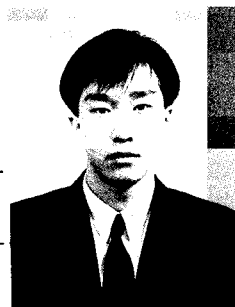


# Zirconia Ceramics의 특성 및 응용 예



김 해 두  
(요업재료실장)

- '72-'79 연세대학교 요업공학과, 학사
- '79-'80 영국 Sheffield대학 요업과, 석사
- '81-'83 연세대학교 요업공학과, 박사과정 이수
- '83-'87 독일 Aachen공대 요업과, 박사
- '84-'86 독일 Aachen공대 요업과, 연구조교
- '86-'88 독일 Aachen공대 요업과, 연구원
- '88-현재 한국기계연구소 요업재료실, 선임연구원



강 석 원  
(요업재료실 연구원)

- '89. 2 서울대학교 공과대학 무기재료공학과 (학사)
- '91. 2 서울대학교 공과대학과 무기재료공학과 (공학석사)
- '91. 2-현재 한국기계연구소 요업재료실, 연구원

## 1. 머리말

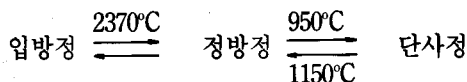
ZrO<sub>2</sub>는 19세기초부터 우수한 내열성, 단열성, 내식성 등이 알려져 유리 용융용, 제철 제강용 등의 내열 재료로 쓰여 왔으나, 세라믹스 고유의 취성으로 말미암아 그 이용이 제한되어 왔다. ZrO<sub>2</sub> 세라믹스가 파인 세라믹스로서의 여러가지 응용 가능성을 가지고 있는 재료라고 알려져 많은 연구의 대상으로 주목되고 있는 것은 비교적 최근의 일이다.

1975년 Garvie 등에 의하여, 상변태를 이용하면 강도가 증진되며, 특히 여타 세라믹스 보다 월등히 높은 인성을 가지는 ZrO<sub>2</sub> ceramics를 제조할 수 있음이 밝혀진 후 기계 구조용 재료로서 각광을 받게 되었고, 전기적 응용으로서 ZrO<sub>2</sub> 세라믹스는 용강 중의 산소량의 신속한 측정, 보일러 등의 연소 장치의 산소 농도 측정과 자동차의 공연비 감지용의 산소 센서로서 실용화 되어 품질향상, 공해방지, 에너지 절약에 기여하고 있다.

현재 연구 개발 중인 것을 포함한 ZrO<sub>2</sub> Ceramics의 응용면의 개요를 표 1에 나타내었다.

## 2. ZrO<sub>2</sub> Ceramics의 분류와 재료 특성

순수한 ZrO<sub>2</sub>는 상압에서 단사정상, 정방정상, 그리고 입방정상의 세가지 동질이상을 가지며 온도의 변화에 따라 다음과 같이 변태한다.



이때, 정방정상과 단사정상간의 변태는 마르텐

표 1) Zirconia Ceramics의 기능 및 응용 제품 예

기능		응용제품 예
전기·전자적 기능	이온전도성	산소계용 산소센서, 자동차의 배기가스 산소센서, 금속중의 산소 및 탄소 측정소자, CO가스센서, 산소펌프, 불완전 연소센서, 고온고체전해질 연료전지
	비자성	코일조정용 드라이버
	도전성	초고온 저항발열체, 자동차 배기가스 온도센서
기계적 기능	절삭성	가위, 칼, 절삭공구
	인성	골프 클럽용 부품
열적기능	단열성	단열재, 디젤엔진부품
광학적 기능	광굴곡성	입방적 지르코니아, 인조보석

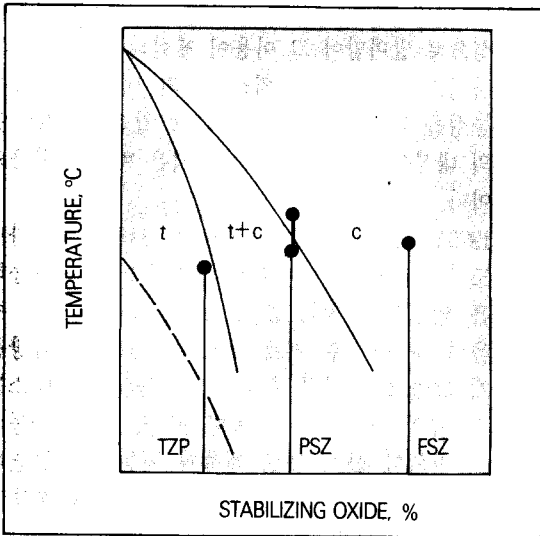


그림 1) ZrO<sub>2</sub>와 안정화제로 이루어지는 이성분계의 도식적 상평형도

사이트 상태로 알려져 있으며, 정방정상이 단사정상으로 변태될 때에는 3~5%의 급격한 체적 변화가 일어난다. 그러므로, 순수한 ZrO<sub>2</sub>만을 소결하게 되면 냉각시 1000°C 부근에서 존재하던 정방정상이 안정한 단사정상으로 변태되며, 그때의 체적 변화에 기인한 균열이 생기게 되어 치밀한 소결체를 얻을 수가 없다.

이러한 문제점을 해결하고 치밀한 ZrO<sub>2</sub> 세라믹스를 얻기 위해서 CaO, MgO, CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 안정화제가 첨가된다. 이렇게 되면 ZrO<sub>2</sub>와 안정화제로 이루어지는 이성분계가 되는데 그 상평형도는 그림 1과 같고, 안정화제가 첨가됨에 따라 상온에서 안정한 상이 단사정상이 아닌 정방정상이나 입방정상이 되어 냉각도중에 변태가 일어나지 않으므로 균열의 생성을 피할 수 있게 된다. 한편, 그림 1에 나타낸 바와 같이 ZrO<sub>2</sub> 세라믹스는

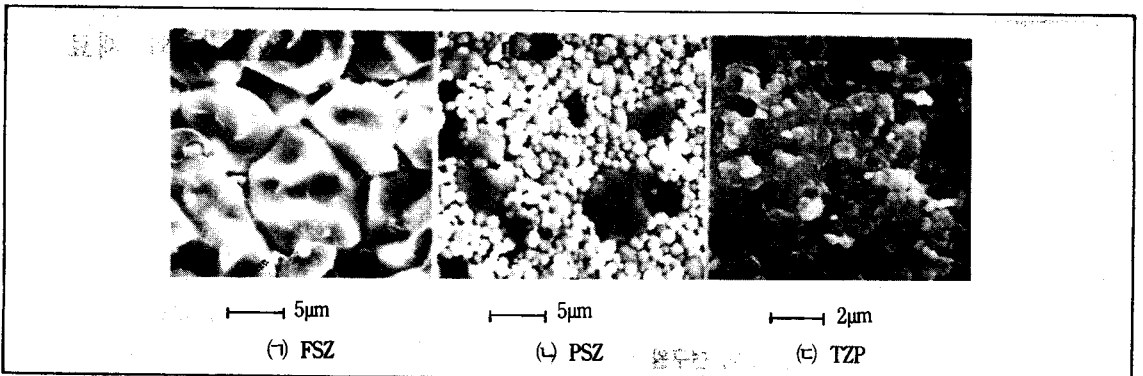


그림 2) Zirconia Ceramics의 미세구조

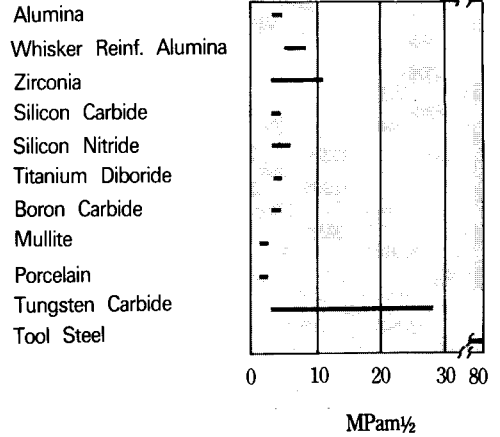
안정화제의 첨가량에 따라 FSZ(Fully Stabilized Zirconia), PSZ(Partially Stabilized Zirconia), TZP(Tetragonal Zirconia Polycrystals)로 구분되어 질수 있는데, 이들은 그림 2와 같이 현저히 다른 미세구조를 가지게 된다.

FSZ는 안정화제의 첨가량이 가장 많은 경우로 그림 2의 (가)과 같이 모든 입자들이 입방정상으로 안정화된 것을 말하며 PSZ는 그림 1에서 보는 바와 같이 입방정상이 안정한 영역에서 소결을 행한 후에, 정방정상과 입방정상이 공존하는 구역에서 열처리를 하여 그림 2의 (나)과 같이 정방정상과 입방정상의 혼정으로 안정화 시킨것을 말한다.

이러한 PSZ의 경우, 생성된 정방정상들은 상온으로 생각이 되었을 때 안정한 단사정상으로 변태가 일어나야 하나, 열처리에 의하여 생긴 정방정상 입자들의 크기가 작으므로 입자 크기의 효과로 인하여 변태가 일어나지 않고 준안정한 정방정상 입자의 상태로 존재하게 된다.

그러므로 PSZ에 외부 응력이 가해지게 되면, 가해지는 외부 응력에너지의 대부분은 준안정한 정방정상에서 안정한 단사정상으로의 변태에 소모되므로, 이러한 응력 유기 상변태(Stress-induced phase transformation)에 의하여 PSZ는 다른 세라믹스 재료보다 높은 인성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이런 현상은 금속에 있어서 austenite강이 똑같은 기구에 의하여 고강도를 가지는

Fracture Toughness (K<sub>1c</sub>)



Wear Properties

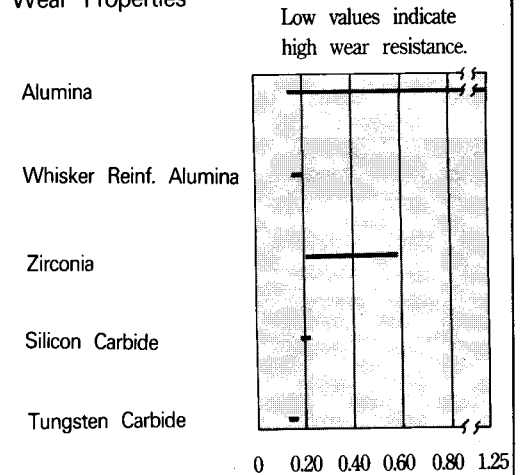
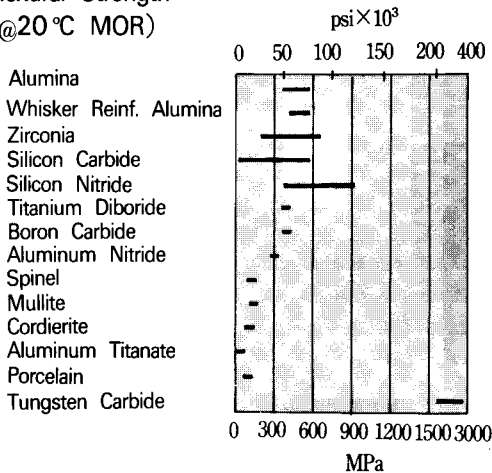


그림 3) Zirconia Ceramics와 타 재료의 비교

Flexural Strength (@20°C MOR)



것과 비슷하다고 할수 있겠다.

한편, 혹자는 정방정상에서 단사정상으로의 변태시 수반되는 체적변화에 기인해 생성되는 미세 균열이 외부 응력에 의한 균열의 계속적인 진행을 방해하기 때문에 PSZ의 인성이 증진된다고도 하며, 이를 미세균열에 의한 강화(microcrack toughening)라고 한다. 한편, 그림 2의 (c)에 나타난 TZP는 앞서의 PSZ에서의 준안정한 정방정상 입자들의 인성 증진 효과를 극대화 하기 위하여 matrix 내의 모든 입자들을 미세한 정방정상으로 안정화 시킨

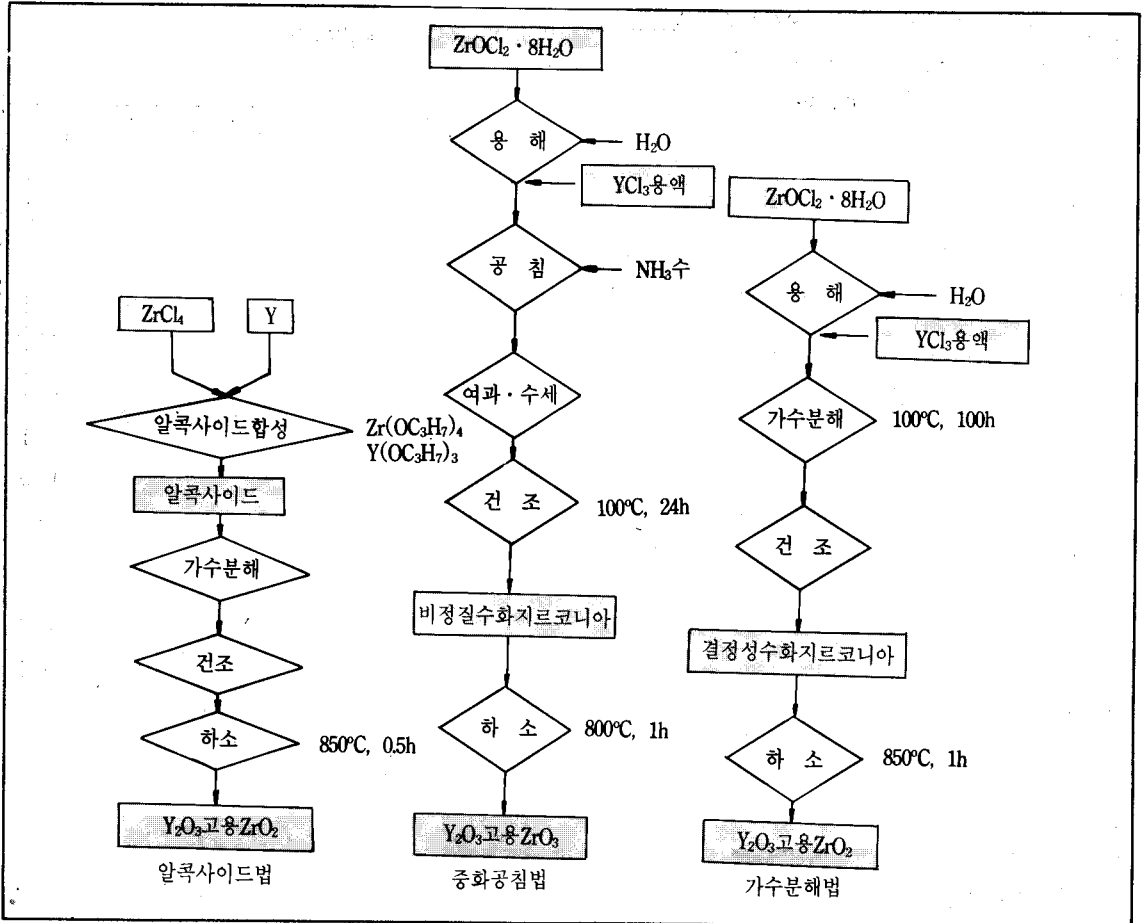


그림 4)  $ZrO_2$  분말 ( $Y_2O_3$  고용)의 제조 공정

재료인데, 200~300°C 사이에서 수분과 접하게 되면 급격히 degradation 현상이 일어나는 등의 문제점은 있지만,  $ZrO_2$  세라믹스 중에서도 기계적 성질이 가장 우수하여 최근에는 TZP에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

이러한  $ZrO_2$  세라믹스의 특징은 고강도, 고인성, 내마모성, 내열성, 단열성, 높은 열충격성 등을 들 수가 있는데, 그림 3에 기계적 강도, 파괴인성, 마모성을 다른 재료와 비교하여 표시하였다. 그런데, 강도와 인성이 큰  $ZrO_2$  세라믹스를 제조하기 위해서는 소결성이 좋으며 고순도의 미세한 분말이 필수적이므로 분말의 제조 공정이 매우 중요하게 된다. 대부분의  $ZrO_2$  미분말은 각종의 습식 방법에 의하여 제조되는데,  $ZrO_2$  알콕사이드(alkoxide)법, 중화 공침법, 가수분해법이 대표적인 방

법이며, 안정화제로는  $Y_2O_3$ 가 일반적으로 첨가된다. 그림 4는 이 3가지 방법의 제조 공정의 보기를 나타낸 것이다.

### 3. $ZrO_2$ Ceramics의 응용 현황

#### 3.1. 전기적 응용

보일러, 금속 열처리로, 세라믹 재료의 소성로 등에 있어서 연료의 연소에 의해 생기는 배가가스 중의 산소량을 측정하여 연소 효율의 향상과 대기오염을 방지하는 방법이 있는데, 이런 용도에  $ZrO_2$  산소 농도계가 사용되고 있다.

$ZrO_2$  세라믹스에 안정화제로 첨가된  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ 의  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  등의 이온들은  $Zr^{4+}$ 와

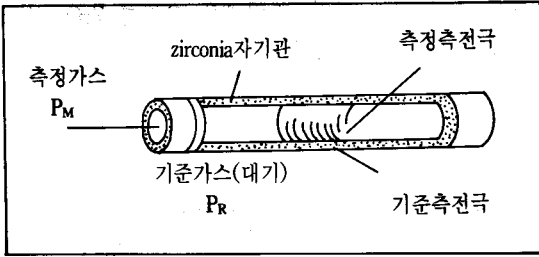


그림 5) 원통형 ZrO<sub>2</sub> 산소 센서 소자

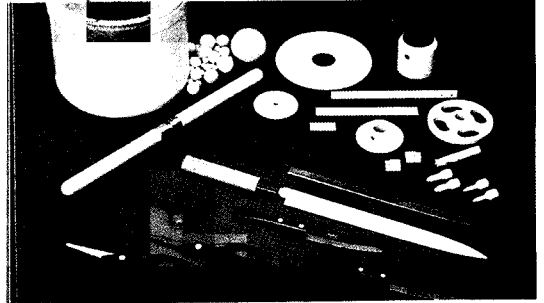


그림 8) 위생적인 면이 강조된 ZrO<sub>2</sub> 칼, 가위와 각종

기구

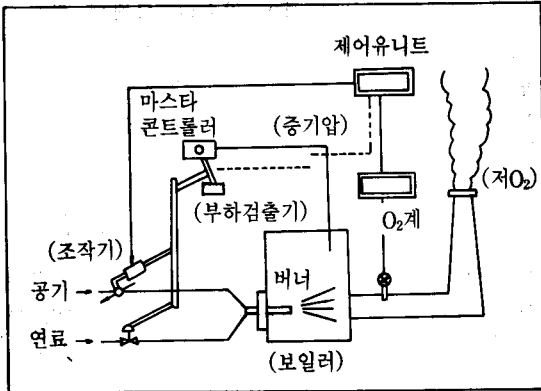


그림 6) 산소 센서 사용에 의한 보일러 배기 가스 성분의 자동제어법

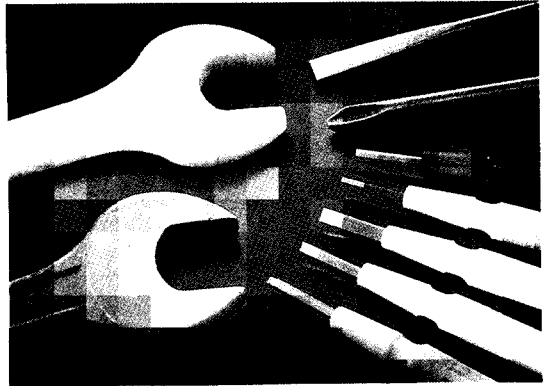


그림 9) PSZ를 이용한 각종 공구류

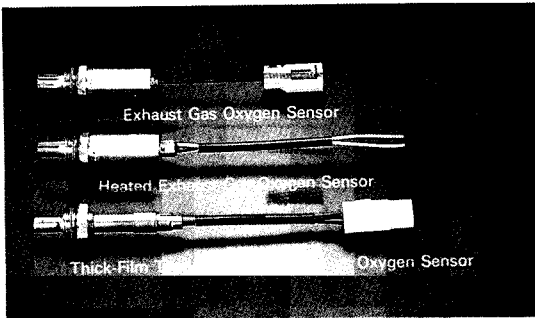


그림 7) 자동차용 ZrO<sub>2</sub> 산소 센서

원자가가 다르기 때문에 결정 격자 내에 산소 이온의 빈 자리가 생겨 산소 이온의 전도체, 즉 고체 전해질이 되는 것으로 알려져 있다. 망목상이나 다공성 백금 전극을 붙인 Zirconia 고체 전해질 세라믹스는 그 양측에 산소 농도차가 생기면, 산소 농도가 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 산소가 고체 전해질의 가운데를 산소 이온의 형태로 빠져 나가게 되며, 이때 기전력이 발생되는 것을 이용하여

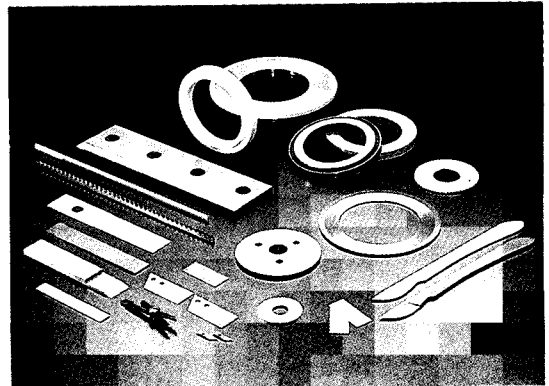


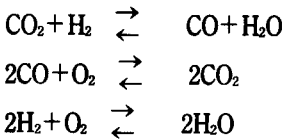
그림 10) 내마모성이 뛰어난 ZrO<sub>2</sub> cutter와 각종 mechanical Sealing valve

산소 농도를 검출할 수 있게 된다.

보일러 등의 연소장치에 쓰이는 산소 센서는 그림 5와 같이 ZrO<sub>2</sub> 산소 농도계의 관상 소자부 내측에 피측정 가스를 넣고 외측을 기준 가스(대기)로 한 산소 농도 전지를 형성하게 되고,

산소 농도를 검출하여 최적의 연소 조건을 갖추도록 공기와 연료의 양을 조절하게 된다. 그림 6에 산소 센서를 이용한 보일러의 연소 제어 계통을 나타내었다. 또한, 일반적으로 금속 중에 함유된 산소량은 그 금속의 전기적, 기계적 특성에 큰 영향을 미치므로 용융 주조 공정에 있어서의 산소량의 제어가 중요하기 때문에  $ZrO_2$  산소 센서가 사용되고 있다. 그리고, 철강 중의 탄소 분석에도  $ZrO_2$  센서가 이용되기도 한다.

최근에는 자동차의 배기 가스 정화 계통 등에  $ZrO_2$  산소 센서가 많이 쓰이고 있다. 이는  $ZrO_2$  산소 센서가 배기 가스 성분 중의  $NO_x$ ,  $CO$ ,  $HC$ 의 3가지 유해 성분을 동시에 정화하는 3원 촉매의 특성을 좌우하게 되는 공기과잉율을 검출하는데 있어서 필수적인 부품이기 때문이다. 즉, 배기 가스는 가연 성분을 함유한 가스이므로 전극으로 촉매 활성을 가진 백금 전극을 사용하면,



의 반응이 일어나며, 이때 평형산소 분압이 공기과잉율에 따라 급격히 변화하는 성질을 이용하는 것이다. 동작 원리상 자동차용 산소 센서는 사용되는 환경 조건이 가혹하기 때문에 오랜 수명이 요구되므로 배기가스로부터 백금전극을 보호하기 위하여 다공질 세라믹스로 코팅을 해서 금속 구

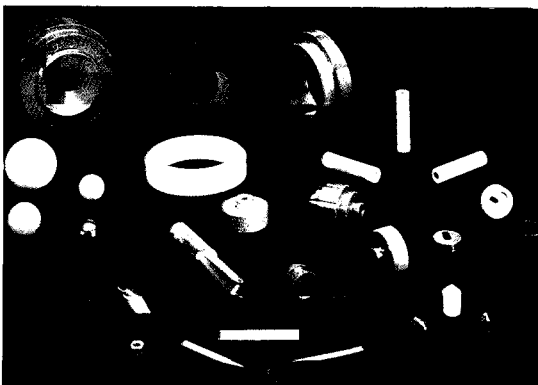


그림 11) 고강도, 고인성 등을 이용한 각종 산업기계부품

조제 중에 넣게 된다. 그림 7은 그러한  $ZrO_2$  산소 센서를 나타낸 것이다.

### 3.2. 기계적 응용

고인성  $ZrO_2$  세라믹스(PSZ, TZP)가 출현한 것은 최근의 일이며 현재 실용화 단계에 이르고 있다. 특히,  $ZrO_2$  세라믹스는 상온에서의 기계적 강도와 인성이 여타 다른 세라믹스 재료보다 월등하므로 많은 연구의 대상이 되어 왔으나, 복잡한 형상이 필요한 기계부품이나 공구류 등에의 응용은 제한되어 왔다. 그러나, 점점 여러가지 성형기술과 HIP(Hot Isostatic Pressing) 등의 소결 기술이 발전됨에 따라 가위, 칼 등의 각종 공구류에서 공업용 절단기, 절삭 공구, mechanical sealing valve 등의 각종 산업 기계 부품에 이르기까지 그 응용 범위가 넓어지고 있으며, 낮은 열전도도를 가져 단열 특성도 대단히 우수하므로 디젤 엔진의 부품으로서의 가능성도 지니고 있어 많은 연구가 이루어지고 있다. 그림 8~11에 이와같은 기계적 응용의 예를 나타내었다.

### 4. 맺음말

지금까지 Zirconia 세라믹스의 특성, 분류와 그 응용현황에 대하여 알아 보았다.  $ZrO_2$  세라믹스는 high tech ceramics 중에서 새로이 각광을 받으며 그 응용의 범위가 점차로 넓어지는 추세에 있다.

우리 나라와 이웃한 일본이나 구미 선진국의 경우 Zirconia 세라믹스의 분말 제조 공정, 여러가지 복잡한 모양의 성형기술, 소결 기술 등의 연구와 개발로서 다양하고 우수한 특성의 제품을 실용화하고 있지만, 국내에서는 낙후된 시설과 기술 수준으로 말미암아 이들 선진국들과는 비교가 안되는 실정이다. 따라서 관련 기술의 개발 및 응용연구에 많은 투자와 연구가 경주되어야 할 것이다.

### 참고문헌

[1] Garvie, R.C., Hannink, R.H. and Pascoe, R.T.

- Nature 258, 703-704, (1975)
- [2] Butler, E. P. Materials Sci. & Tech. 1, 417-432, (1985)
- [3] Fisher, G. Ceram. Bull. 65[10], 1355-1360, (1986)
- [4] Lange, F. F. J. Mater. Sci. 17, 240-246, (1982)
- [5] 박정현, 뉴 세라믹스, 반도출판사(1990)
- [6] Gupta, T. K., Bechtold, J. H., Kuznicki, R. C., Cadoff, L. H. and Rossing B. R., J. Mater. Sci. 12, 2421-2426, (1977)