

국산 지르콘사를 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조 및 그 응용에
관한 연구 : Ⅱ. 부분 안정화 지르코니아 소결체의 제조 및 그 특성

김 환 · 선우식 · 강종봉 · 심규승 · 신건철* · 황규홍**

서울대학교 무기재료공학과

*강원대학교 재료공학과

**경상대학교 재료공학과

(1987년 12월 17일 접수)

The Study on the Preparation of Partially Stabilized Zirconia from
Domestic Zircon Sand and its Application : Ⅱ. The Fabrication of
Sintered PSZ and its Properties

H. Kim, S. Sunwoo, J. B. Kang, K. S. Shim, K. C. Shin * and K. H. Hwang **

Seoul National University

*Kang Won National University

**Kyung Sang National University

(Received December 17, 1987)

요 약

MgO 부분 안정화 ZrO_2 의 열처리시 미세구조 변화와 $ZrO_2(Y_2O_3)/Al_2O_3$ 계의 기계적 성질을 고찰하였다. 9mol% MgO-ZrO₂를 1800°C에서 소결하여 1420°C에서 열처리 후 1100°C에서 2차 열처리하여 강한 열 충격 저항을 가지면서 높은 인성을 갖는 시편을 얻었다. Y-PSZ/Al₂O₃ 복합체를 상압소결 후 HIP 처리하여 650 MPa의 시편을 980 MPa의 높은 꺾임강도를 갖는 시편으로 만들 수 있었다.

ABSTRACT

The microstructural changes in partially stabilized MgO-ZrO₂ alloys during heat treatment and mechanical properties of $ZrO_2(Y_2O_3)/Al_2O_3$ systems have been studied.

9mol% MgO-ZrO₂ powders were sintered at 1800°C for 4 hours and these specimens were aged at 1420°C and 1100°C secondly.

These specimens have high thermal shock resistance and high toughness.

The bend strength of Y-PSZ/Al₂O₃ composites conventionally sintered were increased by HIP from 650MPa to 980MPa.

I 서론

용점이 높고 화학적으로 안정하여 우수한 내열재료로 사용되는 지르코니아는 근래 정방-단사 상전이 가응력 유도에 의해 일어남이 알려지면서 이를 이용한 높은 강도 및 인성을 갖는 기체 구조재료로서의 이용에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다.¹⁾

본 연구는 국내에서 산출되는 지르콘사를 효율적으로 이용하기 위한 연구의 일환으로써 전보²⁾에서 지르콘사로 부터 추출한 지르코니아에 MgO 및 Y₂O₃ 를 고용시켜 높은 강도 및 인성을 갖는 부분 안정화 지르코니아(Partially Stabilized Zirconia; 이하 PSZ로 약칭함) 소결체를 제조하는 여러 조건을 연구 검토함으로써 전반적인 PSZ의 제조 조건을 확립함과 아울러 이의 특성을 밝혀 PSZ의 기계재료에의 응용에 기여하는 물론 국산 지르콘사의 활용을 도모하고자 하였다.

II 실험방법

II-1. PSZ 분말 및 파편의 제조

전보²⁾에서 충남 웅천사 지르콘사로 부터 NaOH용융법으로 제조한 ZrOCl₂ 수용액을 NH₄OH로 침전시켜³⁾ 600°C에서 1시간 하소한 다음 Mg-PSZ의 경우 9 mol %의 Mg-acetate (Junsei: Reagent grade)를 첨가하여 아세톤을 용매로 불필에서 5시간 분쇄 및 혼합을 행한후 1050°C에서 24시간 하소하여 Mg-PSZ 분말을 제조하였으며⁴⁾ Y-PSZ의 경우에는 NaOH 용융법으로 얻어진 ZrOCl₂ 수용액에 2.5 mol %의 Y(NO₃)₃·5H₂O(Aldrich: First grade)를 첨가한 0.2 mol/lit의 공통 수용액을 6N-NH₄OH로 공침시킨 후 충분히 세척하고 메탄올에 초음파 분산 조작을 거친 후 600°C에서 1시간 하소한^{3,4,6)} 다음 α-Al₂O₃ (Sumitomo: A-HPS 40)를 0, 10, 20, 30, 40 wt. % 첨가하여 Y-PSZ/Al₂O₃ 분말을 제조하였으며 제조된 각 분말은 아세톤을 용매로 하여 결합제로 4 wt. %의 PEG (# 400, Junsei: First grade)를 첨가하여 불필에서 30분간 혼합 후 100 mesh 체로 체조립을 하여 파편을 얻었다.⁷⁾

II-2. 성형 및 소결

제조된 파편을 Mg-PSZ의 경우 직경 17.5mmφ의 pellet형 시편으로, Y-PSZ/Al₂O₃의 경우는 곡강도용 시편으로 하여 2000 MPa의 압력으로 정수압 성형을 행하였으며 성형된 시편은 건조 후 Y-PSZ/Al₂O₃는 1550°C에서 2시간 소결하였으며 이 소결체 중의 일부를 1450°C에서 1시간 15분간 Ar 분위기에서

HIP 처리하였다. 한편 Mg-PSZ의 경우는 상대도상의 입방정 단일 영역인 1800°C에서 He 분위기로 4시간 소결한 다음 4°C/min의 속도로 냉각한 후 다시 상대도 상의 입방+정방정 영역인 1420°C에서 1, 3, 5, 7시간 aging 처리를 행하였으며 이중 3시간 aging한 시편을 다시 상대도 상에서 단사정+MgO의 존재 영역인 1100°C에서 1, 2, 4, 8, 16시간 2차 aging 처리를 행하였다.

II-3. 시편의 특성 관찰

각 시편의 소결밀도를 구하였으며 상분석을 위해 시편 표면의 X-선 회절분석을, 미세조직의 관찰을 위하여 연마후 thermal etching한 표면을 금속현미경 및 SEM 관찰을 하였다. 또한 소결체의 곡강도를 3점법으로 측정하였으며 Vickers 경도 측정기를 사용하여 20 kg 하중으로 indentation 하여 파괴인성을 구하였다.

III 결과 및 고찰

III-1. Mg-PSZ의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 aging 효과

1050°C에서 24시간 하소한 Mg-PSZ 분말의 비표면적은 5.63 m²/g으로 미약의 평균 입자크기가 0.2 μm이었으며 Fig. 1 a)에서 보듯이 단사정으로 존재하고 있지만 1800°C에서 4시간 소결후에는 Fig. 1 b) 및 Fig. 2 a)에서 보듯이 대략 70 μm 정도의 크기를 갖는 입방정 grain으로 구성되어 있음을 볼 수 있다. 한편 이를 1420°C에서 1차 aging을 행하면 Fig. 2 b)에서 보듯이 렌즈형상의 정방정 석출물이

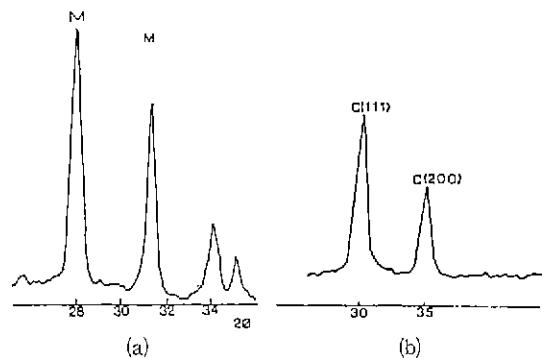


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for MgO-ZrO₂ specimens.

- a) powder calcined at 1050°C for 24 hrs.
- b) compact sintered at 1800°C for 4 hrs.

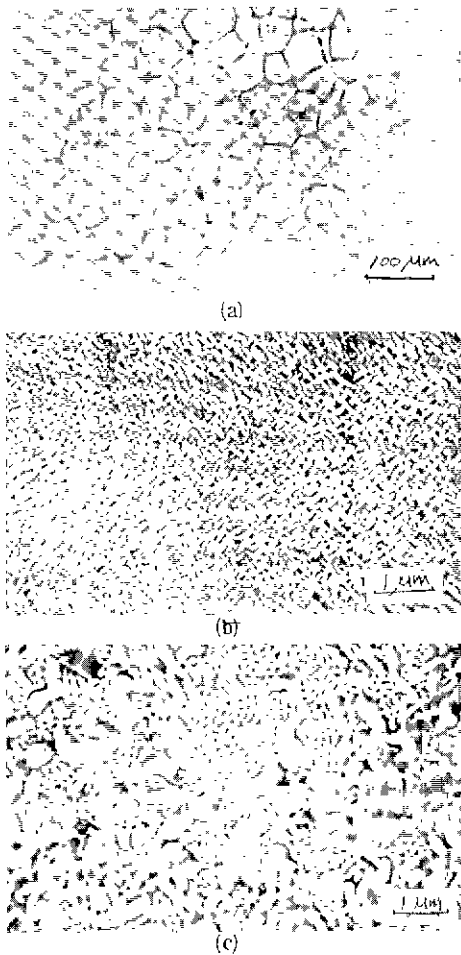


Fig. 2. Optical and SEM micrographs of Mg-PSZ.
 a) As-sintered at 1800°C for 4 hrs.
 b) Aged at 1420°C for 3 hrs.
 c) Aged at 1100°C for 4 hrs after aging at 1420°C for 3 hrs.

생겨나며 aging 시간이 길어지면 석출물의 크기가 커져 냉각시 일부 단사정으로 전이되어 존재하게 된다. 반면 1420°C 에서 3 시간 적정 aging 을 한 후에 이를 1100°C 에서 2 차 aging 하여 단사정 상을 석출시킨 경우는 Fig.2 c) 에서 보듯이 불규칙한 형상의 단사정 석출물과 아울러 단사정과 MgO 가 동시에 grain boundary 에 석출하여 생긴 broad 한 입체를 보여주고 있다.

소결 후 1420°C 및 1500°C 에서 1 차 aging 한 시편의 파괴인성 값을 Fig.3 에 나타내었다. 이 경우 1420°C 에서는 3 시간, 1500°C 에서는 1 시간에서 최고치를 보여주고 있는데 over-aging 에 의한 석출물의 크기 증가 및 단사정의 존재는 바람직스럽지 못함을 알수

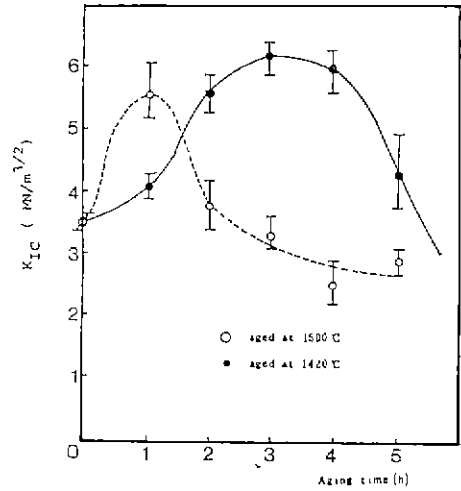


Fig. 3. Fracture toughness as a function of aging time.

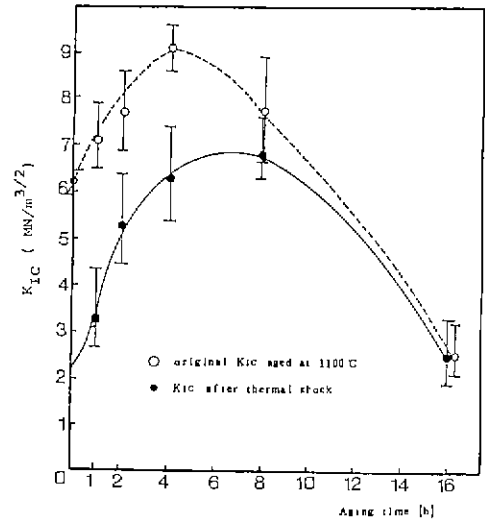


Fig. 4. Fracture toughness as a function of aging time.

있다. 반면 1420°C 에서 3 시간 1 차 적정 aging 을 한 다음에 1100°C 에서 다시 2 차로 aging 을 하는 경우에는 초기 4 시간까지는 파괴인성치가 더욱 증가하여 이 시편들을 상온에서 900°C 로 up-thermal shock 를 준 후의 파괴인성치의 변화가 Fig.4 에서 보듯이 2 차 aging 시간의 증가에 따라 인성의 감소폭이 줄어드는 점에서 2 차 aging 법에 의한 단사정 상의 존재 방법이 인성의 증가 및 열충격 저항의 동시 증가에 좋은 방법이라 생각된다.

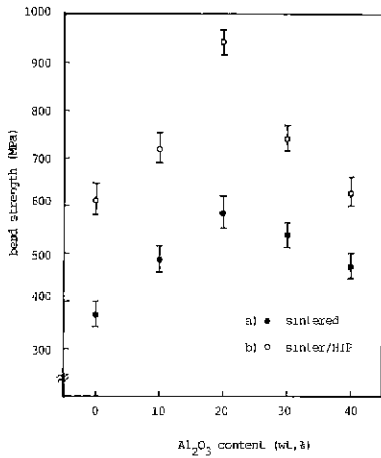


Fig. 5. Bend strength of specimens as a function of Al₂O₃ contents. (a) conventionally sintered (b) isostatically hot pressed.

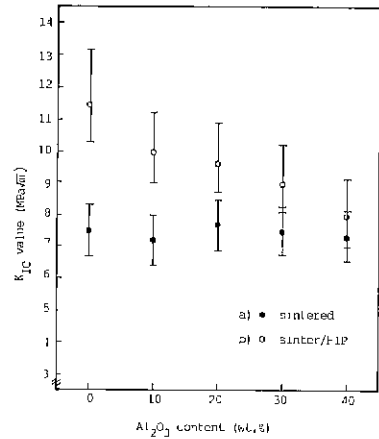


Fig. 6. K_{1C} value of specimens as a function of Al₂O₃ contents. (a) conventionally sintered (b) isostatically hot pressed.

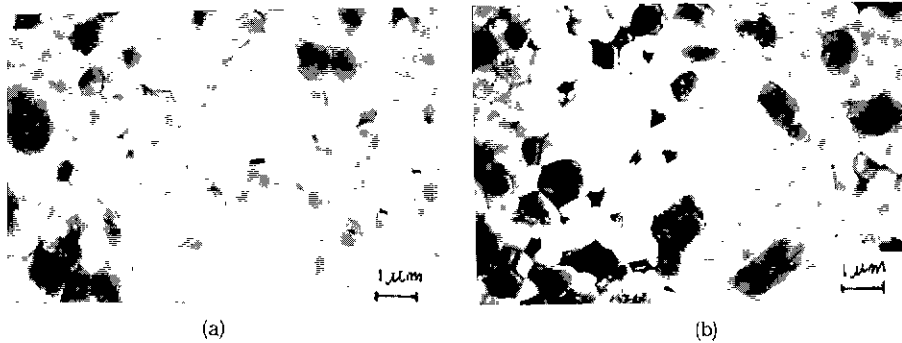


Fig. 7. SEM Micrographs of 20 w/o Al₂O₃-ZrO₂ specimens (a) Conventionally Sintered (b) isostatically hot pressed.

III - 2. Y-PSZ/AlO 복합체의 기계적 성질에 미치는 HIP 처리 효과

상압 소결한 2.5 mole % Y₂O₃-ZrO₂ (Y-PSZ) 시편의 곡강도를 Al₂O₃의 첨가량의 함수로서 Fig.5 a)에, 파괴인성의 변화를 Fig.6 a)에 나타내었다. Al₂O₃의 양이 20 wt.%일 때 최대의 곡강도 값을 보이는 반면 파괴인성은 Al₂O₃의 양에 별 변화를 보이지 않고 있는데 이는 ZrO₂보다 탄성율이 크고 열팽창 계수가 낮은 Al₂O₃의 첨가에 의한 시편 내부의 응력이나 미세균열의 존재 때문이며 Fig.7에서 보듯이 ZrO₂와 Al₂O₃가 서로 입성정을 억제하여 상호 0.7μm 정도로 크기가 비슷해지는 Al₂O₃ 함량 20 wt.% 이상에서

밀도의 감소, 불균질한 미세구조, 미세균열의 과다 등에 의해 다시 강도가 감소하는 것으로 생각된다.

한편 이 소결체를 1450°C에서 1시간 15분간 HIP 처리한 경우 기공률 및 flaw의 감소에 의해 HIP 처리후 큰 강도 및 인성의 증가를 볼 수 있으며 (Fig.5,6) 여기서도 20 wt.% Al₂O₃ 첨가시 최대의 강도값을 보이는 반면 인성치는 Al₂O₃ 첨가에 의해 감소하는 경향을 보이고 있다.

따라서 Al₂O₃의 첨가에 따른 조직의 불균질화를 이용하고 불균질화에 따른 파괴의 생성원을 HIP 처리를 통해 제거함으로써 강도도 높고 인성도 높은 Y-PSZ 소결체를 제조할 수 있었다.

IV 결 론

국내산 지르콘사로부터 얻어진 지르코니아를 이용하여 Mg-PSZ 소결체를 제조하는 조건 및 그 특성을 규명하는데 있어 다음의 결론을 얻었다.

1) ZrO_2 에 9mole % Mg-acetate 를 첨가하여 1050°C 에서 24 시간 하소하고 이를 성형하여 1800°C 에서 4 시간 소결함으로써 입방정의 치밀한 소결체를 얻은 다음 1420°C 에서 aging 처리하여 정방정 상을 석출시킨 Mg-PSZ 를 제조할 수 있었다. 그런 다음 1100°C 에서 2차 aging 하여 단사정 상과 MgO 를 또다시 석출시킴으로써 강한 열충격 저항을 가지면서도 높은 인성을 가질 수 있는 Mg-PSZ 를 제조할 수 있었다.

2) 2.5 mole % Y_2O_3 조성의 Y-PSZ 에 Al_2O_3 를 첨가한 Y-PSZ/ Al_2O_3 복합체를 1550°C 에서 2 시간 소결후 1450°C 에서 1 시간 15 분간 HIP 처리한 20 wt. % Al_2O_3 의 첨가시 최대의 강도값을 보여주었다. 따라서 탄성율이 큰 Al_2O_3 의 첨가에 의해 조적을 불균질화 시키고 이때문에 생기는 저밀도를 HIP 처리에 의해 해결할 경우 강도도 높고 인성도 높은 복합체를 제조할 수 있었다.

「감사의 글」

본연구와 전보의 “국산지르콘사로부터 부분 안정화 지르코니아 분말의 제조 및 그 응용에 관한 연구: I. 국산 지르콘사로부터 고순도 지르코니아 분말의 제조” (한국요업학회지 Vol. 24, No. 2, pp186~192, 1987) 는 한국과학재단의 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 한국과학재단에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. R. C. Garvie, et al., “Ceramic Steel?”, Nature, 258, 703-704 (1975).
2. Idem, “Strengthening of Lime-Stabilized Zirconia by Post-Sintering Heat Treat-

ment,” pp. 263-274 in Material Science Research Vol. 11, Processing of Crystalline Ceramics, Ed. by H. Palmour, et al., Plenum Press, New York (1978).

3. A. Roozen, et al., “The Influence of Processing Condition on the Sintering Behavior of Coprecipitated Calcia-Stabilized Zirconia Powders,” pp. 773-782 in Ceramic Powders, Ed. by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1983).
4. G. F. Arroyo, et al., “Sintering behavior of ZrO_2 -CaO Solid Solutions Obtained from a Coprecipitation Process,” *ibid.*, 795-803 (1983).
5. R. C. Garvie, et al., “Partially Stabilized Zirconia Ceramics,” U.S. Patent No. 4,279, 655(1981).
6. K. Harbeco, “Sintering Behavior of Yttria-Stabilized Zirconia Powders Prepared by Gel.” *Ceramurgia Int.*, 1(1), 111-117 (1975).
7. F. J. Esper, et al., “Mechanical, Thermal, and Electrical Properties in the System of Stabilized $ZrO_2(Y_2O_3)/\alpha-Al_2O_3$,” pp. 528-536 in Advances in Ceramics Vol. 12, Science and Technology of zirconia II, Ed. by N. Claussen, et al., The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio (1984)
8. M.A.C.G. van de Graff, et al., “Wet-Chemical Preparation of Zirconia Powders: Their Microstructure and Behavior,” *ibid.*, 744-765 (1984)
9. 김 환, 선우식, 신진철, 황규홍, “국산 지르콘사로부터 부분안정화 지르코니아의 제조 및 응용” 요업학회지, 24 (2) 186 (1987).