

공침법으로 제조한 이트리아 안정화 지르코니아-알루미나 분말의 특성

오 경 영

동신대학교 세라믹공학과
(1997년 7월 24일 접수)

Properties of Yttria Stabilized Zirconia-Alumina Powders Prepared by Coprecipitation Method

Kyung-Young Oh

Department of Ceramic Engineering, Dongshun University
(Received July 24, 1997)

요 약

2, 4, 6 및 8 mol%의 이트리아로 안정화된 지르코니아에 0~8 wt%의 알루미나가 첨가된 총 20종의 분말을 zirconium oxyacetate, yttrium chloride 및 aluminum nitrate 원료를 사용하여 공침법으로 제조하였다. 얻어진 분말에 대하여 X-선 회절분석, TG-DTA, FT-IR, SEM을 사용하여 특성을 조사하였다. 또한 얻어진 분말중에서 2YSZ와 8YSZ에 알루미나가 첨가된 일부 시료로서 소결체를 제조하여 그 소결특성을 조사하였다. 이트리아의 함량이 증가됨에 따라 지르코니아의 결정이 생성하는 발열량은 상대적으로 감소함을 확인하였다. 또 동일 시료에서 알루미나의 첨가량이 증가함에 따라 지르코니아의 결정화 온도가 증가되고 결정화 과정도 넓은 온도범위에서 일어남을 확인하였다.

ABSTRACT

The 2, 4, 6 and 8mol% Y_2O_3 doped- ZrO_2 powders (20 kinds) with the addition of Al_2O_3 upto 8wt% were prepared by coprecipitation method using the zirconium oxyacetate, yttrium chloride and aluminium nitrate as starting materials. The coprecipitated powders were characterized by XRD, TG-DTA, FT-IR and SEM. The sintering properties of zirconia-alumina composites prepared by 2YSZ and 8YSZ powders containing various Al_2O_3 contents were also investigated. With increasing the yttria stabilizer contents, the amount of exothermic heat for zirconia crystallization decreased. And it was confirmed that the crystallizing temperature of coprecipitated zirconia powders increased and the crystallization process occurred in a wide temperature range, as Al_2O_3 content increased in 8YSZ.

Key words : Zirconia-alumina powders, Coprecipitation, Zirconium oxyacetate, Yttrium chloride, Aluminum nitrate

1. 서 론

지르코니아는 내열성 기계구조재료로서 그 특성이 우수함이 알려지면서 자연산 지르콘 원료로부터 습식법으로 제조되고 있다. 그러나 산처리과정과 중화과정에서 제거되지 못한 불순물의 영향으로 특성이 저하됨에 따라 공정개발과 조성제어를 목적으로 고순도 원료를 합성하는 다수의 연구들이 진행되어 왔다. 그중에도 지르코니아에 안정화제의 종류와 양에 따른 연구뿐만 아니라 지르코니아 결정상의 종류에 따른 특성 고찰 및 또 다른 성분(알루미나 등)을 2차상으로 분산시킨 복합 세

라믹스로의 연구도 많이 연구되어 왔다.

지르코니아의 동결다상중에서 정방정상으로 이루어진 다결정체(TZP, tetragonal zirconia polycrystal)의 특성으로는 우수한 기계적 강도와 낮은 boundary mobility를 가지므로 초소성(superplasticity)을 나타낼 수 있다.¹⁾ 그러나 습한 공기중 저온영역에서 정방정상의 열화현상으로 인해 강도의 저하 및 인성의 감소를 나타내어 구조재료 및 내마모 재료로서 사용 가능성에 많은 제약이 되고 있다.^{2,4)} 그러므로 이 열화현상의 억제와 함께 정방정 지르코니아로의 준안정화를 위해 첨가하는 안정화제의 종류에 관한 다양한 연구 및 정방정 지르코

니아 입자의 크기를 제어하거나 알루미늄과 같은 2차상 입자의 분산을 통하여 지르코니아 입자에 대한 전이구 속력의 증가로 마르텐사이트 변태를 억제하는 연구들이 많이 수행되고 있다. 한편 입방정 지르코니아는 완전 안정화 지르코니아(FSZ, fully stabilized zirconia)로서 산소센서⁵⁾나 고체산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)⁶⁾로서 각광 받고 있다.

본 연구는 지르코니아의 특성을 개량할 목적으로 Zr-Y-Al의 3성분을 공침법으로 고순도 지르코니아의 분말을 제조한 결과이다. ZrO₂-Y₂O₃계의 상평형도에 의해 2, 4, 6 및 8 mol%의 이트리아가 안정화제로 각각 첨가된 지르코니아 분말의 정방정과 입방정의 특성 향상을 위하여 2차상 분산입자로 Al₂O₃를 0~8 wt%까지 각각 첨가되도록 3성분을 공침시켜 총 20종의 다양한 지르코니아 분말을 제조하여 분체특성 및 소결특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 사용원료 및 공침

본 연구에서 ZrO₂와 Y₂O₃의 출발원료는 zirconium oxyacetate와 yttrium chloride를 각각 사용하였고, 2차상 입상으로 복합화를 위해 분산한 Al₂O₃의 원료는 aluminum nitrate를, 그리고 Zr-Y-Al 3성분의 공침을 위하여 암모니아수를 사용하였다. 이들 출발원료에 대한 규격 및 제조처를 Table 1에 나타내었다.

안정화제인 Y₂O₃는 소정의 mol%를 무게비로 환산하고 ZrO₂에 첨가하여 수용액으로 제조하였고, 또 소정의 Al₂O₃에 해당하는 출발원료를 별도로 수용액으로 제조한 후 Zr, Y, 및 Al의 세 종류의 수용액을 희석된 암모니아수에 적하시키면서 공침분말을 제조하였다. 본 연구에서는 공침과정 동안 Zr-Y-Al 이온이 혼합된 용액의 pH를 9~10 사이에서 유지시키기 위해 암모니아수로 조정하였다.

공침분말에 대한 여과 및 세척과정을 거치면서 출발원료로 제조하였고, 합성된 분말의 하소는 열분석 결과를 바탕으로 [OH]의 방출이 종료되는 것으로 확인된 800°C의 온도에서 1시간동안 열처리하였다.

하소분말은 다시 불밀에서 24시간 메칠알코올 사용하

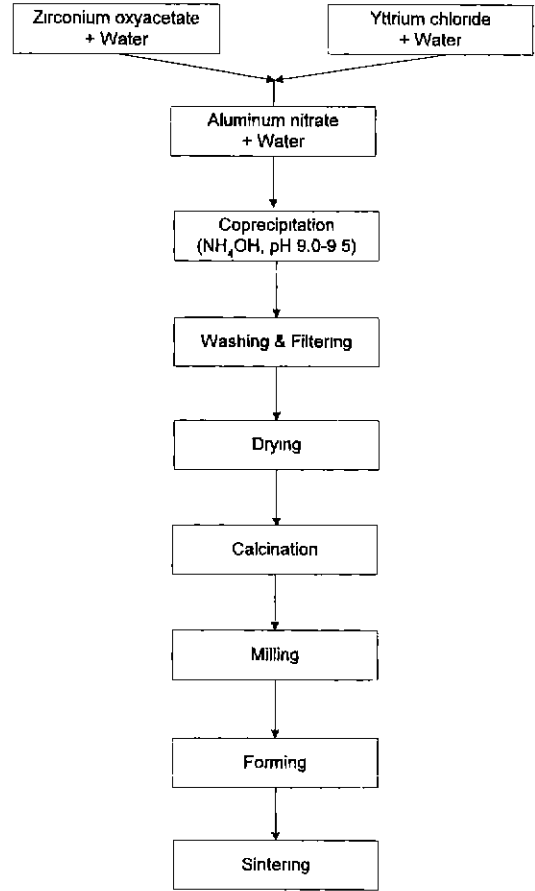


Fig. 1. Flow chart for preparation of Y₂O₃-doped ZrO₂ /Al₂O₃ powders.

여 분쇄한 후 2, 4, 6, 및 8 mol% Y₂O₃로 안정화한 지르코니아 및 안정화 지르코니아-알루미나 복합 분말을 각각 제조하였다. Fig. 1은 본 연구에서 수행한 2~8 mol% Y₂O₃가 첨가된 지르코니아와 알루미늄의 복합분말을 제조하는 대표적인 공정을 도시한 것이다.

2.2. 특성조사

합성된 분말의 물리적 특성은 일본 MAC Science사에서 제작한 TG-DTA의 열분석장치를 사용하여 조사

Table 1. Specification of Starting Raw Materials

Materials	Purity	Formula	Remarks
Zirconium oxyacetate	99%	ZrO(CH ₃ COO) ₂	High Purity Chem., No. 27173B
Yttrium chloride	99.9%	YCl ₃ · 6H ₂ O	Aldrich Chem. Co. INC., No. 21164-8
Aluminum nitrate	+98%	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Aldrich Chem. Co. INC., No. 23797-3
Ammonia water	1st gr.	NH ₄ OH	Duksan Pharmacy Co. INC.

하였다. 특히 이트리아와 알루미나의 함량에 따라 지르코니아 결정상이 생성되는 발열반응의 온도를 조사하였다. 또 열처리 전 후 시료에 대하여 출발원료로부터 잔류한 염의 존재여부, 공침된 분말 시료에 대한 결합특성 및 열처리후 분말의 결합양식을 조사하기 위하여 FT-IR의 분석을 수행하였다. 얻어진 공침분말에 대한 비정질의 확인 및 800°C에서 하소한 후에 나타난 결정상의 존재 및 종류의 확인은 Rigaku사의 X-선 회절분석장치를 이용하였다.

한편 하소한 분말을 12시간 분쇄하고 건조하고 직경 10 mm, 두께 약 2 mm로 단일축 가압 성형하여 1200-1600°C에서 각각 2시간씩 소결하여 지르코니아-알루미나 복합체를 제조하였다. 하소한 입자의 크기와 형상 및 소결체의 파단면에 대한 입자의 형상과 미세구조를 JEOL사의 주사형 전자현미경으로 각각 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공침된 분말의 특성

본 연구에서 산화물로 계산하여 ZrO_2 에 Y_2O_3 가 2, 4, 6 및 8 mol% 첨가되도록 처리하여 얻은 각각의 분말에 대한 X-선 회절분석 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 그 결과로부터 얻어진 분말은 모두 비정질 상태임을 확인하였다. 또 이들 ZrO_2 에 Y_2O_3 가 각각 첨가된 4가지 조성에 0-8 wt%의 알루미나가 각각 분산시켜 얻은 분말에 대하여 조사한 Fig. 3의 X-선 회절분석 결과에서도 동일하게 비정질 상태의 분말을 얻을 수 있었다. 따라서 본 연구에서 사용한 출발원료로부터 Zr-Y-Al의 세 가지 원소의 공침으로 균질한 비정질 분말을 제조할 수 있었다.

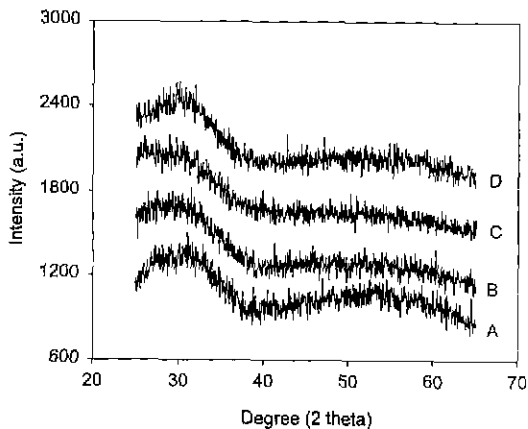


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of 2, 4, 6 and 8 mol% Y_2O_3 -doped ZrO_2 powders (A : 2YSZ, B : 4YSZ, C : 6YSZ, D : 8YSZ).

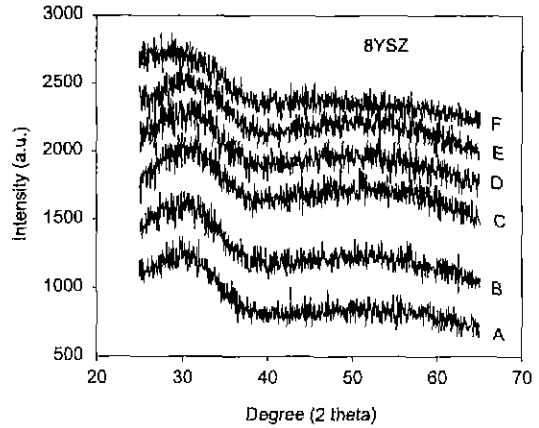


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Al_2O_3 -dispersed 8YSZ powders (A : 0%, B : 0.5%, C : 1%, D : 2%, E : 4%, F : 8%).

3.2. Y_2O_3 의 량 변화에 의한 열분석 결과

이렇게 얻어진 2, 4, 6 및 8 mol% 이트리아가 첨가된 각각의 지르코니아 비정질 분말에 대하여 조사한 시차 열분석 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 얻어진 비정질 시료에 대해 1000°C까지의 강열 감량은 대부분이 약 20±4% 정도가 분해되어 날라가는 경향을 보였다. 또한 열분석 결과에서 결정화의 피크로 측정되는 발열반응은 2개의 관찰되었다. 결정화 피크를 확인하기 위해 8YSZ에 대하여 200°C의 간격으로 열처리한 후의 나타나는 결정상을 XDR를 이용하여 조사하였고 Fig. 5와 같이 온

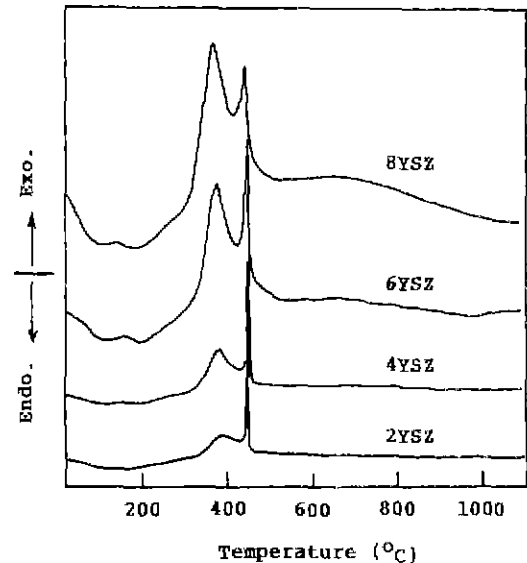


Fig. 4. Differential thermal analysis of Y_2O_3 -doped ZrO_2 powders

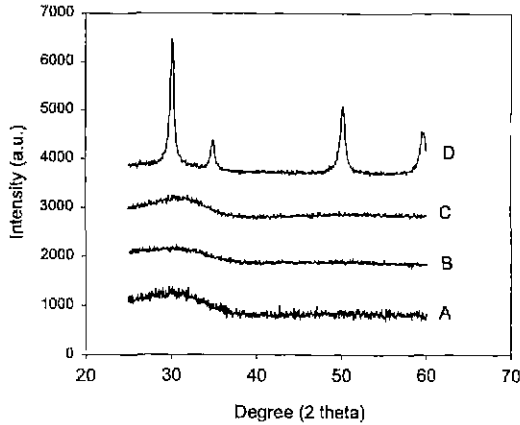


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of 8 mol% Y_2O_3 -doped ZrO_2 powder with changing firing temperature (A : R.T., B : 200°C, C : 400°C, D : 600°C).

도의 상승과 함께 약 600°C이상에서 결정화가 일어나는 것으로 확인되었다. 따라서 2개의 발열반응중에서 2차 발열반응이 지르코니아의 상형성에 기인함을 알 수 있었다.

따라서 Y_2O_3 의 함량이 변화됨에 따라 발열반응의 경향은 2와 4 mol% Y_2O_3 가 각각 첨가된 경우 미약한 1차 발열과 발열의 경향이 크고 예리한 2차 발열특성이 나타났고, 반면에 6과 8 mol% Y_2O_3 가 첨가된 시편의 경우는 전자의 2와 4 mol% Y_2O_3 가 첨가된 경우와 상반되는 반응을 나타내면서 각각의 지르코니아 결정상이 생성됨을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로부터 이트리아의 함량이 증가됨에 따라 1차와 2차 발열반응의 주된 특성이 바뀌면서 결정상 지르코니아의 생성 차이를 확인할 수 있다. 한편 10°C/min의 승온속도 조건에서 사용한 DTA 시료의 무게를 기준으로 2차 발열반응의 상대적인 열량강도의 비교 결과를 Table 2에 나타내었다. 즉 2YSZ의 경우 11.275 $\mu V/mg$ 의 발열을 나타냈으나 이트리아가 8 mol% 첨가된 8YSZ의 경우는 1.278 $\mu N/mg$ 로 감소하여, Y_2O_3 의 함량이 증가함에 따라 상대적인 발열의 강도가 작아지는 결과를 얻을 수 있었다.

Table 2. Comparison of Relative Exothermic Intensity for Secondary Reactions of DTA

Specimens	DTA($\mu V/mg$)
2YSZ	11.275
4YSZ	7.859
6YSZ	2.446
8YSZ	1.278

3.3. Al_2O_3 첨가량에 따른 지르코니아 결정화

각각의 Y_2O_3 가 첨가된 지르코니아에 알루미늄이 분산된 시료에 대하여도 X-선 회절분석 결과 비정질로 확인됨을 Fig. 3에서 전술한 바 있다. 그러나 Al_2O_3 첨가량에 따른 지르코니아 결정화의 고찰은 $Y_2O_3-ZrO_2$ 의 상태도에 따라 정방정 지르코니아가 안정한 영역인 2YSZ와 입방정 지르코니아가 안정한 영역인 8YSZ 시편에 대하여만 고찰하고자 한다. 그 이유는 2YSZ의 특성인 정방정 지르코니아가 저온에서 마르텐사이트 전이에 근거하여 열화(degradation)현상이 나타남으로 기계적인 강도가 상당히 감소하므로 2YSZ에 알루미늄을 균질하게 분산시켜 치밀한 소결체를 얻을 수 있는 분말의 제조에 목적을 두었기 때문이며, 8YSZ의 경우는 입방정 지르코니아의 특성이 산소이온전도성의 저하를 유발시키지 않으면서 고체전해질형 연료전지 및 지르코니아 산소센서의 기계적인 강도의 향상을 위하여 고안하였기 때문이다.

먼저 8YSZ의 지르코니아 결정화 온도에 미치는 Al_2O_3 의 영향을 Fig. 6에 도시하였다. 결과에서 알 수 있는 바와같이 0%에서 8%까지 증가함에 따라 2차발열피크의 온도가 460°C부근에서 약 760°C부근으로 증가하였음을 확인할 수 있다. 한편 발열반응의 피크온도뿐만 아니라 알루미늄이 증가함에 따라 발열반응의 시작과 종료를 나타내는 반응온도의 폭도 증가함을 알 수 있었다. 본 연구에서 반응 시작점과 종료점은 DTA곡선에서 접선을 그어서 그 범위를 정하였다. 따라서 8YSZ의 분말이 입방정 지르코니아로의 반응의 범위를 나타낼 수 있는 온도는 Al_2O_3 의 첨가가 없는 경우에 약 25-30°C의 반응범위에서 8 wt%까지의 Al_2O_3 가 첨가됨에 따라 약 77°C의 범위로 약 2배 이상의 반응온도 구간이 넓어진 발열반응의 현상이 나타남을 확인할 수 있었다. 또 2YSZ에 알루미늄이 첨가된 경우도 마찬가지로 Table 3과 Fig. 7에 도

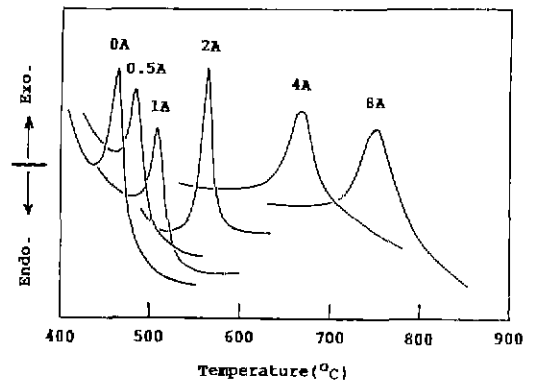


Fig. 6. DTA analysis for the effect of Al_2O_3 additions on the crystallization temperature of 8YSZ (2A : 2 wt% Al_2O_3 addition).

Table 3. Crystallization Temperatures and Reaction Ranges of Coprecipitated Zirconia Powders with Various Alumina Contents

Alumina Contents (wt%)	2YSZ		8YSZ	
	Peak Temp.(°C)	Range (°C)	Peak Temp.(°C)	Range (°C)
0	470.6	< 5	461.4	30.4
0.5	465.0	9.0	482.7	25.7
1	480.0	9.8	507.8	28.6
2	520.7	19.6	568.6	29.9
4	616.0	37.1	667.1	51.8
8	750.2	92.3	758.7	77.3

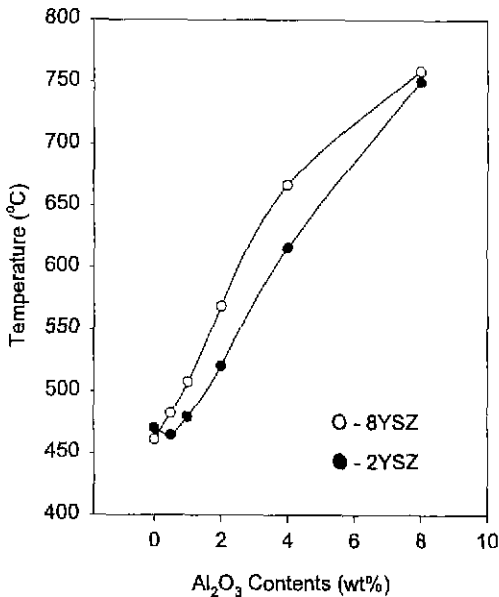


Fig. 7. The variations of crystallization temperature of 2YSZ and 8YSZ to Al₂O₃ contents.

시한 바와같이 Al₂O₃가 증가함에 따라 지르코니아의 생성온도를 증가시키는 것으로 확인할 수 있었다.

이와같이 알루미나가 첨가됨에 따라 비정질로부터 지르코니아로의 결정화 온도가 증가되는 영향은 공침공정에서 3가지의 양이온을 갖는 수화물이 균질 석출물의 비정질로 생성될 것으로 생각되지만 Navarro 등은⁸⁾이 비정질의 중간 생성물을 열처리 동안 먼저 수화물이 이탈하고 [-Zr-O-Al-O-Y-O-Al-O-]와 같은 연결고리를 갖는 polycondensation 반응이 일어남으로 열처리중에 상호 확산할 수 있는 거리가 멀어져 지르코니아의 결정화온도의 상승을 가져온다고 보고하고 있다. 따라서 본 연구에서 얻은 알루미나의 첨가량이 증가됨에 따라 알

열반응의 온도의 증가와 발열반응의 온도범위도 Navarro 등의⁸⁾ 결과와 일치하였다.

3.4. 합성분말의 FT-IR 분석

Fig. 8은 4종류의 지르코니아에 알루미나가 각각 2 wt% 첨가된 건조분말에 대해 조사한 분광분석 결과이다. 약 1640 cm⁻¹과 3470 cm⁻¹의 거대한 흡수 spectra는 수분의 흡착에 기인한 O-H의 결합이며, 1375 cm⁻¹과 1550 cm⁻¹의 특성은 CO₂의 흡수에 기인한 것이다. 또 400-1300 cm⁻¹의 범위에서 Al-O의 결합에 기인한 흡수 band가 나타나지 않으므로서 본 연구에서 합성한 분말은 Zr-Y-Al의 3성분이 균일하고 정상적인 합성 과정을 거쳐 얻어졌음을 확인할 수 있었다.⁹⁾ 한편 800°C에서 하소한 분말에 대해 조사한 분광분석 결과에서도 다른 결정상의 존재를 확인할 수 없었다.

3.5. 하소분말의 특성조사

Fig. 9는 전술한 바와같이 건조분말과 800°C로 1시간 동안 열처리한 후 관찰한 2Y, 4Y, 6Y 및 8Y 분말의 주사 전자현미경사진이다. 관찰한 전자현미경 사진에서 알 수 있는 바와같이 얻어진 입자의 양상이 매우 미세한

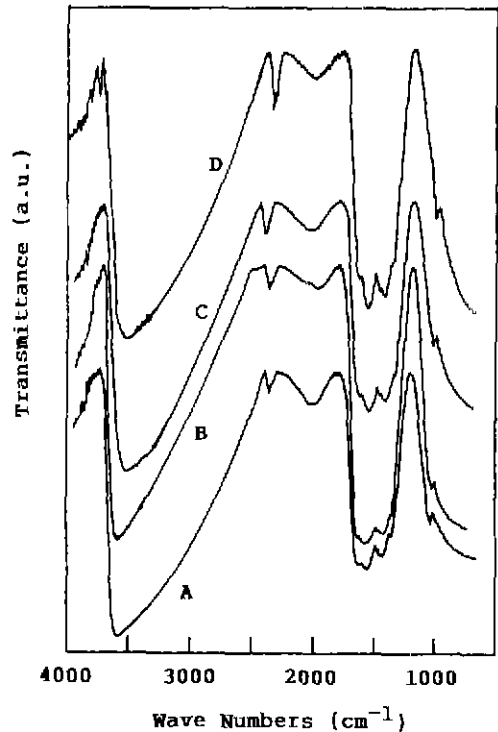


Fig. 8. FT-IR spectra of Y₂O₃-doped ZrO₂ powders be added 2 wt% Al₂O₃ (A : 2YSZ, B : 4YSZ, C : 6YSZ, D : 8YSZ).

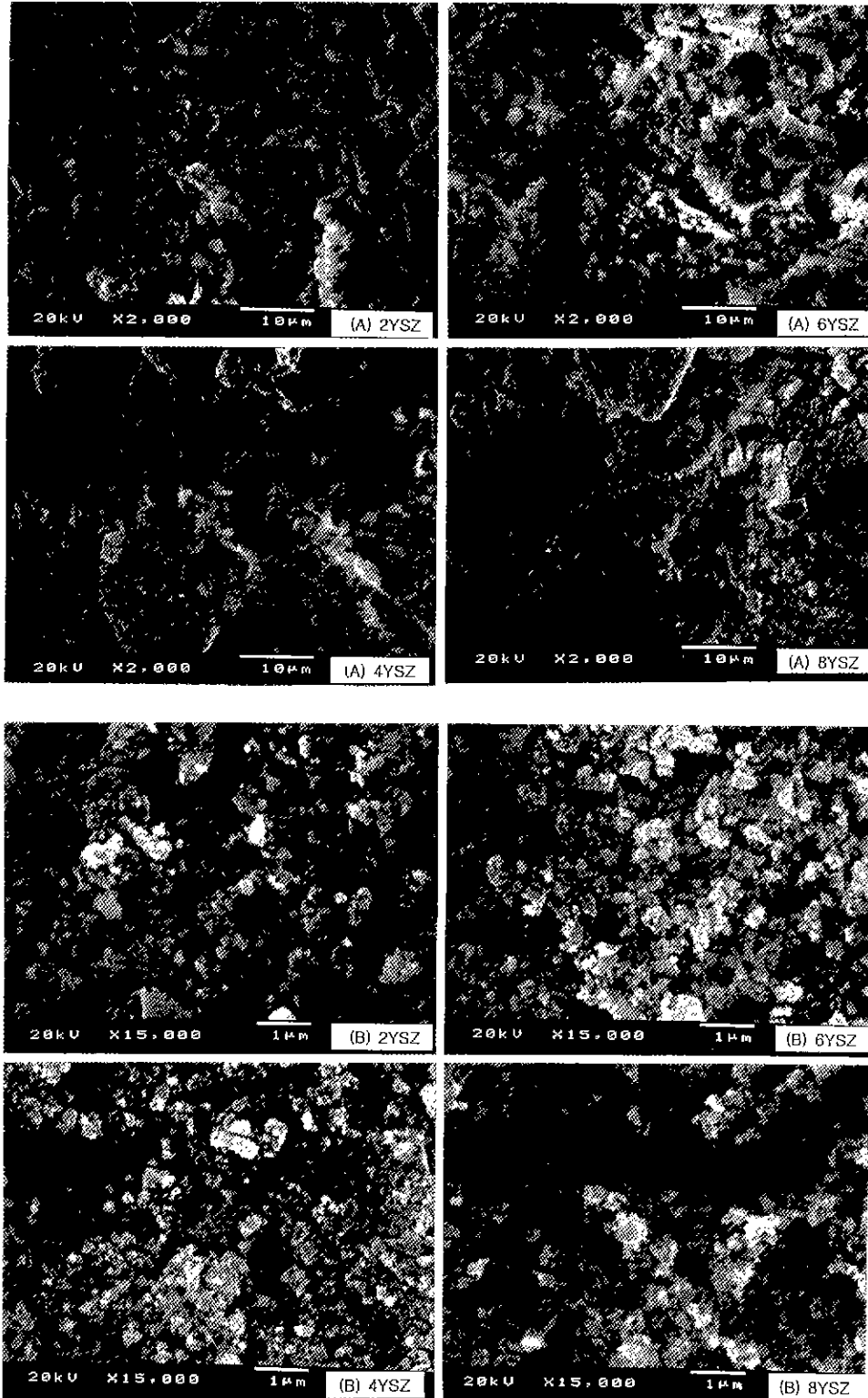


Fig. 9. SEM of YSZ powders (A) dried and (B) fired at 800°C for 1h.

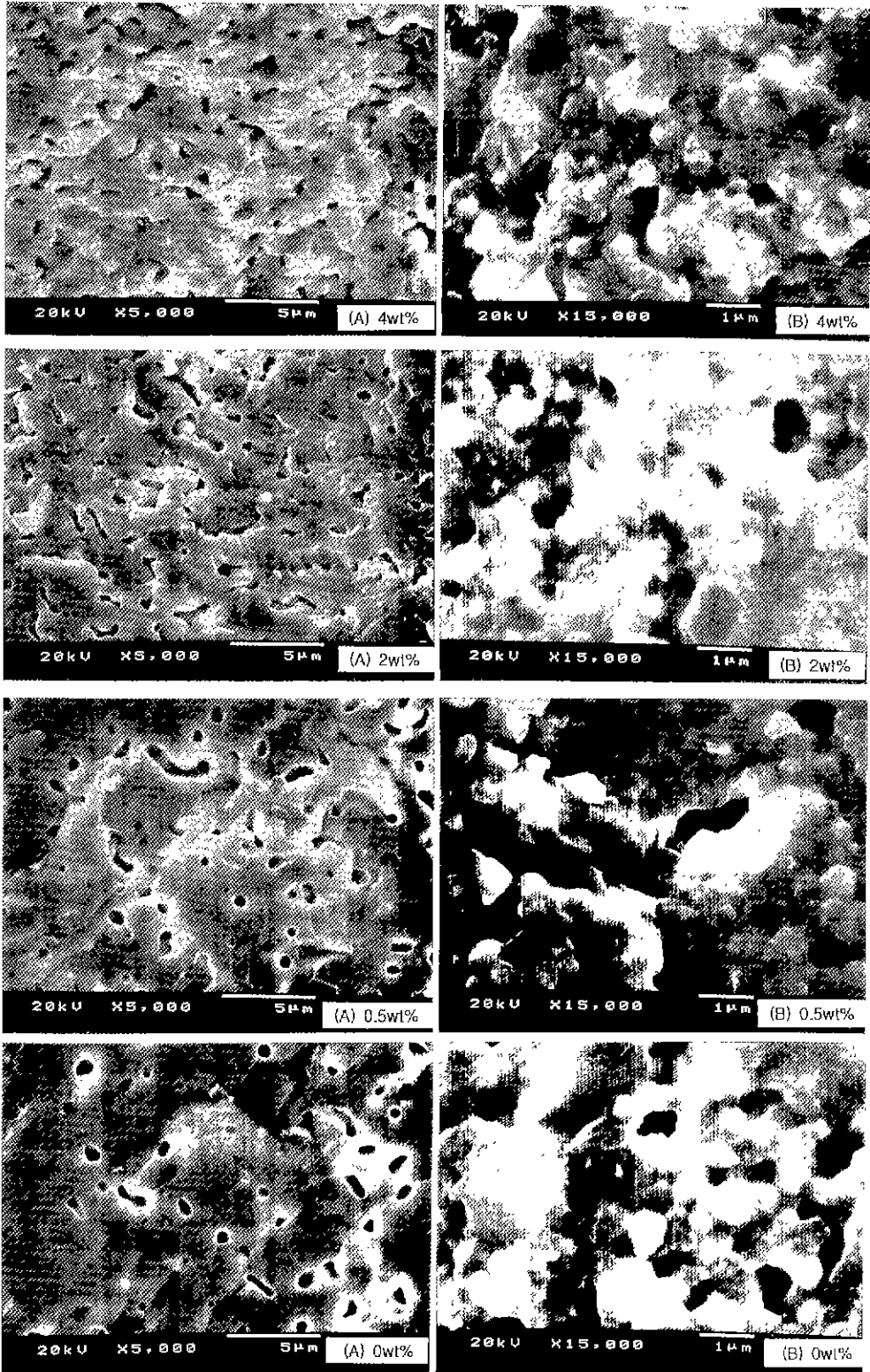


Fig. 10. Fracture surfaces of Al_2O_3 -dispersed ZrO_2 composites (A : 8YSZ, B : 2YSZ).

입자로 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 보문⁸⁾에 의하면 공침분말의 비표면적은 약 200-350 m²/g이고 이 분말을 하소할 경우에는 약 50-65 m²/g으로 감소하는 것으로 보고하고 있다. 본 연구의 전자현미경 사진에서 관찰할 수 있는 바와같이 0.2미크론 이하로 미세한 입자의 응집체로 구성되어 있음을 관찰할 수 있었다.

3.6. 소결시편의 특성

하소한 분말을 분쇄한 후 단일축 가압성형하여 각각 최고온도에서 2시간 동안 소성하여 복합체 시편을 제조하였다. Fig. 10은 2YSZ와 8YSZ만의 알루미늄 함량에 따른 소결체의 전자현미경 사진을 도시하였다. 여기서 2YSZ는 1400°C에서, 8YSZ는 1500°C로 각각 소결하였다. 소결온도가 증가함에 따라 지르코니아의 소결밀도는 상승하였으며 또 알루미늄의 함량이 증가함에 따라 복합체의 수축률 및 밀도가 증가하였고 8YSZ에 8 wt% Al₂O₃를 첨가한 소결 시편의 경우 Al₂O₃로 추정되는 약한 2차 XRD peak가 관찰되었다. 이러한 지르코니아에 대한 알루미늄 고용한계등에 대한 연구는 추가적으로 수행할 예정이다. Navarro⁸⁾와 Chen⁹⁾에 의하면 알루미늄이 약 10 wt% 이상으로 증가하면 오히려 소결밀도는 감소하는 경향을 나타내는 것으로 알려져 있으며 8YSZ의 경우는 지르코니아 입자의 성장이 억제된다고 보고하고 있다. 이런 경향은 본 연구에서도 입자의 크기가 감소하는 경향을 보이고 있으며 다른 함량의 이트리아를 함유한 소결체에서도 동일한 결과를 얻은 바 있다. 또 단일축 가압성형하였기 때문에 전체적으로 93±2%의 비교적 낮은 소결밀도를 나타내었으나 8YSZ의 경우는 1500°C에서 2시간 소결할 경우 0.5%의 알루미늄이 함유한 복합체가 94.4%의 밀도 나타내었다. 이것은 Mori 등의 결과¹⁰⁾에서 산소이온 전도체의 기계적인 강도를 향상시키기 위해 첨가한 알루미늄의 사용범위내로서 전도도에 영향을 주지 않을 것으로 사료되어 그 응용력이 기대된다.

4. 결 론

본 연구는 zirconium oxyacetate, yttrium chloride 및 aluminum nitrate 원료를 사용하여 암모니아 용액속에서 공침법으로 2, 4, 6 및 8 mol%의 이트리아로 안정화된 지르코니아에 알루미늄(0~8 wt%) 첨가된 지르코니아-알루미늄 복합분말을 제조하였고 얻어진 분말에 대하여 물리적 특성을 조사하였다.

안정화제로 사용한 이트리아의 함량이 증가됨에 따라 지르코니아의 결정 생성반응열은 상대적으로 감소하였고, 또 동일 시료에서 알루미늄의 첨가량이 증가함에 따라 지르코니아의 결정생성을 억제하며 결정화 온도가 증가되고, 결정화 반응도 넓은 온도범위에서 일어남을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)에 의하여 연구되었으며, 도움을 준 김 상진, 신 동선, 송 종은 군에게 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. M. R. Boutz, A. J. A. Winnubst, B. V. Langerak, R. J. M. Oldc Scholtenhuus, K. Kreuwel and A. J. Burg-garaaf, "The effect of ceria co-doping on chemical stability and fracture toughness of Y-TZP," *J. Mater. Sci.*, **30**, 1854-1862 (1995)
2. T. Sato, S. Ohtaki and M. Shimada, "Transformation of yttria partially stabilized zirconia by low temperature annealing in air," *J. Mater. Sci.*, **20**, 1466-1470 (1985).
3. T. Sato and M. Shimada, "Crystalline phase change in yttria-partially-stabilized zirconia by low-temperature annealing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(10) C212-C213 (1984).
4. S. D. Jang and K. Y. Oh, "Thermal stability of 2.5Y-TZP under low-temperature aging," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(2) 226-232 (1990).
5. A. M. Azad, S. A. Akbar, S. G. Mhaisalkar, L. D. Birkefeld and K. S. Goto, "Solid-state gas sensors: Review," *J. Electrochem. Soc.*, **139**(12) 3690-3704 (1992)
6. N. Q. Minh, "Ceramic fuel cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3) 563-588 (1993).
7. T. Kawai, N. Hayakawa and T. Yamada, "Method of activating zirconia oxygen sensor," U. S. Patent 5,433, 830 (1995).
8. L. M. Navarro, P. Recio and P. Duran, "Preparation and properties evaluation of zirconia based/Al₂O₃ composites as electrolytes for solid oxide fuel cell systems," *J. Mater. Sci.*, **30**, 1931-1938 (1995).
9. S. Y. Chen and H. Y. Lu, "Sintering and compensation effect of donor and acceptor codoped 3 mol% Y₂O₃-ZrO₂," *J. Mater. Sci.*, **30**, 1321-1326 (1995).
10. M. Mori, M. Yoshikawa, H. Itoh and T. Abe, "Effect of alumina on sintering behavior and electrical conductivity of high-purity yttria-stabilized zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(8) 2217-2219 (1994).