

Chamotte-Kaolin 蠟石系 燒結體의 特性에 미치는 ZrO_2 의 添加效果

박 금 철·이 석 로
한양대학교 무기재료공학과
(1984년 9월 28일 접수)

The Effect of Additive Zirconia on Properties in Sintered Body of Chamotte-Kaolin-Agalmatolite System

Keum-Churl Park and Seog-Ro Lee

Dept. of Inorganic Material Eng., Han Yang Univ.

(Received 28 Sep., 1984)

ABSTRACT

Unstabilized Zirconia was added to basic composition under $44\mu\text{m}$ of 57.80wt. % Clay-22.20wt. % Chamotte-20.00wt. % Agalmatolite system.

Here the amount and the particle size of Zirconia were 5-25wt. % and $20\mu\text{m}$, respectively and the body of these composition was fired at 1350°C .

The results obtained from examining the properties of sintered body were as follows.

1. Firing linear shrinkage, apparent density and bulk density, apparent porosity and water absorption of the samples had the tend to increase according as the particle size of zirconia became larger and the amount of zirconia increased.
2. Modulus of rupture was inversely proportional to the particle size and the additive amount of zirconia. Especially, in case that the particle size of zirconia over $5\mu\text{m}$ and the additive amount of zirconia was 25 wt. %, the modulus of rupture had shrunk drastically.
3. The maximum value of K_{IC} was obtained at 20wt. % additive amount of zirconia according to the each particle size of zirconia

Especially, the highest value of K_{IC} is 2,173 M. Pa. $M^{1/2}$ when the particle size of zirconia is $5\sim 10\mu\text{m}$ and the additive amount is 20wt. %.

I. 縮 言

세라믹스의 韌性を 改善하는 方法으로는 Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC 等の 單相系 세라믹스에 依하는 方法과 第 2의 相(secondary phase)을 介在시키는 方法¹⁾이 흔히 쓰여지고 있다.

後者の 境遇, Garvie 等²⁾은 CaO의 固溶으로 ZrO_2 의 一部를 立方晶으로 安定化 시키고 나머지는 準安定化 狀態의 正方晶이 되게한 部分安定化 ZrO_2 (PSZ)는

ZrO_2 의 正方晶/單斜晶의 martensitic transformation 으로 破壊에너지를 吸收하기 때문에 靱성이 改善되는 것을 밝혀냈고, Gupta 等³⁾은 Y_2O_3 를, Porter 等⁴⁾은 MgO를 각각 固溶체하여 部分安定化한 지르코니아에 서도 이러한 效果를 確認한 바 있다. 이것은 所謂 PSZ의 stress-induced-phase-transformation (應力變態: SI-PT)⁵⁾에 依한 靱성 改善이다. 이와는 달리 Claussen^{6,7)} 등은 Al_2O_3 에 非安定化 ZrO_2 (單斜晶)를 混合하여 溫度 1500°C , 眞空下氮氣에서 壓力 $40\text{MN}/\text{m}^2$ 으로 hot-

pressing 하고 冷却過程에서 ZrO_2 가 正方晶에서 單斜晶으로 變態膨脹을 함에 따라 ZrO_2 周邊의 matrix 에 높은 應力이 생겨 多數의 微小龜裂을 發生케 하였다. 그리하여 龜裂을 傳播시킬 에너지는 그 龜裂에 隣接한 所謂 process zone 內의 多數의 微小龜裂의 擴張으로, 分散됨으로 應力擴大係數가 增大되어 靱性이 改善되는 所謂 inclusion-induced-micro-fracture(IIMF) 機構에 따르도록 하였다. 이와같은 IIMF 機構로 세라믹스의 靱性을 改善하려던 第2의 相인 ZrO_2 는 hot-pressing 으로 얻어질 수 있는 것과 같은 高密度 燒結體中에 分散시켜 變態膨脹으로 생긴 應力이 matrix 에 잘 傳播되도록 하여야 할 것 같다.

本 研究은 hot-pressing 에 依한 固相 燒結 高密度 Al_2O_3 燒結體가 아니고 常壓下 $1350^\circ C$ 에서 液相을 隨伴한 燒結로 얻어진 低吸收率의 $Al_2O_3-SiO_2$ 系 燒結體에서도 IIMF 機構에 依한 靱性 改善이 可能한가를 究明하기 위해서 22.20wt. % 샤모트 -57.80wt. % 粘土 -20.00wt. % 蠟石으로 된 $Al_2O_3-SiO_2$ 系에 ZrO_2 를 粒度添加量은 달리하여 加하고 燒結體의 靱性和 組成,

組織 및 物理的 特性과의 關聯性을 究明한 것이다.

II. 實 驗

II-1. 使用原料

本 定驗의 使用原料인 木節粘土, 晋州耐火製 샤모트 및 嶺山 蠟石은 各各 $44\mu m$ 以下로 濕式 제가분하였으면 그 화학조성은 Table 1과 같고 그 X線 回折圖는 Fig. 1과 같이 샤모트는 mullite, cristobalite, 蠟石과 木節 粘土는 kaolinite, α -quartz 가 主成分이다.

ZrO_2 는 Wako co.製 特級試藥이며 重力沈降法에 依해서 粒度를 $2.5\mu m$ 下, $2.5\sim 5\mu m$, $5\sim 10\mu m$, $10\sim 20\mu m$ 로 調整하였다.

II-2. 試片의 製造

試片의 組成은 Table 2와 같으며 基本組成으로 擇한 20.20wt. % 샤모트 -57.80wt. % 粘土 -20wt. % 蠟石系는 豫備實驗을 通해서 常壓, $1350^\circ C$ 의 燒成條件에서 吸收率이 約 1%인 高密度 燒結體가 얻어졌기 때문이다.

여기에 ZrO_2 를 5, 10, 15, 20, 25wt%씩 添加量을

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials

Comp. (%) Materials	SiO ₂	AlO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	Ig. Loss
Chamotte	51.47	45.50	1.76	—	0.66	0.28	0.33
Agalmatolite	62.15	25.69	0.78	—	0.24	0.36	10.78
Kibusi Clay	57.89	29.18	1.30	—	0.46	0.94	10.23

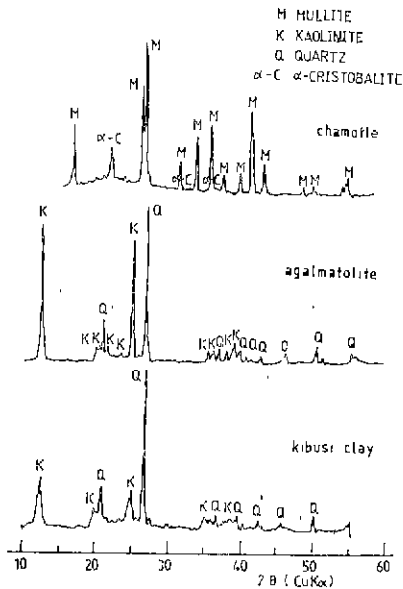


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of raw materials.

Table 2. Batch Composition of Samples

Comp. (%) Sample No.	Clay	Chamotte	Agalmatolite	Zirconia*
S-0	57.80	22.20	20.00	—
S-5	54.91	21.09	19.00	5.00
S-10	52.02	19.98	18.00	10.00
S-15	49.13	18.87	17.00	15.00
S-20	46.24	17.76	16.00	20.00
S-25	43.35	16.65	15.00	25.00

* Particle size(μm) are prepared (A)-2.5, (B) 2.5-5, (C) 5-10 and (D) 10-20, respectively

달리하여 加했으며, 各 添加量마다 ZrO_2 의 粒度는 $<2.5\mu m$, $2.5\sim 5\mu m$, $5\sim 10\mu m$, $10\sim 20\mu m$ 의 4가지로 變化시켰다.

各 配合物은 acetone 을 加하여 濕式 混合한 後, 金型을 使用하여 $1000kg/cm^2$ 의 壓力下에서 $0.5\times 1\times 5(cm^3)$ 의 棒狀으로 成形하였다. 成形된 試片은 SiC 를 變熱體로 한 電氣抵抗爐로 $1350^\circ C$ 에서 2時間 維持시켜 燒

成하고 爐冷시켰다.

II-3. 特性測定

1) 燒成 線收縮率

試片의 燒成 線收縮率은 燒成前後의 試片의 길이 差를 caliper로 誤差 ±0.005cm로 測定 算出하였다.

2) 겔보기 比重, 부피 比重, 겔보기 氣孔率 및 吸水率

겔보기, 比重, 부피 比重, 겔보기 氣孔率, 吸水率의 測定은 KSL 3114에 따라서 測定하였다.

3) 꺾임 強度

試片의 꺾임 強度(R)는 $R=3WL/2BD^2$ 의 關係 (W: 供試體가 破壞되었을 때의 總荷重(kg), L: 支持臺의 距離(cm), B: 供試體의 나비(cm), D: 供試體의 두께(cm))에 依해 求했으며 試驗機는 Marui co. 製 3軸型 universal bending tester이다. 여기에서 支持臺의 거리(L)는 4cm로 일정하게 하였다.

4) 結晶相 및 微構造

各 試片의 結晶相의 確認은 X線 回折分析法를 利用하였고, 燒結體의 微構造觀察은 電子走査顯微鏡 및 EPMA를 使用하였다.

5) 靱性 測定

notched-beam-technique^{9, 9, 13, 14}으로 K_{IC} (critical stress intensity factor)를 測定하였으며, 測定에 使用한 試片은 Fig. 8에 나타낸 바와 같고, 그 中心의 notch는 silicon carbide paste를 利用한 鋼線를 使用¹⁰하여 만들었으며 測定에 使用된 裝置는 Marui Co 製 3軸型 universal bending tester이다.

III. 結果 및 考察

III-1. 燒成 線收縮率

ZrO₂의 粒度, 添加量에 따른 試片의 燒成 線收縮率은 Fig. 2와 같다.

各 試片은 다같이 ZrO₂의 添加量이 많을수록 粒度가 클수록 燒成 線收縮率이 增加하는 傾向을 보이고 있다. ZrO₂의 添加量 增加에 따른 燒成 線收縮率의 增加는 Fig. 5에 나타난 바와같이 ZrO₂와 SiO₂와의 反應에 依한 ZrO₂·SiO₂ 生成外에 Alkali¹¹, Fe₂O₃¹²等 不純物과 ZrO₂와의 反應때문으로 보여지며 ZrO₂의 粒度 增大에 따른 燒成 線收縮率의 增加는 Fig. 6에서 ZrO₂의 粒度가 작을수록 ZrO₂·SiO₂ 生成量이 많아진것으로 미루어, 添加한 ZrO₂의 粒度가 클수록 成形試片은 燒成으로 容易하게 破壞될 수 있는 架橋가 많은 粒子配列을 하고 있기 때문으로 보여진다.

III-2. 겔보기 比重 및 부피 比重

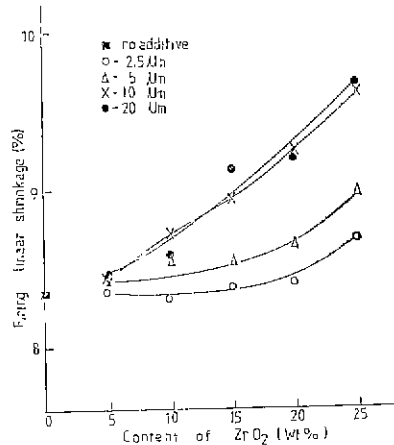


Fig. 2. Firing shrinkage of samples.

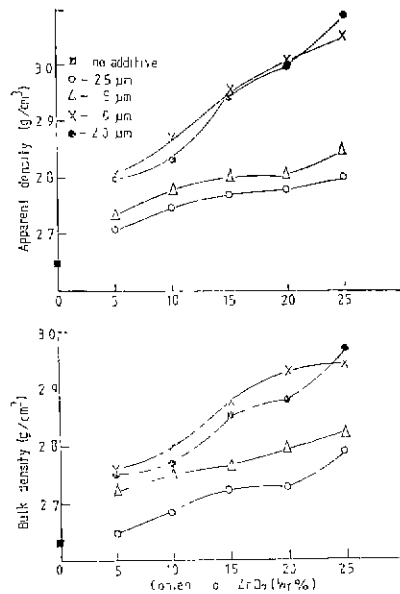


Fig. 3. Apparent and Bulk density of samples.

各 燒成試片의 겔보기 比重과 부피 比重은 Fig. 3과 같다. 試片의 겔보기 比重과 부피 比重은 ZrO₂의 添加量이 많아질수록 增加하는 傾向을 보이고 있고, 또한 대체로 ZrO₂의 粒度가 클수록 比重이 增加하는 傾向이 있다.

이와같이 燒成 線收縮率이 큰 것이 比重이 크게 나타난 것은 試片의 緻密化때문이며, ZrO₂의 添加量이 많을수록 比重이 增加하는 理由로는 基本組成의 燒結體의 참比重은 2.91인데 비해서 ZrO₂의 참比重은 5.56

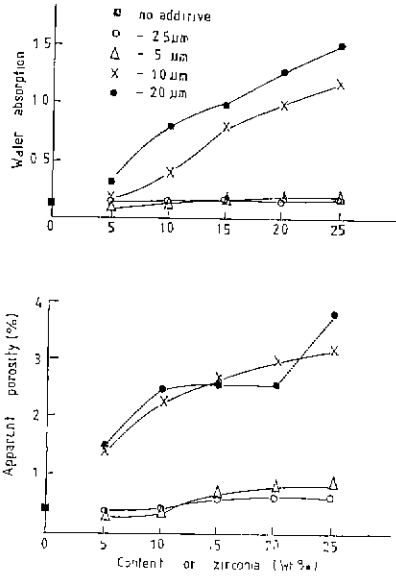


Fig. 4. Water absorption and Apparent porosity of samples.

이어서 ZrO_2 가 기본조성과 크게 반응하지 않을 경우 비중이 큰 ZrO_2 로 대체된 효과를 들 수가 있고 또한 ZrO_2 와 SiO_2 와의 반응에 따른 용적減少效果도 결들인 것 같다.

III-3. 겔보기 기공률 및 흡수률

各試片의 겔보기 기공률 및 흡수률은 Fig. 4.와 같다.

겔보기 기공률과 흡수률은 粒도가 $5\mu m$ 이하인 ZrO_2 를 添加할 때는 添加量에 따른 增加率이 작은 편이나 粒도가 $5\sim 20\mu m$ 인 ZrO_2 를 添加할 때는 添加量이 增加할수록 增加率이 커지고 있다. ZrO_2 의 粒子가 늘수록 또 添加量이 많은수록 成形試片에는 燒成으로 破壞될 架橋가 많은 粒子配列을 하고 있고, 燒成으로 粒子界面에 生成된 melt는 주로 架橋破壞의 原因으로만 作用하여 緻密한 狀態로 粒子를 結合시키지는 못하기 때문이라고 사려된다.

III-4. X線 回折 分析

Fig. 5는 $10\sim 20\mu m$ 의 粒度인 ZrO_2 의 添加量 變化에 따르는 X線 回折圖이다. 여기서 ZrO_2 가 添加되지 않고 基本組成으로만 된 燒成試片은 mullite와 cristobalite가 主鑛物이며 ZrO_2 5wt. % 添加物은 mullite, cristobalite와 zirconia (monoclinic) peak가 나타나고 ZrO_2 10wt. % 以上 添加時에는 zircon ($ZrO_2 \cdot SiO_2$)의 peak도 나타나고 있다.

Fig. 6은 ZrO_2 20wt. % 添加때 粒度變化에 따른 鑛

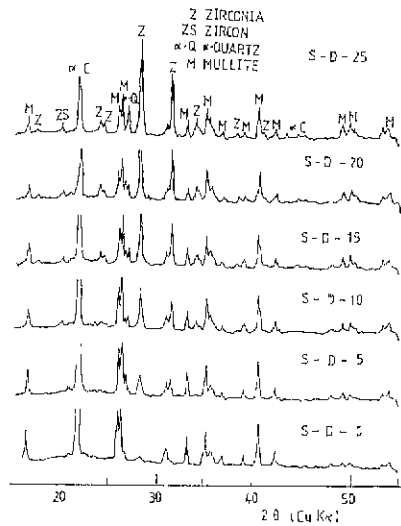


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of sample with ZrO_2 content.

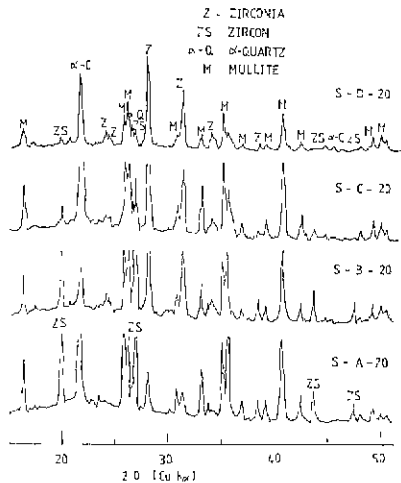


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of sample with particle size of ZrO_2 .

物相變化를 나타낸 것으로 粒도가 커질수록 zirconia의 peak가 커지고 있으며 粒도가 작아질수록 zircon의 peak가 커지고 있다. 이는 添加된 지르코니아의 粒도가 微細할수록 지르콘으로의 反應이 빠르기 때문이다.

III-5. 靱임 強度

試片의 靱임 強度는 Fig. 7과 같다.

ZrO_2 의 添加量이 많아질수록 靱임 強度는 減少하고 있으며 ZrO_2 의 粒도가 $10\sim 20\mu m$ 로 가장 클때 가장 작은 靱임 強度값을 나타내고 있다. 이는 대체로 앞에서 지적한 겔보기 기공률과 흡수률의 變化와 反對되는

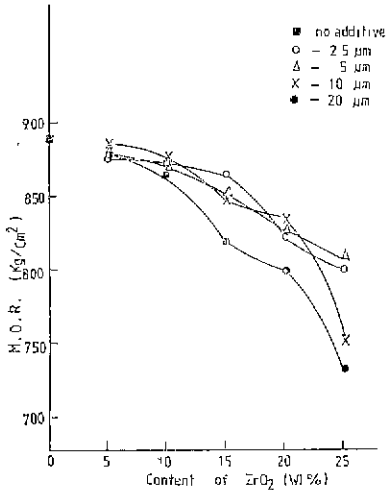


Fig. 7. Modulus of rupture of samples.

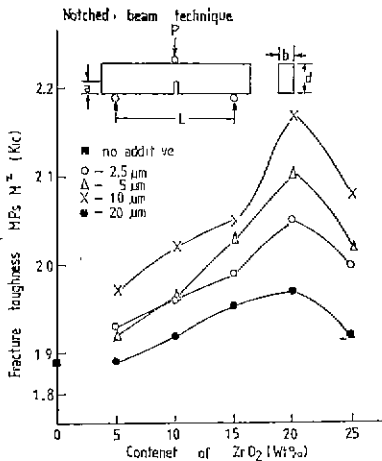


Fig. 8. Fracture toughness of test samples.

傾向임을 알 수 있다.

III-6. 靱性

試片의 靱性은 이와 正比例關係에 있는 K_{IC} 값을

notched-beam-technique 으로 3-point loading 에 依해 求했으니 그 結果는 Fig. 8과 같다. 이 때 K_{IC} 값의 算 出式^{11,12)}은 Fig. 8에 나타낸 記號를 써서 다음과 같이 나타낼 것이니 支持臺間의 距離 L과 試片의 폭 D의 比는 4:1로 一定하게 하였다.

$$K_{IC} = \frac{3PL}{3bL} \sqrt{a} \cdot Y$$

$$Y(\text{shape factor}) = 1.93 - 3.07(a/d) + 14.53(a/d)^2 - 25.11(a/d)^3 + 25.80(a/d)^4$$

試片의 K_{IC} 값(MPa $m^{1/2}$)은 ZrO_2 의 添加量에 따라 變 化하며 어느 粒度의 것이나 20wt. % 때 最大値 1,925~ 2,173을 나타내었고, 그 中 粒度가 5~10 μm 인 것이 가 장 큰 값을 보이고 있다. 그리고 ZrO_2 를 添加한 試片 의 K_{IC} 값은 基本組成의 試片의 값 1,895MPa 보다 모 두 높은 값을 나타내고 있다.

靱性이 微小龜裂의 密度에 依해 支配되고, 微小龜裂 의 密度가 吸水率이나 氣孔率이 클수록 커진다고 한다 면 ZrO_2 의 粒度가 10~20 μm 인 것이 가장 큰 K_{IC} 값 을 나타낼 것 같으나, 5~10 μm 의 粒度의 것이 가장 큰 K_{IC} 값을 갖는 것으로 보아, 吸水率과 靱性을 支配 하는 微小龜裂과는 相關性이 적고, 5~10 μm 의 것이 粒度가 작으므로 ZrO_2 周圍에 生成될 微小龜裂의 分布 가 보다 均一하기 때문이라고 보아진다. 또한 粒度가 5 μm 以下인 것보다도 K_{IC} 값이 큰 것은 Fig. 6의 X 線 回折圖에서 보이는 바와 같이 ZrO_2 가 SiO_2 와 結合 해서 變態膨脹이 없는 zircon의 生成量이 적어서 ZrO_2 의 正方晶/單斜晶 전위 효과가 크기 때문이라고 해석 된다.

III-7 電子 走査 顯微鏡像 및 EPMA 像

Fig. 9는 粒度가 2.5 μm 以下인 ZrO_2 를 5wt. % (S-A-5), 20wt. % (S-A-20) 添加한 것의 SEM 사진이며 검은 部分은 氣孔을 흰 部分은 ZrO_2 를 나타내고 있다. 이 氣孔들은 ZrO_2 의 轉位膨脹에 依한 微小龜裂은 아니 며 緻密한 變態組織으로 둘러싸인 ZrO_2 周圍를 擴大 (20,000倍)시킨 SEM 像에서도 微小龜裂을 確認하기가

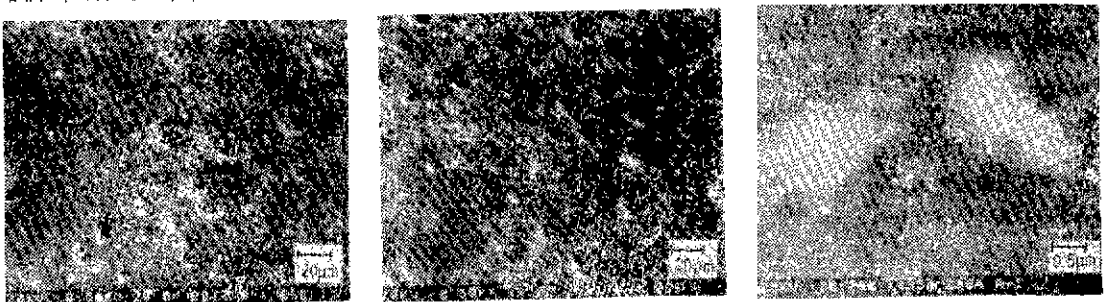


Fig. 9. Scanning electron micrographs of samples.

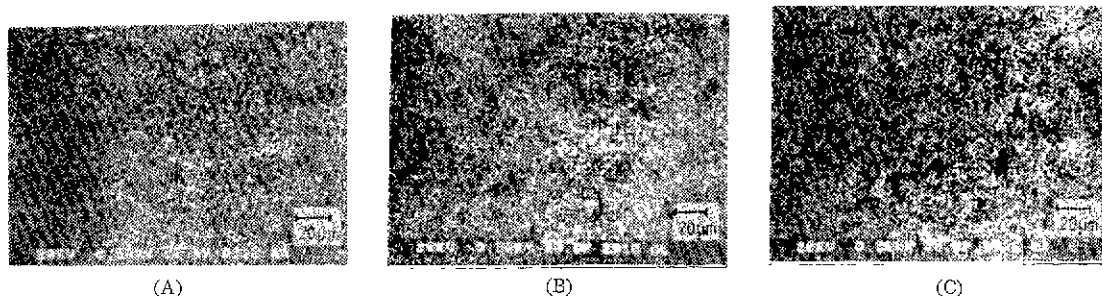


Fig. 10. Distribution of (A) Si (B) Al (C) Zr in S-A-I sample.

어렵게 나타나고 있다. Fig. 10은 $2.5\mu m$ 以下の ZrO_2 를 5wt. % 添加한 試片의 Si, Al, Zr의 分布를 나타낸 것으로 Zr 은 고루 分布되어 있음을 나타내고, Si 는 濃集된 部分 (A의 화살표)이 보이며 또한 그 部分에 Al의 分布 (B의 화살표)가 적은 것으로 미루어 粘土, 蠟石에서 生成된 cristobalite 또는 그와 反應한 物質의 存在로 보인다.

IV. 結 言

22.20wt. % 샤보트-57.80wt. % 粘土 -20.00wt. % 蠟石 系의 基本組成에 ZrO_2 (monoclinic)를 $<2.5\mu m$, $2.5\sim 5\mu m$, $5\sim 10\mu m$, $10\sim 20\mu m$ 의 4가지 粒度別로 5, 10, 15, 20, 25wt. %씩 添加한 燒結體의 特性 調査로 얻은 結果는 다음과 같다.

1. 試片의 燒成 線收縮率은 ZrO_2 의 添加量이 많을수록, 粒度가 클수록 增加한다.

2. 試片의 겉보기 比重과 부피 比重은 ZrO_2 의 粒度가 클수록 添加量이 많을수록 增加하고 있다.

3. 겉보기 氣孔率 및 吸水率은 ZrO_2 의 粒度가 클수록 添加量이 많을수록 增加하는 傾向을 보이고 있으나 ZrO_2 의 粒度가 $5\mu m$ 以下 일때는 添加量에 關係없이 거의 일정하였다.

4. 취임 強度는 ZrO_2 의 添加量이 增加할수록 粒度가 클수록 減少한다.

5. 韌性은 ZrO_2 의 添加로 커지며 어떤 粒度에서나 20wt. % 添加때 最大 K_{IC} 값을 나타냈으며 그중 粒度가 $5\sim 10\mu m$ 일 때 가장 큰 K_{IC} 값 $2.173MPaM^{1/2}$ 을 나타내어 ZrO_2 를 添加하지 않은 試片의 K_{IC} 값보다 15 % 程度 높은 값을 나타내었다.

參 考 文 獻

1) Moon, Bong-Ki "A Study on the Effect of ZrO_2 Additive on the Properties of Sintered Body of 96wt. % Al_2O_3 -2wt. % Cu_2O -2wt. % TiO_2 System", M. S. Thesis, Han Yang Univ. (1983).

2) R. C. Garvie, R. H. Hannink, R. T. Pasco, "Ceramic Steel" Nature, 253, 703-704 (1975).
 3) T. K. Gupta, F. F. Lange, J. H. Bechtold "Effect of Stress-Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase", J. Mat. Sci, 13, 1464-1470 (1978).
 4) D. L. Porter, "Microstructural Development in MgO-Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ)", J. Am. Ceram. Soc., 62(5~6) 298-305 (1979).
 5) 小林 啓佑·正木 孝樹, "高 強度 高じん性 シルニニア", Ceram. Soc. Bull. Jap., 17(6), 427-433 (1982).
 6) N. Claussen, "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics", Am. Soc. Bull., 56(6). 559-562 (1977).
 7) N. Claussen "Fracture Toughness of Al_2O_3 with an Unstabilized ZrO_2 Dispersed Phase", J. Am. Ceram. Soc., 59(1~2), 49-51 (1976).
 8) L. A. Simpson., "Use of the Notched-Beam Test for Evaluation of Fracture Energies of ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 57(4), 151-154 (1974).
 9) L. A. Simpson, "Effect of Microstructure on Measurements of Fracture Energy of Al_2O_3 ", J. Am. Ceram. Soc., 56(1), 7-11 (1973).
 10) M. C. Huffstutler, J. R. and Becky T. Kerns, "Wire-Saw Cutting Technique for Optical Crystals", Am. Ceram. Soc. Bull., 46(11), 1098-1101 (1967).
 11) J. D'Aus and J. Löffler "System ZrO_2 - Na_2O . SiO_2 Phase Diagrams for Ceramists" P. 102., The. Am. Ceram. Soc., (1956).
 12) H. Von Wartenberg and W. Eurr "Liquidus curve

- of System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ", Phase diagram for Ceramists, p. 72, The. Am. Ceram. Soc., (1956).
- 13) W. F. Brown and J. E. Srawley, "Plane Strain Crack Toughness Testing of high-strength Metallic Materials", Am. Soc. Tes. Mat., Spec, Teach. Pub., No. 410(1966).
- 14) D. R. Larson, J. A. Coppola, D. P. H. Hasselmen "Fracture Toughness and Spalling Behavior of High. Al_2O_3 Refractories", *J. Am. Ceram. Soc.*, 57(8), 417-421 (1974).