

고순도 산화지르코늄(ZrO_2) 및 안정화 지르코니아(TZP : tetragonal zirconia polycrystal) 분말제조

최 의 석

요 업 기 술 원

Fabrication of high purified zirconium dioxide(ZrO_2) and stabilized zirconia(TZP : tetragonal zirconia polycrystal)powders

Eui Seok Choi

National Institute of Ceramic Technology

1. 서 론

지르코니아 분말은 ZrO_2 결정상이 온도변화에 따라 부피변화를 수반하는 상전이변태를 나타낸다. 단사정 ZrO_2 가 1100℃에서는 정방정으로, 2700℃ 내외에서는 입방정으로 결정구조가 가역적으로 변한다. 이 ZrO_2 에 금속산화물을 고용시키면 형석(CaF₂:Fluorite)형의 입방정 결정구조가 실온에서도 안정하게 존재하게 된다. 안정화제 산화물은 CaO, MgO 등 2가 산화물외에 3가 또는 4가의 금속산화물로서 Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , CeO_2 등이며 이들은 금속이온의 원자가가 변하기 쉬운 희토류 산화물이다. 안정화 지르코니아는 형석형 결정구조이며 결정화학적으로 보면 금속양이온이 산소이온에 대해서 정육면체형의 8배위를 하고 있다. 이때 이온반경비(양이온/음이온)에 따라 Zr^{+4} 자리와 O^{-2} 자리의 격자위치와 모양이 형성되므로 비틀어진 정육면체 구조이거나 이상적인 정육면체 형식구조를 이룬다. 이는 지르코니아의 결정상이 2상-3상인 부분 안정화 지르코니아다결정체(PSZ : partially stabilized zirconia) 이거나 단일상-2상인 정방정 지르코니아다결정체(TZP:tetragonal zirconia polycrystal)의 결정구조를 가지는데 기인한다. PSZ는 주로 MgO, CaO를 안정화제로 고용시켜 입방정 영역에서 소결하고 이를 다시 입방정과 정방정의 2상 영역에서 열처리하여 입방정 입자내부에 정방정을 석출 형성시킨 것이며 TZP는 Y_2O_3 및 CeO_2 를 고용시켜 PSZ와 다르게 일반적인 상압소결한 정방정 결정상의 미립자이다.

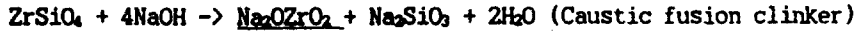
산화지르코늄 분말은 지르콘사에서 열분해시킨 지르코늄소결·용해괴(caustic fusion clinker)를 산처리하여 얻어진 지르코늄산용액(zirconyl acid solution:chloride, sulfide, nitride 등)으로부터 제조된다. 고순도 산화지르코늄은 용액 결정석출법에 의해 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $5ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 15H_2O$,

$ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 등의 지르코늄 수화물만을 재결정화시킨 것으로부터 얻을 수 있으며 이 지르코늄염 수용액으로부터 입자미세구조를 효과적으로 제어하여 산화지르코늄 및 안정화 지르코니아 분말제조가 가능하다.

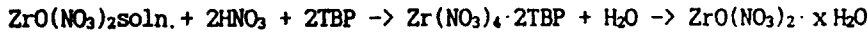
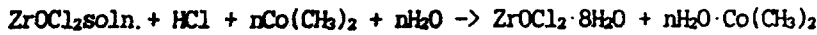
안정화 지르코니아 분말은 ZrO_2 와 안정화산화물의 고용을 위하여 가열처리를 필요로 하며 일정 온도에서 최적상태로 숙성하므로써 2가지 상(phase) 이상의 고용체를 가지게 된다. 안정화 지르코니아 분말을 고용처리온도를 낮추고 효과적으로 생성시키기 위해서는 지르코늄 및 안정화제염을 혼합하고 습식 직접합성하여 저온에서 고용체의 합해진상 영역을 생성시키는 것이다. 이는 지르코니아 원료분말의 미세구조를 제어하므로써 가능하며 이때 화학성분조성과 크기형태가 균일하게 분포된 입자분말을 얻을수있다.

2. 실험 방법

1) 지르콘Sand($ZrSiO_4$)의 고상알칼리 분해반응은 지르콘 표면이 액상용해반응에 의해 silica glass를 생성시키며 ZrO_2 클링커로서 분해한다. 이때 B_2O_3 , K_2O 등 양이온 산화물을 첨가하여 망목(necking)의 이동도를 큰 상태로하여 분해를 촉진한다.



2) 재결정화 및 용매추출법에 의한 지르코니아분말제조는 $Na_2O \cdot ZrO_2$ 의 물플림, 산용해 및 용해도차를 이용한 재결정화 과정을 반복한 염화옥시지르코늄($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)재결정법과 Zirconium 질산용액을 TBP(Tributyl phosphate) 30x 등유액 추출제를 이용하여 $ZrO(NO_3)_2$ 용액만을 선택적으로 추출한 후 이를 이온교환수로 역추출하는 용매추출법이 있다.



3) 안정화 지르코니아 분말은 안정화제 종류에 따라 $ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3$, $Zr(OH)_2 \cdot Ce(OH)_3$, $ZrO(OH)_2 \cdot Y(OH)_3 \cdot Ce(OH)_3$ 침전물로부터 $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$, $ZrO_2 \cdot CeO_2$, $ZrO_2 \cdot CeO_2 \cdot Y_2O_3$ 정방정 지르코니아 분말을 제조하였다. 제조방법은 공침법의 역 즉, 염기성 침전 수용액에 목적용액인 지르코늄 혼합수용액을 분무시키는 역침전 분무법을 이용하므로써 짧은 시간반응으로 인해 입자의 응집 성장을 억제하여 구상의 균질초미립자 분말을 얻을 수 있다.

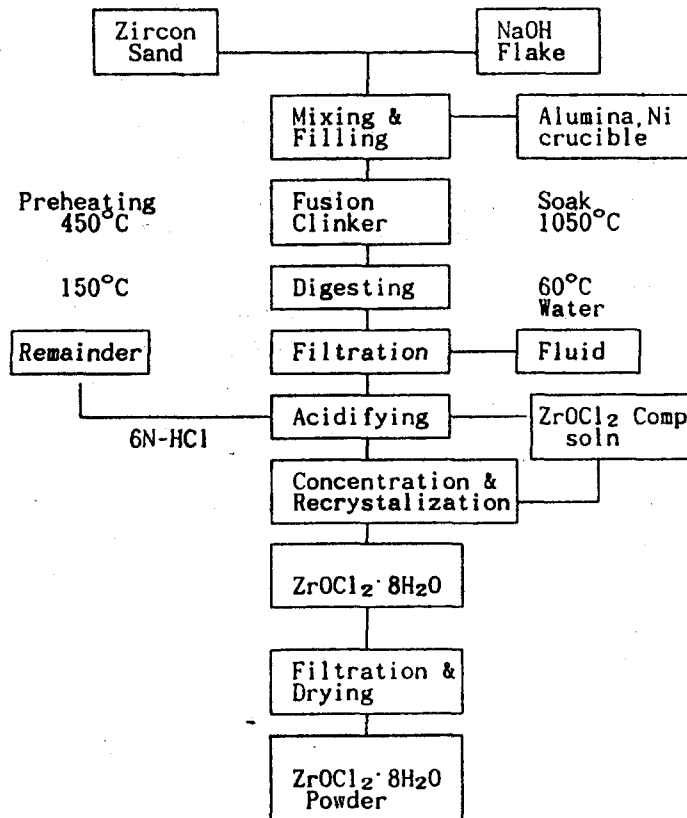


Fig.1 Fabrication Procedure of Zirconium Oxychloride Powder

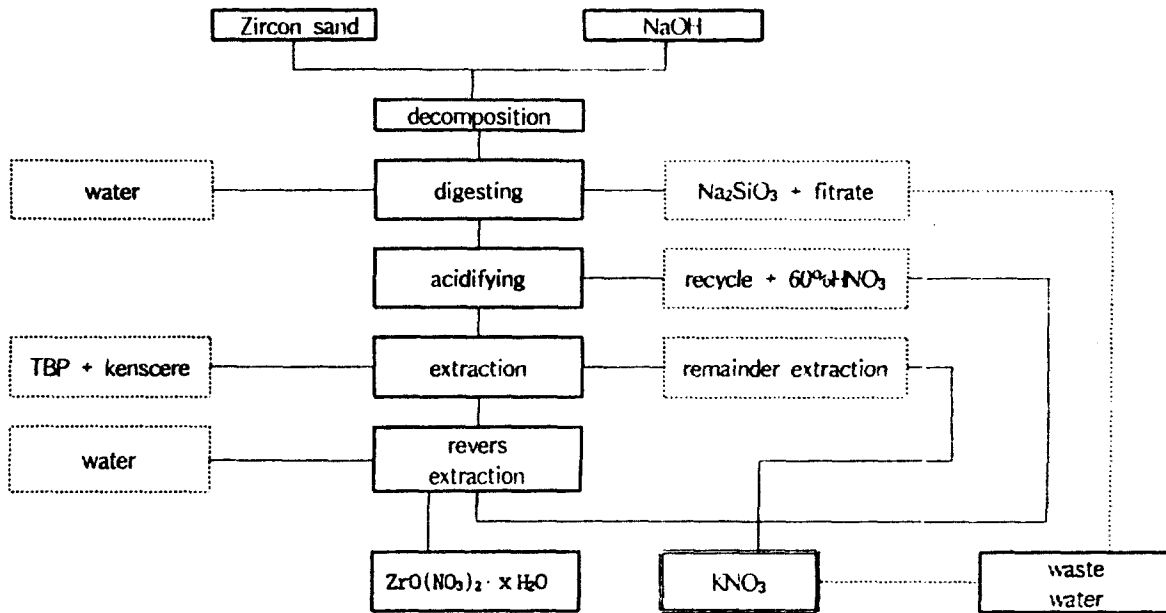


Fig. 2 Fabrication procedure of Zirconium nitrate powder.

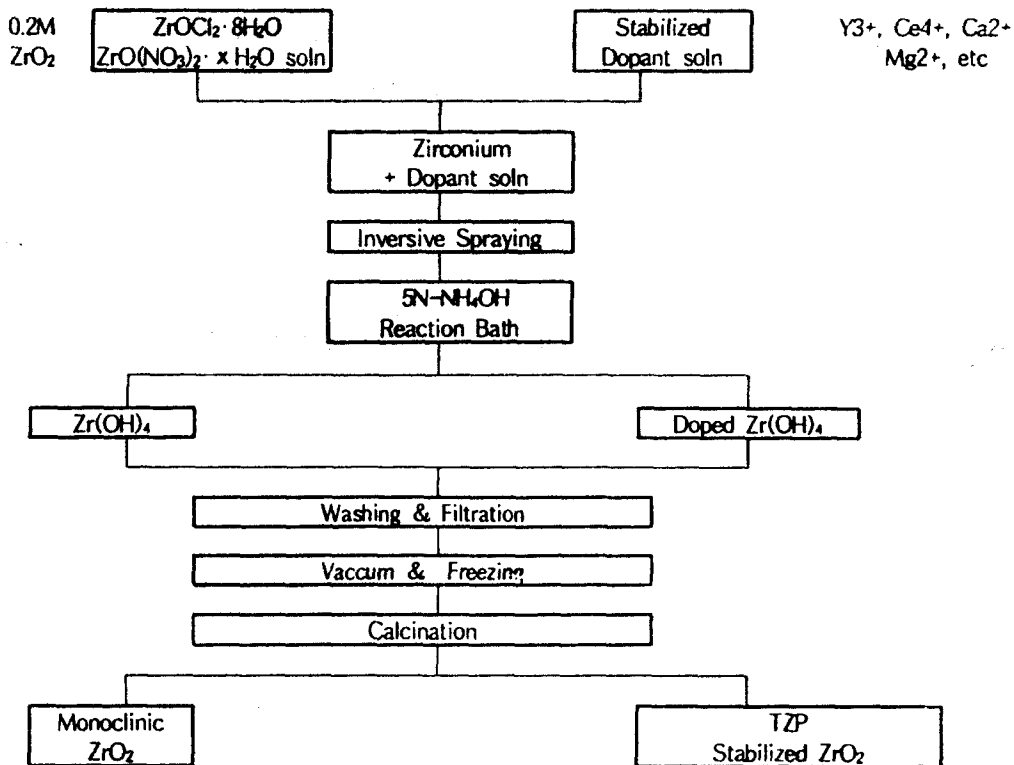


Fig. 3 Fabrication Procedure of Zirconia Powder as a Function of Inversive Spraying Coprecipitation Method.

고순도 산화지르코늄(ZrO_2) 및 안정화 지르코니아
(TZP : tetragonal zirconia polycrystal) 분말제조

최 의 석

요 업 기 술 원

Fabrication of high purified zirconium dioxide(ZrO_2) and sta
bilized zirconia(TZP:tetragonal zirconia polycrystal)powders

Eui Seok Choi

National Institute of Ceramic Technology

지르코니아 용도

형 상	이 용 도
ZrO ₂ 분말	PZT등 전자재료 배합용 원료 도자기, Glass 채색료
성형 소결체	센서, 치구, 도검류, 내마모부품, 기계부품, 내열·내식용재, 엔진부 품, 광학부품
다 공 체	가스흡착제, 응용금속재
sheet	기판, 절연재, 산소센서, 촉매
섬 유	FRM, FRC, filter

지르코니아 분말의 전이

지르코니아 분말은 ZrO_2 결정상이 온도변화에 따라 부피변화를 수반하는 상전이 변태를 나타낸다. 단사정 ZrO_2 가 1100°C에서는 정방정으로, 2700°C 내외에서는 입방정으로 결정구조가 가역적으로 변한다.

이 ZrO_2 에 금속산화물을 고용시키면 형석 (CaF_2 :Fluorite)형의 입방정 결정구조가 실온에서도 안정하게 존재하게 된다. 안정화제 산화물은 CaO, MgO 등 2가 산화물외에 3가 또는 4가의 금속산화물로서 $Sc_2O_3, Y_2O_3, Sm_2O_3, Nd_2O_3, Gd_2O_3, Yb_2O_3, CeO_2$ 등이며 이들은 금속이온의 원자가가 변하기쉬운 희토류 산화물이다.

안정화 지르코니아는 형석형 결정구조이며 결정화학적으로 보면 금속양이온이 산소이온에 대해서 정육면체형의 8배위를 하고 있다. 이때 이온반경비(양이온/음이온)에 따라 Zr^{+4} 자리와 O^{-2} 자리의 격자위치와 모양이 형성되므로 비틀어진 정육면체 구조이거나 이상적인 정육면체 형석구조를 이룬다.

이는 지르코니아의 결정상이 2상-3상인 부분안정화 지르코니아다결정체(PSZ : partially stabilized zirconia) 이거나 단일상-2상인 정방정 지르코니아다결정체(TZP:tetragonal zirconia polycrystal)의 결정구조를 가지는데 기인한다.

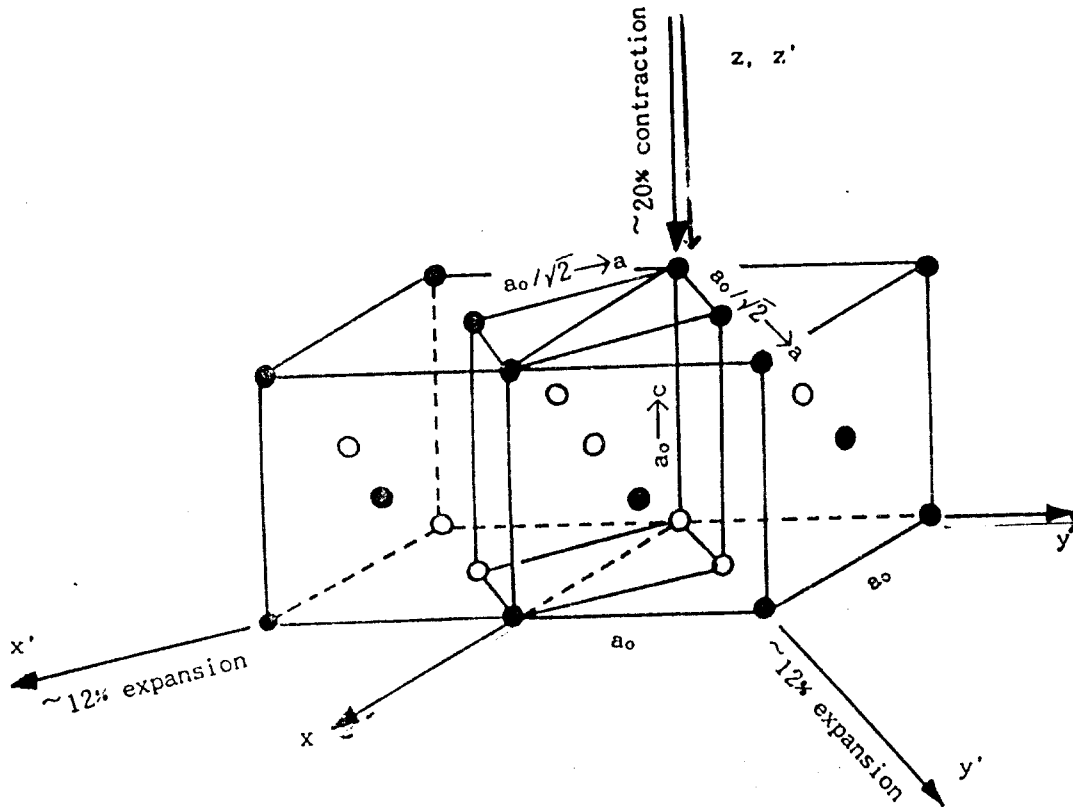


Fig.2 Lattice correspondence and distortion for the fcc to bcc(bct) transformation proposed by Bain. The delineated bct unit cell is "upset" to the new dimensions during the martensitic reaction. The magnitudes of the principal distortions along the X', Y' and Z' are indicated.

지르코니아 제조법

건 식 법(電融法)

습 식 법 : 공침전법

가수분해법

수열합성법

분무열분해법

원료의 character

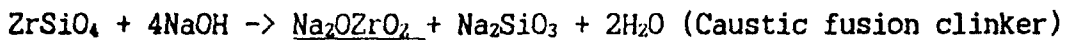
1. 분말의 morphology
2. 순도 및 균일성
3. 크기 및 분포

원료와 재료의 물성

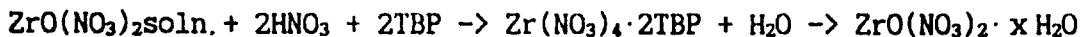
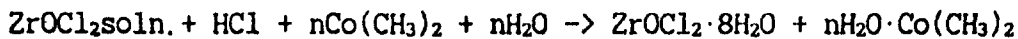
원료 ⇄ 공정 ⇄ 평가

분해와 분말제조

1) 지르콘Sand($ZrSiO_4$)의 고상알칼리 분해반응은 지르콘 표면이 액상용해반응에 의해 silica glass를 생성시키며 ZrO_2 부풀은 다공성 클링커로 되면서 분해한다. 이때 B_2O_3 , K_2O 등 양이온 산화물을 첨가하여 망목(necking)의 이동도를 큰 상태로 하여 분해를 촉진한다.



2) 재결정화 및 용매추출법에 의한 지르코니아분말제조는 $Na_2O \cdot ZrO_2$ 의 물플림, 산용해 및 용해도차를 이용한 재결정화 과정을 반복한 염화옥시지르코늄($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)재결정법과 Zirconium 질산용액을 TBP(Tributyl phosphate) 30% 동유액 추출제를 이용하여 $ZrO(NO_3)_2$ 용액만을 선택적으로 추출한 후 이를 이온교환수로 역추출하는 용매추출법이 있다.



3) 안정화 지르코니아 분말은 안정화제 종류에 따라 $ZrO(OH)_2 - Y(OH)_3$, $Zr(OH)_2 - Ce(OH)_3$, $ZrO(OH)_2 - Y(OH)_3 - Ce(OH)_3$ 침전물로부터 $ZrO_2 - Y_2O_3$, $ZrO_2 - CeO_2$, $ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3$ 정방정 지르코니아 분말을 제조하였다.

제조방법은 공침법의 역 즉, 염기성 침전 수용액에 목적용액인 지르코늄 혼합수용액을 분무시키는 역침전 분무법을 이용하므로써 짧은 시간반응으로 인해 입자의 응집 성장을 억제하여 구상의 균질초미립자 분말을 얻을 수 있다.

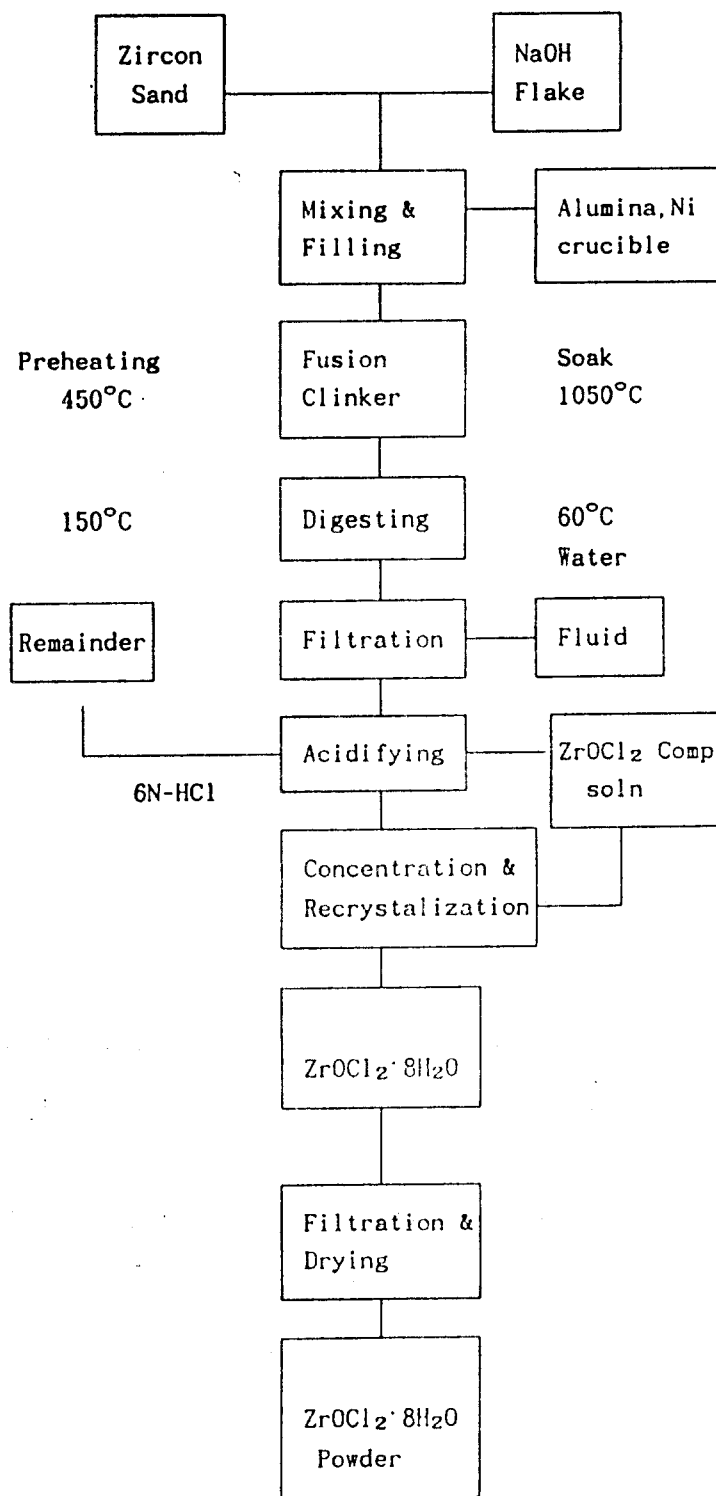


Fig.1 Fabrication Procedure of Zirconium Oxochloride Powder

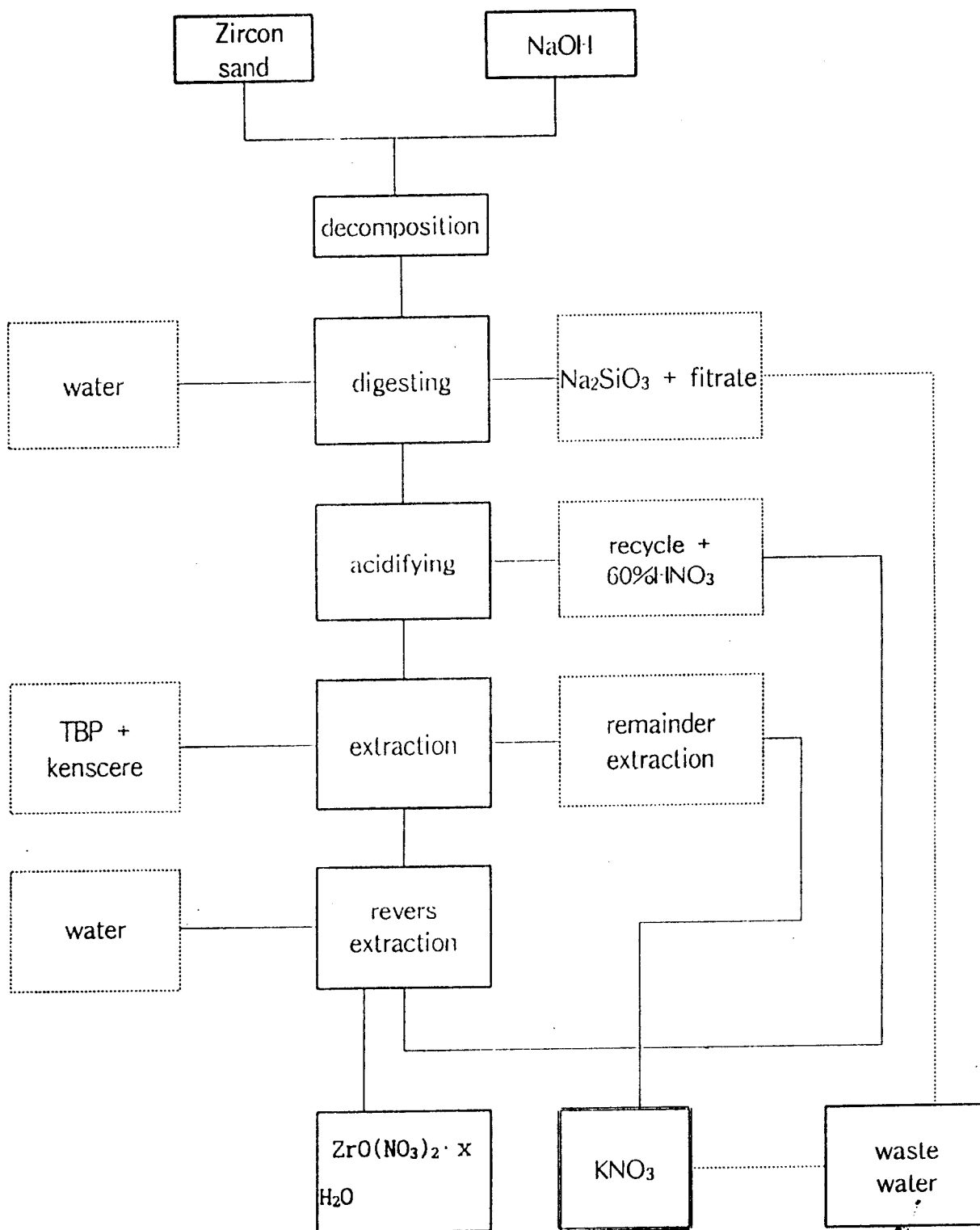


Fig.2 Fabrication procedure of Zirconium nitrate powder.

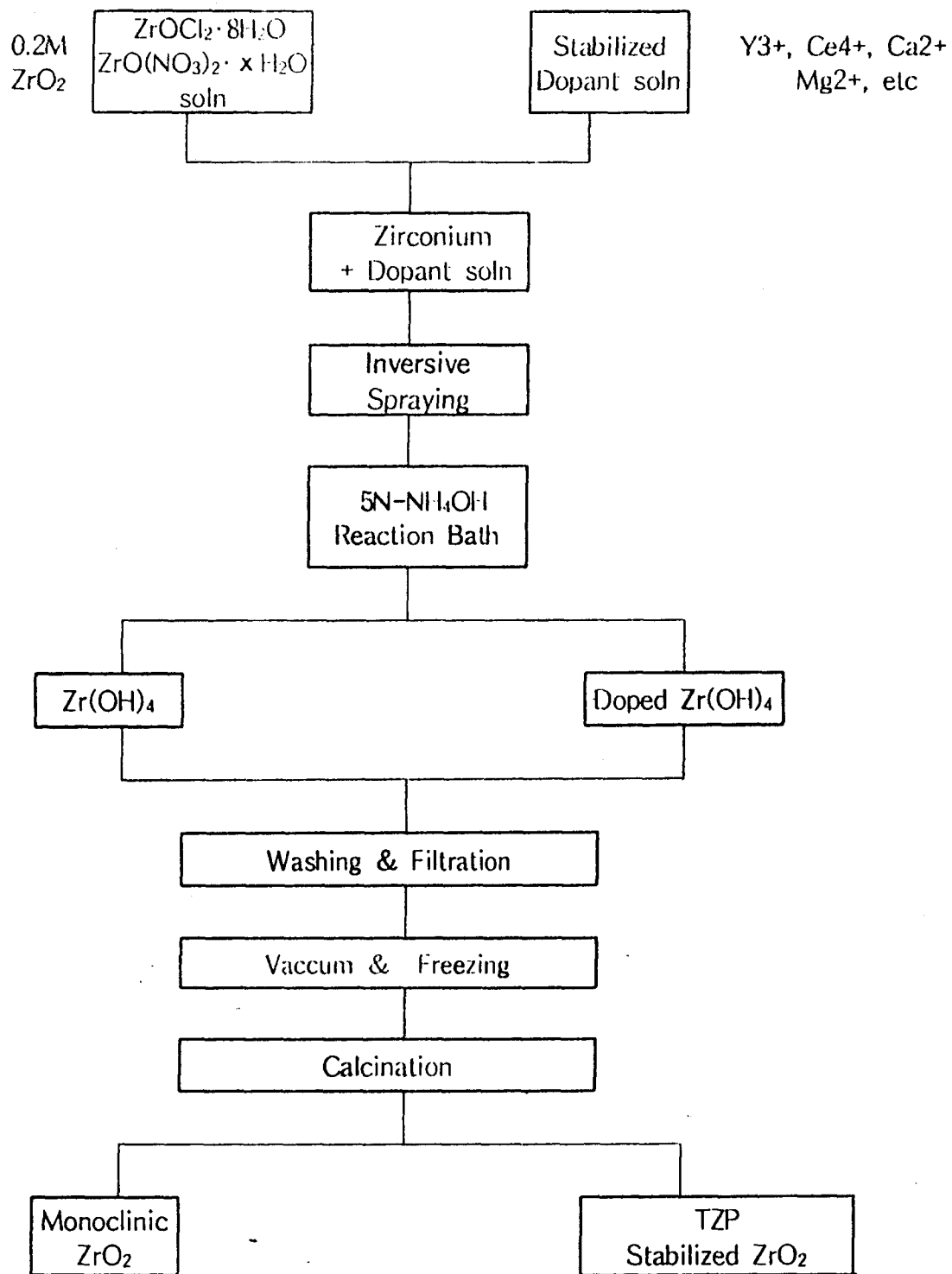


Fig. 3 Fabricaton Procedure of Zirconia Powder as a Function of Inverse Spraying Coprecipitation Method.

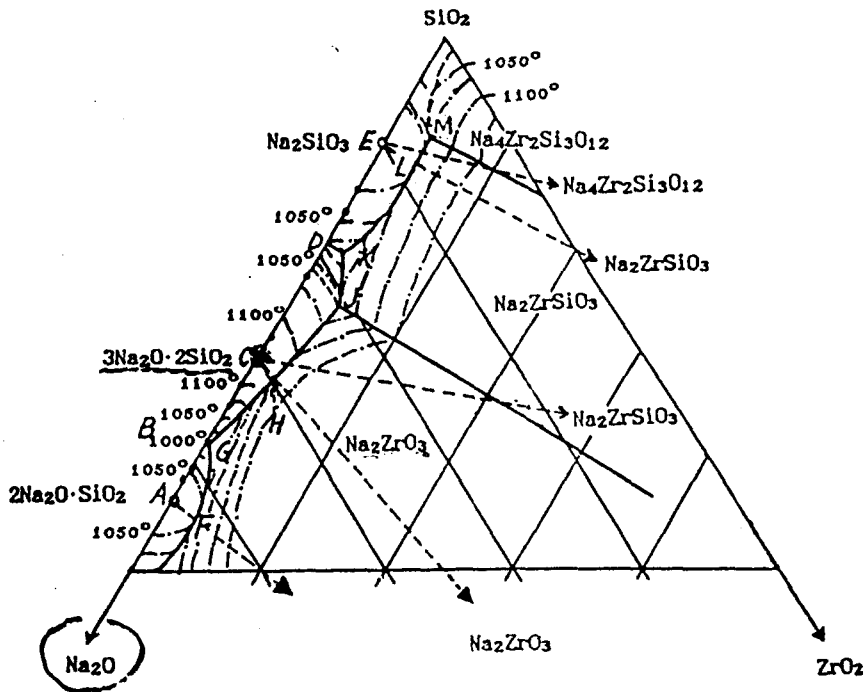


Fig.15 Part of system in $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ phase equilibrium diagram.

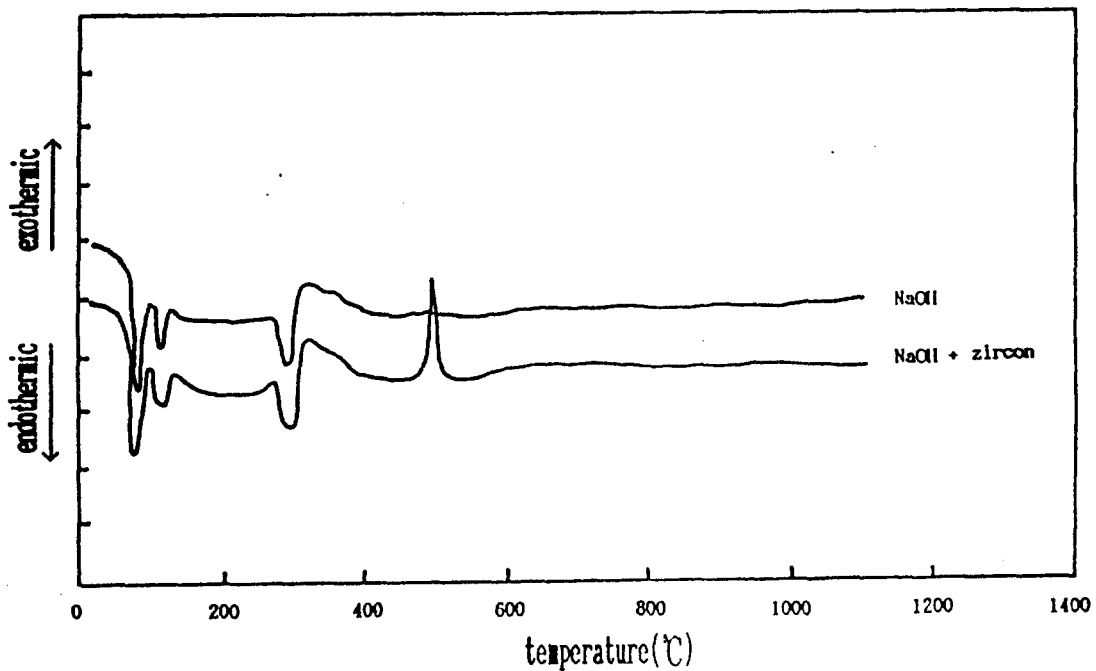


Fig.16 DTA curves of sodium hydroxide and zircon mixture with sodium hydroxide.

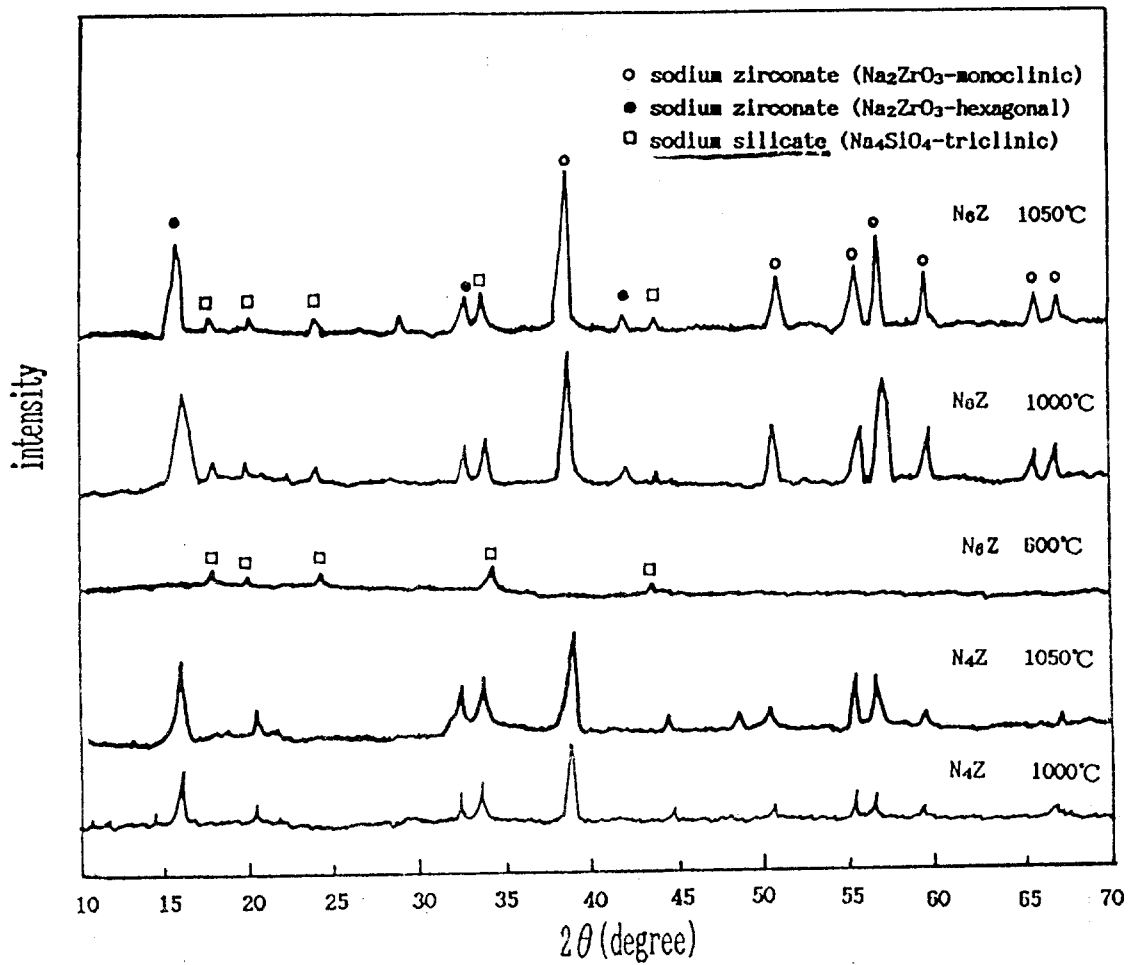


Fig.17 X-ray diffraction patterns of fritted clinker of zircon mixture reacted with sodium hydroxide.

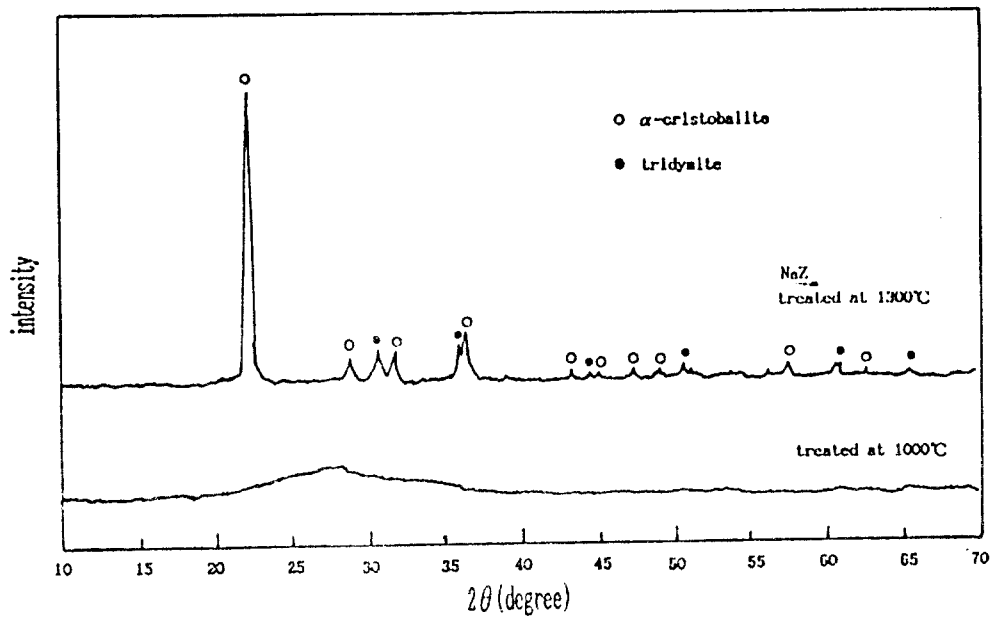


Fig.18 X-ray diffraction patterns of remainder powders of fritted clinker as a function of 6M-NaOH/zircon.

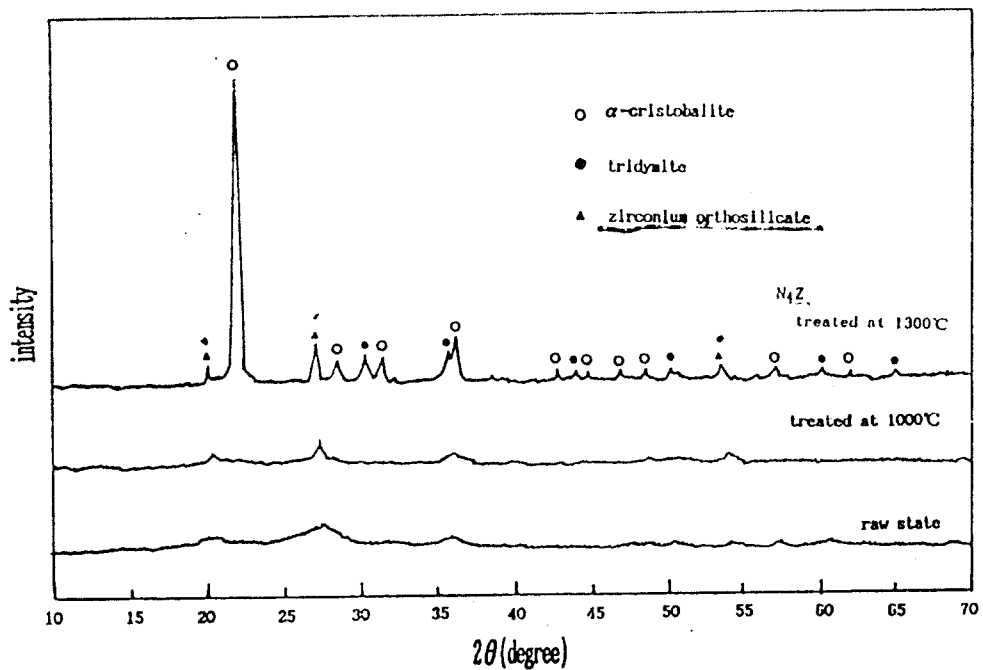


Fig.19 X-ray diffraction patterns of remainder powders of fritted clinker as a function of 4M-NaOH/zircon.

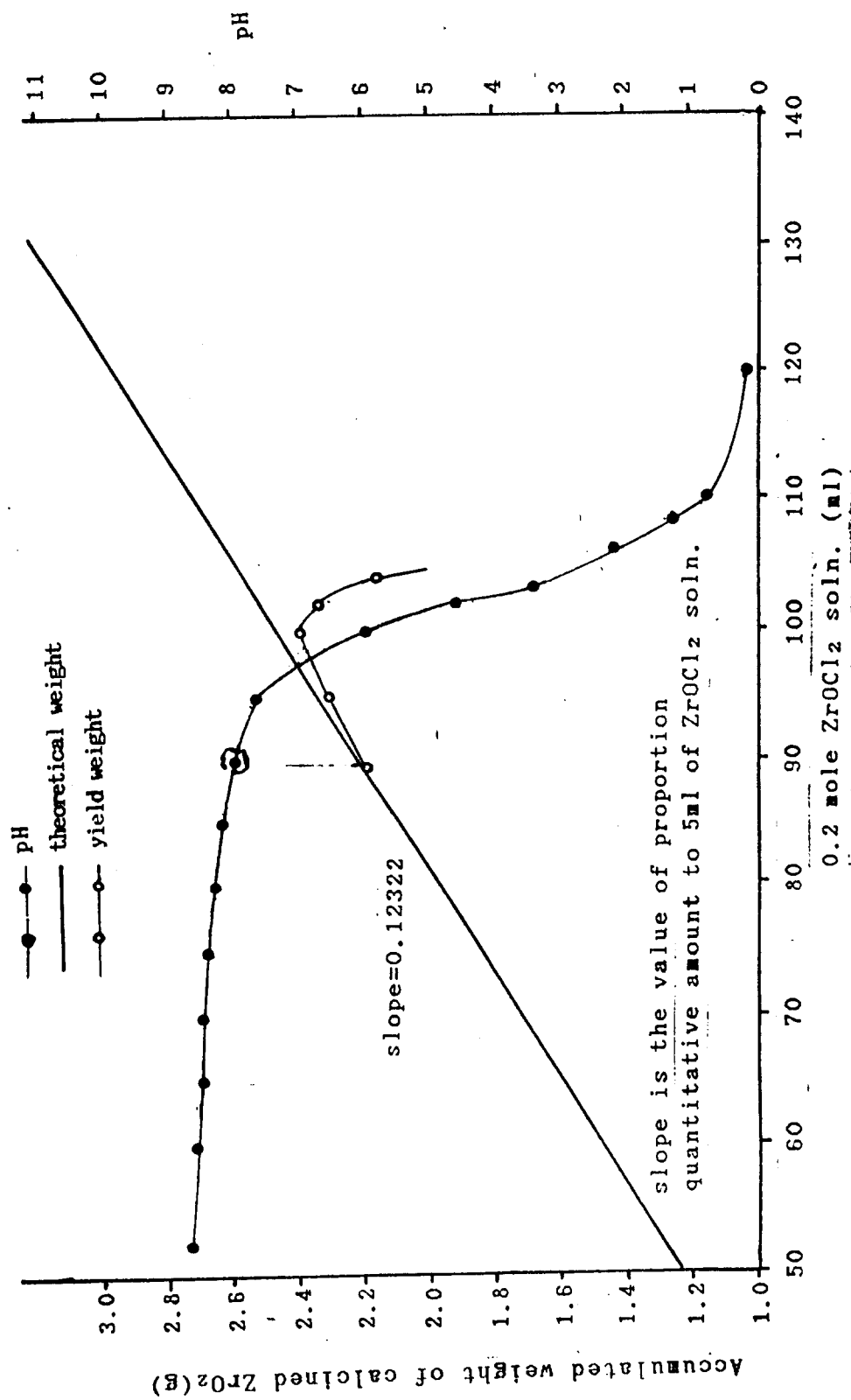


Fig. 24 Accumulated weight of calcined ZrO_2 as a function of $ZrOCl_2$ soln. and pH value.

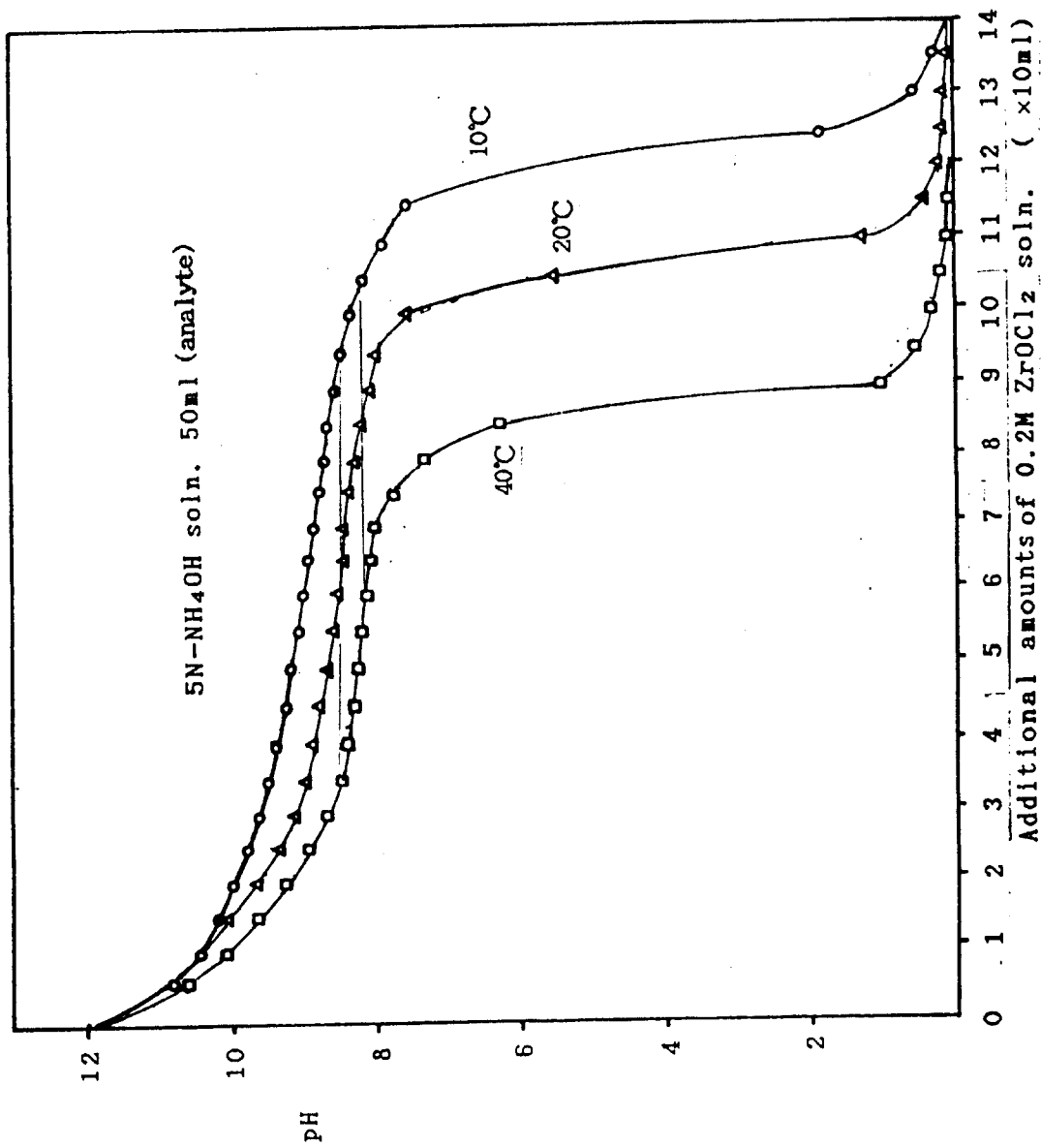


Fig. 25 Variation of pH curves as a function of ZnCl₂ solution at various solution temperatures.

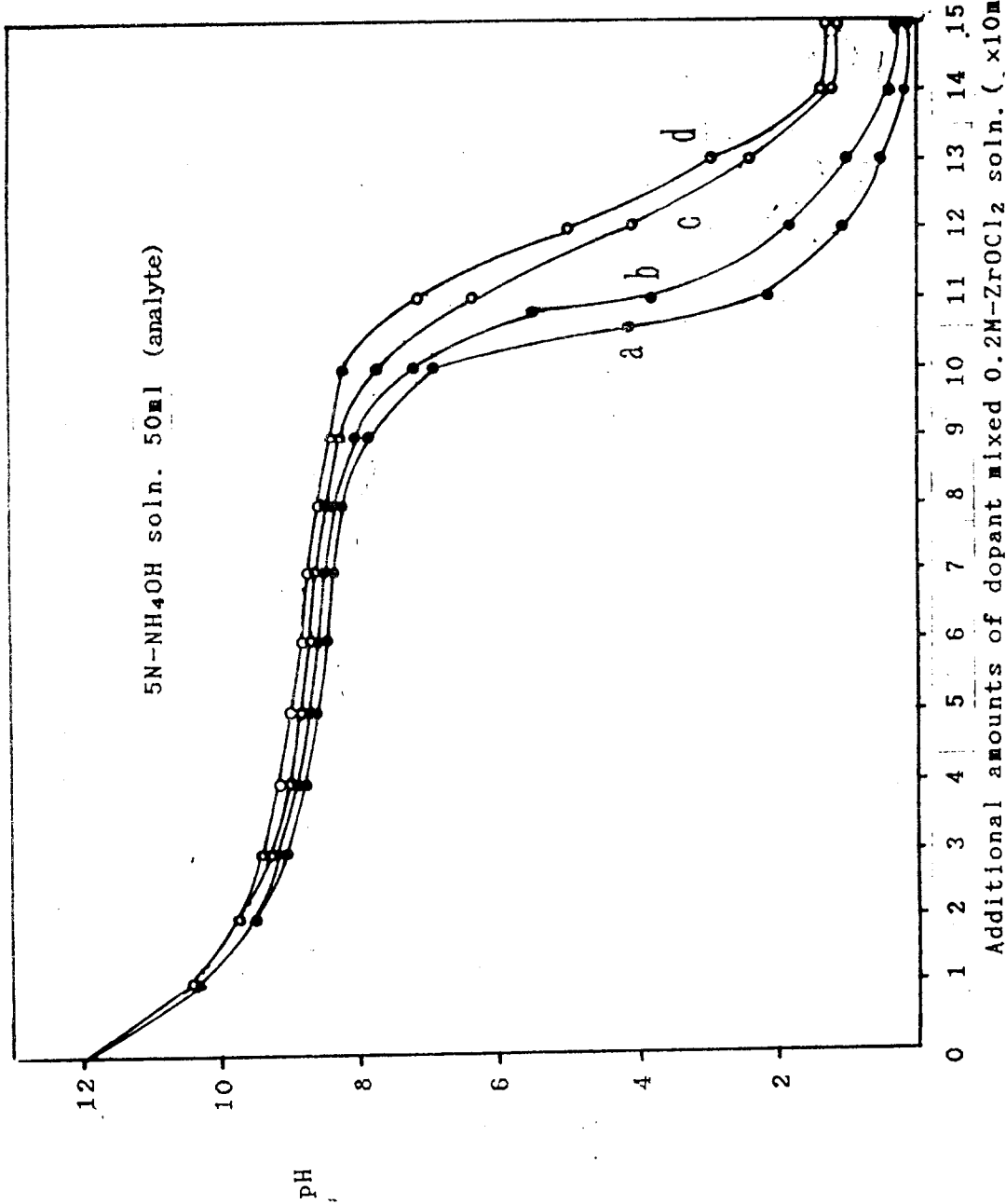


Fig. 26 Variation of pH curves as a function of ZrOCl₂ solution additional amounts of dopant mixed 0.2M-ZrOCl₂ solution, (a: Y₃, b: Y₆, c: Ce₁₂, d: Ce₁₅).

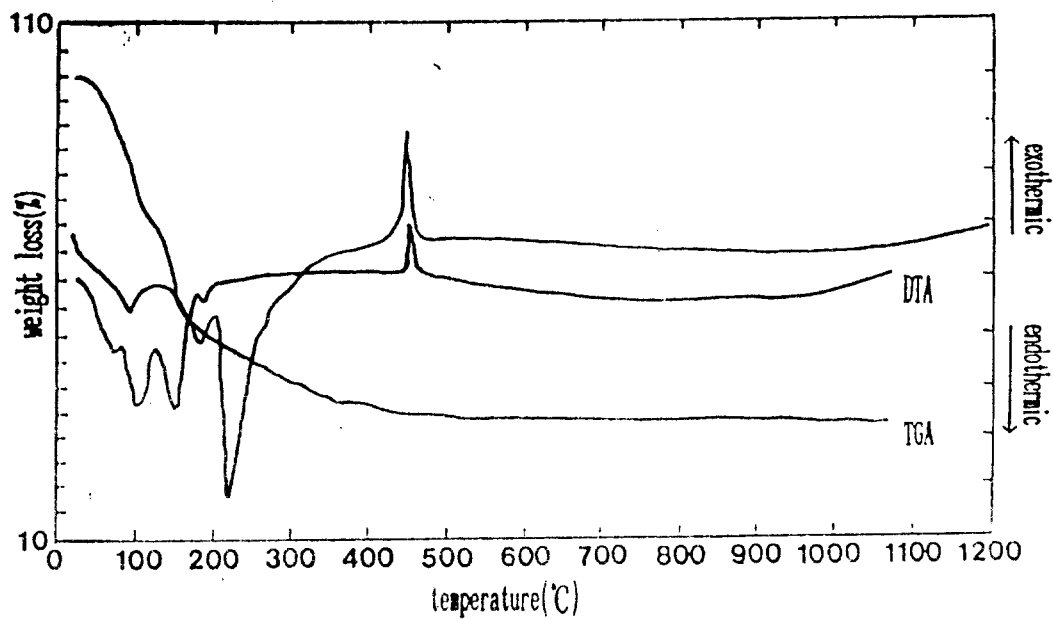


Fig. TG-DTA curves of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ and $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

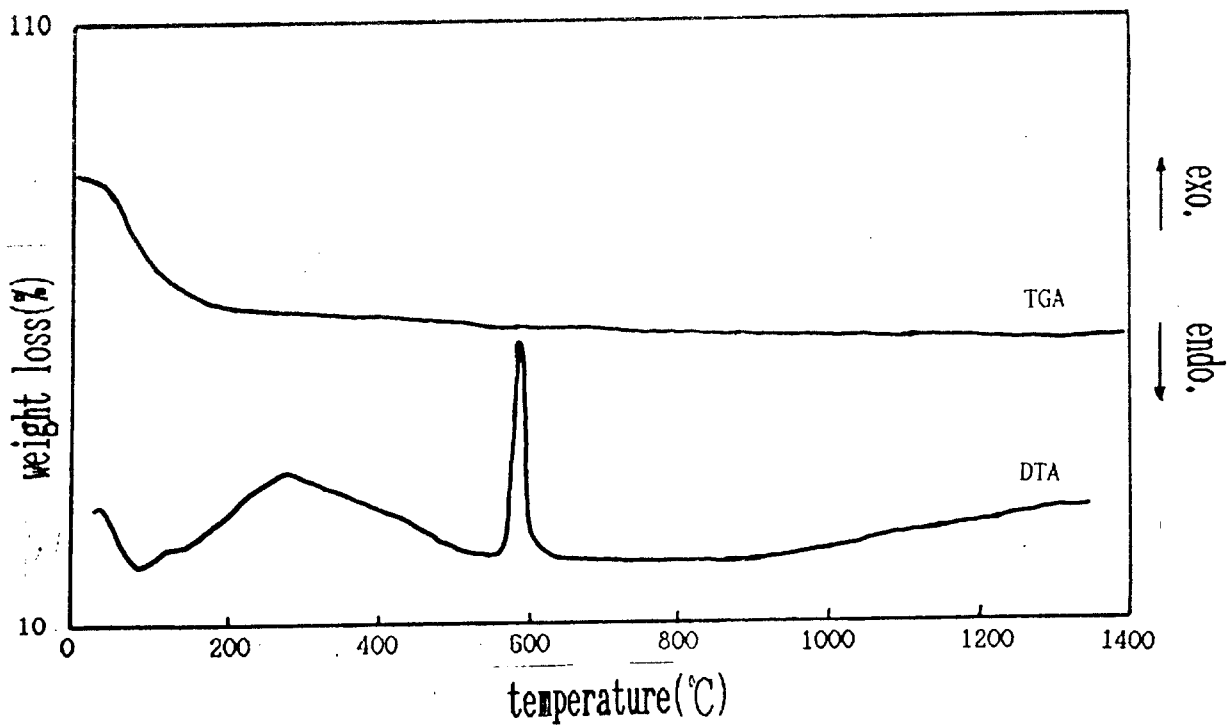


Fig. 27 TG-DTA curves of $ZrO(OH)_2$ powder.

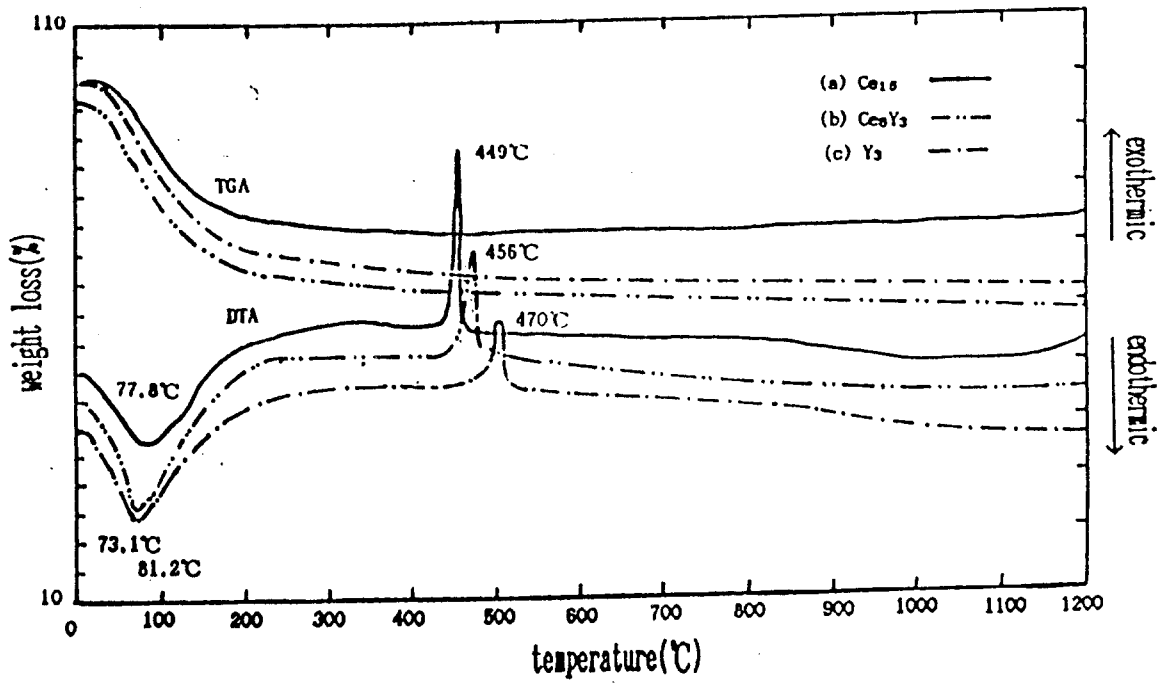


Fig. 23 TG-DTA curves of precipitated powders ((a) Ce_{15} , (b) Ce_9Y_3 , (c) Y_3).

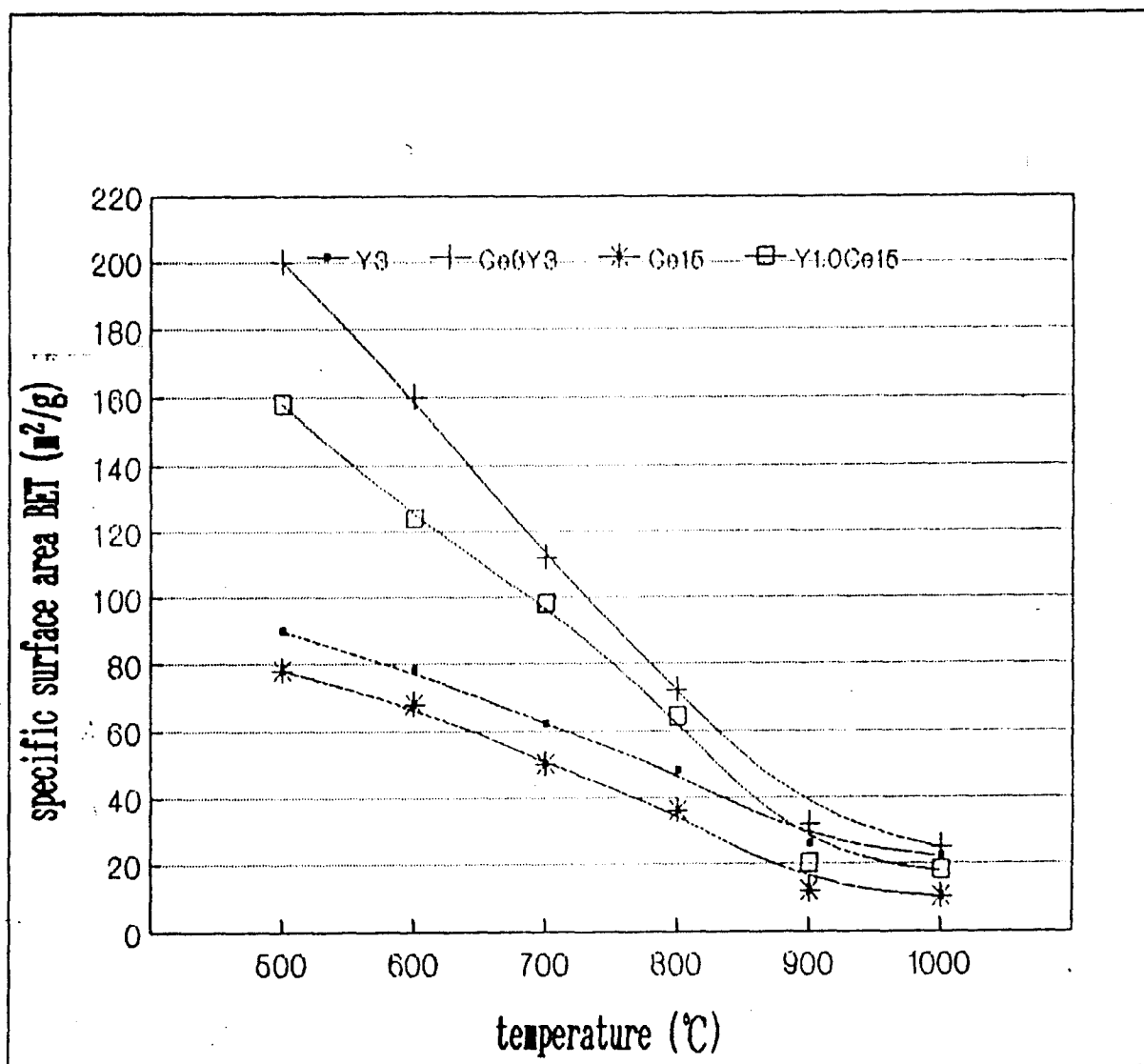


Fig. 31 Specific surface area of TZP powders calcined at various temperature.

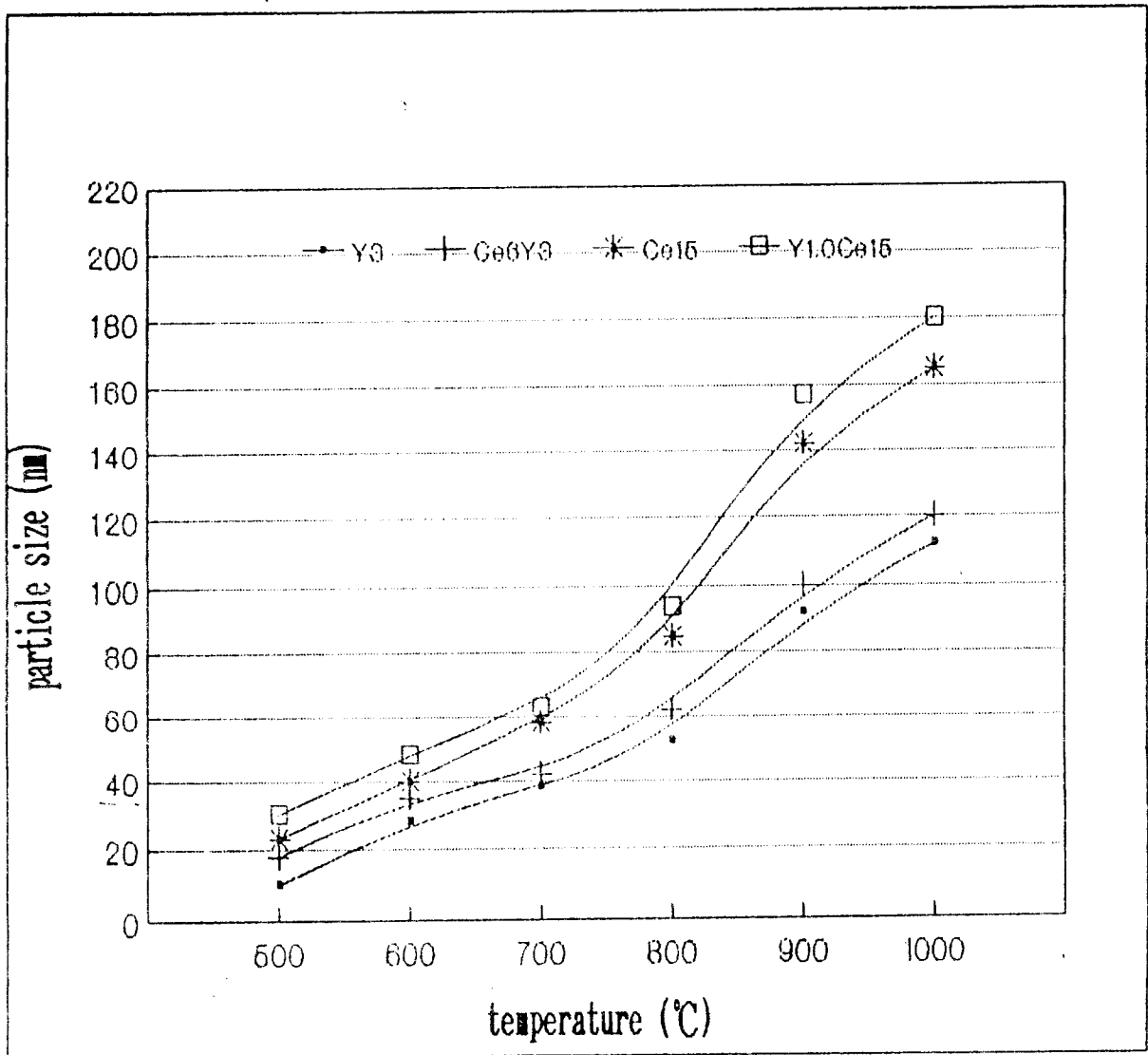


Fig. 32 Equivalent particle size of TZP powders calcined at various temperature.

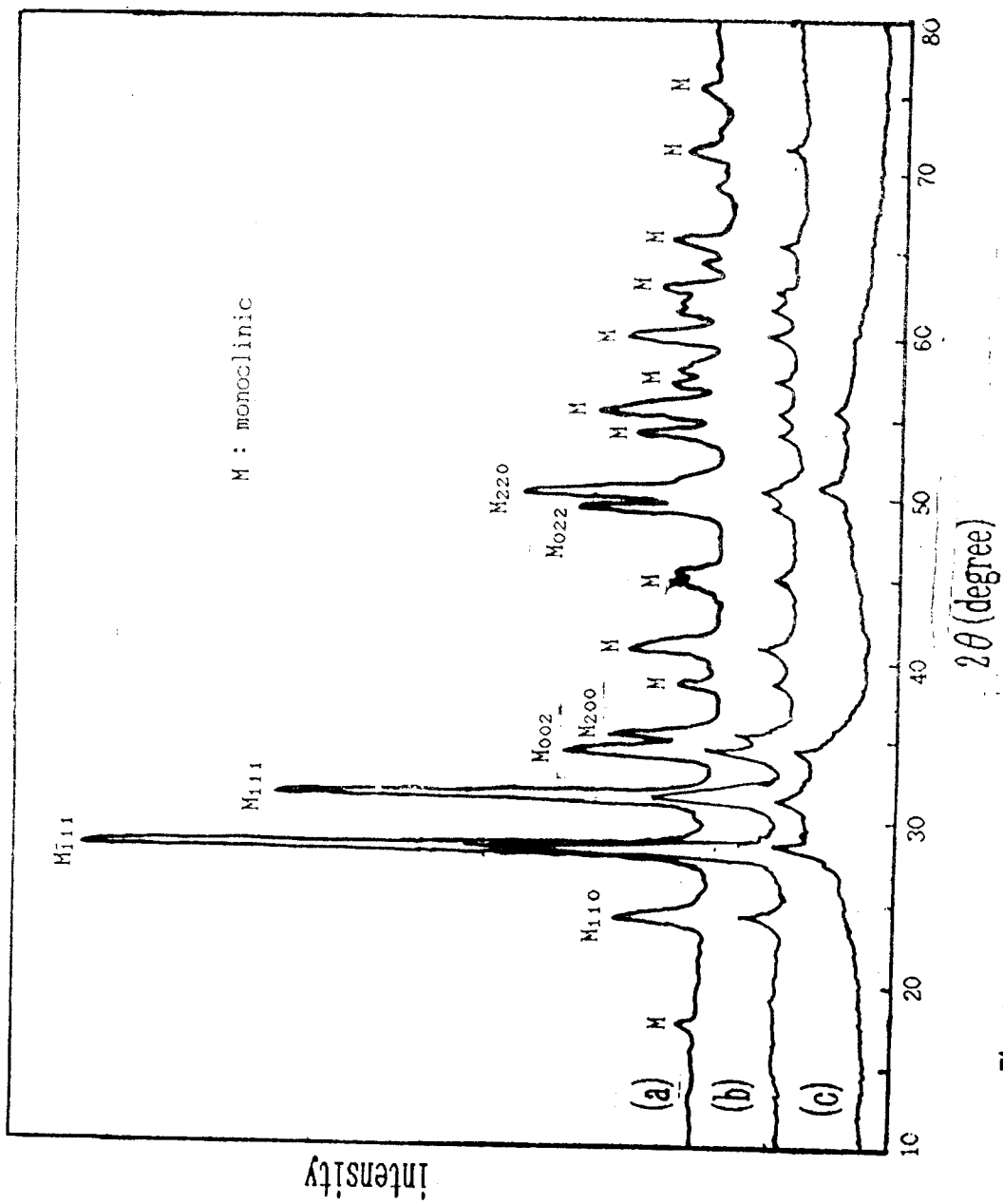


Fig. 28 X-ray diffraction patterns of zirconium oxide,
 (a) calcined at 1200°C (b) calcined at 900°C (c) calcined at 600°C

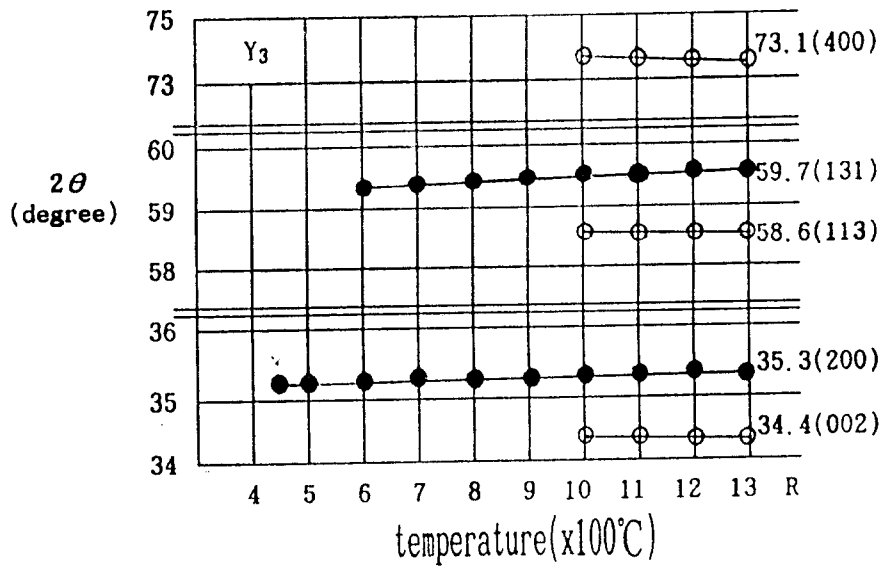
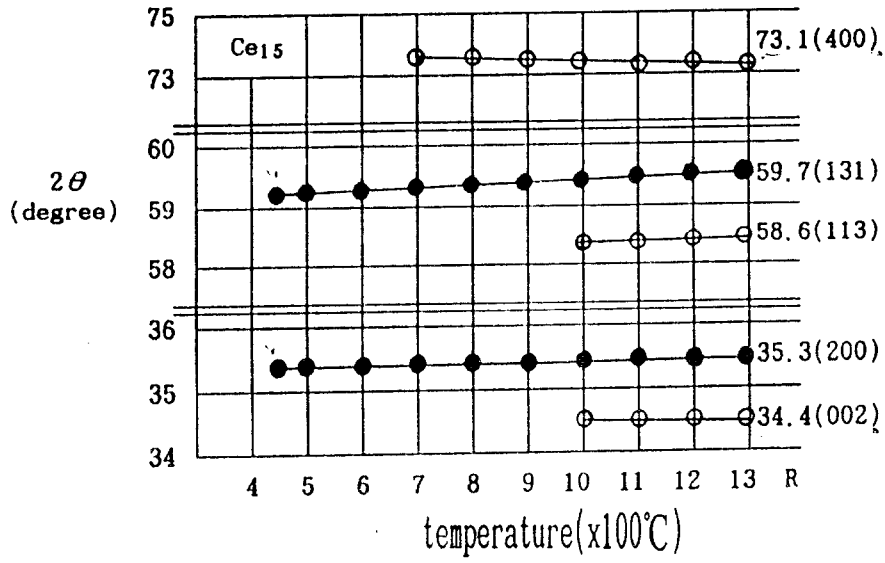


Fig. 27 Decomposition of high temperature X-ray diffraction patterns of Y₃, Ce₁₅-TZP powders.

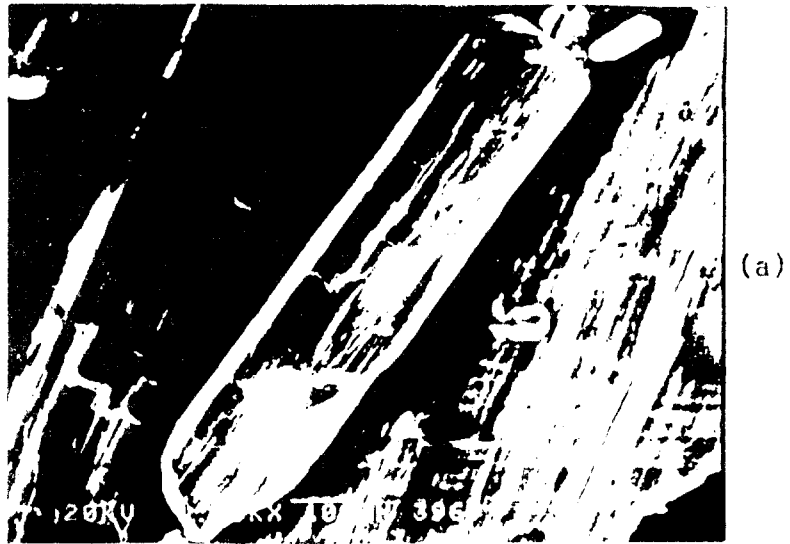
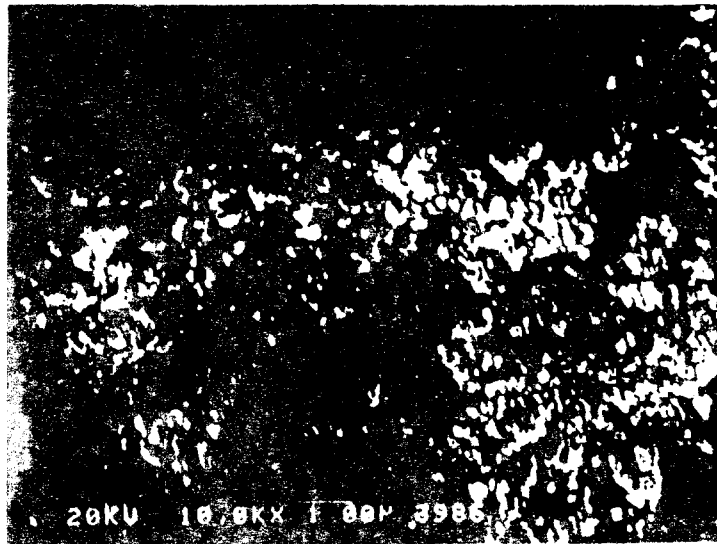
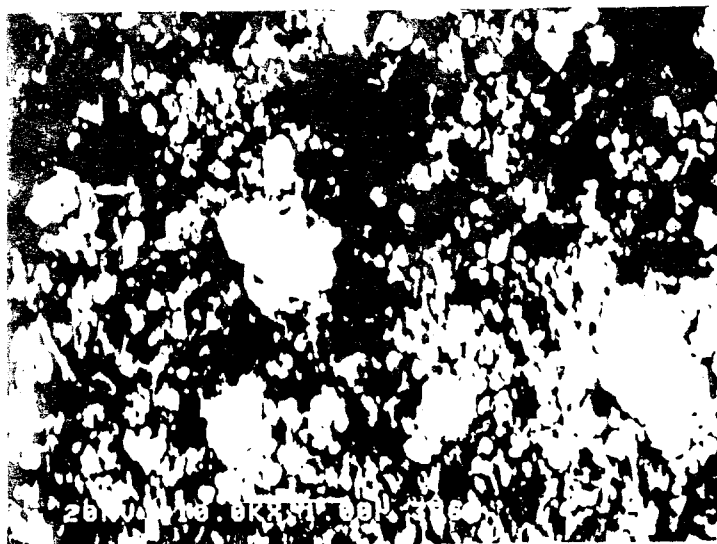


Fig SEM potographs of cryatalline particles,
(a) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, (b) $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$



(a)



(b)

Fig SEM potographs of Zirconia powders,
(a) $Zr(OH)_4$, (b)calcined at 600°C

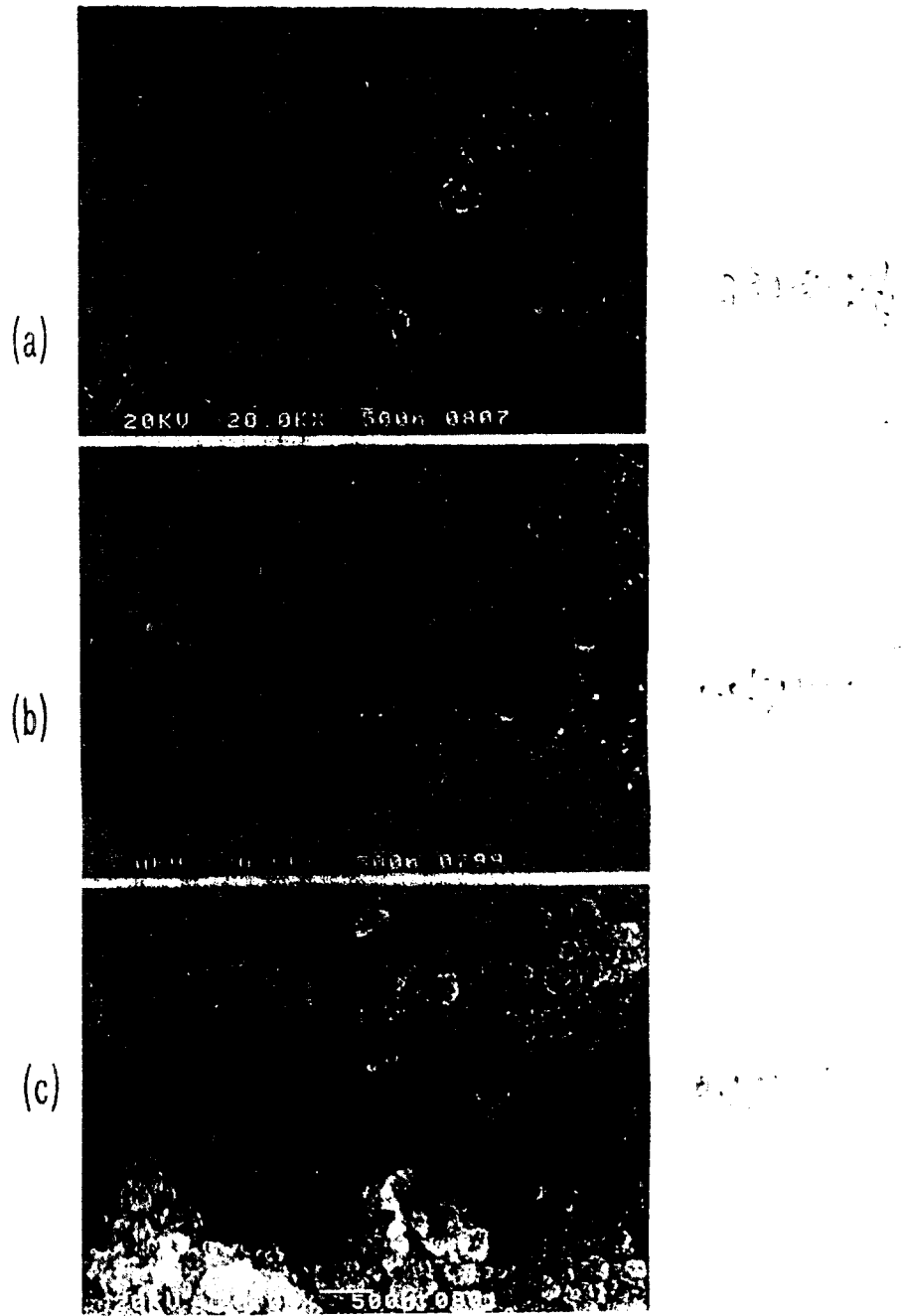


Fig. 28 SEM photographs of TZP powders, (a) $Y-Ce(OH)_3-ZrO(OH)_2$, (b) calcined TZP at $500^{\circ}C$, (c) calcined TZP at $1000^{\circ}C$.

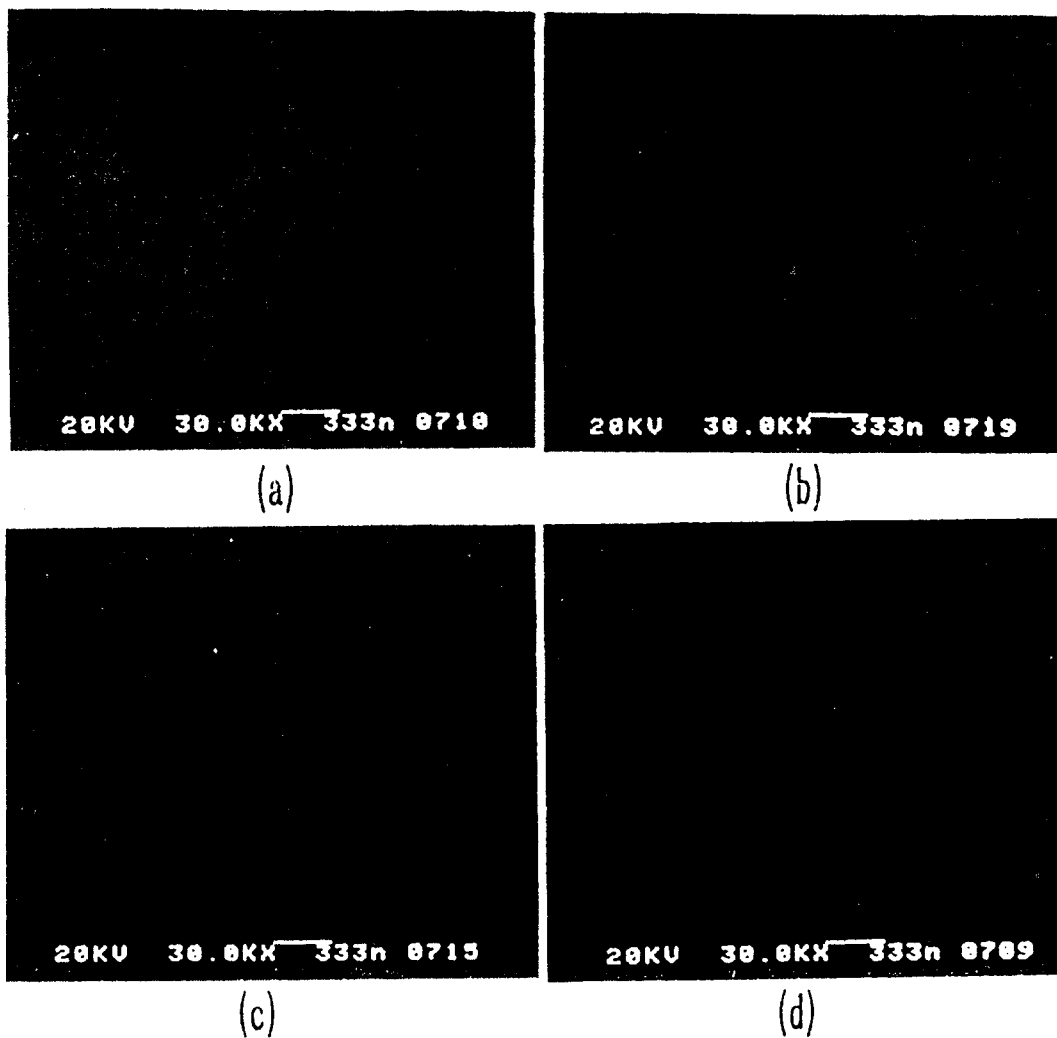


Fig. 43 SEM photographs of the polished sample Y-Ce-TZP,
(a) Y_3 , (b) Ce_{15} , (c) Ce_6Y_3 , (d) $Y_{1.0}Ce_{15}$.

결 론

1. Zircon sand는 NaOH를 6mol배 가하여 1000℃에서 열처리 했을때 Na_2SiO_3 와 Na_2ZrO_3 로 열분해되었고, 지르코늄산 용액으로부터 재결정화 및 용매 추출법에 의해 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 결정성분말을 얻을 수 있었다.
2. 지르코늄염화물, 질산화물과 5N- NH_4OH 침전용액으로부터 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ - $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 침전물을 합성하는 조건은 pH8.5이었다.
3. 500℃ 이상에서 하소한 ZrO_2 분말은 monoclinic안정화지르코니아분말은 tetragonal 결정상이고 평균입경이 $0.04\mu\text{m}$ 크기의 미세한 구형분말이었다.