

요소를 이용한 활성 이트리아 분말의 합성

한 주 환

영남대학교 금속공학 및 재료공학부
(1997년 9월 23일 접수)

Synthesis of Sinter-active Y_2O_3 Powders Using Urea

Joo-Hwan Han

School of Metallurgical & Materials Engineering, Yeungnam University
(Received September 23, 1997)

요 약

수용액내에서 물(H_2O)과 반응하여 수산화 암모늄(NH_4OH)과 탄산(H_2CO_3)으로 분해하는 요소(NH_2CONH_2)를 이용하여 용액내의 OH^- 이온과 CO_3^{2-} 이온의 농도를 조절하는 방법을 통해 소결성이 매우 뛰어난 이트리아 분말을 제조할 수 있는 새로운 용액침전 합성법을 개발하였다. 이 방법으로 제조된 이트리아 분말은 기존의 소결온도보다 약 $500^\circ C$ 이상 낮은 $1200^\circ C$ 에서 평균입경 200 nm 이하의 매우 균일한 미세구조를 가진 세라믹스로 완전치밀화 되었다. 이같은 제조분말의 탁월한 소결성 증진은 침전핵 생성 구동력을 극대화시켜 매우 미세한 침전입자를 형성할 수 있었기 때문만 아니라, 더 중요한 것은 하소온도와 침전입자간의 결합력이 가장 낮은 침전분말 전구체를 제조함으로써 강응집체의 형성을 최소화할 수 있었기 때문이다. 이같은 결과로부터 용액침전법을 이용 소결성이 우수한 세라믹스 분말을 제조할 때 침전작용제의 선택이 매우 중요한 요소임을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Sinter-active yttria powders were prepared by a solution precipitation with using a self-decomposing precipitation agent NH_2CONH_2 (urea). The cold-pressed powders can be sintered to full density and the microstructure of grains less than 200 nm at a temperature as low as $1200^\circ C$. The activity of the yttria powder has been controlled by varying nucleation conditions during precipitation and by minimizing formation of aggregates. The type of precursor is decisive in preparation of a sinter-active oxide powder, and urea is desirable as a precipitation agent for an active yttrium oxide powder.

Key words : Ytria, Urea, Precipitation, Powders, Sintering, Precursor, Aggregates

I. 서 론

이트리아(Y_2O_3)는 $1800^\circ C$ 이상의 고온까지도 매우 우수한 화학적 안정성과 내열성을 가지고 있어 고온용 내식성 기관재료, 용융금속의 제트 캐스팅(jet-casting)을 위한 노즐재료, 그리고 타이타늄, 리튬, 우라늄등 반응성이 매우 높은 금속의 용융을 위한 용기재료(crucibles) 등 광범위한 분야에 널리 사용되어 왔다.¹⁾ 이처럼 이트리아가 고온에서 높은 화학적 안정성과 내열성을 가질 수 있었던 이유는 $2450^\circ C$ 에 이르는 매우 높은 용융온도와 $2350^\circ C$ 까지 상전이가 없기 때문이다. 또한, 이같은 높은 내열성과 더불어 낮은 중성자 흡수성질을 가지고 있어 원자로용 구조재료로서도 사용되고 있다.²⁾ 뿐만 아

니라, 완전치밀화된 이트리아 세라믹스는 280 nm ~ $8\text{ }\mu\text{m}$ 의 넓은 파장범위에서 빛을 90% 이상 투과시키는 특성을 갖고 있어, 고성능 대공 미사일 시스템에 내장된 적외선 장치들을 보호하기 위한 레이돔재료 또는 각종 새로운 원도우재료로서의 응용이 활발히 연구되고 있다.³⁾ 진공 가압소결법(vacuum pressing)등으로 제조된 이같은 투명한 이트리아 세라믹스는 또한 강열램프(high-intensity lamp)용 재료로서도 이용이 연구되고 있다.²⁾

그러나 이처럼 우수한 특성에도 불구하고 완전치밀화된 이트리아 세라믹스를 제조하기는 매우 어려운 것으로 알려져 있는데⁴⁾, 이는 매우 높은 용융온도와 내열성 때문으로 믿어진다. 실제로 $1600^\circ C$ 이하의 온도에서 상

압소결로 99%이상의 소결밀도를 가진 이트리아 세라믹스를 제조한 보고는 전혀 없는 실정이다. 더욱이 이트리아 세라믹스의 기계적인 강도를 증진시키기 위해 약 10 mol%의 La_2O_3 를 첨가하는데, 이는 치밀화 온도를 증가시켜 완전치밀화를 더욱 어렵게 만드는 것으로 알려져 있다.³⁾ 이에 따라 1300-1500°C의 온도범위에서 이트리아 세라믹스의 완전치밀화를 위해 고온 가압소결(hot pressing)이나 고온 정수압소결(hot isostatic pressing) 등이 광범위하게 사용되고 있으며⁴⁾, 이때 투명한 이트리아 세라믹스를 얻기 위해 산화물계 또는 불화물계 첨가제를 사용하기도 한다.⁵⁾ 최근에는 이트륨을 전구체(yttrium precursor)로부터 얻어진 활성도가 매우 높은 순수한 이트리아 분말을 이용 상압소결에 의해 1600~1800°C의 온도범위에서 97%이상의 밀도를 가진 이트리아 세라믹스가 제조된 바 있다.¹⁾

본 연구에서는 이처럼 소결이 어려운 이트리아를 상압소결에 의해 1300°C이하의 온도에서도 완전치밀화시킬 수 있는 소결성이 매우 우수한 이트리아 분말을 제조하고자 하였다. 이를 위해 (자발분해반응에 의해 수용액 내의 pH와 탄산이온의 농도를 조절할 수 있는) 요소(urea: NH_2CONH_2)를 이용한 새로운 이트리아 분말 합성법을 개발하였다. 이때 침전반응용액 내의 핵생성 조건을 조절하여 초미분체가 형성되도록 하고, 아울러 이들 침전입자들간의 인력(결합)을 최소화하여 강응집체의 형성을 억제하고자 하였다. 또한 제조된 이트리아 분말의 소결성을 알아보고 소결특성과 미세구조변화를 살펴보고자 하였다.

II. 실험방법

이트리아 분말을 용액침전법으로 제조하기 위해 질산 이트륨($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Alfa, Johnson Matthey, Ward Hill, MA)과 요소(NH_2CONH_2 , electrophoresis grade, Fisher Chemical Co., Fair Lawn, NJ)를 출발원료로 사용하였다. 먼저 질산 이트륨을 증류수에 적당량 용해시켜 1 M 농도의 Y^{3+} 이온 저장액(stock solution)을 제조하였다. 이때 질산 이트륨을 용해시킨 용액을 20 μm 구멍크기의 나일론 여과막을 통과시켜 용해과정중 개재될 수 있는 부유물 또는 불순물을 제거하였다. 소결성이 우수한 분말을 제조하기 위해 본 연구에서는 균일 침전반응법(homogeneous precipitation)과 불균일 침전반응법(heterogeneous precipitation)을 결합한 새로운 합성법이 시도되었는데, 이를 위해 출발용액을 두 종류로 준비하였다. (여기서부터 용액 A와 용액 B로 호칭)

용액 A는 2100 ml의 에틸알코올(순도 99% 이상)과

400 ml의 증류수의 혼합용액에 요소와 저장액을 적당량 가하여 혼합용액이 0.7M의 요소농도와 0.025M의 Y^{3+} 이온농도를 갖도록 만든다. 용액 B는 1000 ml의 증류수에 요소를 적당량 녹여 0.7M의 요소농도를 갖도록 만든다. 요소는 열처리하면 수용액내에서 물(H_2O)과 반응하여 NH_4OH 와 H_2CO_3 로 분해하는 성질이 있어 수용액내의 OH^- 이온과 CO_3^{2-} 이온의 공급원으로 역할 한다.⁶⁾ 따라서 수용액중의 pH값은 열처리 온도와 시간을 조절함으로써 제어가 가능하다. 용액 A와 B의 pH를 조절하기 위해 각각의 용액을 회전(stirring)시키면서 82°C에서 15분(용액 A) 또는 100°C에서 45분(용액 B) 동안 가열하였다. 그리고 나서는 용액 B를 용액 A에 최대한 빨리 부어 넣었는데, 이때 가장 주의할 것은 용액 B를 부어넣기 전에 용액 A내에서 자발적으로 균일침전반응이 이미 일어나지 않았는지를 확인해야 한다.

두 용액을 섞자마자 바로 침전반응이 일어났으며, 이 침전반응용액을 계속 회전시키면서 82°C에서 1시간동안 유지하고 난 후 비이커를 찬물욕조에 담가 가능한 한 빨리 40°C이하로 냉각시켰다. 40°C이하로 냉각된 침전용액을 0.2 μm 구멍크기의 나일론 재질의 여과막(Nyloflo; ϕ 142 mm, Gelman Sciences, Ann Arbor, MI)을 이용하여 과시키고, 약 30°C의 따뜻한 증류수 50 ml로 두 번 세척하고 에틸알코올 50 ml로 세 번 추가 세척하였다. 세척이 끝난 침전분말을 80°C에서 3시간동안 건조하고 이를 직경 약 75 μm 의 플라스틱체를 통과시켰다. 하소는 이를 알루미늄나 도가니내에 담고 650°C에서 30분동안 공기중에서 행하였으며, 하소후 분말은 매우 부드러운 체가름을 할 필요가 전혀 없었다. 하소분말을 100 MPa의 압력으로 일축가압 성형하였으며 이 성형체를 1200°C에서 1시간 소결하였는데, 이때 승온 및 냉각속도는 분당 5°C로 하였다.

합성분말과 소결체내의 상분석은 X-선 회절분석(XRD: D/Max-2500, Rigaku Corporation, Tokyo, Japan)으로, 침전분말과 하소분말의 비표면적 측정은 BET법(ASAP 2010, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA)으로, 그리고 침전분말의 열분해과정 및 무게감량등을 분석하기 위해 시료(30 mg)를 공기중에서 1500°C까지 분당 5°C의 속도로 승온하면서 DTA/TG 분석(Model 92-16.18, SETARAM, Caluire, France)을 각각 행하였다. 또한 침전분말에 존재하는 기능기(functional group)를 알아내기 위해 적외선 스펙트럼(FT-IR Jasco-5300, Jasco Co., Tokyo, Japan)을 조사하였는데, KBr정제법으로 KBr과 시료의 비를 100:2로 한 펠릿(pellet)을 만들어 파수 400~4000 cm^{-1} 범위에서 측정하였으며, 침전분말과 하소분말의 형상, 크기, 또는 응집의 정도를 알아보기 위해 투과전자현미경

(TEM: H-600, Hitachi Ltd., Tokyo, Japan)으로 관찰하였다. 소결시편의 미세구조는 주사전자현미경(SEM: S-4100, Hitachi Ltd., Tokyo, Japan)을 이용 관찰하였는데, 이를 위해 소결시편을 1200번 사포로 갈아내고 그 면을 1 μm 다이아몬드 연마제를 사용 거울면 연마한 후 1200°C에서 6분간 열에칭하여 관찰시편을 준비하였다. 입자의 크기는 연마면상에서 약 500개의 입자를 대상으로 단선을 측정하고 여기에 1.76을 곱하여 이를 이 시편의 평균입자크기로 하였다.⁷⁾ 또한 소결시편의 밀도는 아르키메데스법으로 측정하였으며, 비정질상인 침전분말의 밀도는 다공성 시료의 밀도측정기(pycnometer: AccuPyc 1330 V2.01, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA)를 이용 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 제조한 분말을 투과전자 현미경으로 관찰한

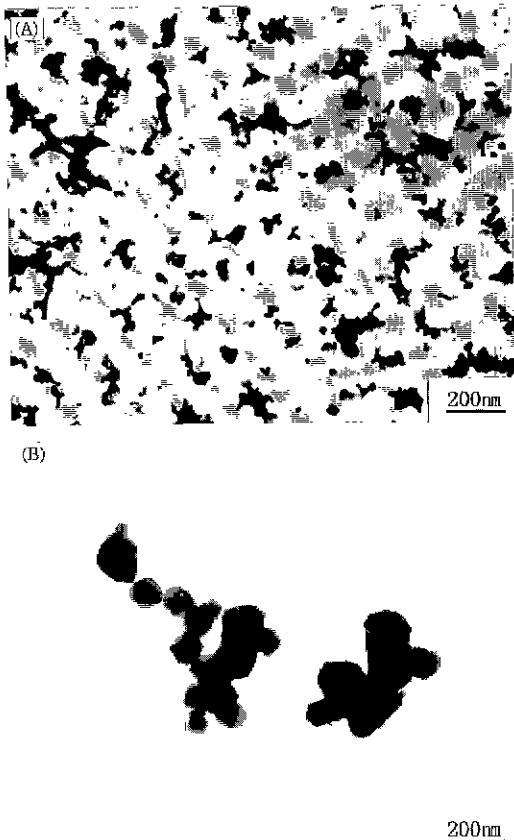


Fig. 1. TEM micrographs of (A) the precipitates and (B) the calcined powders, respectively.

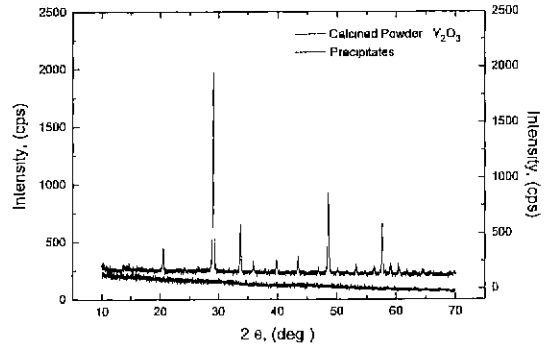


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for the precipitates and the calcined powders.

결과로, (A)는 침전분말을 그리고 (B)는 이를 650°C에서 30분간 하소한 분말을 촬영한 사진이다. 이 사진들로부터 각 분말을 구성하고 있는 입자들의 모양과 평균크기를 알 수 있는데, 침전분말의 평균 입자크기는 약 20

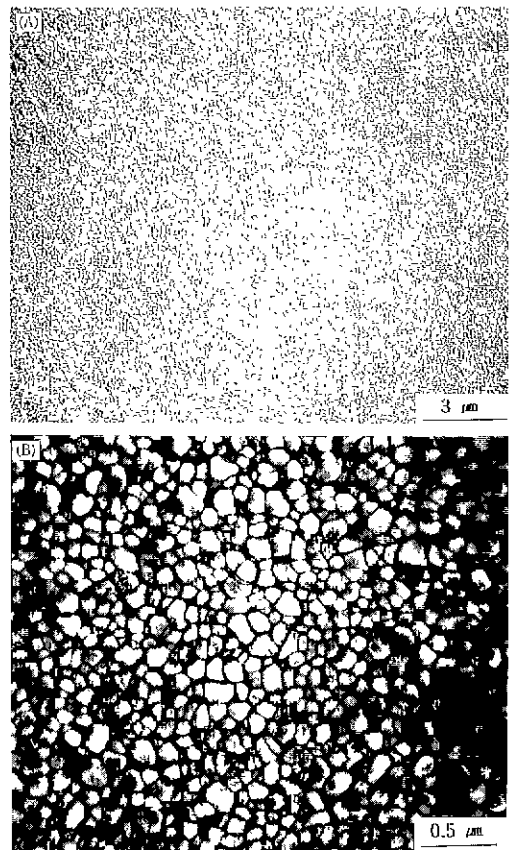


Fig. 3. Microstructures of the pure yttria specimen sintered at 1200°C for 1 h; (A) low and (B) high magnification.

nm 이고 하소분말의 평균 입자크기는 약 100 nm임을 알 수 있다. 또한 X선 분석결과(Fig. 2)에 의하면 침전 분말은 비정질상인 반면 하소분말은 정방정상의 Y_2O_3 임을 확인할 수 있으며 이트리아 이외에 어떤 다른 상도 존재하지 않음을 알 수 있다.

제조된 이트리아 분말의 소결성을 확인하기 위하여 성형체를 1200°C에서 1시간동안 상압소결하였으며 그 미세구조를 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 1200°C에서도 상압소결에 의해 완전치밀화를 얻을 수 있었으며 입자크기 약 200 nm의 매우 균일한 미세조직을 얻을 수 있었다. 상압소결에 의해 이트리아를 완전치밀화시키기 위해서는 1800°C이상의 온도에서 소결해야 한다는 기존의 보고와³⁾ 비교할 때 이같은 결과는 매우 이례적인 것임을 알 수 있다.

이처럼 본 연구에서 제조한 이트리아 분말이 우수한 소결특성을 보이는 이유는 분말 입자의 크기를 줄였을 뿐만 아니라 응집을 크게 감소시켰기 때문으로 생각된다. Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 입자의 크기가 각각 20 nm와 100 nm인 침전분말과 하소분말에 대해 BET 분석을 수행한 결과 비표면적이 각각 36과 15 m²/g임을 알 수 있었다. 이를 응집이 전혀 없는 구형의 입자라고 가정하였을 때의 이론값인 111 and 12 m²/g와 비교하면 하소분말에는 응집이 거의 일어나지 않았음을 짐작할 수 있고, 실제로 하소한 분말의 TEM 사진인 Fig. 1 (B)에서 이를 확인할 수 있다. 이때 비표면적의 이론값을 계산하기 위해 이트리아 세라믹스의 이론밀도 5.031 g/cm³와 비정질상인 침전분말의 측정밀도 2.7 g/cm³을 각각 사용하였다.

이처럼 하소분말의 비표면적 값(15 m²/g)이 응집이 전혀 없을 때의 값(12 m²/g)과 거의 동일한 값을 가진다는 사실은 하소하는 도중에 고상소결(solid bridge)과

같은 입자들 사이에 강응집체(hard-agglomerates)를 유발하는 것들이 형성되지 않았다는 것을 의미한다. 강응집체는 치밀화를 저해하는 주요 원인으로 분말의 제조 시 이의 형성을 최대한 억제하여야 하는 것으로 잘 알려져 있다.⁹⁾ 따라서 제조된 이트리아 분말에는 단지 연응집체(soft-agglomerates)만이 존재하고 강응집체는 거의 없는 것으로 믿어진다.

한편, 요소(NH₂CONH₂)는 수용액내에서 수산화 암모늄(NH₄OH)과 탄산(H₂CO₃)으로 분해되는 성질을 가지고 있어 용액내의 OH⁻ 농도 뿐만 아니라 CO₃²⁻의 농도도 열처리함에 따라 서서히 증가한다. 따라서 수용액중에 들어있는 이트륨 이온(Y³⁺)은 이 이온들과 결합하여 Y(OH)₃가 아니라 YOHC₃의 형태로 침전물을 형성할 것으로 기대되며, 이는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 (80°C에서 3시간 건조한) 침전분말에 대한 TG/DTA 분석으로부터 확인할 수 있다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 상온에서 600°C까지는 연속적인 무게의 감량이 일어나지만 이 온도 이상에서는 1500°C까지 어떤 무게감량이나 화학반응이 없음을 알 수 있다. 이는 600°C이하의 온도에서 침전건조분말이 열분해를 일으켜 이트리아로 모두 전이되었음을 알려주고 있으며, 아울러 총 무게감량은 약 35%로 측정되었는데 이는 Y(OH)₃의 열분해에 기인한 무게감량 19%보다 YOHC₃의 열분해에 기인한 무게감량 32%와 보다 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 이같은 추론은 합성분말에 대한 FT-IR 분석결과(Fig. 5)로부터도 확인할 수 있는 데, 여기서 볼 수 있는 바와 같이 침전분말은 OH⁻ (3418.17, 844.90 cm⁻¹)와 CO₃²⁻ (1525.83, 1385.01 cm⁻¹) 기능기들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 침전분말의 화학조성은 YOHC₃로 추정되며 이는 D. Sordelet & M. Akinc의 보고와 일치한다.⁶⁾

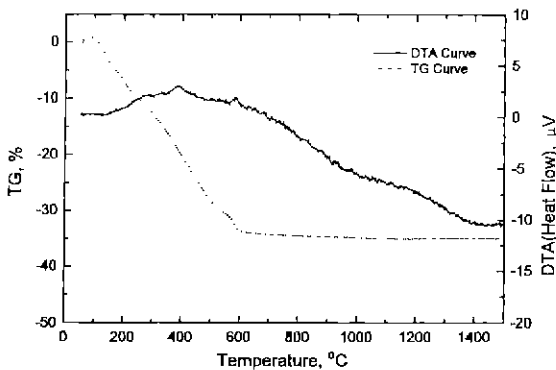


Fig. 4. TG/DTA traces for the precipitates (precursor powders) heated up to 1500°C at a rate 5°C/min in air.

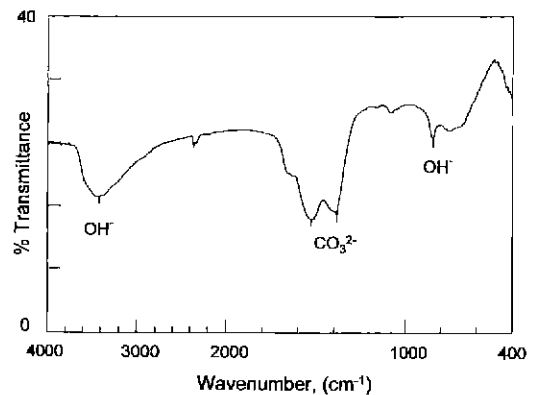


Fig. 5. Infrared spectrum of the precipitates (precursor powders) prepared in this study.

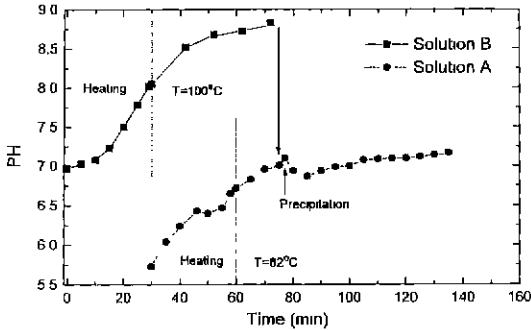


Fig. 6. Variation with time of pH values in the solution A (Y^{3+} & urea) and the solution B (urea) during heat-treatment of these solutions.

Fig. 6은 출발용액 A와 B 각각의 pH 값을 용액의 열처리 시간에 따라 측정하고 이를 나타낸 것으로, 실선은 용액 B (0.7M urea solution)의 pH 값을 그리고 점선은 용액 A (0.025M $[Y^{3+}] + 0.7M$ urea)의 pH 값을 나타낸다. 이때 pH 값은 용액의 온도를 읽어 자동으로 온도를 보정하는 pH미터(pH meter 320, Corning Incorporated, Corning, NY)를 사용해서 측정하였으며 그 결과를 리트머스 시험지(AVANTEC, Tokyo Roshi Kaisha, Ltd., Tokyo, Japan)로 측정한 결과와 비교하였다. 여기서 주의할 것은 각 용액을 상온으로부터 열처리 온도(용액 A:82°C, 용액 B:100°C)까지 승온시키는 동안 열처리 시간의 경과에 따른 pH의 변화를 아울러 포함하고 있다는 점이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 용액 B의 pH 값은 초기치 7.0로부터 열처리 시간의 경과에 따라 8.8까지 증가하였고, 그 이후에는 시간의 경과에 따라 더 이상 증가하지 않았는데 이는 용액내 요소의 분해 반응이 그 온도에서 평형에 도달하였기 때문으로 여겨진다. 한편, 용액 A내의 pH 값은 초기치 5.7로부터 열처리 시간의 경과에 따라 서서히 증가함을 알 수 있다. 이때 초기치가 5.7인 것은 금속염($Y(NO_3)_3$)의 산성도 때문이다.

그림에 화살표로 나타낸 것처럼 용액 B를 용액 A에 부어넣어 혼합시킴으로써 침전반응을 일으키면, 용액 A의 pH 값은 초기에는 용액 B로부터 OH^- 이온의 공급으로 인해 급격히 증가하였다가 침전핵이 형성된 후에는 다시 7 이하로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 급격한 pH의 증가에 따라 침전핵이 한꺼번에 동시에 대량으로 생기면서 (burst of nuclei) 용액내 OH^- 이온을 소진하기 때문이다. 그러나, 침전핵 형성후의 열처리(숙성:aging)동안 요소가 분해되면서 다시 pH가 서서히 증가하고 그 결과 생성된 침전핵의 성장이 일어나게 된다. 이러한 결과는 pH값이 7 이상일 때 Y^{3+} 은 수산화물의

형태로 침전이 일어난다는 보고와 유사하며¹⁰⁾, 따라서 침전반응 용액내의 pH=7이상의 초과분은 바로 침전핵 생성 및 성장의 구동력을 알 수 있고 침전입자의 크기를 줄이기 위해서는 결국 이러한 침전핵 생성 구동력을 극대화 시켜야 할 것이다.

일반적으로 균일침전반응법(homogeneous precipitation)에 의한 분말의 합성은 용액내 침전작용제(precipitation agent)의 농도를 균일하게 유지할 수 있고 그 결과 침전핵을 동시에 생성 및 성장시킬 수 있어 침전입자의 크기를 일정하게(mono-size) 만들 수 있는 장점이 있다. 그러나 이 방법에 의한 핵생성 구동력은 비교적 작아 수십 nm크기의 분말을 제조하는데는 어려움이 있다. 한편, 불균일침전반응법(heterogeneous precipitation)은 침전작용제를 외부에서 다량 공급할 수 있기 때문에 침전핵 생성 구동력을 극대화할 수 있는 장점이 있는 반면 침전반응동안 용액내 침전작용제의 농도가 불균일 분포함으로써 용액 전체내에서 균일하게 침전핵이 동시에 다량 생성되는 것을 기대하기 힘든 문제점이 있다.

이러한 문제점을 극복하기 위해 본 연구에서는 새로운 방법을 시도하였는데, 이는 다음과 같다. 먼저 침전핵들이 용액 전체에서 동시에 대량으로 생성되도록 하기 위해서는 핵생성 바로 전 단계까지는 용액내의 침전작용제 농도를 균일하게 유지하여야 할 필요가 있는데, 이를 위해 용액 A에 자발적으로 분해하여 침전작용제를 생성하는 자발침전제(요소)를 용해시키고 이를 열처리하면 요소가 분해되면서 OH^- 와 CO_3^{2-} 를 생성함으로써 용액내 전체에서 균일하게 침전작용제(OH^- 와 CO_3^{2-})의 농도가 서서히 증가되도록 한다. 아울러, 용액 B에는 요소를 용해시키고 이를 미리 충분히 열처리하여 용액내 침전작용제의 농도를 극대화시킨 후, 이를 자발침전이 일어나기 바로 전 상태로 침전작용제의 농도를 유지시키고 있는 용액 A에 부어넣는다. 이는 침전작용제의 농도를 용액전체에 걸쳐서 균일하게 유지하면서도 침전핵 생성 구동력을 극대화시키기 위함이다. 즉, 용액내에서 자발 침전반응이 일어나지 않으면서도 핵생성 구동력을 극대화하기 위해 요소의 분해를 조절하여 용액 A를 Y^{3+} 이온의 용해도 한계(pH=7) 바로 아래에 위치하도록 하고, 여기에 미리 충분히 요소를 분해시킨 용액 B(pH=8.8)를 가함으로써 용액을 혼합하였을 때 핵생성 구동력(ΔpH)이 1.8에 이르도록 하였다. 이렇게 함으로써 용액전체에 걸쳐서 침전핵이 동시에 그리고 대량으로 생성되었으며 결과적으로는 평균입경이 수십 nm에 이르는 입도분포 폭이 매우 좁은 초미분의 이트리아 분말제조가 가능하였다.

그런데, 초미분 세라믹스 분말을 용액침전법으로 제

조하거나 또는 세라믹스 분말을 용액중에서 채처리하는 경우, 반드시 겪게 되는 침전분말의 건조와 하소는 활성도가 매우 높은 초미분체내에서 분체입자들의 응집을 유발하는 것으로 잘 알려져 있다. 특히 분체 입자들간에 결합력이 매우 강해 그 구조체가 쉽게 깨어지지 않는 "aggregates"라 불리는 강응집체가 활성 분말내에 자주 생성되는 것으로 알려져 있다. 이처럼 분말내부에 강응집체가 형성되어 있으면 이들은 성형체 제조시 받게 되는 압력에 의해서도 그 구조가 깨어지지 않아 입자의 재배열에 의한 성형체의 치밀화를 저해하고, 더 나아가 소결과정중에도 치밀화가 균일하게 일어나지 않게 하는 등의 문제를 야기한다. 즉, 다공성 강응집체는 분말성형체내에 밀도의 불균일을 야기하고 이는 궁극적으로 소결체의 미세조직 불균일을 야기하게 된다. 이러한 소결체의 미세조직은 작은 입자크기를 가진 저밀도 영역과 보다 큰 입자들로 구성된 고밀도 영역의 혼합형태로 나타나는데, 이때 소결체내의 저밀도 영역은 성형과정중 성형압력에 의해서 깨어지지 않은 다공성의 강응집체가 남아있던 자리인 것이다.⁹⁾

이같은 강응집체의 형성원인은 주로 하소과정중에 입자들의 접촉점에 형성된 고상소결(solid bridge), 또는 침전분말의 건조과정중에 입자간 접촉점에 용해-재석출에 의해 형성된 염(salts), 수화물상(hydrated phases: $(M(OH)_n)$) 또는 결합체(binder) 등이 있다.¹¹⁾ 특히 하소는 분말내에 거의 항상 다공성의 강응집체를 형성시키기 때문에 그 온도 및 시간을 줄일 수 있는 방법의 개발이 매우 중요하다.¹²⁾ 더욱이 이러한 강응집체의 강도는 매우 중요하며 성형 및 소결공정을 거치면서 얻어진 소결체의 미세조직과 각종 성질에 지대한 영향을 미친다. 실제로 습식분쇄 또는 입자분류공정(classification)을 통해 분말로부터 강응집체를 제거하면 소결특성이 극적으로 개선된다는 보고가 있었다. 따라서 실용적인 측면에서 보면, 세라믹스 원료분말의 품질은 입자의 크기보다는 응집(agglomeration)상태에 의해 주로 결정된다.¹³⁾

그러나 이트리아 분말을 제조하기 위해 사용된 일반적인 침전반응법에서는 침전분말 전구체(precursor)들의 열분해 온도가 높아 하소과정동안 이미 열분해된 이트리아 분말 입자들이 부분적인 소결을 일으켜 입자들간의 접촉점에 단단한 결합(solid bridge)을 야기함으로써 강응집체가 형성되는 문제점을 가지고 있었다. 실제로 각종 이트륨염들을 열분해함으로써 활성 이트리아 분말을 제조하려는 한 연구에 의하면¹⁴⁾, 열중량분석법에 의해 각종 염의 열분해온도를 측정할 결과 열분해온도는 탄산염(carbonate), 질산염(nitrate), 수산화염(hydroxide), 수산염(oxalate), 황산암모늄염(ammonium sulfate), 그리고 황산염(sulfate)의 순으로 각각 560, 580, 610, 700,

1190, 그리고 1200°C였다. 따라서 침전반응법에 의한 이트리아 분말의 합성시 전구체로 사용되기에 가장 적합한 것은 가장 낮은 온도에서 열분해되는 탄산염(carbonate)과 수산화염(hydroxide)임을 알 수 있다.

그러나, 수산화물 침전분말은 일반적으로 쉽게 침전분말 입자들간에 강한 결합을 형성하여 마치 끈적한 젤(gel)과 같은 특성을 보이는 경향이 있고 이는 궁극적으로 침전분말을 건조하였을 때 딱딱한 덩어리를 형성하는 경향이 있다.¹⁵⁾ 이같은 수산화물 침전분말의 성질은 수산화물간의 중합반응($\{M(OH)_n\}_n$)에 의한 것으로 믿어진다. 반면, 본 연구에서 채택한 전구체($Y(OHCO_3)$)는 여과 및 건조과정에서 이와는 전혀 다른 특성을 보였는데, 예를 들면 침전물 입자들이 여과과정동안 천천히 침강하며 최종적으로는 얇은 두께의 침전분말케익(filter-cake)을 형성하였다. 예비실험에 의하면 수산화물 침전 전구체는 여과후 두께가 약 100배 이상 두꺼운 젤 형태의 침전분말케익으로 얻어졌다. 더욱이 $Y(OHCO_3)$ 침전케익은 건조후 제거를 위해 다시 분쇄할 필요가 없을 정도로 매우 부드러웠다. 이같은 결과로부터 $Y(OHCO_3)$ 침전분말 전구체 입자들간의 결합력(또는 작용력)이 수산화물 전구체($Y(OH)_n$) 입자들간의 결합력보다 훨씬 낮을 것임을 추정할 수 있다. 아울러 본 연구에서는 침전분말을 여과한 후 알코올을 이용 세척을 행하였는데, 이는 침전분말내에 잔존하는 입자의 응집을 감소시켰을 것으로 생각된다. 실제로 수산화물 침전분말의 전구체 입자들간에 존재하는 물을 표면장력이 낮은 용제-예를 들면 알코올을 이용 세척함으로써 이를 대체시켰을 때 강한 응집의 형성을 방지하였고 그 결과 하소 후 산화물 분말의 소결성을 크게 개선할 수 있었다는 보고가 있다.¹⁵⁾

IV. 결 론

수용액중에서 OH^- 이온과 CO_3^{2-} 이온으로 자발 분해하는 요소(NH_2CONH_2)를 이용해 소결성이 탁월한 이트리아 분말을 제조할 수 있는 새로운 용액침전법을 개발하였다. 이 방법으로 제조한 이트리아 분말은 1200°C에서 완전치밀화 되었으며 입자의 평균크기가 약 200 nm 이하로 매우 균일한 미세구조를 가지고 있었다. 이 방법이 이처럼 탁월한 소결성을 가진 이트리아 분말의 제조를 가능케 했던 원인은 먼저 수용액중의 핵생성조건 즉 핵생성 구동력을 극대화시킬 수 있었기 때문이며, 아울러 $Y(OHCO_3)$ 의 조성을 갖는 전구체로 침전이 일어나게 됨으로써 저온에서 열분해하면서도 입자들간에 결합력이 매우 낮아 건조 및 하소시 강응집체의 형성을 최소화할 수 있었기 때문이다.

이같은 결과는 소결성이 뛰어난 세라믹스 분말을 제조할 때 침전작용제의 선택이 매우 중요함을 시사하는 것으로, 이는 침전분말의 전구체 종류에 따라 침전입자들간의 결합력과 하소온도(열분해)가 달라지기 때문이다. 결국 우수한 세라믹스 분말의 제조를 위해 요구되는 조건은 침전입자들간의 결합력과 열분해 온도가 가장 낮은 전구체 침전분말을 생성하는 침전작용제를 선택하는 것이다. 이런 관점에서 요소가 이트리아 세라믹스 분말의 제조에 가장 적합한 침전작용제로 결론지을 수 있다.

감사의 글

이 연구는 1995년도 영남대학교 학술연구조성비 지원에 의한 것입니다.

REFERENCES

1. Adolph L. Micheli, Dennis F. Dungan and Joseph V. Mantese, "High-Density Yttria for Practical Ceramic Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(3) 709-11 (1992).
2. a) M. Desmaison-Brut, J. Montintin, F. Valin and M. Boncoeur, "Influence of Processing Conditions on the Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Yttrium Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(3) 716-22 (1995). b) Daniel Sordelet and Mufit Akinc, "Sintering of Monosized, Spherical Yttria Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12) 1148-53 (1988).
3. a) Charles Brecher, George C. Wei and William H. Rhodes, "Point Defects in Optical Ceramics: High-Temperature Absorption Processes in Lathana-Strengthened Yttria," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6) 1473-88 (1990). b) Daniel C. Harris, George A. Hayes, Nancy A. Jaeger, Larry D. Sawyer, Richard C. Scheri, Marian E Hills, Kenneth R. Hayes, Scot E Homer, Y. L. Tsai and J. J. Mecholsky, "Mechanical Strength of Hemispheric Domes of Yttria and Lanthana-Doped Yttria," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(5) 1247-53 (1992). c) J. S. Lin and L. B. Weckesser, "Thermal Shock Capabilities of Infrared Dome Materials," *Johns Hopkins APL Tech Dig.*, **13**(3) 379-85 (1992).
4. a) Jean-Louis Besson, Denis Murat, Tanguy Rouxel, Frédéric Valin and Marcel Boncoeur, "Compressive Creep of a Fine-Grained Polycrystalline Yttria," *J. Am.*

- Ceram. Soc.*, **79**(3) 773-76 (1996). b) R. A. Lefever and John Matsko, "Transparent Yttrium Oxide Ceramics," *Mat. Res. Bull.*, **2** 865-9 (1967). c) M. D. Rasmussen, M. Akinc and O. Hunter, Jr., "Processing of Yttria Powders Derived from Hydroxide Precursors," *Ceramic International*, **11**(2) 51-55 (1985).
5. a) K. Majima, N. Niimi, M. Watanabe, S. Katsuyama and H. Nagai, "Effect of LiF Addition on the Preparation of Transparent Y_2O_3 by Vacuum Hot-Pressing Method," *J. Jpn. Inst. Metals*, **57**(10) 1221-6 (1993) b) A. Fujii and K. Shibata, "Light-Transmitting Yttria Ceramics and Their Manufacture," *Eur. Pat. No. 385 510*, March 3, 1989
6. Daniel Sordelet and Mufit Akinc, "Preparation of Spherical, Monosized Y_2O_3 Precursor Particles," *J. Colloid and Interface Science*, **122**(1) 47-59 (1988).
7. Joo-Hwan Han and Doh-Yeon Kim, "Analysis of the Proportionality Constant Correlating the Mean Intercept Length to the Average Grain Size," *Acta Metall.*, **43**(8) 3185-88 (1995).
8. C. E. Curtis, "Properties of Yttrium Oxide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**(8) 274-78 (1957).
9. D. E. Niesz, R. B. Bennett and M. J. Snyder, "Strength Characterization of Powder Aggregates," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **51**(9) 677-80 (1972).
10. 窯業協會編集委員會講座小委員會, "沈澱生成におよぼす諸條件と共沈," pp 28-34, in *セラミックスの製造プロセス-粉末調製と成形-*, 社団法人 窯業協會 編, 技報堂(株), 東京, 日本 1984.
11. 窯業協會編集委員會講座小委員會, "凝集粒子の性質," pp. 126-29, in *セラミックスの製造プロセス-粉末調製と成形-*, 社団法人 窯業協會 編, 技報堂(株), 東京, 日本 1984.
12. Mikito Kitayama and Joseph A. Pask, "Formation and Control of Agglomerates in Alumina Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(8) 2003-11 (1996).
13. F. W. Dynys and J. W. Halloran, "Influence of Aggregates on Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(9) 596-601 (1984).
14. LeRoy R. Furlong and Louis P. Domingues, "Sintering of Yttrium Oxide," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **45**(12) 1051-54 (1989).
15. F. Dogan, A. Roosen and H. Hausner, "Agglomerate Formation, Compact Characteristics and Sintering Behavior of Ceramic Powders," *Sci. Ceram.*, **13**(C1) 231-35 (1985).