

Forsterite 소지에서 Zirconia 거동에 관한 연구

이정로 · 이종근 · 오근호
한양대학교 무기재료공학과
(1986년 5월 29일 접수)

A Study on Zirconia Behavior in Forsterite Body

J. R. Lee, C. K. Lee and K. K. Orr

Dept. of Inorganic Mat. Eng. Hanyang Univ.

(Received May 29, 1986)

요 약

지르코니아를 재료내에 2차상으로 분산시킴으로서 재료의 기계적특성과 지르코니아 거동과의 관계에 대한 연구가 Alumina, Mullite, Spinel, Si_3N_4 , SiC 등에 연구되었다. 본 연구에서는 Forsterite ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) 재료에 지르코니아를 분산시킴으로서 상기 재료와 같은 기계적특성을 보이는지 연구하고자 하였다.

합성된 Forsterite 재료에 지르코니아를 분산시킨 경우와 이론 Forsterite 조성($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$)에 지르코니아를 분산시킨 경우, 2가지로 나누어 실험을 수행하였다. 1450°C 1400°C 에서 각각 2시간, 4시간 소결한 시편의 흡수율, 밀도, X-선 회절분석, 곡강도, 파괴인성, 미세구조를 비교 검토하였다.

합성된 Forsterite 에 지르코니아를 첨가한 경우가 높은 밀도치를 보였으며 지르코니아를 첨가하는 양이 증가할수록 흡수율은 감소하였다. X-선 회절 분석결과 지르코니아 첨가량이 증가할수록 지르코니아는 정낭정에서 단사정으로 상전이 함을 관찰할 수 있었다. 또한 연마한 시편과 연마하지 않은 시편의 X-선 회절분석결과 연마한 시편에서 더 많은 단사정의 지르코니아가 존재하는 점으로 미루어 준안정 상태의 지르코니아가 존재하는 것으로 보인다. 곡강도 측정치에서 5w/o 지르코니아 첨가시 높은 적임강도를 보이는 이유는 지르코니아가 소결을 촉진시켰기 때문으로 보인다. 파괴인성치는 1450°C 에서 소결시 10w/o, 1400°C 에서 소결시 15w/o 지르코니아 첨가시 가장 높은 값을 보였다. 이것은 준안정상태의 지르코니아가 존재하는 점으로 미루어 응력유도상전이 또는 미세균열의 영향으로 생각된다.

ABSTRACT

This study consists of two powder preparation process. One is that the synthesized Forsterite at 1400°C mixed with Zirconia powder. Another, theoretical Forsterite composition mixed with Zirconia. These two Forsterite bodies were heat-treated at 1400°C , 1450°C .

Synthesized Forsterite composition showed higher density, strength than Forsterite composite which was directly mixed with Zirconia. K_{IC} value was measured by Microhardness Indentation method. It shows the highest value when 15 weight percent Zirconia dispersed.

I. 서 론

지르코니아는 1892년 브라질에서 Baddeleyite로 발견한 이래 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 결과 단사정, 정방정,¹⁾ 입방정의 3가지 상변태를 수반함을 알 수 있게 되었다. 이러한 상전이는 부피변화를 동반함으로서 재료를 취약하게 만드므로 CaO,²⁾ MgO³⁾ Y₂O₃,⁴⁾ 희토류⁵⁾ 등의 안정화제를 첨가하여 고온상을 상온에서 유지함으로써 안정화 또는 부분안정화 지르코니아를 제조할 수 있게 되었다.

지르코니아에 대한 또 다른 연구는 재료내에 지르코니아를 2차상으로 분산시킴으로서 재료의 기계적 특성을 증진시키고자 하는 방향이다. 지르코니아의 단사정 ⇌ 정방정으로 Martensitic 전이시 3~5%의 부피변화⁶⁾를 이용하여 응력 또는 미세균열⁷⁾을 생성시킴으로서 인성을 증가⁸⁾시키는 것이다. 이러한 연구는 지금까지 Alumina⁹⁾, Mullite¹⁰⁾, Spinel¹¹⁾, Si₃N₄¹²⁾ SiC¹³⁾ 등 한정된 재료에서 수행 되어왔다. 그러나 지르코니아와 화합물을 형성하지 않고 적절한 열팽창계수를 가지며 constraint 힘이 큰 재료에서는 이미 연구된 재료와 같은 양상으로 인성을 증가시킬 수 있다고 예견¹⁴⁾된 바 있다.

Forsterite(2MgO · SiO₂)는 지르코니아와 화합물을 형성하지 않음^{15), 16)}으로 재료내에 2차상으로 분산가능할 것이다. 그러나 Forsterite는 낮은 온도에서 합성, 즉 기공의 이동속도보다 합성이 빨리 진행됨으로서 치밀한 Forsterite 소결체에서 지르코니아 거동을 관찰하는데 문제점¹⁴⁾으로 제기되었다. 본 연구에서는 합성된 Forsterite 재료에 지르코니아를 첨가함으로써 상기 문제점을 해결한 소결체를 만들고, 또한 이론 Forsterite 조성에 지르코니아를 첨가하여 그 거동을 비교 검토하고자 하였다.

II. 실험방법

II-1. 원료조합 및 시편제작

본 실험에 사용된 원료공급원은 EP급 시약이었다. 예비실험에서 사소마그네시아를 사용하여 Forsterite를 합성한후 X-선 회절분석결과 합성정도가 낮았음을 확인하였다. 그러므로 MgO의 공급원으로 MgCO₃를 사용하였는데 MgO의 활성과 Agglomerate 감소¹⁷⁾를 위하여 900℃에서 30분간 하소하였다. 또한 첨가된 지르코니아의 평균입경은 0.92 μm 였다.

본 실험의 시편제작 공정을 Fig. 1에 나타냈다. 혼합시 마그네시아의 활성을 고려하여 아세톤으로 습식 혼합하였다.

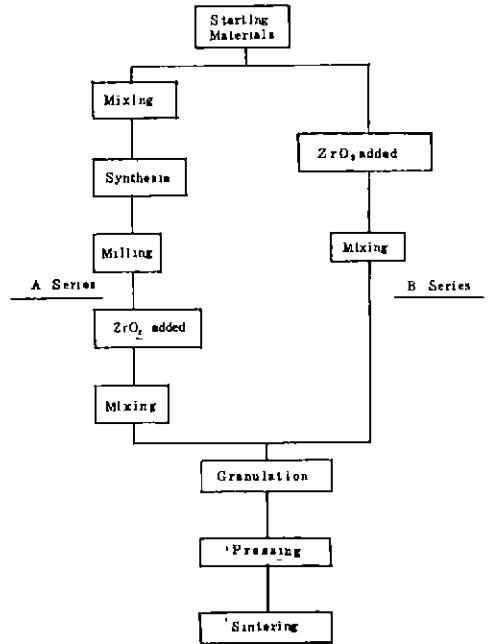


Fig. 1. Flow chart of experimental procedures.

Forsterite 합성은 이미 연구된 보고¹⁸⁾를 참고하여 합성이 거의 완료되는 1400℃에서 4시간 열처리 하였다. 이러한 합성된 Forsterite에 지르코니아를 분산시킨 경우가 A계열이고, B계열은 이론 Forsterite 조성에 합성공정을 거치지 않고 지르코니아를 첨가한 경우이다.

합성후 분쇄하기 위해 200 mesh 표준체에 전통될때 까지 바리에서 분쇄한후 Alumina Ball Mill에서 24시간 미분쇄하였다. 그후 A, B 계열 공히 Agglomerate를 감소시키고자 바리에서 재분쇄후 60 mesh 표준체로 조립화하였다.

성형은 1 × 4 cm 금속 볼드에서 4g의 분말을 1 ton/cm² 압력으로 성형후 1400℃, 1450℃에서 각각 4시간 2시간동안 SiC 발열체 상자형로에서 소결후 로빙 하였다.

II-2. 소결체 특성조사

II-2-1. 흡수를 및 밀도측정

소결된 시편의 소결정도를 관찰하고자 흡수율 및 밀도를 측정하였다. 측정방법은 ASTM C20-74에 준하였다.

II-2-2. X선 회절분석

첨가한 지르코니아의 단사정과 정방정간의 정량적 관계를 고찰하기 위하여 Rigaku 사 X-선 회절분석기를

사용하였다.

준안정 상태의 정방정 지르코니아가 존재한다면 연마에 의하여 단사정으로 전이 할 것이다. 이러한 안정 상태의 정방정 지르코니아가 존재하는지 확인하고자 800 번 연마지에서 약 1 분동안 연마한 시편과 연마하지 않은 시편을 비교하였다.

이때 상적관계의 계산은 R.C.Garvie¹⁹⁾ 등이 제안한 식을 사용하였다.

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_t(111)}$$

X_m : 단사정 지르코니아의 분율

$I_m(111)$: 단사정 지르코니아의 (111) 면의 회절강도

$I_m(11\bar{1})$: " " (11 $\bar{1}$) " "

$I_t(111)$: 정방정 " (111) " "

측정조건은 아래와 같다.

V : 35KV, I : 25 mA, Scanning Speed : 2°/min,

Chart Speed : 2 cm/min

II-2-3. 곡강도 측정

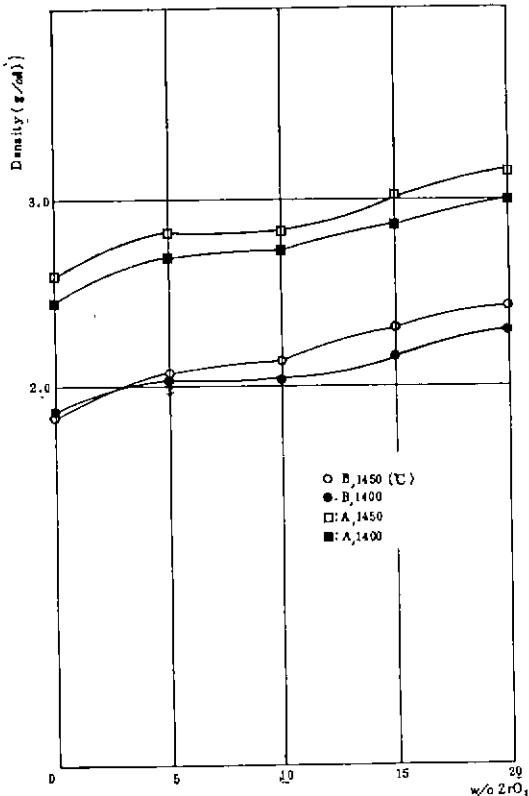


Fig. 2. Sintered density of the forsterite bodies.

시편의 표면연마를 위하여 800, 1200 번 SiC 연마지에서 연마후 2000, 4000 번 SiC 분말에서 길이방향으로 연마했다. 4000 번 SiC 분말에서 모서리를 연마하여 UTM으로 아래와 같은 조건으로 3-point 곡강도를 측정하였다.

Chart Speed : 5 mm/min, Load : 100 kg/F.S, Cross Head Speed : 4 mm/min, Span Length : 25.00 mm

II-2-4. 파괴인성 측정

분산시킨 지르코니아 양에 따른 파괴인성을 측정하고자 0.05 μm 알루미나로 표면연마후 Wilson-Tukan 사 Microhardness Tester를 사용 9 kg 하중으로 Indentation 한후 200배 광학현미경을 사용하여 Crack 길이를 측정하였다. 계산은 Marion²⁰⁾이 제안한 식을 사용하였다.

$$K_{Ic} = \frac{P}{\pi^{3/2} \cdot \tan \theta \cdot D^{3/2}}$$

P : Indentation Load

D : Crack length

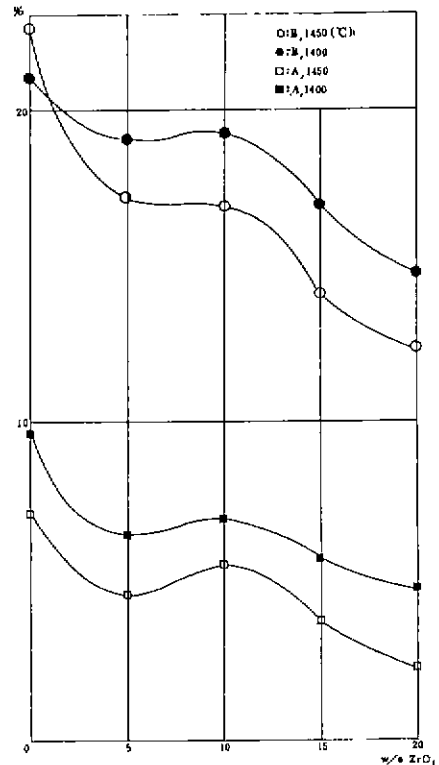


Fig. 3. Water absorption ratio as a function of ZrO₂ contents.

θ : Indenter Cone half angle (68 °)

II - 3 - 4. 미세구조관찰

미세구조를 관찰하기 위하여 0.05 μm 알루미늄 분말을 사용하여 표면연마후 1175°C 에서 30분간 Thermal Etching 하였다.

III. 결과 및 고찰

III - 1. 밀도 및 흡수율

Fig. 2는 지르코니아를 0 ~ 20% 까지 5w/o 간격으로 첨가한 Forsterite Body의 밀도치이다. 지르코니아의 첨가량 증가에 따라 밀도가 증가하였는데 그 이유는 지르코니아의 밀도가 Forsterite에 비하여 높음으로 기인된 점과 첨가에 따라 소결이 촉진되었기 때문이다.

B제열중 지르코니아를 첨가하지 않은 경우 낮은 온도에서 장시간 소결된 시편이 고온에서 단시간 소결된 시편보다 높은 밀도를 나타내고 있다. 이러한 Forsterite의 소결특성¹⁴⁾, 즉 낮은 온도에서 장시간 소결된 시편이 고온에서 짧은 시간동안 소결한 시편보다 높은

소결밀도를 보인다는 것과 잘 일치하고 있다. 그 이유는 Forsterite 합성은 비교적 낮은 온도에서 이루어지고 소결은 높은 온도에서 이루어 짐으로서 합성시 기공이 표면기공과 단절된 폐기공으로 이루어져서 치밀한 소결체를 이룰 수 없고 합성이 이루어지는 낮은 온도에서 장시간 열처리 함으로서 오히려 높은 밀도의 소결체를 얻을 수 있다는 이론으로 설명 할 수 있다.

이러한 Forsterite소결특성은 Mullite 소결시 소결온도와 합성온도를 각각 다른 온도에서 처리함으로서 높은 밀도치의 소결체를 얻을 수 있다는 보고¹⁰⁾와 대조를 이루고 있다. 그러나 5w/o 이상의 Zirconia를 첨가한 경우 이러한 현상을 제거할 수 있었다.

5w/o의 지르코니아 첨가시 많은 밀도 증가를 보이거나 10w/o 지르코니아 첨가시 밀도증가가 완만해짐을 관찰할 수 있다.

A제열의 시편이 B제열의 경우보다 높은 밀도값을 보이는 이유는 합성시 생성된 기공들이 분쇄함으로서 각 입자들의 표면이 되고 이미 합성이 되었으므로 소결시 기공의 이동이 자유로웠기 때문으로 생각된다.

Fig. 3은 흡수율을 측정치인데 밀도치와 잘 일치하고 있다.

III - 2. X - 선 회절분석

Fig. 4는 X - 선회절분석을 사용하여 첨가한 지르코니아의 상적관계를 정량적으로 분석한 결과이다. A,B제열 모두 낮은 온도에서 소결한 경우 높은 온도에서 소결한 경우보다 단사정의 지르코니아를 적게 포함하고 있음을 알수 있다.

A제열의 경우 15w/o 이상의 지르코니아 첨가시 90% 이상의 지르코니아가 단사정으로 존재하고 있으며 B제열의 경우 지르코니아 첨가량 증가에 따라 단사정이 거의 적선적으로 증가하고 있다.

점선으로 표시된 곡선은 800번 연마지에서 연마하지 않은 시편의 상적관계인데 이 곡선으로 미루어 연마함으로써 많은 정방정 지르코니아가 단사정 지르코니아로 전이하였음을 알 수 있다.

III - 3. 곡강도

Fig. 5는 곡강도 측정치이다. 일반적으로 5w/o 지르코니아 첨가시 높은 곡강도를 보이고 있다. 이러한 경향은 밀도측정치와 흡수율에서 제시한바와 같이 5w/o 지르코니아 첨가시 소결이 가속된 것 때문으로 생각된다. 그러나 A제열의 시편중 1450°C 에서 소결한 경우 곡강도가 계속 감소하는 경향을 보이는데 그이유는 유리상의 생성으로 기인되었으리라 생각된다. B제열에서는 1450°C 에서 소결하여도 그러한 경향을 보이지 않는데 그 이유는 미분쇄하지 않고 소결하였으므로 알

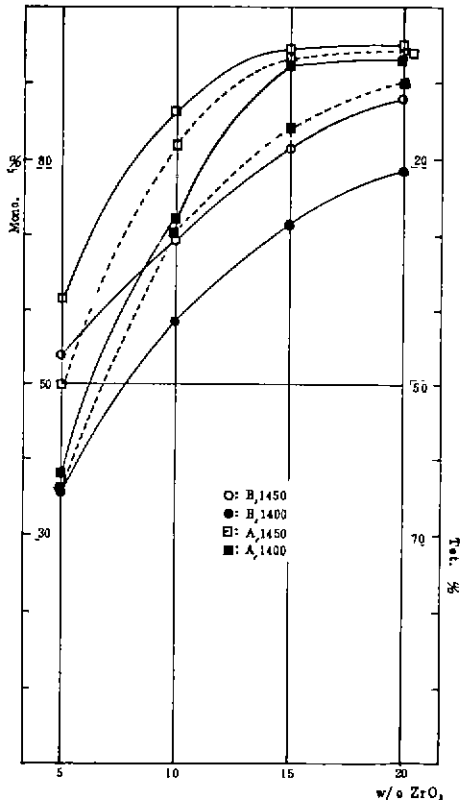


Fig. 4. Monoclinic ZrO₂ Contents as a function of ZrO₂.

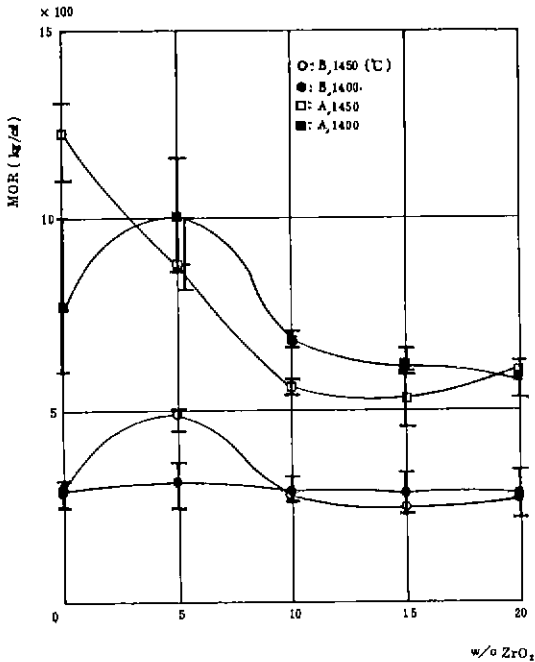


Fig. 5. Modulus of rupture of forsterite bodies.

루미나 혼입이 없었을 것으로 생각된다. 즉 A 계열의 시편은 Alumina Ball Mill에서 분쇄시 Alumina 혼입으로 저융점의 유리질을 생성하였으리라 생각된다.

A, B 계열 모두 15 w/o 이상에서 곡강도가 감소하는데 지르코니아가 X선회절분석에서 관찰한 마와 같이 Body의 Constraint 힘을 극복하고 저온상인 단사정으로 전이하면서 미세균열을 생성하고 이 미세균열선단에 응력이 집중되어 곡강도가 감소되는 것으로 보인다. B 계열에 있어서 소결밀도가 낮음으로 이러한 미세균열보다는 내부에 존재하는 기공의 영향에 의하여 곡강도가 좌우 됨으로 인하여 A 계열보다도 미세균열의 영향이 적은 것으로 생각된다.

III-4. 파괴인성

Fig. 6은 파괴인성치를 나타낸 그림이다. B 계열은 낮은 밀도치를 보임으로 인하여 측정이 곤란하여 A 계열의 시편만을 나타냈다.

지금까지 지르코니아를 첨가하여 기계적 특성을 개선시킨 Al₂O₃, Mullite 등^{9)~12)}에서와 같이 Forsterite 재료에서도 인성을 증가시킬 수 있음을 알수있다. 1450 °C에서 소결한 시편이 1400 °C에서 소결한 경우보다 낮은 지르코니아 함량에서 최대치의 파괴인성을 보이는 이유는 X선회절분석에서 본 마와 같이 1450 °C에서 더 많은 단사정 지르코니아를 포함하고 있기 때문이다.

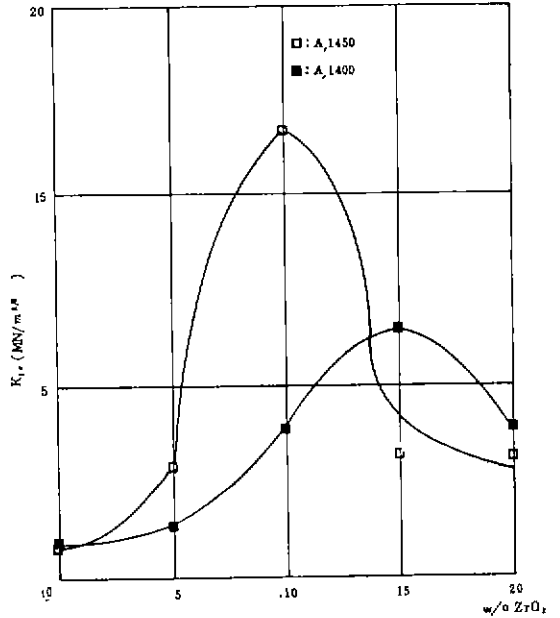


Fig. 6. Critical intensity factor for ZrO₂ containing forsterite bodies.

이러한 파괴인성은 Al₂O₃, Mullite 등에서 보이고 있는 것보다 낮은 지르코니아 함량에서 최대치를 보이는 데 그 이유는 Forsterite의 Constraint 힘이 다른 재료보다 약하고 첨가한 지르코니아 입경이 상기 조건을 만족시키기에는 너무 큰 것으로 생각된다.

III-5. 미세구조

Fig. 7은 각 조성의 주사전자현미경 사진이다. 9)에서 지르코니아가 잘 분산되어 있음을 관찰할 수 있으며 b)는 B 계열의 저배율 사진인데 많은 기공이 존재함을 관찰할 수 있다. 즉 소결정도가 낮음을 관찰할 수 있다. c)는 a)를 확대한 사진이다. d)는 Microhardness Indetor로 Indentation 하고 주사전자현미경으로 관찰한 경우인데 「가」부근에서 Chipping현상을 보여주고 있으며 「나」부근을 확대한 사진이 f)인데 Forsterite 입계를 따라 또한 지르코니아 입자를 따라 균열이 전파되고 있음을 관찰할 수 있다.

IV. 결 론

결과를 요약하면

1. 합성후 지르코니아를 분산시킨 경우 높은 밀도치를 보였으며 이러한 시편에서
2. 5w/o 지르코니아 분산시 높은 적임 강도를 보였으며

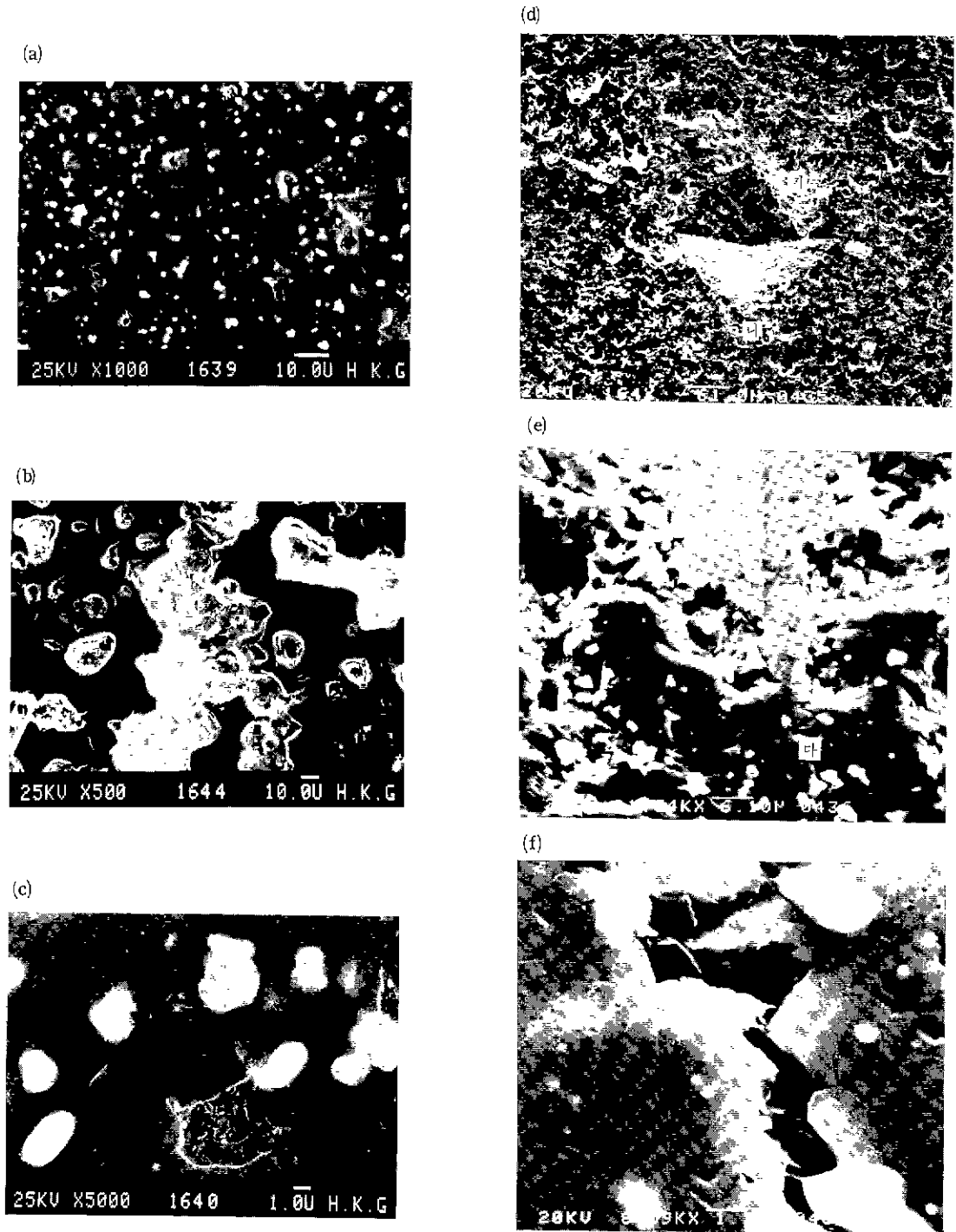


Fig. 7. Electron micrographs of forsterite bodies .

3. 1400°C에서 소결시 10w/o, 1450°C에서 소결시 15w/o 지르코니아 첨가가 가장 높은 파괴인성치를 나타냈으며

4. 이러한 결과는 X-선 회절분석으로 미루어 지르코니아의 상전이에 따른 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. S.T. Buljan, "Optical and X-ray Single Crystal Studies of the Monoclinic Tetragonal Transition in ZrO_2 ", *J. Am. Cer. Soc.*, **59**, 351, (1976).
2. R.C. Garvie, "Structural and Mechanical Properties of Partially Stabilized ZrO_2 in the $CaO-ZrO_2$ System," *ibid.*, **5**, 152-157 (1972).
3. I.J. Nam, "A Study on the Aging Effect of Mg-PSZ," KAIST. M.S. Thesis 1986.
4. M. Ruhle, et al, "Microstructure Studies of Y_2O_3 -Containing Tetragonal ZrO_2 Polycrystals (Y-PSZ)," 352-370, Advanced in Ceramics, Vol. 12, ed. by N. Claussen, et al., 1983.
5. C.E. Curtis, "Development of Zirconia Resistant to Thermal Shock," *J. Am. Cer. Soc.*, **30**, 180-196 (1947).
6. F.F. Lange, "Transformation Toughening, Part I," *J. Mat. Sci.*, **17**, 225-234 (1982).
7. M. Ruhle, et al, "Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 ," *J. Am. Cer. Soc.*, **69**, 195-197 (1986).
8. N. Claussen, et al, "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics," *Am. Cer. Soc. Bul.*, **56**, 559-562 (1977).
9. D.W. Shin, "Effect of the Microstructures on the Mechanical Properties of Al_2O_3 with ZrO_2 Dispersed Phase," KAIST. M.S. Thesis 1985.
10. Nils Claussen and Jurgen Jahn, "Mechanical Properties of Sintered, In Situ-Reacted Mullite-Zirconia Composites" *J. Am. Cer. Soc.*, Discussions and Notes **63**, 228-229 (1980).
11. J.S. Moya, et al., "Microstructure and Mechanical Properties of Metastable ZrO_2 in $MgAl_2O_4-ZrO_2$ System," Seoul National Univ. M.S. Thesis 1984.
12. N. Claussen, "Mechanical Properties of Sintered and Hot-Pressed $Si_3N_4-ZrO_2$ Composites," *J. Am. Cer. Soc.*, **61**, 94-95 (1978).
13. Mamoru, et al., "Synthesis of $SiC-ZrO_2$ Composite Containing t- ZrO_2 ," *J. Mat. Sci. Letter*, **4**, 770-772 (1985).
14. Shen Yangyun, "Preparation and Strength of Forsterite- ZrO_2 Ceramics Composites," *Cer. Int.*, **9**, 39-45 (1983).
15. Paul G. Herold, W.J. Smothers, "Solid-State Equilibrium Relations in the System $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$," *J. Am. Cer. Soc.*, **37**, 351-353 (1954).
16. Wilfrid R. Foster, "A Study of Solid-State Reaction in the Ternary System $MgO-ZrO_2-SiO_2$," *J. Am. Cer. Soc.*, **34**, 302-305 (1951).
17. William Roerick Eubank, "Calcination Studies of Magnesium Oxides," *ibid.*, **34**, 225-229 (1951).
18. S.Y. Hwang, "A Study on the Forsterite Pcelain as a High-Frequency Insulator," Ph. D. Thesis, Hanyang Univ. 1982.
19. Ronald C. Gravie, Patrick S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Cer. Soc.*, **55**, 303-305 (1972).
20. R.H. Marion, "Fracture mechanics Applied to Brittle Materials," ed. by ASTM' 103-111 (1979).