

마그네시아 부분안정화 지르코니아 소결체의 특성에 미치는 열처리 효과

정형진 · 오영제 · 이홍림*
한국과학기술원 무기재료연구소
*연세대학교 요업공학과
(1987년 1월 23일 접수)

Effects of Aging on Properties of MgO-Partially Stabilized Zirconia

Hyung - Jin Jung, Young - Jei Oh and Hong - Lim Lee*
Inorganic Materials Lab., KAIST
*Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei Univ.
(Received January 23, 1987)

요 약

9mol %의 MgO로 1650 °C에서 4시간 고상반응과 동시에 소결시킨 부분안정화 지르코니아 소결체(9MZ-PSZ)를 소성후 병각중 1200 °~1400 °C의 온도범위에서 열처리하여 이의 열분해 반응, 열충격저동 및 기전력 특성에 대하여 조사하였다.

열충격시험 전과 후의 강도, 열팽창률, X-선 회절분석에 의한 단사정상 함량과 상전이, 밀도 및 갈바닉 전위를 측정하였으며 SEM에 의한 미세구조를 관찰하였다. 입체부근의 미소화학분석은 1350 °C 열처리 시편에 한하여 EDX로 정량하였다.

9MZ-PSZ 시편의 열처리에 의하여 입방정상의 ZrO₂는 상기 온도범위에서는 준안정-정방정상의 ZrO₂와 MgO로 열분해되는데, 이때 생성된 준안정 정방정상은 열충격 시험후의 잔류강도를 응력유기상전이 효과에 의해 증가시킨다. 또한 MgO는 입체에 연속적으로 존재하는데 이러한 MgO의 연속상을 통한 열전도로 인하여 PSZ의 열충격 저항이 크게 향상된다. 이때 PSZ의 열분해 속도와 단사정상 함량은 열처리 온도가 1400 °C에서 1200 °C로 감소됨에 따라 증가한다. 갈바닉전위 측정결과 이상의 열처리에 의하여도 양호한 기전력 특성을 갖는 지르코니아 고체전해질을 제조할 수 있다.

ABSTRACT

The effects aging on some properties and thermal-shock behavior of zirconia partially stabilized with 9 mol% MgO (9MZ) were studied. 9MZ specimens were aged over 1200°-1400°C for 12 hours subsequently, after sintering at 1650°C for 4 hours.

Fracture strength (both before and after thermal-shock test), linear thermal expansion, monoclinic fraction and phase transition by XRD, density, galvanic potential and microstructure were measured. Quantitative chemical analysis around the grain-boundary of the specimen aged at 1,350°C was also

conducted by EDX.

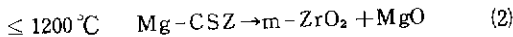
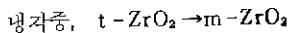
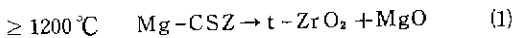
The aging of 9MZ specimen causes a thermal decomposition of cubic-ZrO₂ into the formation metastable tetragonal-ZrO₂ and MgO. The former increases the residual strength after thermal-shock test and the latter improves the thermal-shock resistance due to thermal conduction through the continuous magnesia phase and the formation of monoclinic phase content in matrix were increased with decreasing the aging temperature from 1,400°C to 1,200°C.

Galvanic potential of the aged specimen exhibited a proper emf characteristic.

I. 서 론

대부분의 요업재료는 물질내 온도구배가 클 때 열충격에 의하여 쉽게 손상을 받는데 특히, 완전안정화 지르코니아 고체전해질은 열전도도가 낮고 열팽창이 크기 때문에 열충격 저항성이 매우 낮다.¹⁾ 그러나 부분안정화 지르코니아(PSZ)는 파괴인성 증진^{2~4)} 및 내열충격성 향상⁵⁾에 보다 효과적인 재료로서 주목받고 있으며 이중 마그네시아-부분안정화 지르코니아는 내열충격성이 우수하며 또 강욕(steel bath)중에 침지시켰을때 부분안정화 지르코니아중의 단사정상들이 입방정으로 전이(inversion)됨으로써 쉽게 산소활량(oxygen activity, a₀)을 측정할 수 있는 산소이온 전도성 때문에 금속공업에 실용화되어 있으나⁶⁾ 이의 열충격 증진기구는 아직 규명되어 있지 않다.

ZrO₂-MgO계의 공석조성은 아직 일치되어 있지 않지만 ZrO₂-MgO 고용체의 입방정상은 1300°~1400°C 이하의 온도에서는 준안정상태이므로 aging에 의하여 입방정상의 전부 또는 일부가 파괴되는 것으로 보고되어 있는데 이러한 열분해 반응은 아래와 같다.^{7~9)}



한편, Porter 등¹⁰⁾은 Mg-PSZ는 1400°~1500°C 범위에서 aging 하였을때 최적의 기계적 성질을 보유했으며 이 온도 이하에서의 aging 은 eutectoid decomposition 을 야기시키며 공석반응 생성물의 핵 생성은 항상 입제에서 일어난다고 보고하고 있다.

본 연구는 정방정과 입방정의 2상영역에서 소결과 동시에 고상반응을 진행시킨 9mol % MgO-ZrO₂ 고용체를 냉각중 1200°~1400°C 범위에서 aging시킨 부분안정화 지르코니아 고체전해질의 물성과 기전력 특성을 조사하여 그 내열충격성 증진기구 규명과 더불어 산소센서로서의 산업적 응용에 그 목적을 두었다.

II. 실험 방법

II-1. 시편 제조

출발원료로 사용한 분말은 CP급의 ZrO₂(Junsei 제)와 GR급의 MgO(Kanto 제) 시약으로 그 화학조성은 Table 1 (제조원 제공)과 같다. 이들의 입도분석 결과 평균입경은 ZrO₂가 약 0.1 μm, MgO가 약 0.5 μm이었다.

9mol % MgO-ZrO₂ 분말을 알루미늄 불밀에서 에탄올 존재하에 2시간동안 습식혼합하였다. 이를 적외선 건조한 다음 막대형으로 일차 일축성형한 뒤 140 MPa로 제차 isostatic press 하였으며, 기전력 측정용 시편은 일단패괴형으로 별도 준비하였다. 성형된 시편은 공기중에서 1,650°C로 4시간 소성한 다음 냉각중 1,200°~1,400°C의 온도범위에서 50°C간격으로 12시간 동안 등온으로 하여 aging 한 후 노냉하였다.

II-2. 측정 및 관찰

아르키메데스 원리를 이용하여 소결된 각 시편의 밀도 및 흡수율을 측정하였다. span이 20 mm 인 μg 위에서 load cell 200 kg, cross head speed 0.5 mm/min 조건하의 3-point bend 시험에 의한 적임강도(5×6×25 mm)를 측정하였으며, 5°C/min의 승온속도로 1,100°C까지의 열팽창률을 조사하였다.

Table 1. Chemical Composition of the Raw Materials.

	ZrO ₂	MgO
Purity	99.9 %	99.9 %
Impurities	Soluble water : 0.01% Soluble Hydrochloride : 0.05 % Ig. loss ; trace SO ₄ ; 0.002 % Pb ; 0.001 % Fe ; 0.002 % As ; < 0.00007%	Nitrate ; max. 0.025% Sulfate ; 0.05 % Phosphate ; 0.005%

열충격시험은 일단폐관형 시편을 1,600°C의 강육층에 30초간 침지한 다음 공기중에 방출시켰을때 외관상의 손상여부로 판정하였으며 열충격 저항성은 다음식 (3)에 의하여 구하였다.¹⁰⁾

$$\text{Thermal Shock Resistance} = \sigma_2 / \sigma_1 \times 100 (\%) \quad (3)$$

여기서, σ_1 과 σ_2 는 각각 열충격시험 전과 후의 상온적임강도이다.

단사정들은 Garvie와 Nicholson의 보고¹¹⁾에 의한 다음식 (4)에 의하여 산출하였는데 이때 X-선 회절분석 조건은 Target - CuK α , Filter - Ni, 가속전압 30 kV-15 mA, cps 500 으로 하였다.

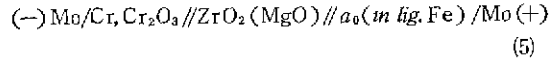
$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + I_{c,t}(111)} \quad (4)$$

여기서, X_m 은 단사정 ZrO_2 의 분율, $I_{m,c,t}(hkl)$ 은 각 단사정, 입방정 및 정방정상의 (hkl)피크의 integral intensity 이다.

소결된 각 시편은 표면을 잘 연마하여 열부식시킨 다음 가속전압 20 kV로 SEM 관찰하였으며 EDX에 의한 미소정량 분석을 행하였다.

II-3. 기전력 측정

ZrO_2 -MgO계 고체전해질의 emf 측정은 일반적으로 입방정상이 안정한 850°C이하나 1,400°C 이상에서 측정해야 한다. 따라서 강육의 온도는 1,600°C로 하였다. 용강중 a_o 에 대한 기전력 측정은 별도로 준비된 일단폐관형 소자(내경 3.3, 외경 5.3, 길이 35^{mm})를 3p-connector 형¹²⁾으로 조립한 뒤 다음의 갈바니전지식에 의하여 행하였다.



기전력은 Fe-C-O계 전해질 50 kg을 고주파 유도로 내에서 용융시킨후 표면을 Ar 분위기로 하여 공기중의 산소 침투를 방지시킴과 동시에 유도도로에 의한 기전력 간섭을 억제하기 위하여 유도로의 전원을 순간적으로 절단한 다음 측정하였다. 이때 조립된 산소농담 전지는 강육중 30초 정도 침지하였으며, 강육의 온도는 pyrometer로 별도 측정하여 조립된 산소 농담전지의 열전대에서 측정된 기전력과 비교하였다. 용강중 a_o 는 Al로 탈산시켜 가면서 변화시켰으며 측정과 동시에 채취된 용강시편은 산소분석기(LECO TC-36)를 이용하여 전산소(total oxygen)를 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1. 입방정상의 열분해

Aging 온도에 따른 물성치는 Table 2와 같다. 부피 밀도는 aging에 의하여 모든 시편에서 감소하나 1,350°C aging 시에는 거의 감소하지 않았는데, 이는 지르코니아내 입방정상이 aging에 의하여 정방정상과 MgO로 열분해되었다가 냉각시 정방정상이 다시 단사정상으로 전이됨에 따른¹³⁾ 밀도 감소 때문으로 여겨진다.

1,350°C에서의 밀도감소가 작은 것은 Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 입방정에서 정방정으로 분해되었던 상이 미처 단사정상으로 전이되지 못하였기 때문으로 생각되며 aging-유지시간이 각 온도에서 공히 12시간임을 고려해 볼 때 aging에 의한 입방정의 분해속도는 aging-온도가 1,400°C에서 1,200°C로 감소함에 따라 빨라짐을 알 수 있다. Viechnicki 등¹⁴⁾은 ZrO_2 -

Table 2. Properties of the 9mol% Mg-PSZ Specimen as a Function of Aging Temperature.

Aging temp. (°C)	Bulk density (g/cm ³)	Water absorption(%)	Modulus of rupture(MPa)	Fraction of monoclinic phase*(%)	Fraction of cubic phase**(%)
1,200	5.54	0.08	267	92	0
1,250	5.53	0.09	327	79	21
1,300	5.55	0.06	342	67	38
1,350	5.64	0.04	329	60	50
1,400	5.56	0.07	297	67	55
no aged	5.65	0.03	302	22	84

* & **, as-fired surface

** , calculated value from ; $FCP = \frac{C(111)}{M(111)+C(111)} \times 100 (\%)$ (ref. 10(19))

피크가 증가하고 있는 것은 임방정상의 열분해로 인하여 생성되는 정방정상들의 대부분의 크기가 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 임계입자 크기인 $0.2 \mu\text{m}^{73}$ 이상으로서 이것이 냉각할때 단사정으로 쉽게 전이됨에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 3은 1,200°, 1,300° 및 1,400 °C에서 aging 한 시편을 분쇄하여 X-선 회절시킨 그림으로서, 여기서 보면 Fig. 1에서 생성된 바 있는 정방정상들의 피크가 나타나지 않았다. 이로 보아 정방정상들이 분쇄에 의하여 단사정상으로 전이된 것을 알 수 있는데 이때 전이된 단사정상들은 기지내 임방정상에 비하여 열팽창률이 낮고 열확산계수가 높기 때문에 열분해시 같이 생성되는 MgO와 더불어 열충격저항성 향상에 크게 도움을 준 것으로 사료된다.

Fig. 4에 이들 시편의 열팽창률을 도기한 결과 aging 한 시편의 열팽창률이 aging 하지 않은 시편에 비하여 감소함을 알 수 있는데 이러한 감소 역시 열분해시 생성된 정방정상 때문으로 생각되며 기지내 정방정상이 증가할수록 열팽창률은 감소된다. 특히 1,350°C aging 시편의 열이력곡선으로부터 aging 으로 생성된 정방정상임을 알 수 있으며, 또 정방정 지르코니아가 단사정으로 전이하는 마텐사이트 점, Ms는 순수한 지르코니아의 냉각시 Ms 점인 $950^{\circ} \sim 850^{\circ}\text{C}$ 에 비하여 약 600°C 정도로서 상당히 낮아지고 있음을 알 수 있다.

III - 2. 열충격저항

열충격에 대한 저항성을 급격한 열충격과 완만한 열충격의 경우에 대하여 각각 다음의 식 (6)과 (7)로 나타낼 수 있다.

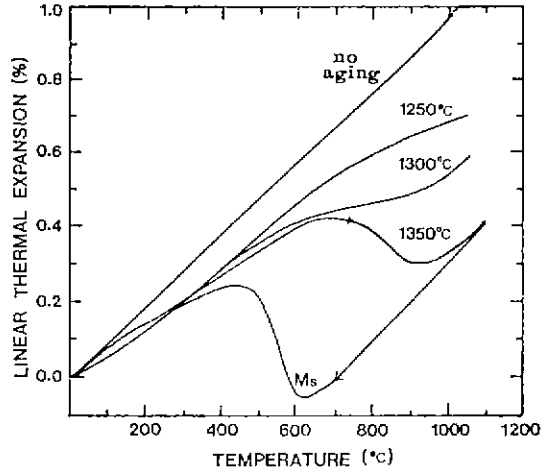


Fig. 4. Linear thermal expansion of the specimens fired at 1650°C with various aging temperature.

$$R = St(1 - \mu) / \alpha E \tag{6}$$

$$R' = St(1 - \mu) k / \alpha E \tag{7}$$

여기서 R, R'은 열충격저항계수이며 St는 강도, μ 는 Poisson 비, α 는 열팽창계수, E는 Young 물이며 k는 열전도도를 나타낸다.

급격한 열충격의 경우에 있어서 재료의 강도와 Young 물 그리고 Poisson 비가 일정한 때에는 열충격 저항계수 R은 열팽창계수 α 에 좌우된다. 그리고 비교적 완만한 열충격인 경우에는 열충격저항계수 R'은 열팽창계수가 일정한 재료인 경우에는 열전도도 k값에 의존함을 식 (7)로부터 알 수 있다.

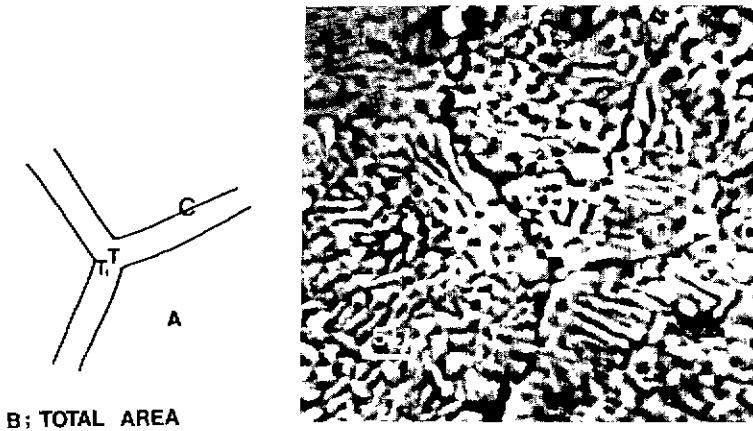


Fig. 5. SEM photograph of surface aged at 1350°C for 12 h.

Table 3. MgO Contents at Points Specified at Fig. 5.

Point	MgO wt%
A	2.50
B	2.50
C	1.43
T	15.09
T ₁	5.13

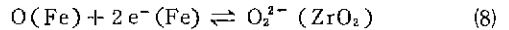
본 실험에서는 안정화제로서 MgO를 9mol % (≈3.1 wt %) 첨가하였는데 MgO는 ZrO₂에 비하여 열전도도가 약 5배 이상이나 크므로 Mg-PSZ를 aging 하여 MgO상이 입계면에 연속상으로 존재하게 되면 열충격저항이 크게 향상될 것을 기대하여 1,350°C에서 12시간 동안 aging 한 다음 Fig. 5에 나타낸 바와 같은 시료 표면의 각 점에 대하여 EDX 분석을 행한 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에 의하면 입계면에 있어서의 MgO의 농도가 다른 점에 비하여 훨씬 큰 것으로부터 시료의 입계면에 있어서 MgO의 연속상이 생성됨으로써 그 연속상을 통한 열전도로 인하여 aging 한 시편의 열충격저항이 aging 하지 않은 시료보다 클 것으로 생각된다.

Aging 하지 않은 시편과 1,350°C에서 12시간 동안 aging 한 시편에 대한 열충격시험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 열충격저항계수인 R 또는 R'의 척도가 되는 입계온도차(ΔT_c)의 값은 aging 한 시편이 약 250°C 정도로서 이 입계온도차 이하에서의 온도영역에서 aging 한 시편의 강도가 aging 하지 않은 것에 비하여 그 값이 큰 것은 aging에 의해서 생성된 정방정상에 의해서 응력유기상편이 효과에 의한 강화효과로 설명할 수 있다.⁶⁾ 또한 ΔT_c 이상의 온도차이에 있어서의 잔류강도의 감소 양상으로부터 시편에 존재하는 초기의 미세균열의 크기는 aging 하는 과정에서 더욱 감소하는 듯한¹⁷⁾ 인상을 주고 있으나 PSZ의 경우에 대해서는 균열전파 기구가 더욱 명백히 밝혀지야 이에 대한 설명을 할 수 있을 것으로 생각된다.

MgO연속상의 생성에 의한 R'의 증가현상이 본 실험에서 나타나지 않은 것은 열충격이 급격했기 때문인 것으로 생각되며 보다 완만한 열충격의 경우에는 명백히 나타날 것으로 기대된다.

III-3. 기전력 특성

용강중 전극반응은 다음과 같으며,



이때 지르코니아 고체전해질 양단에 걸리는 전압은 다음식 (9)와 같은 자유에너지 방정식으로 주어진다.

$$EMF(mV) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\%) O(Fe)}{K \cdot O_2^{1/2}} \quad (9)$$

여기서 n은 산소그람분자당 당량수 (n=2)이며, R은 기체상수, T는 절대온도, F는 Faraday 상수이다. 또 O₂는 본 실험에서 표준전극으로 사용한 순수한 Cr과 평형상태에 있는 Cr₂O₃의 산소분해압이고 K는 용강과 산소와의 평형반응상수이다. 따라서 기저의 열역학 자료로부터 평형상수 k와 Cr/Cr₂O₃ 평형을 위한 온도와의 관계식¹⁸⁾에서 각 상수값을 대입하여 정리하면 다음의 이론식이 얻어진다.

$$\log a_o (wt \%) = 4.62 - \frac{13,580 - 10.08 E}{T} \quad (10)$$

Fig. 7에 실측기전력과 전산소 분석치와의 교점을 도시하였다. 그림에서 점선은 이론적 기전력 곡선으로서 각 교점이 점선에 근접하고 있다. 그러나 교점과 점선이 일치선상에 놓이지 못하고 있는데 그 주요인은 횡축의 분석치가 용강중의 O 이외의 전 산화물(total

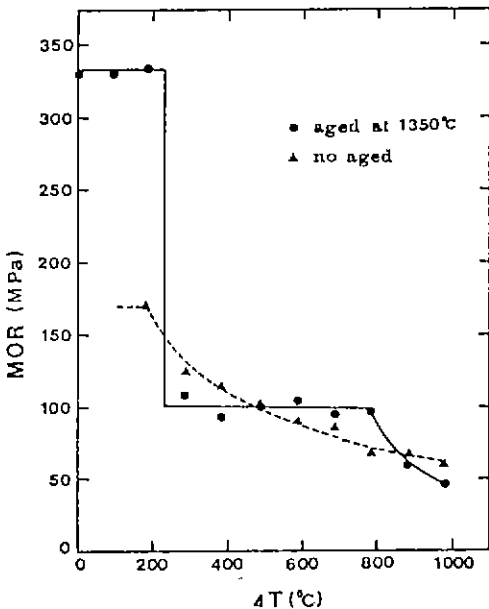


Fig. 6. Retained strength of Mg-PSZ after thermal shocking into water.

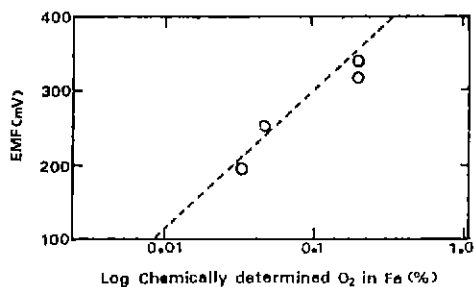


Fig. 7. Relation between measured EMF and oxygen content analysed.

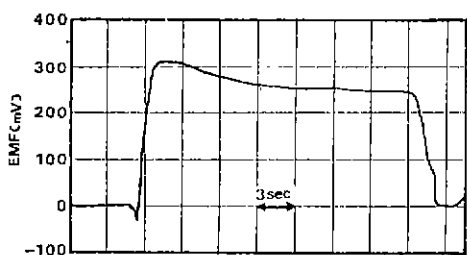


Fig. 8. An example of measured emf curve by the Mg-PSZ specimen.

oxide) 양을 포함시킨 값으로 분석되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 8에 실측된 기전력파형의 일례를 도시하였는데 기전력파형은 열적·전기적 과도현상에 의해 급상승하는 큰 피크를 만들면서 평형상태로 이행하는 거동을 보여주고 있다. 이 현상은 강욕중 침지 직후에는 전해질 내외면에 큰 온도차가 생길뿐만 아니라 일단폐관형 소자내부에 충전시킨 Cr/Cr₂O₃ 표준전극의 해리산소 분압이 강욕온도에서의 평형분압에 달하는데 시간이 요하기 때문으로 생각된다.

IV. 결 론

정방정과 입방정의 2상영역에서 소결과 동시에 고상반응을 진행시킨 9mol % MgO-ZrO₂ 고용체를 냉각중 1,400 ~ 1,200 °C 온도범위에서 aging시킨 부분안정화 지르코니아 고체전해질의 열충격증진기구와 물성은 다음과 같았다.

1. 마그네시아 부분안정화 지르코니아는 aging 시기내 입방정상이 정방정상과 MgO로 열분해되며, 이때 생성된 정방정상은 열충격 시험후의 잔류강도를 증

가시키고 MgO는 입체면에 연속상으로 존재하므로써 이 연속상을 통한 열전도로 인하여 열충격저항성을 향상시킨다.

2. 입방정상의 분해속도는 1400 °C에서 1200 °C로 aging 온도를 감소시킬수록 빨라지며 이때 생성되는 단상정상의 양은 증가한다.

3. Aging에 의하여 마그네시아 부분안정화 지르코니아의 밀도는 감소하고 흡수율은 증가하나, 금속공연에 있어 산소감지 센서로서 유용한 기전력 특성을 갖는다.

References

1. R.F. Geller and P.J. Yavorsky, "Effect of Some Oxide Additions on Thermal Length Changes of Zirconia," *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **35**(1) 87-110 (1945).
2. R.C. Garvie, R.H.J. Hannik and K.T. Pascoe, "Ceramic Steel?" *Nature*, **258** 703-4 (1975).
3. D.L. Porter, A.G. Evans and A.H. Heuer, "Transformation Toughening in Partially Stabilized Zirconia (PSZ)," *Acta Metall.*, **27**(2) 1649-54 (1979).
4. N. Claussen and M. Rühle, "Design of Transformation-Toughened Ceramics," *Advanced in Ceramics Vol. 3, Science and Technology of Zirconia*, pp. 137, The Am. Ceram. Soc., Ohio (1981).
5. Ronald C. Garvie and Patrick S. Nicholson, "Structure and Thermomechanical Properties of Partially Stabilized Zirconia in the CaO-ZrO₂ System." *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(3) 152-7 (1972).
6. Kazuhiro S. Goto, "A Survey on Industrial Application of Oxygen Concentration Cells with Solid Electrolytes," *Trans, ISIJ*, **16**, 469-80 (1976).
7. D.L. Porter and A.H. Heuer, "Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4) 183-4 (1977).
8. D. Viechnicki and V.S. Stubican, "Mechanism of Decomposition of the Cubic Solid

- Solutions in the System ZrO_2 - MgO ," *ibid.*, 48(6) 292-7 (1965).
9. D.L. Porter and A.H. Heuer, "Microstructural Development of MgO -Partially Stabilized Zirconia (Mg - PSZ)," *ibid.*, 62(5-6) 298-305 (1979).
 10. M. Iwase, M. Yamamoto, M. Tanida and T. Mori, "Thermal-shock Behavior of Zirconia-based Solid Electrolyte for Use in Steel-making Processes," *Trans ISIJ.*, 22, 349-54 (1982).
 11. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, 55(6) 303-5 (1972).
 12. Wang Shuli, "The Development and Use of an Oxygen Sensor for Steel Making in China," *Solid State Ionics* 3/4, 581-7 (1981).
 13. M.V. Swain, R.C. Garvie and R.H.J. Hannik, "Influence of Thermal Decomposition on the Mechanical Properties of Magnesia-Stabilized Cubic Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(5) 358-62 (1983).
 14. Clark F. Grain, "Phase Relations in the ZrO_2 - MgO System," *ibid.*, 50(6) 288-90 (1967).
 15. H. Nakamura, Y. Nakajima and T. Moriya, "Laboratory Investigation of Oxygen Probe for Low Oxygen Activity Measurement," *Nisshin Steel Technical Report* Nov. 45 Dec. 1-8 (1981).
 16. T.K. Gupta, F.F. Lange and J.H. Bechtold, "Effect of Stress Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase," *J. Mater. Sci.*, 13 1464-70 (1978).
 17. 이홍림, 내화물 공학, pp.100 ~ 107, 반도출판사 (1985).
 18. R.J. Fruehan, L.J. Martonik and E.T. Turkdogan, "Development of a Galvanic Cell for the Determination of Oxygen in Liquid Steel," *Trans. TMS-AIME*, 245(6) 1501-9 (1969).