

마그네시아-지르코니아 복합소결체의 소결과 미세구조에 미치는 TiO_2 의 영향

이윤복 · 김인술* · 장윤식 · 박홍채 · 오기동

부산대학교 무기재료공학과

*산업과학기술연구소

Influence of TiO_2 on Sintering and Microstructure of Magnesia-Zirconia Composites

Yoon-Bok Lee, In-Sool Kim, Yun-Sik Jang,

Hong-Chae Park and Ki-Dong Oh

Dept. of Inorganic Mater. Eng., Pusan National University

*Research Institute of Industrial Science & Technology

초 록 마그네시아-지르코니아 복합체의 소결과 미세구조에 미치는 TiO_2 의 영향에 대하여 검토하였다. 3mol% Y_2O_3 를 함유한 ZrO_2 는 TiO_2 첨가시 1400°C에서 기지상인 MgO와 첨가제인 TiO_2 의 고용에 의해서 c- ZrO_2 상으로 존재하였다. TiO_2 첨가시 조성에 관계없이 승온수축거동은 유사하였으며 1650°C에서 최종수축율은 8.58-11.0%이었다. 1.67wt% TiO_2 첨가시 소결이 촉진되어 1600°C 2시간에서의 소결밀도는 3.75g/cm³(이론밀도의 98%)였다. ZrO_2 내에 고용된 MgO와 TiO_2 의 양은 각각 5.67wt%, 2.62wt%로 냉각과정중 입계주위에서 일부 석출되어 Ti화합물을 형성하였다. 이의 존재로 말미암아 생성된 미세균열은 꺾임강도를 감소시켰다.

Abstract Influence of TiO_2 addition on sintering behavior and microstructure of MgO- ZrO_2 composites was studied. ZrO_2 containing 3mol% Y_2O_3 was existed as a c- ZrO_2 phase due to the formation of solubility of MgO, TiO_2 and ZrO_2 when sintered 1400°C for 2h. All the compositions employed exhibited a similar shrinkage behavior with an end-point shrinkage between 8.58 and 11.00%. The addition of TiO_2 promoted densification and the bulk density of specimen containing 1.67wt% TiO_2 was 3.75g/cm³(98% TD) when 1600°C for 2h. The amount of solubilities of MgO and TiO_2 in ZrO_2 were 5.67wt% and 2.62wt%, respectively. They were partially segregated near ZrO_2 grain boundary in the form of Ti-compounds during cooling. This segregation resulted in the formation microcracks which decreased the bending strength.

1. 서 론

마그네시아(MgO)세라믹스는 용융금속에 대한 고온내식성이 우수하므로 PZT소성용부품, $\beta-Al_2O_3$ 소성용도가나 등에 사용된다.

그러나 마그네시아소결체는 기계적강도 및 내열충격성이 약하다는 단점이 있어 이를 개선하기 위하여 MgO기지에 ZrO_2 및 whisker 상 등을 분산시켜 복합화에 의한 소결성 증진 및 미세구조 제어에 따른 물성 증진 방안이 행하여 지고 있다¹⁻³⁾.

마그네시아는 고온에서 고상반응소결과 재결정화법에 의해 제조되어 지는데 가능한 한 낮은 온도에서 소결을 효과적으로 진행시키기 위해서는 주로 첨가제⁴⁻¹⁰⁾가 사용된다. 첨가제로서의 TiO_2 는 비교적 고용도가 적은 소결촉진제로 알려져 있다. 또한 3mol/% Y_2O_3 를 함유한 ZrO_2 의 경우 TiO_2 는 약 20mol%까지 고용이 가능하여 정방정지르코니아(t- ZrO_2)를 안정화 시키며 소결을 촉진시킨다¹¹⁻¹²⁾. 그런데 MgO- ZrO_2 (Y_2O_3)계의 소결성과 미세구조에 미치는 TiO_2 의 첨가 영향에 관한 연구는

미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 MgO를 기지로서 3mol% Y₂O₃를 함유한 ZrO₂를 균일하게 분산시켜 복합소결체를 제조하여 소성과정시 결정상 및 상변화거동, 치밀화, 소결체의 미세구조와 강도에 미치는 TiO₂의 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 마그네시아원으로 수용성의 황산마그네슘(MgSO₄ · 7H₂O)을, 지르코니아

원으로 부분안정화지르코니아 3mol% Y₂O₃-ZrO₂를, 첨가제로서는 황산티타닐염(TiOSO₄ · 2H₂O)을 출발물질로 사용하였다. 지르코니아에 TiO₂가 20mol%까지 고용됨을 근거⁽¹¹⁻¹²⁾로 하여 지르코니아에 대하여 0, 0.83, 1.67, 2.51, 3.6wt% TiO₂가 첨가되게끔 산화물로 환산하여 칭량하였다(Table 1).

황산마그네슘염과 황산티타닐염의 균일한 혼합분산을 위하여 탈이온증류수를 사용하여 교반한 후, 각각의 혼합수용액을 분무건조기

Table 1. Composition of MgO-ZrO₂ composites

Sample No.	Item	MgO/ZrO ₂ (mol%)	TiO ₂ /ZrO ₂ (mol%)	composition (wt%)		
				MgO	ZrO ₂	TiO ₂
1		90/10	0/100	75.09	24.91	0
2		"	9/95	75.41	23.76	0.83
3		"	10/90	75.73	22.60	1.67
4		"	15/85	76.05	21.44	2.51
5		"	20/80	76.37	20.26	3.66

를 사용하여 분무건조분말을 제조하였다.

하소온도를 결정하기 위하여 분무건조된 황산마그네슘과 황산티타닐 및 이들의 혼합건조분말에 대하여 DTA분석을 행하였다. 건조분말 약 22.1mg을 칭량하여 백금도가니에 넣고

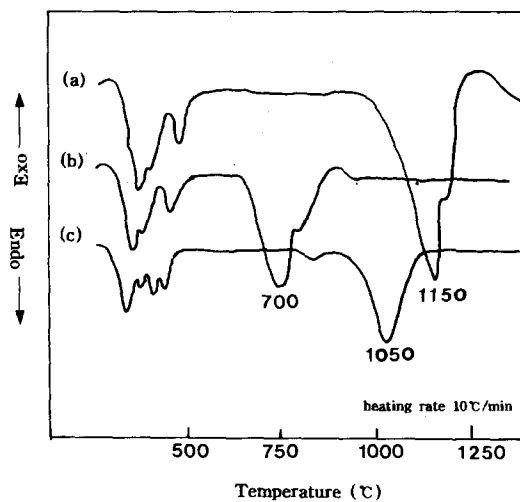


Fig. 1 DTA curves of sulfate powders prepared by Spray drying.

(a) MgSO₄ · 7H₂O

(b) TiOSO₄ · xH₂O (x=1.5~2) (c) (a) + (b)

대기중에서 승온속도 10°C/min으로 실온에서 1250°C까지 가열하였다. 열분석결과(Fig. 1)를 근거로하여 SiC를 발열체로 하는 전기로를 사용하여 대기중에서 1250°C, 2시간을 유지하여 하소하였다. MgO하소분말과 출발물질로 사용한 ZrO₂분말의 특성을 Table 2에 나타내었다.

하소처리된 각각의 혼합분말에 MgO에 대하여 10mol%ZrO₂가 첨가되게끔 다시 칭량한 후, 각 혼합물을 polypropylene용기에 넣고, isopropyl alcohol 및 ZrO₂ ball을 사용하여 24시간 동안 ball milling하였다. 분산된 현탁액을 자기교반기에서 분산상태를 유지하면서 30°C에서 건조하였으며 건조후 마노유발을 이용하여 분쇄하고 140mesh분급망을 통과시킴으로써 과립화하였다.

시편의 성형은 2중연마한 금형몰드를 사용하여 150kg/cm² 일축가압성형한 후 1500kg/cm²으로 냉간정수압성형을 하였다. 이때 소결에 따른 결정상 및 밀도측정을 위한 시편크기는 12φ×50mm이었다.

성형체의 수축거동은 고온열팽창기가 부착된 분위기가압소결로를 사용하여 5×5×15mm 크기의 시편을 1기압-Ar분위기 중에서 1650

Table 2. Properties of MgO and ZrO₂ Powders and Raw Materials

	Specific surface area (m ² /g)	Grain Size (μm)	Chemical composition (wt %)								
			MgO	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
MgO*	3~6	<1.5	99.54	*	*	0.26	0.19	0.01	*	*	0.02
ZrO ₂ *	4~10	0.4~0.7	*	94.1	5.4	0.05	*	*	0.15	0.01	0.15

+ XRF Analysis

* HSY-3.0(第一稀元素(株), Japan)

℃까지 4℃/min 승온으로 가열한 후 30분 유지시킬 때 까지의 연속적인 수축율을 측정함으로써 검토하였다.

소결체의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였으며, 꺾임강도는 다이아몬드절삭기(MX-833, Maruto Co., Ltd., Japan)를 이용하여 4X4X50mm 크기로 시편을 절단한 후, 0.4 μm Al₂O₃ 입자를 사용하여 시편 표면을 연마한 후, Instron(Model-6025, Instron, England)을 이용하여 cross head speed 0.5mm/min로 3개의 시편을 4점하중법으로 측정하여 그 평균값을 구하였다.

소결체의 미세구조는 연마한 시편을 1400℃, 30분 동안 thermal etching한 표면을 EDS(Roran Series-III, USA)가 부착된 주사 현미경(Jeol JSM-5400, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 소결체의 결정상

TiO₂ 첨가에 따른 결정상의 변화를 알아보기 위하여 10mol% ZrO₂를 함유한 성형체를 1400℃, 2시간 유지한 후 냉각시킨 시편의 표면에 대하여 X선 회절분석을 행하였다(Fig. 2). TiO₂ 첨가량에 관계없이 periclase상과 c-ZrO₂상이 동정되었으며 TiO₂ 첨가시 c-ZrO₂상의 회절강도는 다소간 증가하였다.

출발물질로 사용된 3mol% Y₂O₃를 함유한 부분안정화지르코니아가 안정화지르코니아상(c-ZrO₂)으로의 전이는 이 소성 온도 영역에서 기지상인 MgO와 첨가제인 TiO₂가 ZrO₂ 결정격자내에 고용의 가능성을 제시하고 있다. 이를 확인하기 위하여 3.66wt% TiO₂를 함유한 성형체를 1500℃, 2시간 유지한 시편에 대하여 SEM 관찰 및 EDS 분석을 행하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. ZrO₂ 결정립 내부에서 Y 원소 뿐만 아니라 Mg 원소 및 Ti 원소의 존재

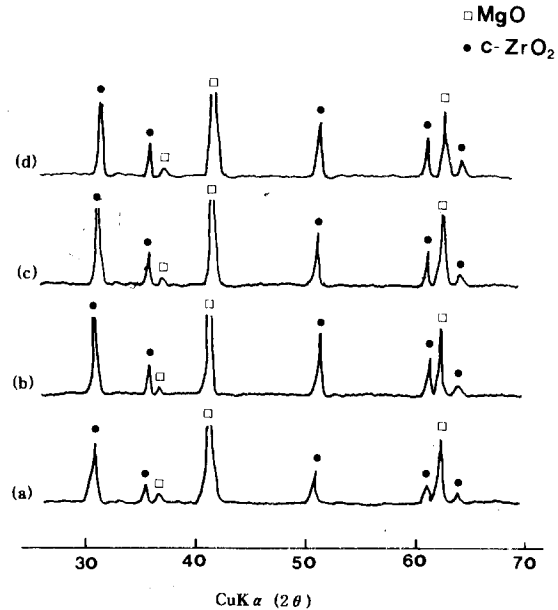


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of MgO-10mol% ZrO₂ composite containing various amounts of TiO₂ at 1400℃ for 2h.

(a) 0wt% TiO₂ (b) 0.83wt% TiO₂
(c) 1.67wt% TiO₂ (d) 3.66wt% TiO₂

를 확인하였다. 이로부터 소성과정중에 MgO와 TiO₂는 ZrO₂ 결정격자내에 고용되어 c-ZrO₂ 안정화제로 작용함을 알 수 있다. EDS 분석결과 ZrO₂ 내부에 고용된 MgO와 TiO₂는 각각 5.67wt%, 2.63wt%로 추정된다.

3-2. 소결체의 치밀화

Fig. 4는 1650℃까지 연속가열시 성형체의 수축율에 미치는 TiO₂ 첨가량에 대하여 나타낸 것이다. 첨가량에 관계없이 약 1550℃ 부근에서 온도 증가에 따른 급격한 수축변화를 나타내기 시작하였으며 수축율의 크기는 0.83wt%, 3.66wt%, 0wt% TiO₂ 첨가순으로 나타났다. 1650℃에 도달시 수축곡선은 거의 수평을 이

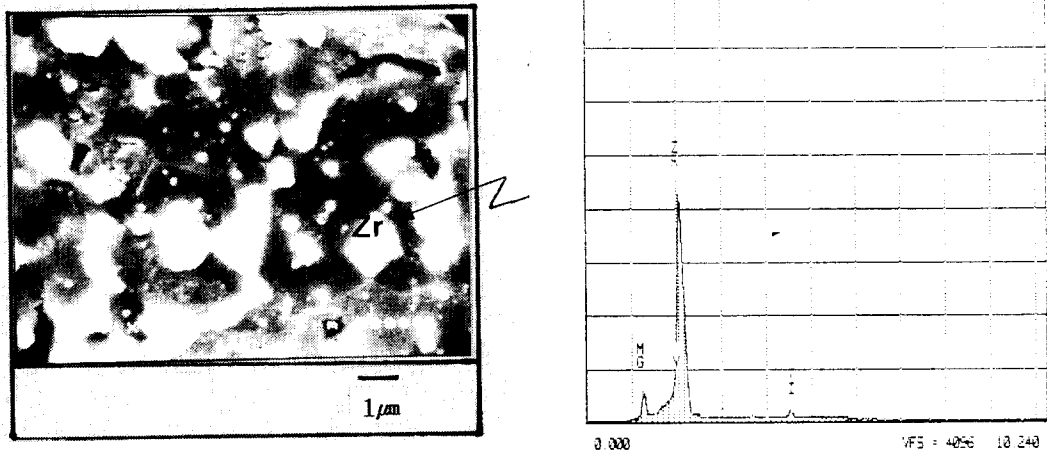


Fig. 3 SEM photograph of MgO-10mol% ZrO₂ composite containing 3.66wt% TiO₂ fired at 1500°C for 2h and its EDS spectrum of c-ZrO₂ grain.

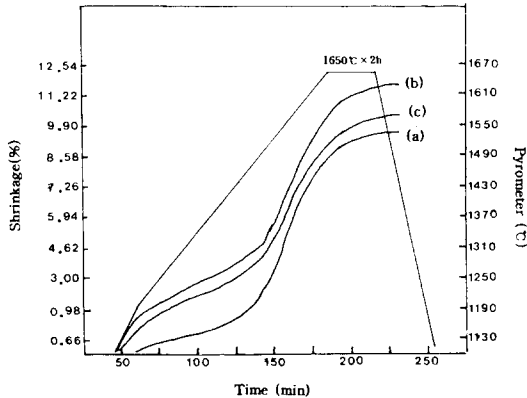


Fig. 4 Thermal shrinkage of specimens containing various amounts of TiO₂.

(a) 0wt% (b) 0.83wt% (c) 3.66wt%

루면서 소결이 종료되었다. 이때 최종수축율은 8.58-11.00%이었다.

Fig. 5는 1400°C, 1500°C, 1600°C 각 2시간 유지한 소결체의 TiO₂첨가에 따른 부피밀도의 변화 나타낸 것이다. 각 온도에서 1.67wt% TiO₂첨가시 최대의 소결밀도를 나타내었으며 그 이상의 첨가시에는 감소하였다. 이러한 경향은 Fig. 4의 수축곡선과도 잘 일치한다. 1600°C에서 TiO₂를 첨가하지 않은 경우 소결 밀도는 3.63g/cm³에 반하여 1.67wt%TiO₂첨가시의 소결밀도는 3.75g/cm³(상대밀도 약98%)를 나타내었다.

ZrO₂입자를 분산시킨 MgO세라믹스의 소결 밀도 증가¹³⁾는 ZrO₂의 고용에 의해 양이온 공

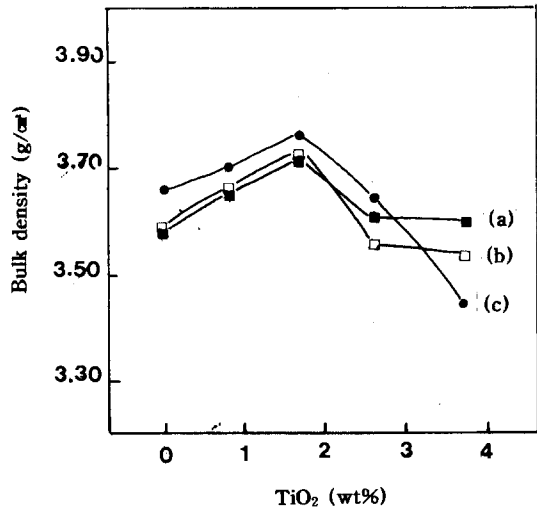
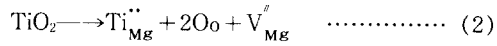
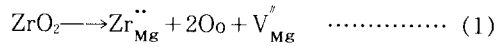


Fig. 5 Bulk density of specimens containing various amounts of TiO₂ at various temperatures for 2h. (a) 1400°C (b) 1500°C (c) 1600°C

공의 증가로 인하여 Mg이온의 확산이 촉진되는 경우와 과잉의 ZrO₂가 입계에 존재함으로써 입계의 이동성을 감소시켜 소결이 촉진되는 경우가 있다. 또한 첨가제로서 TiO₂를 함유한 경우가 그렇지 않은 경우에 비하여 소결 밀도가 증가하는 것은 ZrO₂상의 존재와 더불어 TiO₂첨가에 따라 아래와 같은 결합반응식¹⁴⁾에 의해 MgO격자내에 고용에 의한 양이온의 공공의 증가를 예상할 수 있다.



그러나 ZrO_2 와 TiO_2 의 경우 다른 산화물의 첨가제에 비하여 MgO 에 대한 고용도가 작으므로¹⁴⁾ 첨가제의 양에 따라서 소결촉진효과가 좌우된다. 즉, Fig. 5에서 각 온도에서 1.67wt% 이하의 TiO_2 첨가시 소결밀도의 증가는 MgO 격자 중에 ZrO_2 및 TiO_2 의 고용에 의해

공공을 형성하거나 또는 결정구조를 변형시킴으로써 확산과정에 의해 소결이 촉진되는 반면에 그 이상의 TiO_2 첨가시 입계주위에서 MgO 및 ZrO_2 와의 반응에 의해 화합물을 생성함으로써 치밀화를 저해시키는 것¹⁵⁾으로 생각된다.

3-3. 소결체의 미세구조

Fig. 6는 1500°C, 2시간 유지한 소결체의 미세구조를 TiO_2 첨가량에 따라 나타내었다. 검

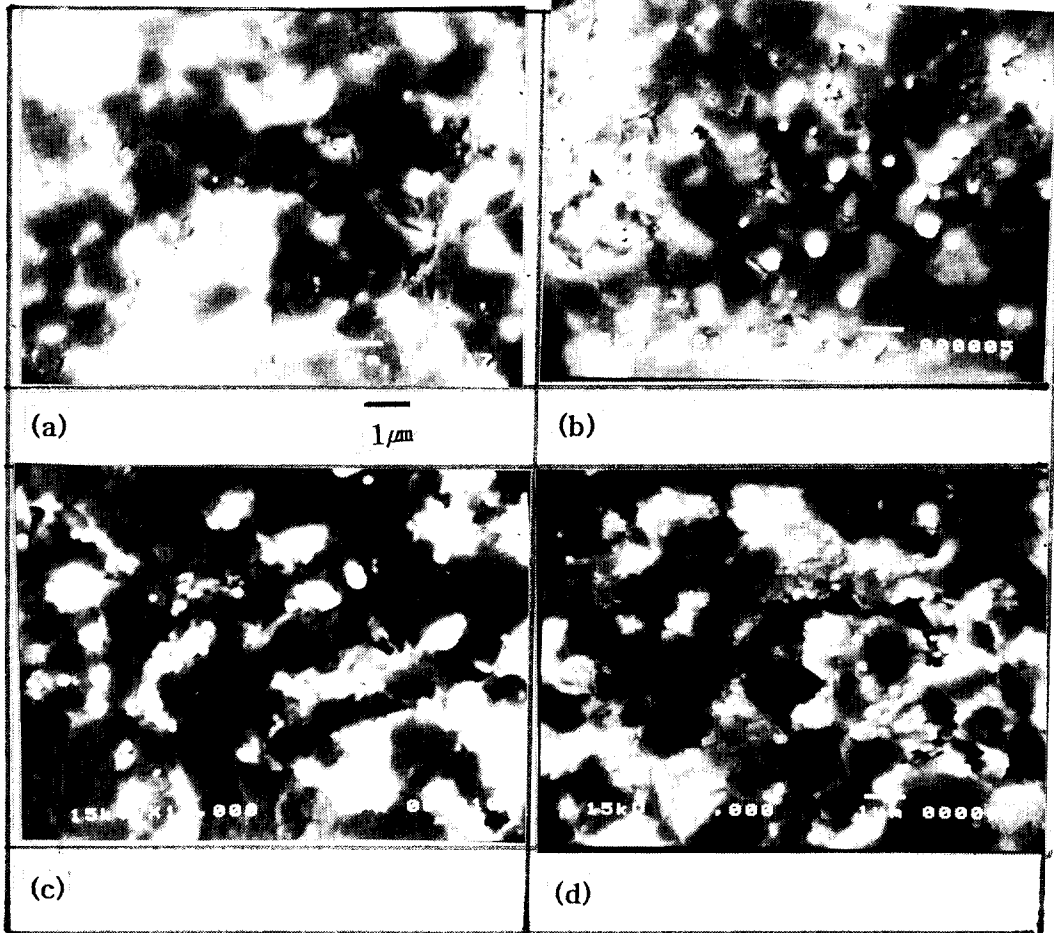


Fig. 6 SEM photographs of MgO-10mol% ZrO_2 composite containing various amounts of TiO_2 at 1500°C for 2h. (a) 0wt% TiO_2 (b) 0.83wt% TiO_2 (c) 1.67wt% TiO_2 (d) 3.66wt% TiO_2

게보이는 부분이 MgO 이고 희게 보이는 부분이 ZrO_2 이다. 정도의 차이는 있으나 모든 경우에 있어서 ZrO_2 응집입자의 존재가 확인되었으며, 이러한 응집체는 복합체의 치밀화를 저해하는 것으로 알려져 있다^{15,16)}. 특히 3.66wt% TiO_2 를 첨가한 경우 MgO 입계 및 제2상인 ZrO_2 입계주위에 석출물 형태의 존재를

확인할 수 있었다. 또한 MgO 결정립크기는 TiO_2 첨가에 따라 미미한 증가를 나타내었으며 1.67wt% TiO_2 첨가시 MgO 와 ZrO_2 의 결정립크기는 각각 약 $3.0\mu\text{m}$ 와 $2.5\mu\text{m}$ 이었다.

2.51wt% TiO_2 를 첨가한 시편을 1400°C, 1500°C, 1600°C 각 시간 소성한 후의 미세구조를 Fig. 7에 나타내었다. 각 온도에서 입계

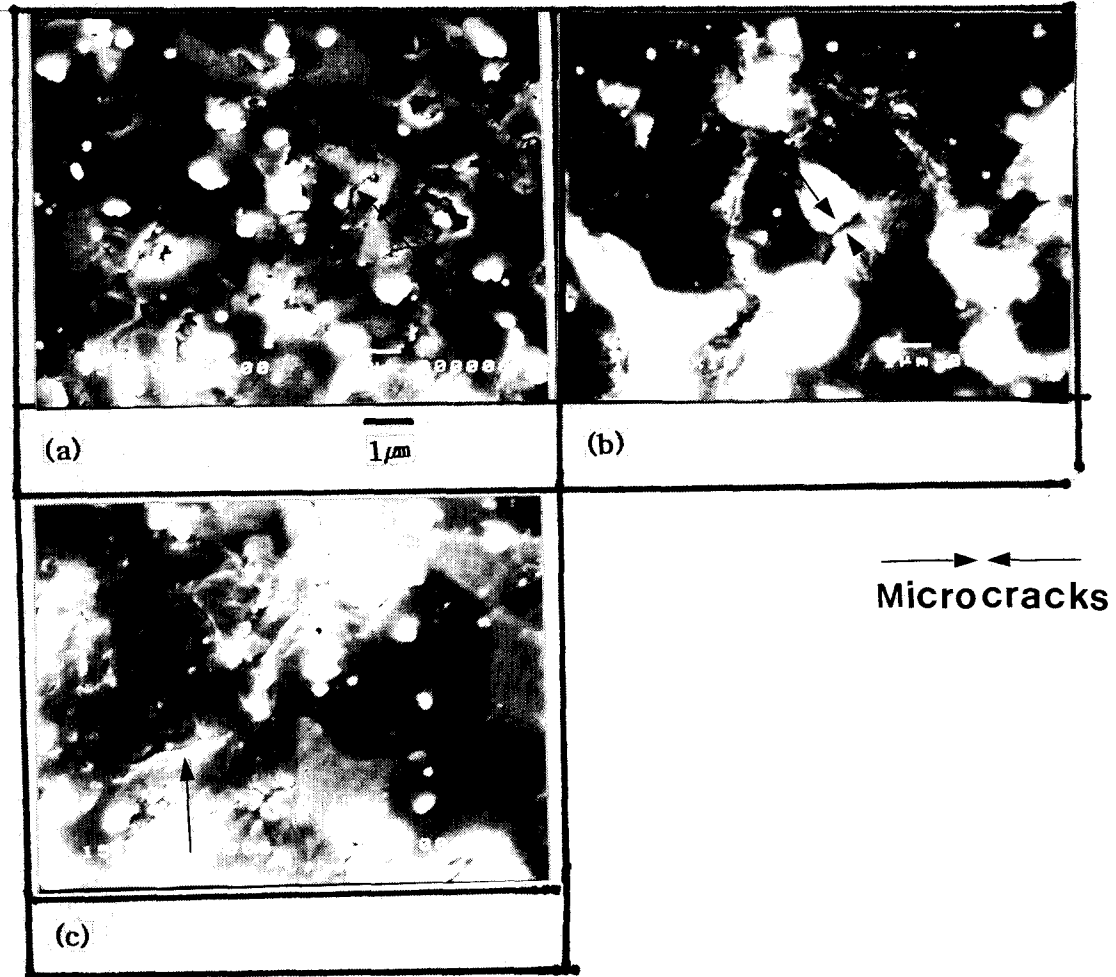


Fig. 7 SEM photographs of MgO-10mol% ZrO₂ composite containing 2.51wt% TiO₂ at various temperature for 2h. (a) 1400°C (b) 1500°C (c) 1600°C

주위에서 미세균열의 존재가 확인되었다. 이것은 소성냉각과정 중에 MgO와 ZrO₂ 및 Ti 화합물로 추정되는 것들 간의 열팽창계수의 차이로 인하여 발생한 내부응력이 입계주위에 미세균열을 생성시킨 것으로 생각된다. 이러한 미세균열의 존재를 TiO₂첨가량에 따른 수축율(Fig. 4) 및 소결밀도(Fig. 5)와 결부시켜 보면, TiO₂ 첨가량이 어느 일정한 값(2.51 wt%) 이상이 되면 상대적으로 많은 양의 Ti 화합물이 생성되고 따라서 소성냉각과정 중 다량의 균열을 발생시켜 또한 소결밀도를 저하시키는 것으로 생각된다.

Fig. 8는 1600°C, 2시간 유지한 소결체의 TiO₂첨가에 따라 기공크기분포를 나타낸 것이다. TiO₂첨가량이 2.51wt% 이상 증가할수록

주된 기공크기분포는 보다 큰 기공쪽으로 이동하고 있음을 알수있다. 특히 3.66wt% TiO₂ 첨가의 경우 기공크기분포의 최대치는 50μm 정도의 기공크기하에서 나타내며 그 이하의 TiO₂첨가시 존재하는 1μm부근의 기공크기는 존재하지 않았다.

3-4 소결체의 강도

Fig. 9는 1600°C 2시간 열처리한 시편의 꺾임강도값을 TiO₂첨가에 따라 나타낸 것이다. 0wt%, 0.86wt%, 1.67wt% TiO₂첨가시 소결체의 꺾임강도값은 240-260MPa를 나타내었으며 그 이상의 첨가시에는 꺾임강도값이 감소하였다. Ikuma¹⁷⁻¹⁹⁾에 의하면 MgO에 ΔT=1500°C 범위에서 발생한 내부응력값은 실제 파괴강도의 값을 가지며 이것은 MgO의 빠른

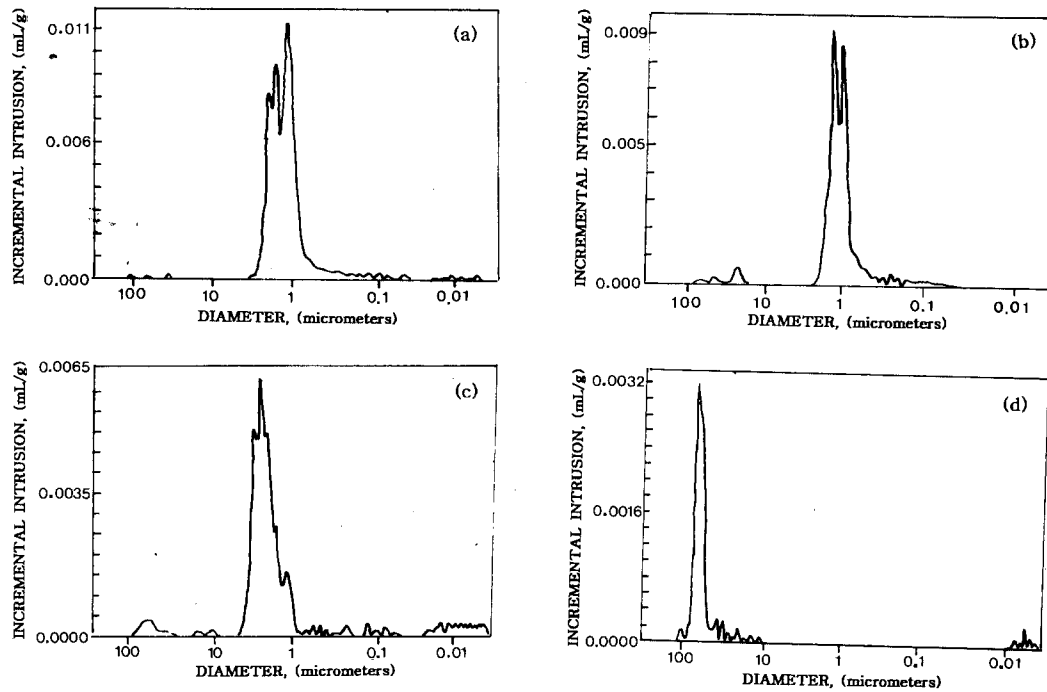


Fig. 8 Pore-size frequency distribution of MgO-10mol%ZrO₂ containing various amounts of TiO₂ fired at 1600°C for 2h. (a) 0wt% (b) 0.83wt% (c) 2.51wt% (d) 3.66wt%

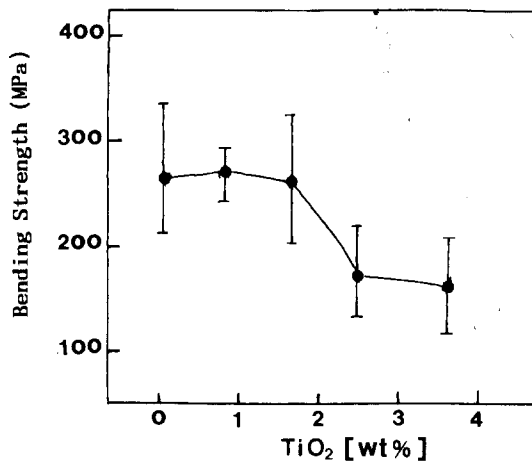


Fig. 9 Relation between the amounts of TiO₂ and the bending strength in specimens fired at 1600°C, 2h.

응력완화에 기인한다.

2.51wt%이상의 TiO₂첨가시 강도의 감소는 낮은 소결밀도(Fig. 5)와 Ti화합물의 존재로 인하여 입계주위에 생성된 입계크기이상의 미세균열이 소결체의 파괴원으로 작용한 것으로

생각된다.

4. 결 론

마그네시아-지르코니아 복합체의 소결성과 미세구조에 미치는 TiO₂영향을 검토하였다.

1. 제2상인 ZrO₂의 결정상은 소성과정 중에 기지상인 MgO와 첨가제인 TiO₂의 고용에 의하여 c-ZrO₂상으로 동정되었다.
2. TiO₂첨가시 조성에 관계없이 승온수축거동은 유사하였으며 1650°C에서의 최종수축율은 8.58-11.00%이었다.
3. 1.67wtTiO₂첨가시 소결이 촉진되어 1600°C, 2시간 소결후의 밀도는 3.75g/cm³이었고 또한 입성장이 진행되어 MgO와 ZrO₂ 평균 입자크기는 각각 2.5μm, 3.0μm이었다.
4. 1500°C에서 ZrO₂결정격자내에 고용된 TiO₂ 양은 2.62wt%로써 소성냉각과정중에 입계주위에 일부 석출되어 Ti화합물을 형성하였고 이의 존재로 말미암아 미세균열의 도입에 따른 꺾임강도값은 감소하였다.

참고문헌

1. T. Okamoto, Y. Ikuma, M. Shimaoka and W. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 97(8), 812-17 (1989).
2. A. Nishida and K. Terai, *ibid*, 100(9), 1113-1116 (1992).
3. A. Nishida, S. Fukuda, Y. Koutoku and K. Terai, *ibid*, 100(2), 191-195(1992).
4. J.W. Nelson and I.B. Culter, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41, 406-409 (1958).
5. G.L. Laydan and M.C. Mc Quarrie, *ibid*, 42, 82-92 (1959).
6. K. Hamano, K. Yoshino and H. Togashi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 74, 318-325 (1966).
7. J.T. Jones, P.K. Maitra and I.B. Culter, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41, 353-57 (1959).
8. H.J.S. Kriek, W.F. Ford and J. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 58, 1-34 (1959).
9. P. Reynen, *Mater. Sci. Res.*, 13, 355-75 (1980).
10. P.P. Budnikov, M.A. Matveev and V.K. Yanoskii, *Refractories*, 190-195 (1965).
11. K. Tsukuma, "Transparent TiO_2 - Y_2O_3 -ZrO₂ Ceramics." p. 11-20, vol 8, *Zirconia Ceramics*, edited by Uchida Rokakuho Publishing Co., LTD, Japan (1989).
12. 水野正雄, 野口哲男, 山田豊章, 名古屋工業技術試験所報告, 第18卷, 第1.2號, 9-14 (1969).
13. T.S. Yuan, G.V. Srinivasan, J.F. Jue and A.V. Virkar, *J. Mater. Sci.*, 24, 3855-3864 (1989).
14. E.A. Colbourn, W.C. Mackroad, *J. Mater. Sci.*, 17, 13021-3038 (1982).
15. H.C. Park and F.L. Riley, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 29(6), 489-495 (1992).
16. J. Wang PhD Thesis, Department of Ceramics, University of Leeds (1984).
17. Y. Ikuma and A.V. Virka, *J. Mater. Sci.*, 19, 2223-38 (1984).
18. Y. Ikuma, W. Komatsu and S. Yaegashi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4, 63-66 (1985).
19. Y. Ikuma and W. Komatsu, "Toughening of MgO by Incorporating ZrO₂", p. 35-43, *Zirconia Ceramics*, vol 6, edited by Uchida Rokakuho Publishing Co., LTD, Japan (1986).