

지르코니아색감재료의 합성과 구조적특성

류정애, 김현성, 리영순

정애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《정보기술, 나노기술, 생물공학을 비롯한 핵심기초기술과 새 재료기술, 새 에너지기술, 우주기술, 핵기술과 같은 중심적이고 견인력이 강한 과학기술분야를 주타격방향으로 정하고 힘을 집중하여야 합니다.》

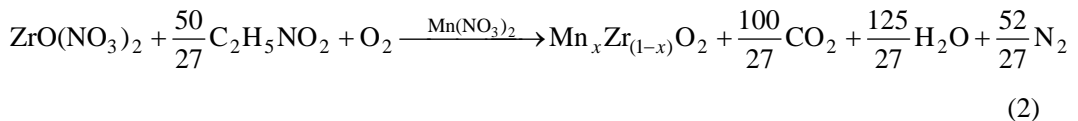
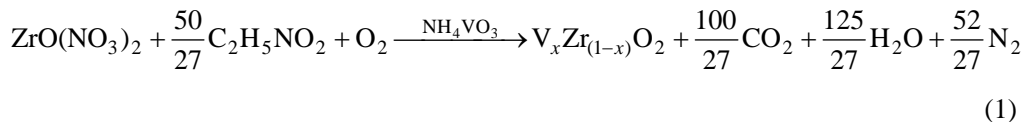
지르코니아색감은 유약, 보석, 에나멜 그리고 타일과 식기, 도자기, 위생자기 등의 색감원료로 리용된다.[1-3]

우리는 용액연소법에 의하여 과도금속들인 바나듐과 망간을 각각 첨가한 지르코니아색감분말을 합성하고 그것의 구조적특성을 고찰하였다.

1. 색감분말합성실험

원료와 연료로는 분석순의 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 글리신을 리용하였으며 V^{5+} , Mn^{2+} 첨가를 위해 NH_4VO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 리용하였다.

V^{5+} 을 첨가한 ZrO_2 색감과 Mn^{2+} 을 첨가한 ZrO_2 색감제조를 위한 $\Phi_e = 0.6$ [2]일 때의 반응방정식은 다음과 같다.



이 식들에 기초하여 $\Phi_e = 0.6$ 에 대한 반응물질들의 량을 계산하였다.

바나듐과 망간을 각각 첨가한 지르코니아색감을 제조하기 위해 질산지르코닐 0.01mol, 글리신 0.018mol, 증류수 5mL를 넣고 잘 혼합한 다음 여기에 각각 제정된 량의 바나듐산암모니움과 질산망간을 평량하여 넣었다. 용액을 잘 혼합한 다음 방온 상태에서 일정한 시간 방치해두었다가 500°C로 미리 가열한 마플로에 넣어 2min동안 연소반응을 일으켰다. 이때 거품모양의 가루물질이 얻어졌다.

얻어진 물질을 도가니에 넣고 로에 장입한 다음 900°C에서 2h동안 열처리하였다. 열처리후 바나듐을 첨가한 지르코니아는

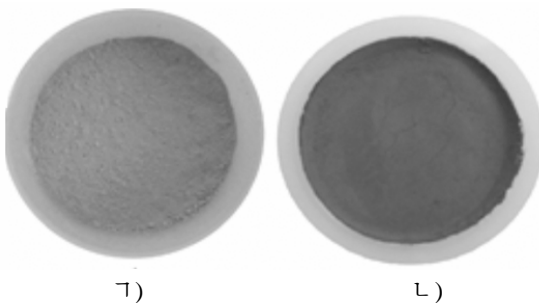


그림 1. 합성된 색감분말사진

1) 바나듐 5원자% 첨가, 2) 망간 5원자% 첨가

노란색을, 망간을 첨가한 지르코니아는 밤색을 나타냈다. 그림 1에 합성된 색감분말사진을 보여주었다.

2. 구조적특성분석

바나듐과 망간의 함량을 변화시키면서 합성한 지르코니아산화합물색감분말들에 대한 X선회절분석과 주사전자현미경분석(SEM), 에네르기분산스펙트럼분석(EDX)을 통하여 바나듐과 망간을 첨가하였을 때 지르코니아색감분말의 결정학적특성을 고찰하였다.

바나듐의 각이한 함량에 따라 합성된 지르코니아분말의 XRD도형을 그림 2에 보여주었다.

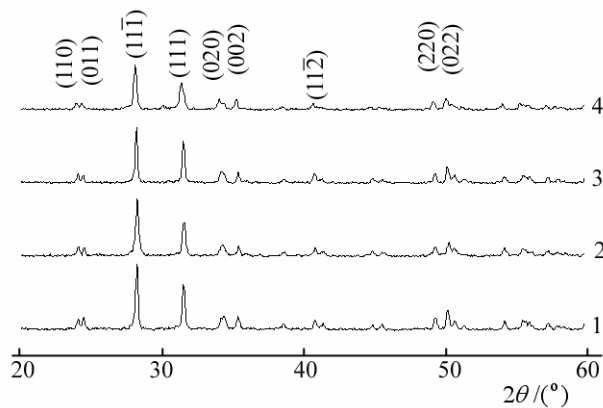


그림 2. 바나듐의 각이한 함량에 따라 합성된 지르코니아분말의 XRD도형

1-4는 바나듐의 함량이 각각 0, 1, 3, 5원자%인 경우

그림 2에서 보는바와 같이 분말들은 모두 결정성물질들이다. XRD도형에 대한 표준자료기지(PCPDF #37-1484)와 비교하여보면 봉우리들은 단사정계를 가지는 ZrO_2 의 (110), (011), $(11\bar{1})$, (111), (020), (002), $(11\bar{2})$, (220), (022)면들의 에돌이에 대응한다.

한편 각이한 질산함량에 따라 합성된 지르코니아분말의 XRD도형을 그림 3에 보여주었다.

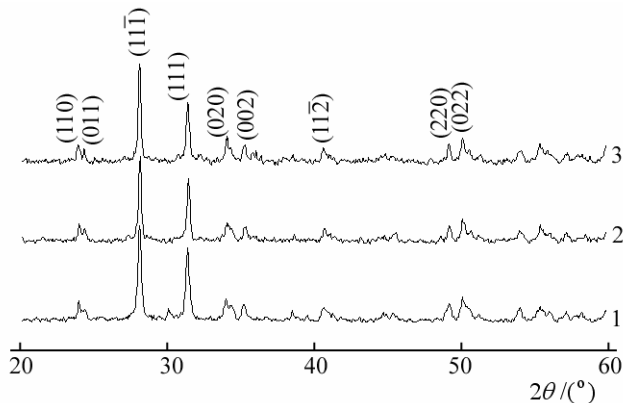


그림 3. 각이한 질산함량에 따라 합성된 지르코니아분말의 XRD도형

1-3은 질산함량이 각각 1, 3, 5원자%인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 24, 28, 31, 34, 35, 40, 49, 50° 근방에 중심을 둔 에돌이봉우리들이 나타났다. 표준자료기지(PCPDF #37-1484)와 비교해보면 이 봉우리들은 각각 단사정계구조를 가지는 ZrO_2 의 (110), (011), $(11\bar{1})$, (111), (020), (002), $(11\bar{2})$, (220), (022)면들의 에돌이에 대응한다.

이로부터 바나듐과 망간을 각각 5원자%까지 첨가하여도 지르코니아의 결정상은 크게 달라지지 않는다는것을 알수 있다.

한편 JADE 6.0프로그램을 리용하여 측정한 XRD분석자료를 가지고 첨가이온함량에 따르는 매 시료들의 살창상수들을 알아내어 그로부터 단위포체적들을 결정하였다. 또한 XRD분석자료로부터 쉐러공식을 리용하여 색감분말의 립자크기를 계산하였다.(그림 4)

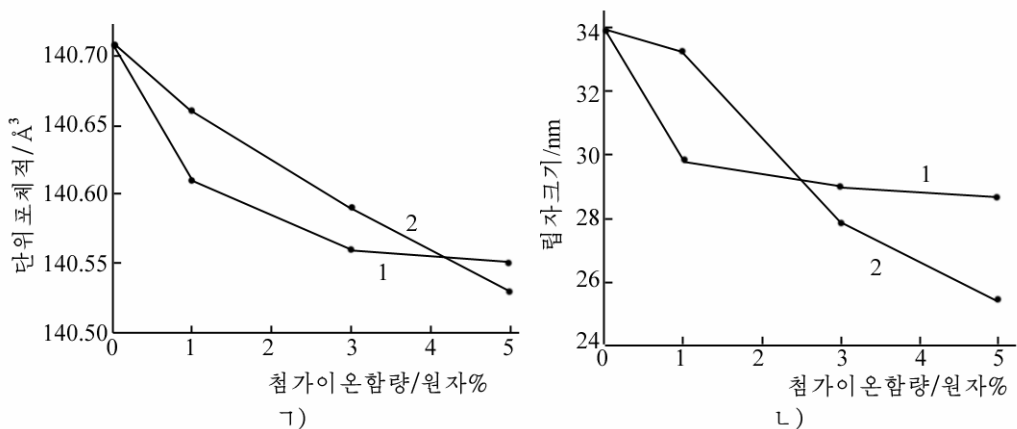


그림 4. 첨가이온함량에 따르는 단위포체적변화(1))와 색감분말의 립자크기(2))
1-바나듐, 2-망간

그림 4에서 보는바와 같이 첨가이온함량이 증가할수록 시료의 단위포체적과 립자크기가 작아지는 경향성이 나타난다. 이것은 5주기원소인 지르코늄을 치환하는 4주기원소들인 바나듐과 망간의 첨가량이 증가함에 따라 생성물의 결정학적크기와 립자크기가 작아진다는것을 보여준다.

그림 5에 바나듐과 망간을 각각 첨가하여 합성한 색감분말들의 SEM사진을 보여주었다.

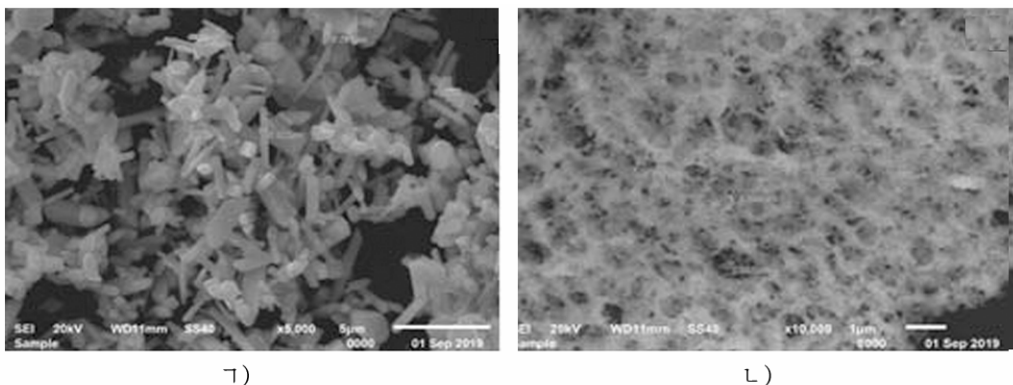


그림 5. 바나듐(1))과 망간(2))을 각각 첨가하여 합성한 색감분말들의 SEM사진

용액연소합성에서는 짧은 시간동안에 매우 빠른 속도로 높은 온도에 도달하기때문에 많은 량의 기체발생과 팽창이 동시에 진행되며 따라서 분말립자들사이에 보다 많은 기공이 생기게 된다. 그림 5에서 보여주는것처럼 바나듐을 첨가한 경우에는 립자들의 모양이 막대기형인데 이것은 결정성장이 방향성을 가지며 망간을 첨가한 경우에는 분말의 균일성이 좋고 립자크기가 작다.

그림 6, 표 1에 바나듐을 5원자% 첨가하여 합성한 지르코니아분말의 EDX(Energy Dispersive X-ray Microscopy)곡선과 그로부터 얻어진 생성물의 성분분석결과를 보여주었다.

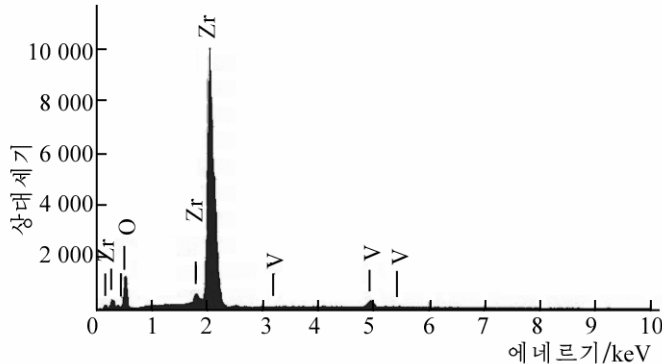


그림 6. 바나듐을 5원자% 첨가하여 합성한 지르코니아분말의 EDX곡선

표 1. 바나듐을 5원자% 첨가하여 합성한 지르코니아분말의 성분분석결과

원소	원자%	화합물	질량%
O	31.5	ZrO ₂	91.56
Zr	62.78	V ₂ O ₅	8.44
V	5.72		

망간을 5원자% 첨가하여 합성한 지르코니아분말의 EDX곡선과 그로부터 얻어진 생성물들의 성분분석결과를 그림 7, 표 2에 보여주었다.

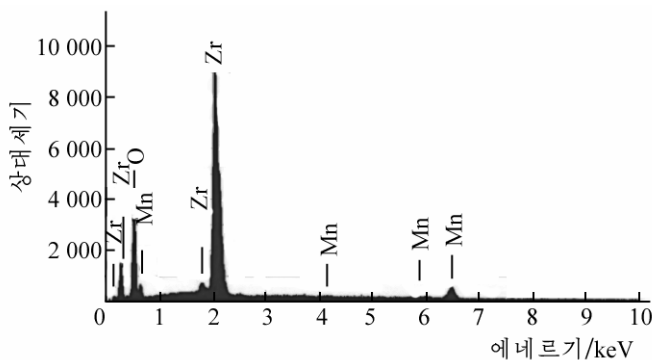


그림 7. 망간을 5원자% 첨가하여 합성한 지르코니아분말의 EDX곡선

표 2. 망간을 5원자% 첨가하여 합성한 지르코니아분말의 성분분석결과

원소	원자%	화합물	질량%
O	38.17	ZrO ₂	92.18
Zr	56.99	MnO ₂	7.82
Mn	4.84		

이로부터 용액연소합성법으로 합성된 바나듐 및 망간을 첨가한 지르코니아분말의 열처리과정을 통하여 질소 및 탄소성분을 효과적으로 없앨수 있으며 용액연소합성과정에 불순물의 오염이 생기지 않는다는것을 확증하였다.

맺 는 말

질산지르코닐과 글리신을 각각 산화제와 연료로 하고 바나듐산암모니움과 질산망간을 첨가할 때 단사정계의 밝은 황색 및 밤색나노색감이 얻어지며 그 재현성이 좋다는 결론을 얻었다.

참 고 문 헌

- [1] M. Muthuraman et al.; J. Mater. Synth. Process, 4, 2, 115, 1996.
- [2] S. R. Jain et al.; Combust Flame, 40, 71, 1981.
- [3] K. C. Patil et al.; Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials, Combustion Synthesis, Properties and Applications, World Scientific, 42~61, 2011.

주체109(2020)년 9월 5일 원고접수

The Synthesis of Zirconia Pigment Material and the Structural Properties

Ryu Jong Ae, Kim Hyon Song and Ri Yong Sun

We concluded that bright yellow and brown nano pigments are obtained, when doping ammonium vanadate and manganese nitrate into the system of zirconyl nitrate as oxidizer and glycine as fuel, and the reproducibility is good.

Keyword: zirconia pigment