

# 옥살산법을 이용하여 희토류를 첨가한 안정화 지르코니아 분말 합성

남정식<sup>1</sup>, 이지선<sup>1</sup>, 이영진<sup>1</sup>, 전대우<sup>1</sup>, 김선욱<sup>1</sup>, 라용호<sup>1</sup>, 김세훈<sup>2</sup>, 김진호<sup>1</sup> 

<sup>1</sup> 한국세라믹기술원 광·전자부품소재센터

<sup>2</sup> 강릉원주대학교 세라믹공학과

## Synthesis of Yttria Stabilized Zirconia Powder with Rare Earth Using Oxalate Method

Jeong Sic Nam<sup>1</sup>, Ji-Sun Lee<sup>1</sup>, Young-Jin Lee<sup>1</sup>, Dae-Woo Jeon<sup>1</sup>, Sun-Woog Kim<sup>1</sup>, Yong-Ho Ra<sup>1</sup>,  
 Sae-Hoon Kim<sup>2</sup>, and Jin-Ho Kim<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Optic & Electronic Components Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

<sup>2</sup> Department of Ceramic Engineering, Gangneung Wonju National University, Gangneung 25457, Korea

(Received December 18, 2018; Revised January 29, 2019; Accepted January 31, 2019)

**Abstract:** The traditional yttria-stabilized zirconia (YSZ) used in thermal barrier coatings has a limited operating temperature owing to densification and volume changes at high temperatures. A  $(La_{1-x}Y_x)_2Zr_2O_7$  sintered compound was prepared by the co-precipitation and oxalate methods, by adding lanthanum zirconate to yttria. The thermal properties and crystallinity obtained by the two different methods were compared. Both methods yielded pyrochlore structures, and the oxalate method confirmed phases at low temperatures. The thermal conductivity of the sintered bulk prepared by co-precipitation was 0.93 W/mK, while that prepared by the oxalate method was 0.85 W/mK. These values are superior to that of 4YSZ at 1,000°C, which is widely used in industries.

**Keywords:** Rare-earth zirconate, Pyrochlore, YSZ

### 1. 서론

지르코니아계 세라믹스는 낮은 열전도도, 높은 내화학, 내부식성을 가지고 있으며 고강도, 고경도의 우수한 기계적 특성, 높은 이온 전도성을 가지고 있어 압전소자, 연료전지, 광통신 등의 전자 재료와 반도체, 열차폐소재 등 구조 재료로서 산업 전반에 사용된다 [1-5].

열차폐 코팅(thermal barrier coatings, TBC)은 가스터빈 엔진이나 내연기관의 고온 부에 주로 쓰이며 작동 온도가 에너지 효율을 위해 점점 올라감에 따라 열 차폐 코팅의 허용 온도 또한 올라가고 있다. 열 차

폐코팅 소재로서 갖추어야 할 특성으로는 저열전도도, 상안정성, 우수한 열적, 화학적 안정성, 본드 코팅과의 열팽창 적합성, 낮은 소결성 등이다 [6-9].

현재 주로 사용되는 4YSZ (yttria stabilized zirconia)는 약 1,200°C 이상의 고온에서 사용할 경우 상전이로 인한 부피 변화와 고온내구성 저하 등 제한이 있다 [10]. 최근에는 기존 YSZ에 지르코네이트계 산화물을 첨가하여 파이로클로어(pyrochlore) 또는 플루오라이트(fluorit) 결정구조를 가지는 희토류 산화물 지르코네이트 [11,12] 또는 희토류 산화물이 첨가된 지르코니아 [13]가 대두되고 있다.

이 구조는 금속 양이온에 따른 넓은 조성영역과 결정구조에 의한 저열전도성과 녹는점까지 단일 상으로 존재하는 장점이 있다. 열차폐 코팅은 기본적으로 본드 코팅과 탑 코팅의 구조를 가지며 본드 코팅은 열전도성과 열팽창률이 모재와 유사하며 탑 코팅은 모재에

✉ Jin Ho Kim; [jhkim@kicet.re.kr](mailto:jhkim@kicet.re.kr)

비해 용점이 높고 열전도성이 낮은 세라믹 소재를 코팅함으로써 고온의 운전 환경에서 열응력이나 산화, 부식 등의 원인으로 발생하는 부품의 파손을 방지하기 위한 표면 처리 기술이다.

옥살산법은 공침반응의 일종으로 각각의 원료 분말과 옥살산을 완전히 용해해 금속이온과 옥살산 이온과의 침전 반응을 통해 옥살산염을 열처리하여 하소하고 분쇄 공정을 거쳐서 미분말을 제조하는 공침반응의 일종이다 [14,15].

공침법은 합성 방법이 간단하고, 대량생산이 가능하다. 공침법의 일종인 옥살레이트법은 금속이온 단계에서 반응하여 더욱 미세한 분말을 만들 수 있는 장점이 있다 [16,17].

본 연구에서는 습식 화학법 중 하나인 옥살산법과 공침법을 사용하여 분말을 합성하였다. 공침법과 옥살산법으로 제조된 분말의 파이크로어 상을 확인하기 위하여 X선 회절 패턴을 측정하였고 시차열분석을 통해 흡열, 발열 피크를 확인하였다. 또한, 열특성을 확인하기 위해 열전도도 분석을 진행하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 lanthanum nitrate, hexahydrate (97.0%), yttrium (III) nitrate hexahydrate (99.99%), Zirconyl (IV) chloride octahydrate (98.0%) 산화물 분말을 사용하였고 침전제로는 oxalic acid dihydrate (99.5%)와 암모니아 수용액을 사용하여 제작한  $(La_{1-x}Y_x)_2Zr_2O_7$  복합산화물의 소결체와 분말을 공침법과 옥살산법으로 제작하여 비교하였다.

La, Y, Zr의 3종류의 분말을 교반기를 이용하여 30분간 혼합하였다. 혼합물은 공침법과 옥살산법의 2가지 방식으로 나누었으며 공침법의 경우에는 암모니아에 용액을 첨가하였으며 옥살산법의 경우에는 혼합물을 옥살산과 추가로 혼합한 후에 0.25 ml/min로 암모니아에 첨가하였다. 이때 옥살산 용액은 금속이온 농도에 1.4배가 되도록 하였고 암모니아수를 이용하여 pH 10로 조절하였다. 그 후에 두 가지 방법 모두 투명한 침전물을 얻었고 이 침전물을 진공 펌프와 필터를 이용하여 여과 및 세척한 후 110°C에서 5시간 동안 건조하였다. 그 후 1,200°C에서 4시간 동안 하소를 한 분말을 마지막으로 볼밀하였고 110°C에서 5시간 동안 건조 후 1,500°C에서 6시간 동안 소결하였으며 실험 공정에 대한 모식도를 그림 1에 나타내었다.

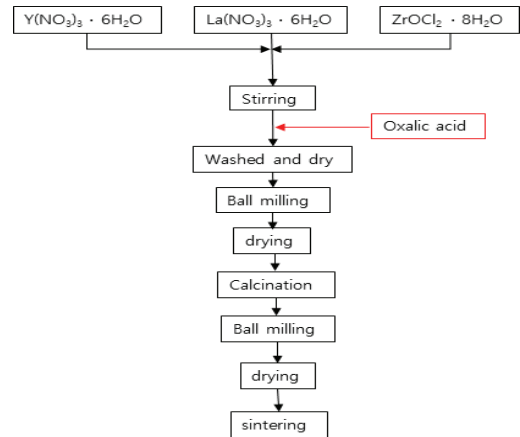


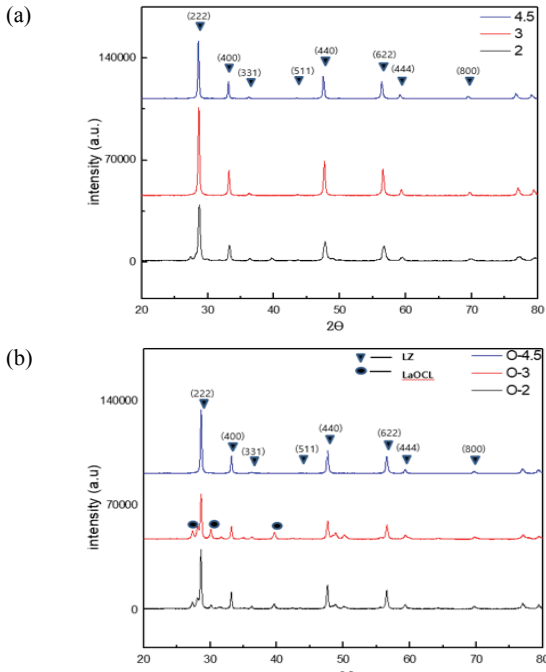
Fig. 1. Schematic diagram of co-precipitation and oxalate method.

본 연구에서는 시차열분석(thermogravimetry-differential thermal analysis, TG-DTA, DTG-60, SHIMADZU, Japan)을 사용하여 분말의 열적거동을 측정하였고, X선 회절 분석법(X-ray diffraction, XRD, DMAX 2500, Rigaku, Japan)을 통하여 상형성을 확인하였다. 소결체의 열전도도를 확인하기 위하여 레이저 섬광법(laser flash apparatus, LFA-427, NETZSCHH Corp.)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 공침법과 옥살산법을 이용하여 제조한  $(La_{1-x}Y_x)_2Zr_2O_7$  분말과 1,500°C에서 열처리한 소결체를 분석하였다. 그림 2는 1,500°C에서 열처리한 소결체의 X선 회절 패턴이다. 공침법과 옥살산법 모두 (400), (440) 피크 사이에서 파이크로어 상에만 나타나는 초격자 피크인 (331), (511) 관찰되는 것을 확인하였다. 또한, 옥살산법으로 제작한 경우 이트리아 함량이 적은 2, 3 mol%의 경우에는 LaOCl의 피크가 확인되었다. 하지만 상용 함량인 4.5 Y의 함량으로 합성 시에는 LaOCl 피크가 나타나지 않았다. 그림 3은 800°C에서 하소한 분말의 X선 회절 패턴이다. 공침법에서는 (331), (511)의 초격자 피크가 나오지 않지만 옥살산법에서는 나오는 것을 확인하였다.

그림 4에서는 공침법으로 준비한 투명한 침전물의 시차열분석 결과를 나타내었다. DTA curve에서는 100~110°C에서 흡열 피크가 나왔으며 TG curve는 600°C까지 질량 감소가 있었다. 250~450°C에서 흡착된 물의 탈착으로 인해 DTA curve의 변화가 생겼으며 450~500°C에서 흡열 피크가 나타나는데 이는 구조

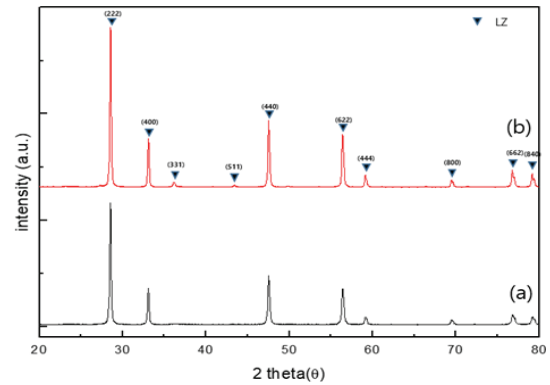


**Fig. 2.** XRD patterns of sintering  $(La_{1-x}Y_x)_2Zr_2O_7$  at 1,500°C for 2 h (a) co-precipitation method and (b) oxalate method.

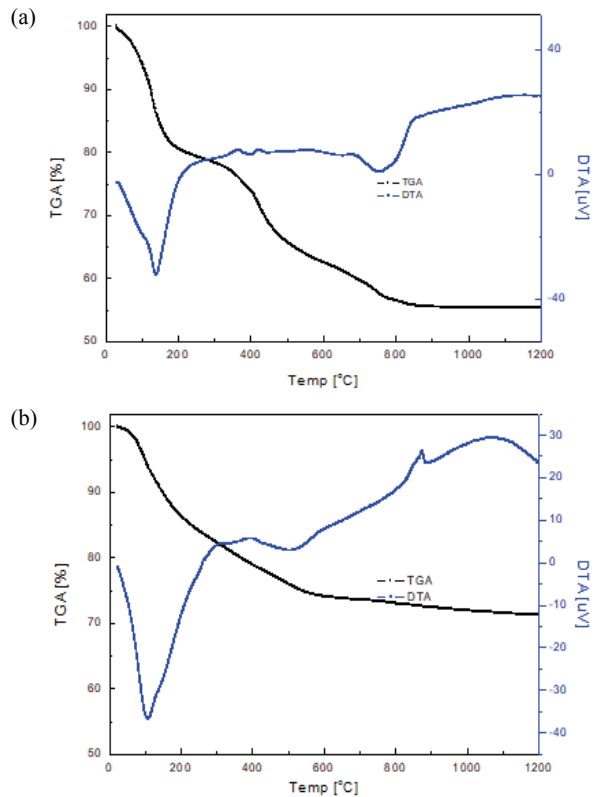
수의 추가 방출 또는 lanthanum oxychloride 같은 일부 불순한 화합물의 분해 때문이다. 약 850°C 부근에서 발열 피크는 비정질 La/Y/Zr/O 화합물의 플로우라이트로의 결정화 전이를 보여주는 것이다. 약 1,050°C 부근의 최고점은 플로우라이트 구조에서 더 많은 파이로클로어 구조로의 상전이를 나타낸다 [18].

옥살산법으로 준비한 투명한 침전물의 분석 결과 공침으로 제조된 침전물과 유사한 부분에서부터 흡열 피크가 나타났으며 TG curve를 보면 공침법으로 제조된 침전물과는 다르게 질량 감소가 천천히 유지되는 지점이 있는데 이는 수분이 날아가면 후 옥살산을 이용하여 합성하면서 생긴 가스성분이 날아가며 생긴 질량 손실이다. DTA curve에서 약 350°C와 약 400°C에서 발열 피크가 각각 존재한다.

이는 zirconium hydroxide와 lanthanum hydroxide 가 각각 수분을 방출해서 생긴 피크이다. 약 750°C 부근에서 흡열 피크가 관찰되었는데, 구조 수의 추가 방출 또는 lanthanum oxychloride 같은 일부 불순한 화합물의 분해 때문이다. 옥살산법의 경우 공침법의 850°C 부근에서의 La/Y/Zr/O 화합물의 플로우라이트로의 결정화 전이를 보여주는 발열 피크가 나오지 않았다. 하지만 그림 3에서 볼 수 있듯이 공침법과는 다르게 800°C 에서 파이로클로어 상을 보여주므로 800°C 이전에 상



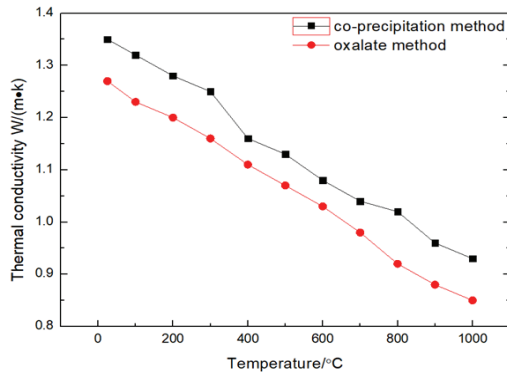
**Fig. 3.** XRD patterns of calcination  $(La_{1-x}Y_x)_2Zr_2O_7$  at 800°C for 2 h (a) co-precipitation method and (b) oxalate method.



**Fig. 4.** TG-DTA traces of  $(La_{1-x}Y_x)_2Zr_2O_7$  gel prepared by (a) co-precipitation method and (b) oxalate method.

이 전이되어 나타나지 않는 것으로 판단된다.

그림 5는 공침법과 옥살산법으로 제작한 소결체를 1,000°C에서 열전도도 분석한 값이다. 공침법으로 제조된 소결체는 0.9~0.95 W/mK, 옥살산법으로 제조된 소결체는 0.8~0.85 W/mK의 값으로 이는 산업적으로 널리 사용되는 4YSZ (4 mol% YSZ)와 비교하여 낮은 값이다.



**Fig. 5.** Temperature dependence of thermal conductivity of  $(La_{1-x}Y_x)_2Zr_2O_7$  obtained by the co-precipitation method and oxalate method.

#### 4. 결론

공침법과 옥살산법을 이용하여 YSZ 분말에 지르코니아계 희토류인 La를 혼합하여 열차폐 코팅용  $(La_{1-x}Y_x)_2Zr_2O_7$  소결체를 제조하고 그 소결체의 상형성과 열적 거동, 그리고 열전도도 특성에 대해 고찰하였다. X선 회절 패턴과 시차열분석을 통해 옥살산법으로 제조시 공침법에 비해 낮은 온도에서 상이 형성되는 것을 확인하였다.

또한, 1,000°C에서 소결체의 열전도도 측정값은 공침법이 0.9~0.95 W/mK이고 옥살산법은 0.8~0.85 W/mK로 옥살산법이 더 낮은 열전도도를 보여주었다. 이는 기존 YSZ 값인 2.2 W/mK에 비해서 상당히 낮은 값으로서 열차폐 코팅용 재료로서 이점을 가지는 것을 보여주었다.

#### ORCID

Jin-Ho Kim

<https://orcid.org/0000-0001-5250-5041>

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 경제협력권산업융성사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### REFERENCES

[1] M. P. Albano, L. A. Genova, L. B. Garrido, and K. Plucknett, *Ceram. Int.*, **34**, 1983 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.07.028>]

[2] I. K. Jun, Y. H. Koh, J. H. Song, S. H. Lee, and H. E. Kim, *Mater. Lett.*, **60**, 2507 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.01.031>]

[3] A. K. Gain and B. T. Lee, *Mater. Sci. Eng., A*, **419**, 269 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.12.033>]

[4] A. K. Gain, H. Y. Song, and B. T. Lee, *Scripta Mater.*, **54**, 2081 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.03.009>]

[5] B. Nait-Ali, K. Haberko, H. Vesteghem, J. Absi, and D. S. Smith, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 3567 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.11.011>]

[6] G. G. Levi, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **8**, 77 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2004.03.009>]

[7] D. R. Clarke and C. G. Levi, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **33**, 383 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.011403.113718>]

[8] A. G. Evans, D. R. Clarke, and C. G. Levi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 1405 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.023>]

[9] D. R. Clarke, M. Oechsner, and N. P. Padture, *MRS Bull.*, **37**, 891 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.232>]

[10] W. Pan, S. R. Phillpot, C. Wan, A. Chematynkiy, and Z. Qu, *MRS Bull.*, **37**, 917 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.234>]

[11] X. Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoeber, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1 (2004). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)]

[12] S. W. Kim, S. M. Lee, Y. S. Oh, H. T. Kim, and B. K. Jang, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **18**, 568 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.4150/KPMI.2011.18.6.568>]

[13] M. N. Rahaman, J. R. Gross, R. E. Dutton, and H. Wang, *Acta Mater.*, **54**, 1615 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.033>]

[14] J. V. Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, and M. Dokiya, *Ceram. Int.*, **24**, 229 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(97\)00007-2](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(97)00007-2)]

[15] T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, P. Hing, Y. J. Leng, S. H. Chan, and J. A. Kilner, *J. Power Sources*, **124**, 26 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00625-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00625-6)]

[16] R. S. Torrens, N. M. Sammes, and G. A. Tomsett, *Solid State Ionics*, **111**, 9 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00172-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00172-6)]

[17] Z. G. Liu, J. H. Ouyang, and Y. Zhou, *J. Alloys Compd.*, **473**, L17 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.05.053>]

[18] H. Chen, Y. Gao, Y. Liu, and H. Luo, *J. Alloys Compd.*, **480**, 843 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.081>]