

지르코니아-코디어라이트 복합재료에 관한 연구

정형진 · 오영제 · 이전국

한국과학기술연구원 세라믹스부

(1989년 11월 27일 접수)

A Study on the Cordierite Ceramic Composite Dispersed with the Zirconia

Hyung-Jin Jung, Young-Jei Oh and Jeon-Kook Lee

Div. Ceramics, KIST

(Received November 27, 1989)

요 약

Cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)는 열팽창 계수가 $2.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로 매우 낮은 세라믹 소재이므로, 내열 충격이 필요한 부품에 많이 사용되지만, 기계적 강도가 낮아 재료 설계시 취약점으로 지적되고 있다. 따라서, 본연구는 순수 지르코니아와 안정화된 지르코니아를 코디어라이트에 섞어서 소결시 기계적 강도 증진에 관하여 관찰하였다. 지르코니아의 안정화도에 따른 결정학적 물성적 변화는 없었고, 코디어라이트 중의 규사와 지르코니아가 서로 반응하여 zircon (ZrSiO_4)이 형성되었다. 지르코니아 양이 늘어 남에 따라 M O.R., K_{Ic} , 부피비중이 증가하고, 열팽창 계수가 감소한다.

ABSTRACT

Cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) was known to display low thermal expansions over wide temperature ranges, but showed poor mechanical strength. The present studies have been concerned with the sintering of cordierite based ceramics containing pure or stabilized zirconia. The crystallographic and microstructural results were not affected by the fact whether added zirconia was stabilized or not. As the contents of zirconia were increased, M O.R., K_{Ic} , bulk densities were increased but the thermal expansion coefficients were decreased.

1. 서 론

세라믹스는 일반적으로 취성재료로서 약한 충격에도 파괴되기 쉬기 때문에 구조재료로서의 응용이 제한되고 있다. 따라서 이러한 취성파괴 현상은 세라믹스의 기계적 물성 증진을 위하여 꼭 해결해야할 과제로 지적되고 있다. 근래 이의 개선책으로 기지 중에 미세한 지르코니아 입자를 분산 또는 석출시킨 복합 요입체에 대한 연구가 활발히 진

행되어 왔다. 지르코니아는 온도에 따라 단사정, 정방정, 입방정의 세가지 동질 이상을 가지고 있으며 안정화제의 양, 열처리방법, 입자크기 등을 적절히 조절하여 정방정 상을 기지내에 균질하게 형성 시키므로서 부분 안정화된 지르코니아를 얻을 수 있다. 이때 정방정의 지르코니아는 단사정으로 전이할 때 균열 선단의 응력장에서 비확산 균열 및 체적 변화를 수반하는 마르텐사이트 변태가 파괴 변형 에너지를 흡수 하므로써, 요입체의 파괴 인성을 증진

Table 1. Emission Spectroscopy Data of Impurities Contained in the Cordierite Powder.

element	Fe	Ni	Si	Mg	Pb	Mn	V	Cu	Na	Ti	Ca	Al	K	Sr	Cr	Ba	Ga
cordierite	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁰⁻¹	10 ⁰⁻¹	10 ⁻⁴	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻⁸	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁰⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴

시켜준다¹⁻⁴⁾.

자체적으로 우수한 탄성을 지닌 기지에 지르코니아를 분산시킨 복합체의 파괴 인성 기구에 관한 연구 가운데 Claussen⁶⁻⁸⁾ 등은 기지를 알루미늄으로 한 지르코니아 알루미늄 복합체의 파괴 인성 증진 기구는 냉각시 알루미늄 기지와 단사정 지르코니아 간의 열팽창 차이에 의한 미세 균열 효과로 설명하고 있다. 이와 유사하게 지르코니아를 이차상으로 분산 또는 석출시킨 파괴 인성 증진 연구가 진행되고 있다⁹⁻¹⁶⁾.

코디어라이트는 열팽창 계수가 2.3×10⁻⁵/°C 정도로 매우 낮은 세라믹 소재이기 때문에 공업적으로 열교환기, 세라믹 내열 엔진 부품, 자동차 배기가스 정화 촉매 담체, 내화갑, 적외선 히터 등에 널리 사용되고 있으며, 낮은 열팽창 계수, 낮은 유전상수(5.0) 특성을 이용한 집적 회로 포장재에 사용 계획이 있다¹⁷⁻²⁰⁾.

그러나 코디어라이트의 낮은 기계적 강도가 큰 문제로 제기되고 있어서 본 연구는 코디어라이트 기지 내에 지르코니아 혹은 부분 안정화된 지르코니아를 분산시켜서 기계적 물성 증진을 도모 하였다.

2. 실험방법

2.1 출발원료

코디어라이트 분말의 입도는 18μm 정도이고, 결정상은 육방정이다. 지르코니아는 비표면적 12m²/g 정도이고, 결정상은 단사정이며, 부분 안정화된 것은 정방정과 단사정의 혼합 상태이다. 각 출발 물질의 화학 성분, 물성을 Table 1, 2에 나타내었다.

Table 2 Properties of the Zirconia Powder.

Raw materials	Chemical analysis(wt.%)						Crystallite size (Å)	specific surface area (m ² /g)
	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Ig · Loss		
ZrO ₂	0	0.035	0.002	0.002	0.001	0.5	270	12
PSZ	5.23	0.087	0.007	0.002	0.002	0.6	240	15

Table 3. Compositions of Specimens(wt.%)

Symbol Component	Co	CZ ₂	CZ ₅	CZ ₁₀	CZ ₁₅	CZ ₂₀
ZrO ₂ (pure)	-	2	5	10	15	20
cordierite	100	98	95	90	85	80

Symbol Component	CY ₂	CY ₅	CY ₁₀	CY ₁₅	CY ₂₀
ZrO ₂ (+3 m/o Y ₂ O ₃)	2	5	10	15	20
cordierite	98	95	90	85	80

2.2 시편 제작

코디어라이트에 순수 혹은 부분 안정화된 지르코니아를 중량비로 2-20% 넣었다(Table 3). 각 조합물과 증류수를 알루미늄 불밀로 24시간 혼합 분쇄하였다. 성형은 결합제를 사용하지 않고, 1000kg/cm² 일축압력으로 1차 성형한 후에 1400kg/cm² 압력으로 정수압축 하였다. 시편을 공기 중에서 소결하였다.

2.3 측정 및 관찰

KS L 3114방법으로 부피비중을 측정하였다. 직육면체 시편을 미세 연마한 후 span 길이 20mm 인 지지대 위에 놓고 0.5mm/min. cross head speed로 하중을 구한 뒤 다음 식에 의해서 임강도를 구하였다.

$$M.O.R = 3 \cdot P \cdot L / 2 \cdot b \cdot d^2$$

여기서, M.O.R은 꺾임강도(kg/cm²), P는 하중(kg), L은 span의 길이(cm), b는 시편의 나비(cm), d는 시편의 두께(cm)를 나타낸다. 임계 응력 확대 계수는 indentation 방법으로 구하였다^{21,22)}. 잘 연마된 시편 표면을 Vickers 경도기로 2.5kg 하중으로 측정하였다.

소결체의 결정상과 미세조직을 X선 회절 분석기와 주사 전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소결성

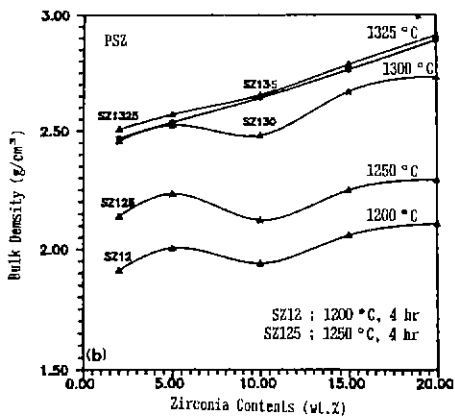
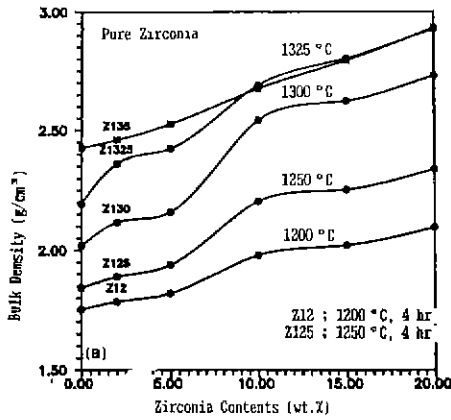


Fig. 1. Bulk densities vs. zirconia contents for various sintering temperatures (a) pure zirconia (b) partially stabilized zirconia.

순수 지르코니아를 분산시킨 경우 분산량이 늘어남에 따라 부피밀도가 증가하였다(Fig.1(a)). 지르코니아를 10% 넣고, 1300°C에서 4시간 소결한 시편이 최대의 소결성을 나타내었다. 부분 안정화 지르코니아를 넣은 경우, Fig.1(b) 1200°C에서 1300°C까지 소성 때 지르코니아를 10%까지 넣으면 소결성이 감소하였다가 그 이상의 양에서 증가하였고, 1325°C에서 1350°C까지 소성하면 지르코니아량이 늘어남에 따라 계속 증가한다. 모든 소성 온도에서 지르코니아를 넣으면 소결성이 증진된다.

3.2 기계적 성질

1200°C에서 4시간 소결한 시편의 꺾임강도(Fig.2)는 순수 지르코니아를 10%까지 넣을 때 강도가 증가하다가 그 이상에서 큰 변화가 없었고, 부분 안정화 지르코니아를

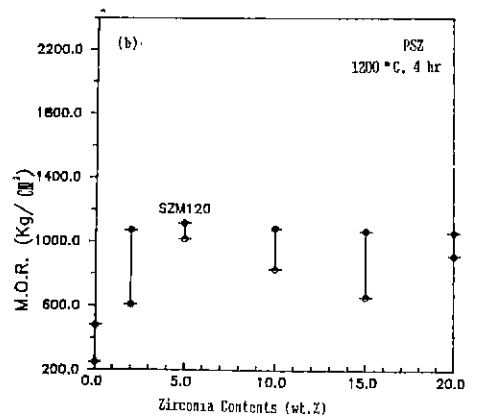
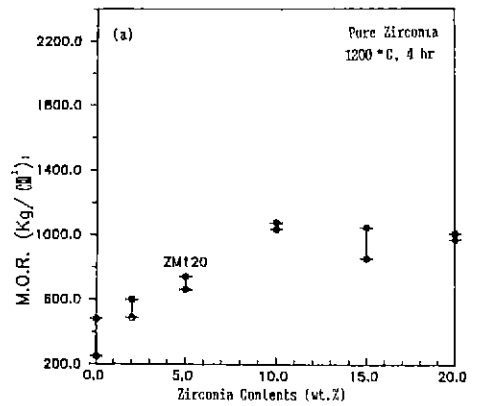


Fig. 2. Modulus of rupture vs. zirconia contents for samples sintered at 1200°C, for 4hr. (a) pure zirconia (b) partially stabilized zirconia

2%까지 넣을 경우 강도가 증가하다가 그 이상 넣으면 큰 변화가 없었다. 1250, 1300°C에서 소성한 경우 1200°C에서 소성한 경우와 유사한 강도 증가 영향을 보이고 있다. 각 소성 온도에서 최대 강도를 나타내는 지르코니아 양보다 많은 지르코니아를 넣을 때의 강도 증감 양상은 소성 온도가 1200°C에서 1300°C로 높아질수록 크게 변한다.

1350°C에서 4시간 소성한 경우, 순수 지르코니아를 2% 넣을 때 까지 강도가 감소하였다가 그 이상 넣으면 증가하였고, 부분 안정화 지르코니아를 2%까지 넣으면 강도 변화 양상은 순수 지르코니아와 유사하지만 그 정도가 더 컸다(Fig.3).

꺾임강도 측정 결과를 종합하면, 코디아라이트의 경우 소성 온도가 높아지면 강도가 500에서 1200kg/cm²로 2.4배

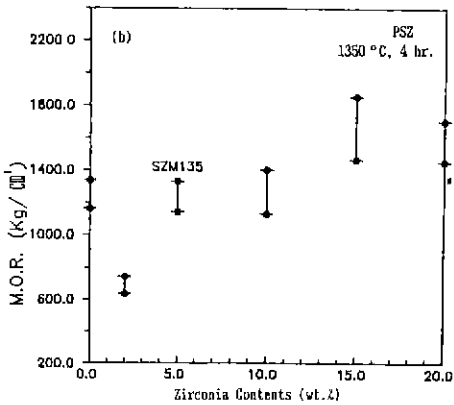
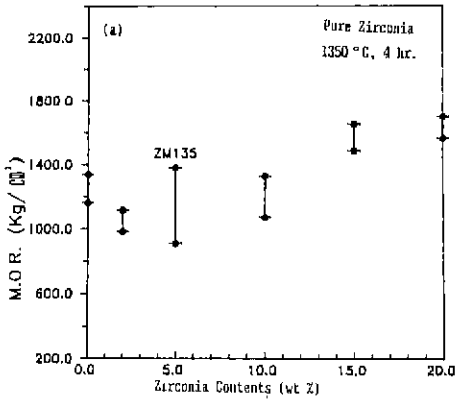


Fig. 3. Modulus of rupture vs. zirconia content for samples sintered at 1350°C, for 4hr.

(a) pure zirconia (b) partially stabilized zirconia

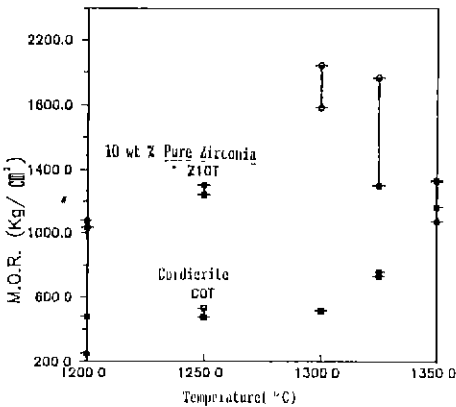


Fig. 4. Modulus of rupture vs. sintering temperature for pure cordierite and 10wt.% pure zirconia added cordierite.

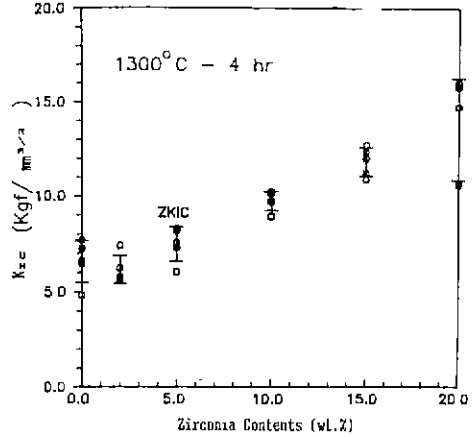


Fig. 5. Critical stress intensity factors vs. pure zirconia contents added in cordierite sintered at 1300°C, for 4hr.

정도 증가하고 있지만 순수 지르코니아를 넣으면 2000kg/cm² 정도의 강도를 보인다. 그러나 1300°C 소성 온도 이상에서의 급격한 강도 저하 요인은 기지와의 열팽창계수 불일치로 말미암은 미세균열이 재료의 균열 파괴 에너지를 흡수하여 강도가 증진된 것으로 사료된다. 또는 이차상들과 기지 간의 계면 부근에 생긴 압축 스트레인 때문에 진행하던 균열이 이차상 근처에서 회절함으로써 생긴 강화 효과로 사료된다(Fig.4).

꺾임강도가 최고치를 나타내며 소결성이 좋은 1300°C에서, 4시간 소성한 순수 지르코니아 함량에 따른 임계 응력 확대 계수는 지르코니아 양이 증가함에 따라 증가하였다(Fig.5).

3.3 열적 성질

Fig.6에 1350°C에서 4시간 소성한 시편의 열팽창 수축을 관찰하였다. 코디에라이트의 경우 1200°C에서 0.33%의 열팽창을 보인 후 수축하였다. CZ2는 1200°C에서 0.25%, CZ20은 1100°C에서 0.33%이다. 열이력곡선 형태는 유사하지만 지르코니아량이 늘어날 수록 그 폭이 감소하였다.

Fig.7에는 부분 안정화 지르코니아 코디에라이트 복합체의 경우로, CY2, CY20시편 들은 각각 0.27%, 0.31%의 열팽창을 보이면서 순수 지르코니아와 유사한 열이력을 보이지만 그 편차는 매우 컸다.

Claussen 등²³⁾은 복합체의 열이력 특성으로 부터 인성 강화기구를 설명하였다. 재료 자체가 어떤 강화 기구에 의

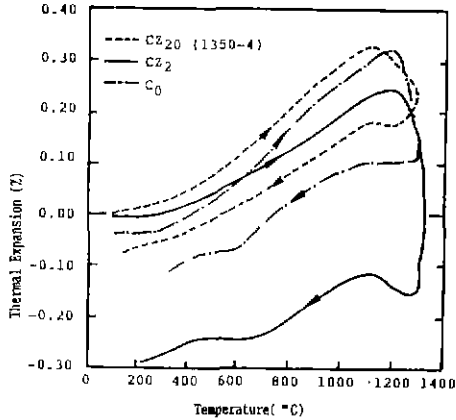


Fig. 6. Linear thermal hysteresis of pure zirconia added cordierite sintered at 1350°C, for 4hr.

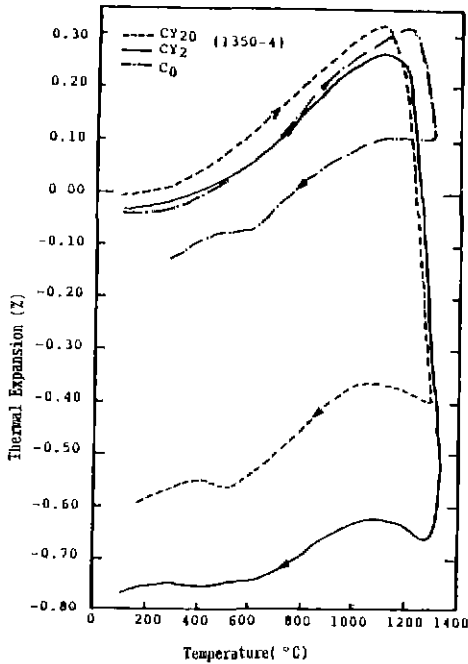


Fig. 7. Linear thermal hysteresis of partially stabilized zirconia added cordierite sintered at 1350°C, for 4hr.

해 지배되는가를 결정하는 마르텐사이트 점은 지르코니아의 경우 850-950°C이나, 알루미늄 기지에 지르코니아가 구속된 경우는 670-850°C로 낮아진다. 이는 지르코니아가 낮은 온도까지 정방정 상을 유지시킬 수 있다는 뜻이다.

Table 4. Linear Thermal Expansion Coefficient of the Specimens Sintered at 1350°C, for 4hr.

Specimen	Thermal expansion coefficient (RT-1, 200°C)/°C
Co	2.78×10^{-6}
CZ ₂	2.14×10^{-6}
CZ ₂₀	2.48×10^{-6}
CY ₂	2.00×10^{-6}
CY ₂₀	1.32×10^{-6}
ZrO ₂ (+3m/o Y ₂ O ₃)*	10.0×10^{-6}
ZrO ₂ (pure)**	$a=1.03, b=0.135, c=1.47 \times 10^{-6}$

* (RT-1, 000°C)/°C, as received.

** Monoclinic

이러한 이론으로 열이력 결과를 해석하면 코디에라이트 지르코니아 복합체의 인성 강화 기구는 crack branching 이라고 할 수 있다.

Table 4에서 보면 지르코니아의 구속으로 열팽창 계수가 저하되었다.

3.4 결정상 변화

Fig. 8, 9처럼 코디에라이트에 지르코니아를 넣어서 1300°C에서 4시간 소성할 때 zircon(ZrSiO₄)가 생성된다. 이는 코디에라이트 속의 미반응 규사와 지르코니아가 반응하여 생성되며 이로 인하여 강도 증진 효과가 나타난 것으로 추측된다.

3.5 미세구조

코디에라이트의 소성 온도 별 미세조직을 Fig. 10에 나타내었는데 소성 온도가 높을 수록 소결성 증진을 보이고

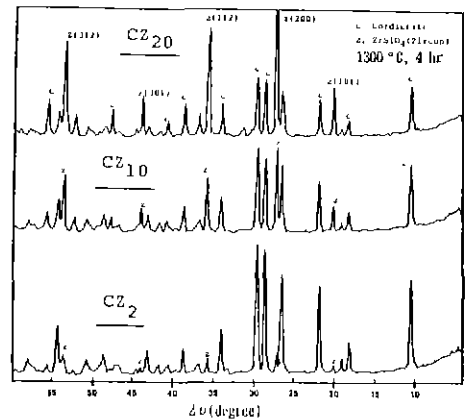


Fig. 8. X-Ray diffraction patterns of pure zirconia added cordierite sintered at 1300°C, for 4hr.

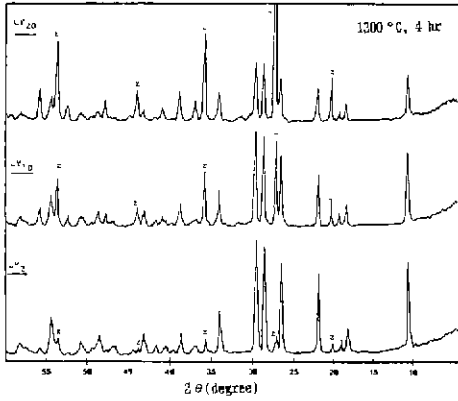


Fig.9. X-Ray diffraction patterns of partially stabilized zirconia added cordierite sintered at 1300°C, for 4hr.

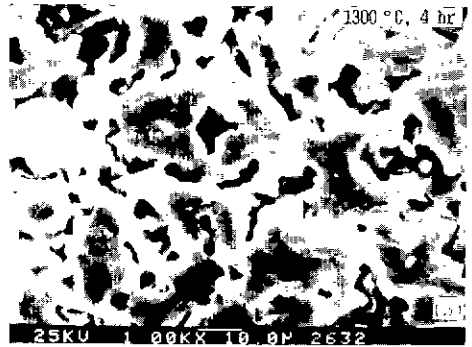
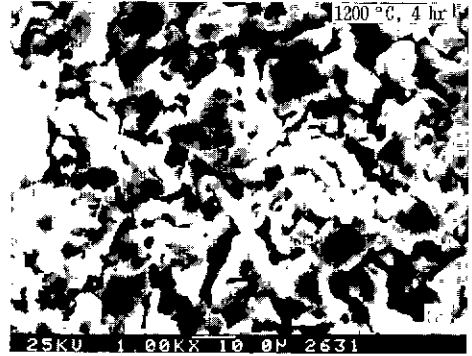


Fig.10. Fracture surface morphologies of the cordierite sintered for 4hr (a) at 1200°C, (b) at 1300°C.

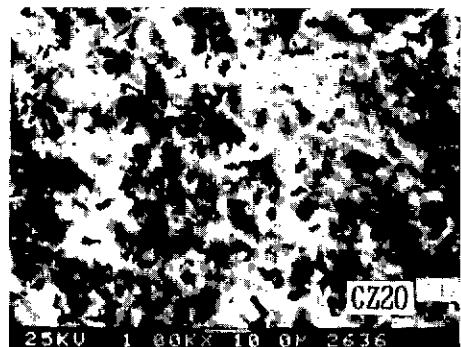
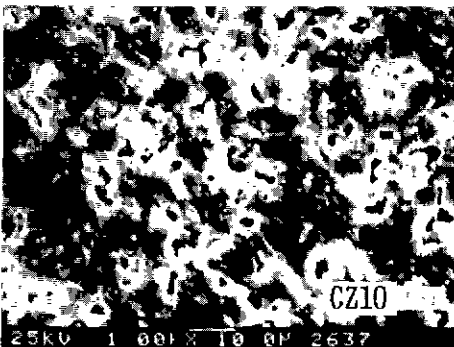
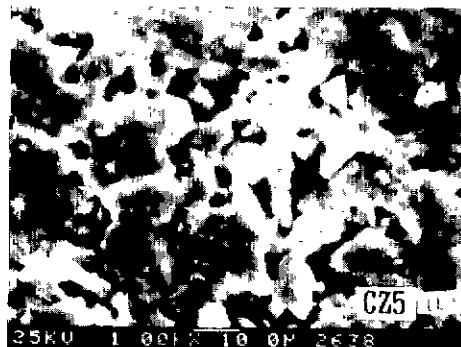
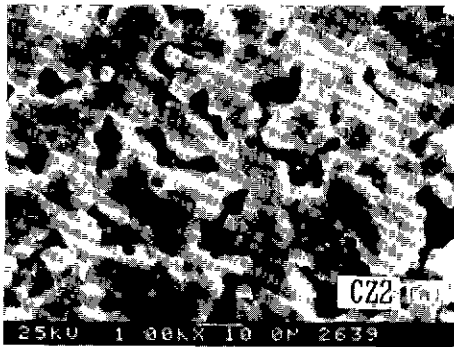


Fig.11. Fracture surface morphologies of pure zirconia added cordierite sintered at 1300°C, for 4hr.

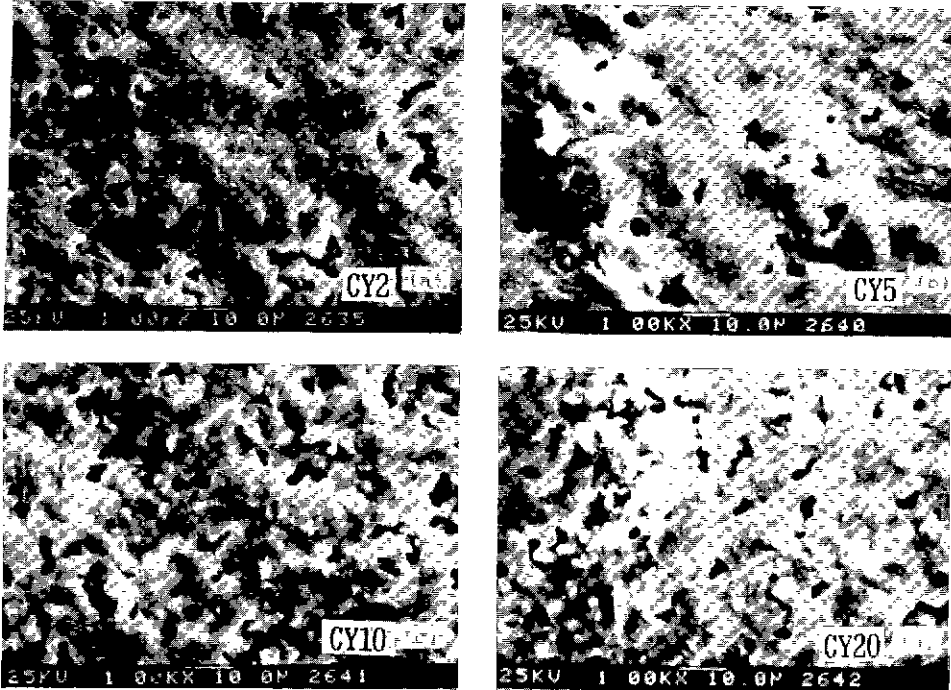


Fig.12. Fracture surface morphologies of partially stabilized zirconia added cordierite sintered at 1300°C, for 4 hr.

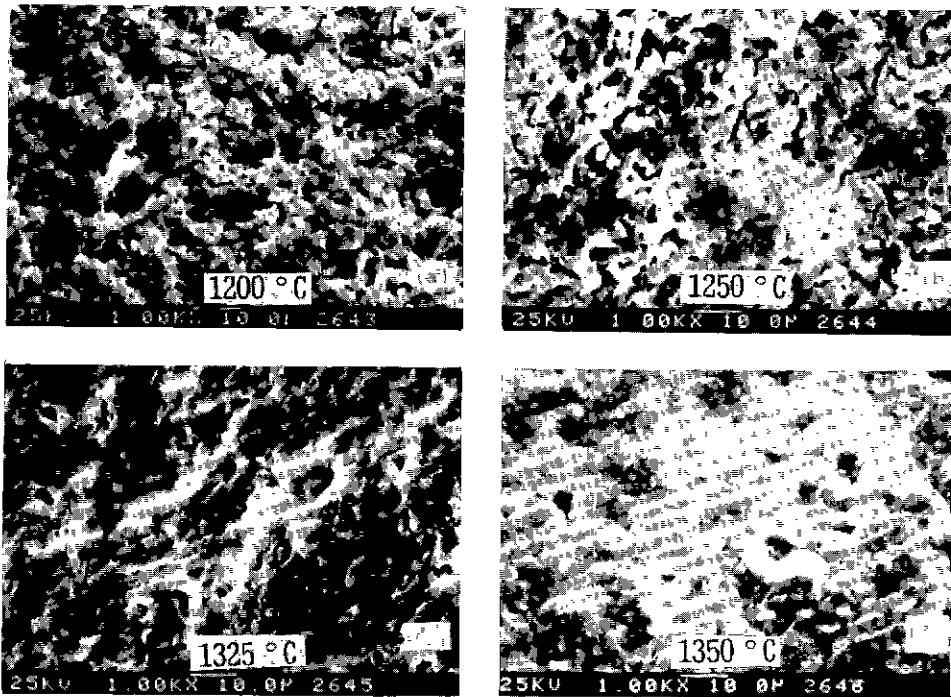


Fig.13. Fracture surface morphologies of 10wt.% pure zirconia added cordierite sintered for 4hr at (a) 1200 (b) 1250 (c) 1325 (d) 1350°C

있다. 순수 지르코니아를 넣은 시편을 1300°C에서 4시간 소성한 경우(Fig.11), 지르코니아량이 늘어남에 따라 소결성이 좋아지고, zircon의 양이 늘어남을 알 수 있다. 부분 안정화 지르코니아의 경우(Fig.12)도 유사한 경향을 보이며 2%경우 최소 기공율을 보이고 있다.

CZ10시편의 소성 온도 별 파단면 미세구조(Fig.13)에서 소성온도가 높아질 때 기공률 감소를 보이고 있다. 1300°C 소성온도 이상에서 강도의 감소는 미세조직 상의 과량의 액상 형성 때문으로 사료된다.

4. 결 론

지르코니아 안정화도에 따른 결정학적 물성적 변화는 없었고, 코디어라이트 속의 규사와 지르코니아가 반응하여 zircon($ZrSiO_4$)을 형성한다.

지르코니아량이 늘어 남에 따라 M.O R, K_{Ic} 값이 증가하고 부피비중이 커지며, 열팽창 계수가 줄어들었다.

REFERENCES

1. A.H. Heuer, "Alloy Design in Partially Stabilized Zirconia", in *Advanced in Ceramics*. Vol. 3, "Science and Technology of Zirconia", *Am. Ceram. Soc., Inc* 98-115, (1981).
2. G.M. Wolten, "Diffusionless Phase Transformations in Zirconia and Hafnia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** (9) 418-422 (1963).
3. R.C. Garvie, R.H.J. Hannik and K.T. Pascoe, "Ceramic Steel", *Nature*, **258**, 703-704 (1975).
4. 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. Mat. Sci.*, **13**, 1464-1470 (1978).
5. D.L. Potter and A.H. Heuer, "Microstructural Development in MgO-PSZ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (5-6) 298-305 (1979).
6. Nils Claussen, "Fracture Toughness of Al_2O_3 with an Unstabilized ZrO_2 Dispersed Phase", *ibid.*, **59** (1-2) 49-51 (1976).
7. Nils Claussen and Jorg Steeb, "Toughness of Ceramic Composites by Oriented Nucleation of Microcracks", *ibid.*, **59** (9-10) 457-458 (1976).
8. Nils Claussen, Jorg Steeb and Reiner F. Pabst, "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** (6) 559-652 (1977).
9. 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).
10. J. G. Goh, "Dispersion Effect of Metastable ZrO_2 in $MgAl_2O_4$ - ZrO_2 System". Seoul National Univ. M.S Thesis (1984).
11. Nils Claussen, "Mechanical Properties of Sintered and Hot-Pressed Si_3N_4 - ZrO_2 Composites", *J. Am. Cer Soc.*, **61**, 94-95 (1978).
12. Mamore et al., "Synthesis of SiC - ZrO_2 Composite Containing t- ZrO_2 ", *J. Mat. Sci. Letter*, **4**, 770-772 (1985).
13. Shen Yangyun, "Preparation and Strength of Forsterite- ZrO_2 Ceramics Composites", *Cer. Int.*, **9**, 39-45 (1983)
14. F.F. Lange, B.I. Davis and D.O. Ralgeigh, "Transformation Strengthening of β - Al_2O_3 with Tetragonal ZrO_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (3) C-50-C-52 (1983).
15. O. Sakamoto and M. Yamane, "Preparation of Tetragonal Zirconia Containing Glass-Ceramics and Its Mechanical Properties", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94** (6) 550-558 (1986).
16. R. Morena, "Toughening of Dental Porcelain by Tetragonal ZrO_2 Additions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (4) C-75-C-77 (1986).
17. I.M. Lachman, "Thermal Expansion of Extruded Cordierite Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60** (2) 202 (1981).
18. I.M. Lachman and R.M. Lewis, "Anisotropic Cordierite Monolith", U.S. Patent 3, 885, 977, May 27 (1975).
19. J.S. Howitt, "Thin Wall Ceramics as Monolithic

- Catalyst Supports", SAE Paper 800082 (1980).
20. B.H. Mussler and M.W. Shafer, "Preparation and Properties of Mullite/Cordierite Composites", Presented at 85th Annual Meeting of the Am. Ceram. Soc., Chicago (1983).
21. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (7-8) 371-372 (1976).
22. K. Niihara, "Evaluation of K_{IC} of Brittle Solid by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratio", *J. Mat. Sci. Letter*, **1**, 13-16 (1982).
23. N. Claussen and M. Ruhle, "Design of Transformation-Toughened Ceramics in Advances", Vol 3, Science and Technology of Zirconia (1981).