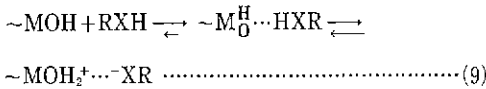
조건에서도 입자사이에 존재하는 포텐셜에너지 장벽의 크기가 제르에 따라 커다란 차이가 있음을 보여주고 있다. 또한  $ZrO_2$  미립자의 균일한 분산이 다른 산화물계 세라믹 ( $Al_2O_3, SiO_2, TiO_2$  등) 재료와 비교할 때 매우 어렵다는 점을 이 그림은 지적해 주고 있으며 이의 가장 중요한 원인은  $ZrO_2$  재료가 가지고 있는 높은 Hamaker 상수에 기인하는 것이다.  $ZrO_2$  분체를 기본입자단위 수준으로 균일 분산하기 어려운 또 한가지 요인은 현재 상업적으로 사용되고 있는 거의 모든  $ZrO_2$  분체의 입경이 대략  $50-100nm$  정도의 초미립이라는 점이다. 세라믹슬러임의 총괄적 동력학적 안정도(overall kinetic stability)는 안정도비(W)에 의해서 주어지며 (1)식에서 볼 수 있듯이 안정도비는 다른 계면화학적 조건이 같을 경우 입자반경의 크기에 비례하기<sup>16)</sup> 때문에 본 실험에서 사용한  $ZrO_2$ 와 같은 초미립체의 안정한 분산은 일반적으로 매우 어렵다는 점을 지적할 수 있다.

이와같이 수용성 용매에서는 pH 제어를 통한  $ZrO_2$  미립

자 계면의 표면전하 밀도의 증진만으로는 안정한 분산이 어렵고 따라서 높은 밀도와 균일한 미세구조를 가지는 성형체를 제조하기에 곤란하다. 따라서 수용매 슬림에서 ZrO<sub>2</sub>의 균일한 분산이 가능하기 위해서는 상이한 분산기구를 이용하는 연구가 필요하며 본 연구에서는 Donor-Acceptor의 개념<sup>20)</sup>을 이용하여 ZrO<sub>2</sub>의 분산성을 향상시키코자 하였다. 이러한 개념을 미립자의 분산에 적용시킬 때 입자 특유의 영전하점(Point of Zero Charge, PZC)과 분산제의 pK<sub>a</sub>(혹은 pK<sub>b</sub>)값과의 차이를 Δ라 정의하면

$$\Delta = PZC - pK_a = \log^{-1} \frac{[MOH_2^+][XR^-]}{[MOH][HXR]} \dots\dots\dots(8)$$

와 같이 되고 윗식에 상응하는 분산제와 미립자 계면사이의 반응은 다음식으로 표현할 수 있다



윗식을 살펴볼때 Δ값이 큰 분산제를 선택하게 되면 (9)식에서 계면반응이 오른쪽으로 이동하게 된다. 이 경우 미립자 표면과 분산제 사이에 강한 흡착이 일어나며 (9)식에서 중간 생성체인 약한 전기 쌍극자를 통한 불안정한 미립자의 분산을 줄일 수 있다. ZrO<sub>2</sub>미립자의 PZC는 6-8사이이므로 (Fig.3, 4참조) 입자표면의 양쪽성(amphoteric)을 나타내게 되며 따라서 분산제의 분자안에 염기성과 산성의 기능을 모두 줄 수 있는 두개의 상이한 작용기들이 존재해야 우수한 분산효과가 기대된다. 이와 같은 구상을 기초로 하여 본 실험에서는 수용액에 0.5wt% 4-amino-2-hydroxybenzoic acid를 첨가하여 분산제로

사용하면서 원심분리 성형에 의해 성형체를 제조하였다. 이 경우 ZrO<sub>2</sub>는 48%의 상대밀도를 보여주었으며 이는 표면전하 제어만을 통한 분산의 경우에 비해 무려 18%이상의 성형밀도 증진의 효과를 가져오게할 수 있음을 가리키고 있다(Fig 5 참조).

3.2.2. 미세구조

Fig.8은 원심분리에 의해 제조한 성형체 파단면의 미세구조를 보여주는 사진이다. 사진(a)는 높은 제타전위(+45 mV, pH 3)의 서스펜전으로부터 얻은 성형체의 미세구조에 해당하는 것으로 입자들이 비교적 균일한 크기로 존재하며 기공의 크기도 작고 균일하게 보인다. 사진(b)는 매우 낮은 제타전위(-4mV)를 갖는 서스펜전으로부터 얻은 성형체의 미세구조로서 불규칙 형태의 커다란 입자간 응집체(flocculated unit)와 미세한 입자들이 공존하며 매우 불균일한 미세구조를 보일뿐만 아니라 입자간 응집체 사이에 커다란 크기(대략 수 μm)의 불균일한 응집체간 기공이 미세구조의 특징을 대표하고 있다. Fig.8(a)의 사진을 좀더 자세히 관찰해보면 비록 pH3의 높은 동력학적 안정도의 조건에서 제조한 성형체도 기본입자단위사이에서 응집 현상이 일어나 수 개 혹은 수십 개의 기본입자단위가 뭉친 분역구조(domain structure)를 이루고 있으며 그 크기는 대략 1-2μm임을 알 수 있다. 그러나 분역구조는 Fig.8(b)에서 볼 수 있는 불규칙형태의 입자간 응집체와는 기본구조가 다르며 분역구조단위사이의 기공크기는 비교적 작고 균일함을 볼 수 있다.

위의 주사전자현미경의 관찰에서 얻어진 결론에 대해 이를 좀 더 구체적으로 검토하기 위해서 pH3, 5, 7 및 9의 조건에서 원심분리법에 의해 성형체를 제조하고 성형

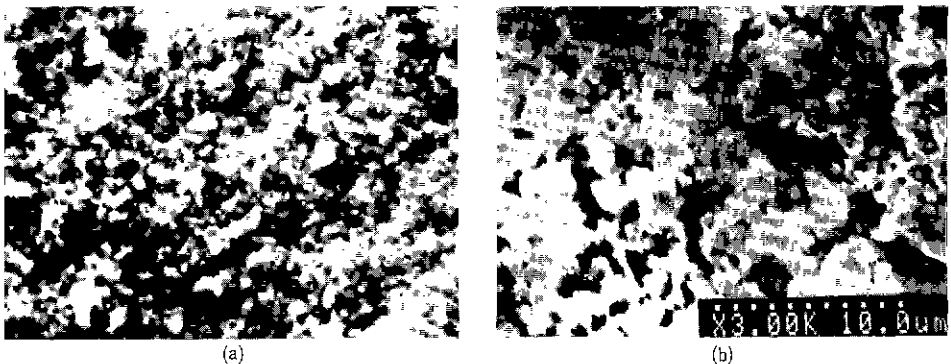


Fig.8. Scanning electron micrographs of zirconia green bodies(fracture surface) prepared by centrifugal casting at(a) pH 3 and (b) pH7.



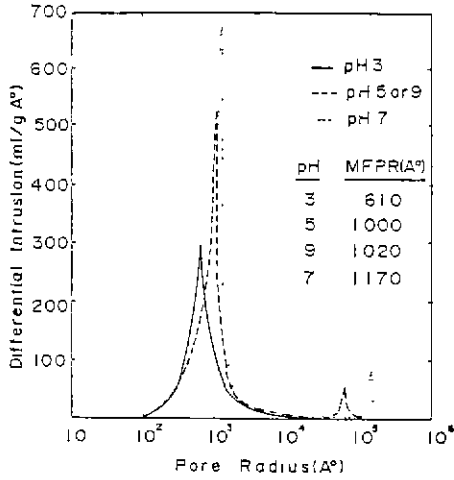


Fig. 9. Pore-size distribution(differential intrusion) of zirconia green bodies prepared by centrifugal casting at four different pH conditions.

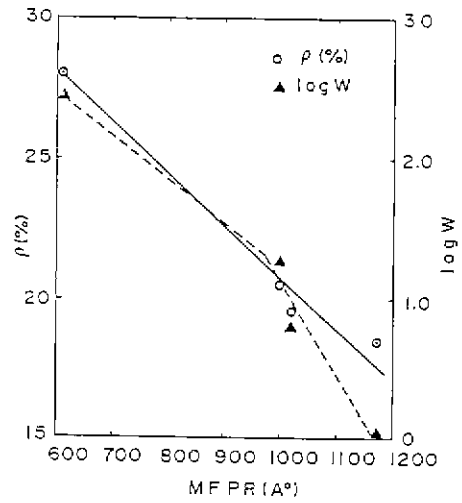


Fig.10. Correlation of green density and log W of suspension with the most frequent pore radius (MFPR) of the corresponding green body.

체 기공의 크기 분포를 mercury intrusion 실험에 의해 조사하였다. Fig 9는 4가지 다른 pH의 조건에서 얻어진 기

공의 크기 분포도를 나타낸 그림으로 슬림의 낮은 안정도

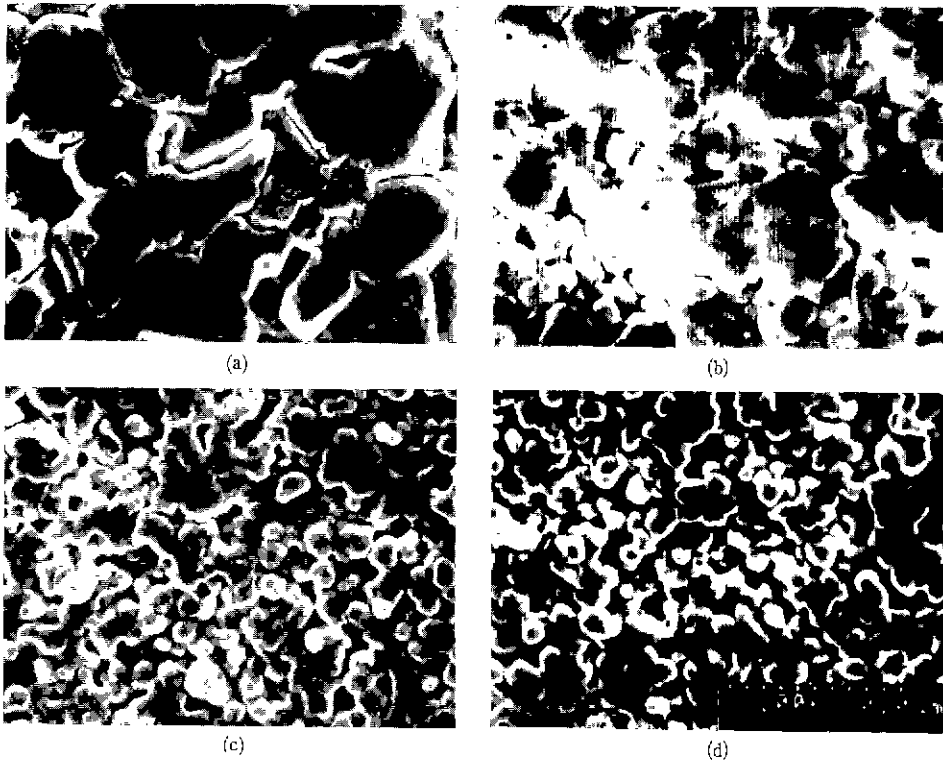


Fig 11. Microstructure of zirconia prepared at (a) pH3, (b) pH5, (c) pH7 and (d) pH9 The compacts were sintered at 1600°C for 0h

비의 조건으로 부터 제조한 성형체들(pH5, 7, 9)은 10  $\mu\text{m}$  근처의 매우 큰 기공을 함유하고 있음을 보여주고 있고 이는 Fig.8(b)의 사진에서 얻은 결론과 대체로 일치한다.

콜로이드 서스펜션의 동력학적 안정도 및 성형체의 밀도가 성형체의 기공분포 특성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 pH3, 5, 7, 9에 해당하는 서스펜션의 안정도비(Stability Ratio ; W)와 이 조건에서 제조한 성형체의 밀도를 최대빈도 기공반경(Most Frequent Pore Radius ; MFPR)의 함수로 Fig.10에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 성형체의 밀도는 최대빈도 기공반경에 반비례하며 이는 성형체의 밀도를 좌우하는 가장 중요한 미세구조의 변수가 최대빈도 기공반경을 암시하고 있다. 그리고 이 결과는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 계에서 얻어진 Roosen<sup>3)</sup> 등의 최근 연구결과와 대체로 일치하고 있다. Fig.10은 또한 세라믹 서스펜션의 안정도비가 어떤 특정치 이상을 가진 조건에서 유도한 성형체는 최대빈도 기공반경이 급격히 감소됨을 보여주고 있는데 이는 성형체의 밀도가 안정도비의 어떤 특정치 이상의 조건에서는 급격히 상승한다는 관찰결과(Fig.6)와 성형체의 밀도는 최대빈도 기공반경에 반비례한다는 관찰결과(Fig.10)를 종합할 때 예측되는 결론과 완전히 일치한다.  $\log W$ 는 입자간 접근시 나타나는 포텐셜 에너지 장벽의 크기에 비례하므로<sup>13)</sup> 포텐셜 에너지 장벽의 특정 임계치 혹은 이에 상응하는 안정도비의 임계치 이상에서는 동력학적 안정도가 부여된 서스펜션이 형성될 것이고 이러한 조건에서 합성한 성형체는 불균일 입자 단위(agglomerated unit)사이에 존재하는 interagglomerate pore가 효과적으로 제거되므로 최대빈도 기공반경이 급격히 감소되리라 기대되며 이는 Fig.10의 관찰결과와 잘 부합되고 있다.

Fig.11은 pH3, 5, 7, 9에서 원심분리법에 의해 제조한 성형체를 1600°C에서 0시간동안 소결한 시편의 미세구조를 보여주고 있다. pH3의 높은 안정도비( $\log W=2.32$ )의 조건에서 제조한 시편은 이미 소결후기단계에 들어서 충분한 입자성장이 일어났으며 pH5의 조건( $\log W=1.27$ )에서 제조한 시편은 입자성장이 충분히 일어난 부분과 작은 크기의 입자가 존재하는 부분이 공존하고 있음을 보여주고 있다. 또한 pH7( $\log W=0$ )과 pH9( $\log W=0.79$ )의 조건에서 제조한 시편들은 아직도 입자성장이 제대로 일어나지 않았으며 시편의 밀도는 75~80% 머물고 있어 소결의 초기단계에 머무르고 있음을 알 수 있다 또한 pH5, 7 및 9의 조건에서 제조한 시편은 수  $\mu\text{m}$ 의 컷다란 기공

을 가지고 있었으며 이것은 불균일 입자응집단위들 사이에 존재하는 interagglomerate pore가 쉽게 제거되지 못하고 있음을 지적해 주고 있다.

#### 4. 결 론

$\text{ZrO}_2$ 콜로이드 서스펜션에서의 미립자들의 동력학적 안정도가 성형체의 밀도, 미세구조 및 소결특성에 미치는 영향에 대해서 체계적으로 분석한 결과 다음과 같은 결론들을 얻었다.

1)  $\text{ZrO}_2$ 콜로이드 계의 zeta potential은 pH6.2에서 등전점을 보이며, pH6.2이상에서는 음의 값을, 그 이하에서는 양의 값을 갖는다.

2)  $\text{ZrO}_2$ 성형체의 밀도는 임계안정도비가 1.9이상일 때 급격히 상승하며 pH3에서 최대 성형밀도를 얻을 수 있었다. 따라서 고밀도, 균일 미세구조의 성형체를 제조하기 위해서는 임계안정도비(critical Stability Ratio ;  $W_c$ )라는 새로운 개념을 도입하는 것이 중요하다.

3) 수용매의  $\text{ZrO}_2$  슬러지에서 분산성을 향상시키기 위해 분산제의 선택에 있어서 Donor-Acceptor의 개념을 적용하였으며 이 경우 현저한 성형밀도 증진의 효과를 가져오게 할 수 있었다.

4) 합성한 성형체의 밀도는 최대빈도 기공반경에 반비례하며, 또한 콜로이드 서스펜션의 안정도비가 임계치( $W_c$ ) 이상인 조건에서 성형체를 제조할 때 시편의 최대빈도 기공반경은 급격히 감소함을 관찰하였다. 이 사실로부터 고밀도, 균일기공의 미세구조를 가진 성형체를 콜로이드 서스펜션으로 부터 합성하기 위해서는 입자간에 존재하는 포텐셜 에너지 장벽이 임계치 이상이 되어야 함을 분석할 수 있었다.

5) 동력학적으로 안정한  $\text{ZrO}_2$ 서스펜션을 확실하게 형성할 수 있는 조건에서 두 입자간에 작용하는 포텐셜 에너지 장벽의 크기(포텐셜 에너지 장벽 크기의 상한치)는 29 kT 이상이다 또한 동력학적인 안정도를 위해서 요구되는  $\text{ZrO}_2$ 슬러지의 세타전위에 관한 임계 하한치는 23mV임을 산출할 수 있었다.

#### 「감사의 글」

본 연구는 한국과학재단 목적기초 연구조성비 일부와 산업과학기술연구소 연구비에 의해서 이루어졌으며 이에 감사드립니다

## REFERENCES

1. E.A. Barringer, N. Jubb, B. Fegley, R.L. Pober, and H.K. Bowen, in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich, John Wiley and Sons, Inc., p.315 (1984).
2. R.L. Pober, E.A. Barringer, M.V. Parich, N. Levoy, and H.K. Bowen, in *Emergent Process Methods for High-Technology Ceramics*, Edited by R.F. Davis, H. Palmour, and R.L. Porter, Plenum Press, New York, p.193 (1984).
3. A. Roosen and H.K. Bowen, "Influence of Various Consolidation Techniques on the Green Microstructure and Sintering Behavior of Alumina Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (111), 970-977 (1988).
4. I.A. Aksay and C.H. Schilling, in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich, John Wiley and Sons, Inc., p.439 (1984).
5. I.A. Aksay, F.F. Lange, and B.I. Davis, "Uniformity of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  Composites by Colloidal Fabrication", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (10), C-190~C-192 (1983).
6. W.H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria Stabilized Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (1), 19-22(1981)
7. E.A. Barringer and H.K. Bowen, "Formation, Packing and Sintering of Monodisperse  $TiO_2$  Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (12), c-199 c-201 (1982).
8. E.A. Barringer and H.K. Bowen, "Ceramic Powder Processing", *Ceram Eng. Sci. Proc.*, **5** (5-6), 285-297(1984).
9. R.K. Iler, in *Science of Ceramic Chemical Processing*, Edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich, John Wiley and Sons, Inc., p.3 (1984).
10. H M Jang and J.H. Moon, "Homogeneous Fabrication and Densification of Zirconia-Toughened Alumina(ZTA) Composite by the Surface-Induced Coating", in Press, *J. Mater. Res.* (Materials Research Society), **5** (3), (1990).
11. J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press p.144 (1985)
12. R.J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Vol.1, Clarendon Press, Oxford p.222 (1987).
13. J.Th G. Overbeek, in *Colloid Science*, Vol 1, Edited by H.R. Kruyt, Elsevier, Amsterdam (1952).
14. S.N. Timasheff, "Turbidity as a Criterion of Coagulation", *J. Colloid. Interf. Sci.*, **21**, 489-497 (1966).
15. D.W. Fuerstenau, R. Urbina, and J S. Hanson, in *Ceramic Transactions ; Ceramic Powder Science II*, Edited by G.L. Messing, E.R. Fuller, Jr., and H. Hausner, The American Ceramic Society, p.333 (1988).
16. J. Th. G. Overbeek, "Recent Developement in the Understanding of Colloid Stability", *J. Colloid Interf. Sci.*, **58**, 431-445 (1977).
17. 장현명, "콜로이드/계면과학과 파인 세라믹스 성형", *요업재료의 과학과 기술*, **3** (4), 298-308 (1988).
18. J Th.G. Overbeek, in *Emergent Process Methods for High-Technology Ceramics*, Edited by R.F. Davis, H. Palmour, and R.L. Porter, Plenum Press, New York, p.25 (1984).
19. R.J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press. Chapter 6(1981).
20. J.C. Bolger, in *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*, Edited by K.L. Mittal, Plenum Press, New York p 3 (1983).