Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 31, No. 9, PP. 1053~1059, 1994.

마그네시아 소결체의 미세구조와 강도에 미치는 ZrO_2의 영향

이윤복 · 이종현 · 박홍채 · 오기동
부산대학교 무기재료공학과
(1994년 5월 7일 접수)

Influence of ZrO_2 on Microstructure and Mechanical Strength of Sintered Magnesia

Yoon-Bok Lee, Jong-Hyun Lee, Hong-Chae Park and Ki-Dong Oh
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University
(Received May 7, 1994)

요 약

마그네시아 소결체의 미세구조와 강도에 미치는 ZrO_2첨가의 영향에 대하여 검토하였다. 3 mol% Y_2O_3를 함유한 ZrO_2는 1300~1600℃의 온도범위에서 2시간 동안 가열시 기지상인 MgO의 고용에 의해서 c-ZrO_2상으로 존재하였다. MgO에 ZrO_2 첨가시 1500℃ 이상에서 치밀화가 촉진되었으며, 1600℃, 2시간에서의 소결밀도는 이론밀도의 95.2%였다. c-ZrO_2내에 고용된 MgO의 양은 7.68 wt%이었으며 소성냉각시 입계주위에서 석출하였다. ZrO_2첨가시 MgO 입성장 억제효과가 나타났으며 첨가량에 따라 곡강도값은 240 MPa까지 증가하였다

ABSTRACT

The influence of ZrO_2 addition on microstructure and mechanical strength of magnesia ceramics were discussed. ZrO_2 was existed as a cubic phase resulted from MgO solubility into ZrO_2 on firing at temperature range from 1300℃ to 1600℃ for 2 h. The addition of ZrO_2 markedly promoted the densification of MgO above 1500℃ and the sintered density at 1600℃, 2 h reached to 95.2% of the theoretical. The solubility of MgO into c-ZrO_2 was about 7.68 wt% and it was segregated at grain boundary on cooling to room temperature. ZrO_2 existing as a second phase retarded the grain growth of MgO. The bending strength were increased to 240 MPa with the amount of ZrO_2.

1. 서 론

마그네시아(MgO) 세라믹스는 대표적인 염기성 산화물로 용융금속에 대한 고온 내식성이 우수하므로 PZT 소성용 부품, β-Al_2O_3 소성용 도가니 등에 사용된다. 그러나, 마그네시아는 다른 산화물에 비하여 열전도율이 낮고, 기계적 강도가 낮아 내열충격성에 약하다는 단점을 갖고 있다. 이를 개선하기 위하여 마그네시아에 whisker상, ZrO_2입자 등을 균일하게 분산시켜 MgO세라믹스 소결체의 미세구조를 제어함으로써 강도 및 내열충격성이 개선되었다는 보고[1-3]가 있다.

MgO-ZrO_2계 상태도[4]에 의하면 1400℃에서 입방정지르코니아(c-ZrO_2)에는 4.7 wt%, 정방정지르코니아(t-ZrO_2)에는 0.3 wt%까지의 고용이 가능하다. 그러나 단사정지르코니아(m-ZrO_2)의 경우 전 온도 영역에서 MgO의 고용은 거의 일어나지 않는다. 따라서 MgO의 고용에 따른 ZrO_2의 상전이가 MgO세라믹스의 미세구조와 기계적 성질에 어떠한 영향을 미치는 가를 조사하는 것은 흥미롭다 하겠다.

본 연구에서는 MgO를 기지(matrix)로 하여 3 mol% Y_2O_3가 함유된 ZrO_2(3Y-PSZ)를 균일하게 분산시켜 상입하에서 복합소결체를 제조하고, 소결체의 미세구조와 기계적 성질에 미치는 ZrO_2의 첨가영향을 검토하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 출발물질로 사용한 마그네시아 분말은 UBE995-S(UBE사, Japan)이었으며, 지르코니아 분말은

Table 1. Properties of MgO and ZrO_2 Powders

	BET (m^2/g)	Average particle size (μm)	Chemical composition (wt%)								
			MgO	ZrO_2	Y_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3	TiO_2
MgO*	2.42	4.82	99.45	*	*	0.25	0.20	0.08	0.08	0.008	*
ZrO_2+	4~10	0.4~0.7	*	94.1	5.4	0.05	0.15	0.01	*	*	0.15

*UBE 995-S(UBE Chem. Co., Ltd., Japan)
+HSY-3.0(第一稀元素(株), Japan)

3 mol% Y_2O_3가 함유된 부분안정화 지르코니아 HSY-3.0 (제일희원소사, Japan)이었다. Table 1에 이들 분말의 특성을 나타내었다.

ZrO_2첨가제를 0, 5, 10, 20, 30 wt%가 되게끔 평량한 후 각 원료혼합물을 polypropylene 용기에 넣은 뒤, isopropyl alcohol 및 ZrO_2 ball을 사용하여 24시간 동안 혼합하였다. 분산된 현탁액을 자기교반기에서 분산상태를 유지하면서 30℃에서 건조하였으며 건조 후 마노유발을 이용하여 분쇄하고 140 mesh 분급망을 통과시킴으로써 과립화하였다.

시편의 성형은 2중 연마한 금형몰드를 사용하여 150 kg/cm^2로 일축 가압성형한 후, 1500 kg/cm^2로 정수압 성형을 하였다. 이때 소결에 따른 결정상 및 밀도측정을 위한 시편의 크기는 12φ×50 mm이었으며 기계적 성질을 조사하기 위한 시편의 크기는 15×15×60 mm이었다. 소성은 규화몰리브덴질 발열체의 전기로를 사용하여 4℃/min의 속도로 승온하여 1300~1600℃ 온도 범위에서 각 2시간 유지한 후 실온까지 노냉하였다.

소결체의 결정상은 각 시편의 표면을 X-회절분석기 (D/max-IIA, Rigaku Co., Ltd., Japan)를 이용하여 Ni-filtered CuKα target, 40 kv-20 mA의 조건으로 동정하였다.

소결체의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였으며, 꺾임강도는 다이아몬드 절단기(MX-833, Maruto Co., Ltd., Japan)를 이용하여 4×4×50 mm 크기로 시편을 절단한 후, 최종적으로 #1000 SiC 연마지와 0.4 μm Al_2O_3입자를 사용하여 시편표면을 연마한 후, Instron (Model-6025, Instron, England)을 이용하여, cross head speed 0.5 mm/min로 3개의 시편을 4점하중법으로 측정하여 그 평균값을 구하였다.

소결체의 미세구조는 연마한 시편을 1400℃, 30 min 동안 thermal etching한 표면과 파괴시 파단면을 EDS (Roran Series-III, USA)가 부착된 주사형 전자현미경 (Jeol JSM-5400, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 소결체의 결정입자크기는 직경법으로 SEM 사진을 통하여 구하였다.

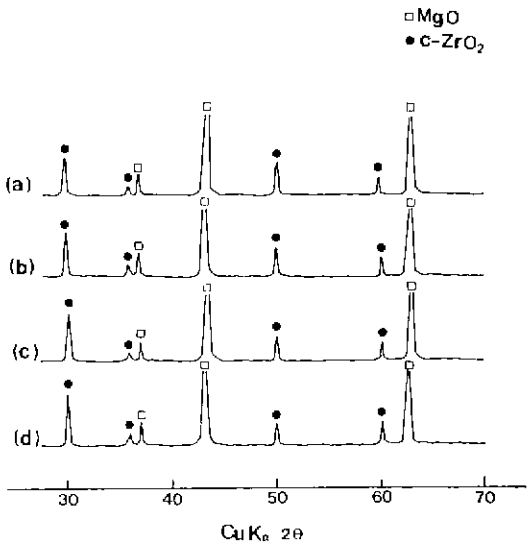


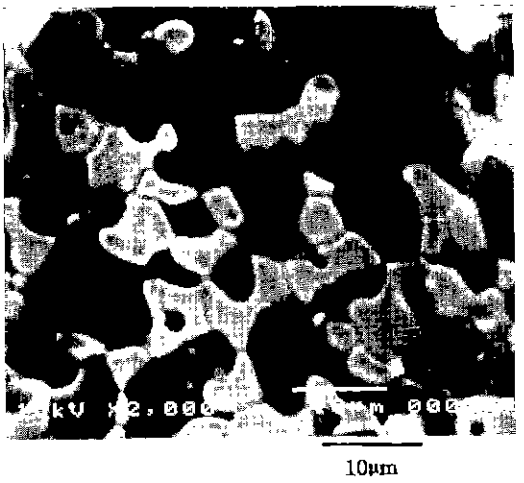
Fig. 1. X-ray diffraction patterns in specimens containing 10 wt% ZrO_2 at various temperature for 2 h.
(a) 1600℃ (b) 1500℃ (c) 1400℃ (d) 1300℃

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 소결체의 결정상

가열에 따라 생성된 결정상을 조사하기 위하여 10 wt% ZrO_2를 첨가한 성형체를 1300~1600℃, 2시간 유지한 후, 냉각시킨 시편의 표면에 대하여 X선 회절분석을 행하였다(Fig. 1). 소성온도에 관계없이 periclase상과 c-ZrO_2 결정상이 동정되었다.

출발물질로 사용된 3 mol% Y_2O_3를 함유한 부분안정화지르코니아가 안정화지르코니아상으로의 전이는 이 소성온도 영역에서 기지 성분인 MgO가 ZrO_2결정격자 내에 고용의 가능성을 제시하고 있다. 이를 확인하기 위하여 1600℃, 2시간 유지한 20 wt%ZrO_2를 함유한 소결체의 SEM관찰 및 MgO결정립과 ZrO_2결정립을 EDS



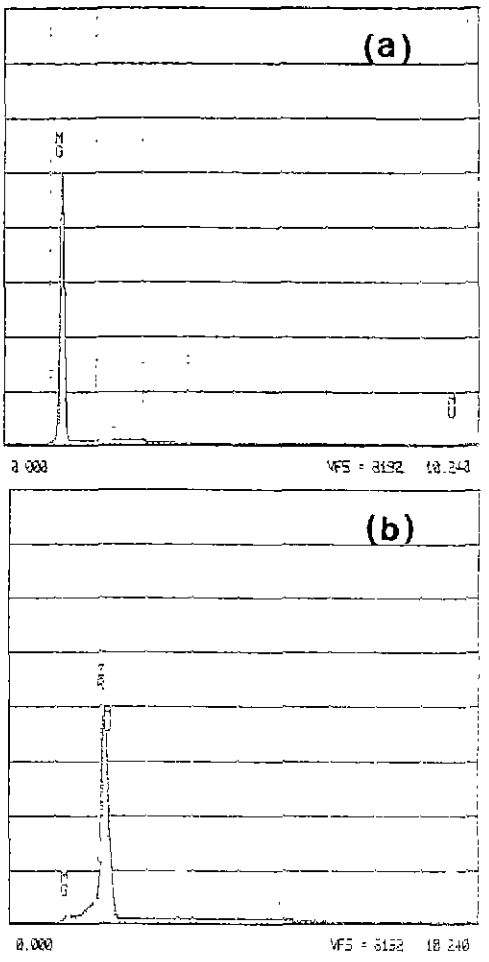


Fig. 2. SEM micrograph in specimen containing 20 wt% ZrO_2 fired at 1600℃ for 2 h and its EDS spectrum of MgO(M) and c-ZrO_2(Zr) grains (a) MgO (b) c-ZrO_2

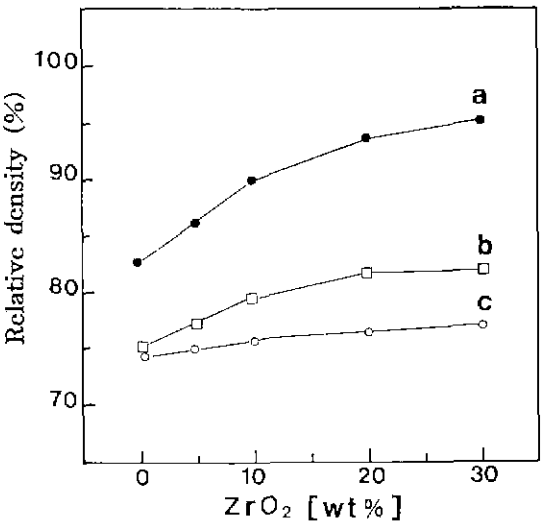


Fig. 3. Relative density of specimens containing various amounts of ZrO_2 at various temperature for 2 h.
(a) 1600℃ (b) 1500℃ (c) 1400℃

분석을 행하고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. MgO결정립 내부에서는 Mg원소 이외의 다른 원소는 확인되지 않았지만 ZrO_2결정립 내에서는 Y원소 뿐만 아니라 Mg원소의 존재를 확인하였다. 이로부터 ZrO_2결정격자에 Y_2O_3 이외에 소성과정중에 MgO가 안정화제로 작용함을 알 수 있다. 이때 ZrO_2결정립내에 고용된 MgO량은 7.68 wt%로 추정된다.

3.2. 소결체의 밀도

Fig. 3은 1400℃, 1500℃, 1600℃ 각 2시간 유지한 소결체의 ZrO_2첨가량에 따른 상대밀도를 나타낸 것이다. 상대밀도는 MgO와 c-ZrO_2의 이론밀도값 3.58 g/cm^3, 6.03 g/cm^{3}을 기준으로하여 각각의 부피밀도에 대한 상대치의 백분율(%)로 구하였다. 1400℃ 소결체의 경우는 첨가량이 증가함에 따라서 미소한 소결밀도의 증가를 나타내었으나 1500℃ 이상에서는 소결밀도의 증가는 현저하였다. 1600℃에서 순수한 MgO 소결체의 소결밀도는 83.4%인 반면에 30 wt% ZrO_2을 첨가한 경우 소결밀도가 95.2%를 나타내었다. 이처럼 ZrO_2첨가에 의해 MgO의 소결밀도가 증가하는 것은 첫째, ZrO_2 고용에 의한 양이온의 공공(V_M)의 증가로 인하여 Mg이온의 확산이 촉진되는 경우와 둘째, 과잉의 ZrO_2가 입계에 존재함으로써 pining효과로 인한 입계이동성을 감소시킴으로써 소결이 촉진되는 경우[5,6]가 있다. 그러나 본 실

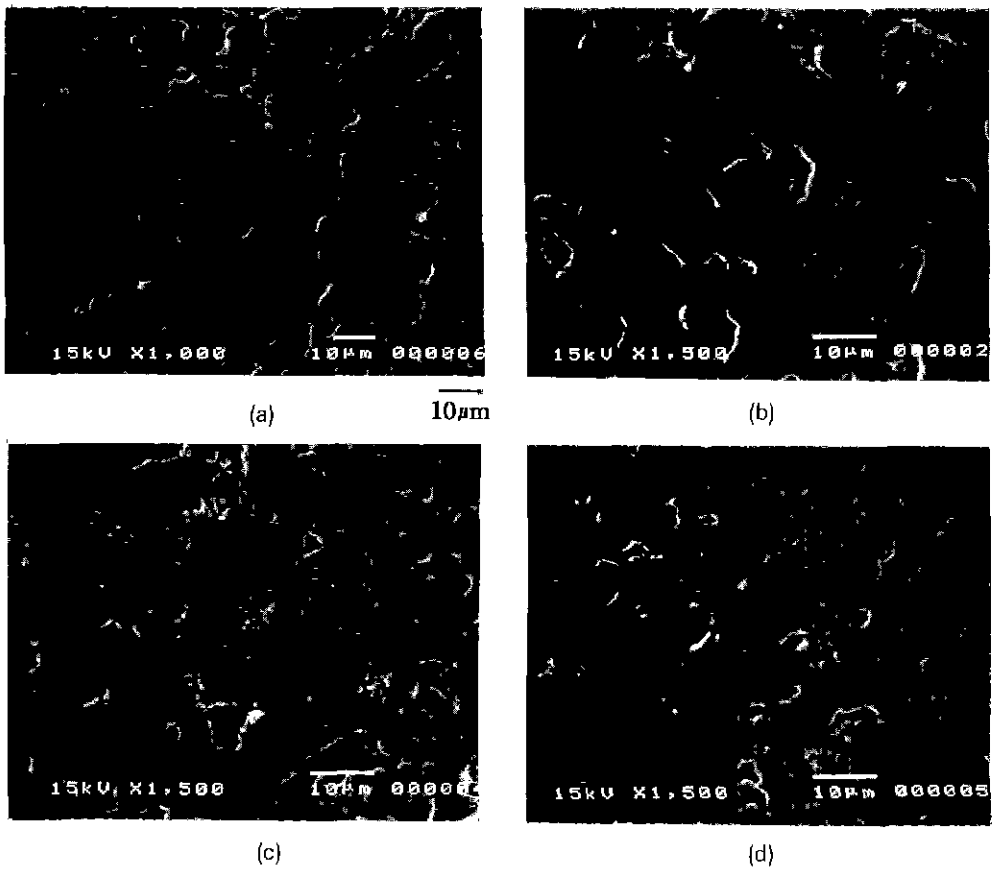


Fig. 4. SEM micrographs in specimens containing various amounts of ZrO_2, at 1600℃ for 2 h.
(a) MgO-0 wt% ZrO_2 (b) MgO-5 wt% ZrO_2 (c) MgO-20 wt% ZrO_2 (d) MgO-30 wt% ZrO_2

험에서의 EDS분석결과(Fig. 2(a))에 의하면 MgO입자내에서 Zr원소의 존재는 확인되지 않았음에도 불구하고 ZrO_2첨가시 소결밀도가 증가하였는데 이것은 ZrO_2첨가시 O^{2-}이온이 높은 배위수를 갖는 Zr^{4+}이온으로 이동하여 정전기적 에너지를 증가시킴으로써 여분의 공공농도 증가에 따른 O^{2-}이온의 이동성의 증가가 그 소결촉진효과에 기인하는 것[7]으로 생각된다.

3.3. 소결체의 미세구조

소결체의 미세구조에 미치는 ZrO_2첨가량의 영향을 알아보기 위하여 1600℃, 2시간 유지한 시편의 연마표면에 대한 SEM사진을 Fig. 4에 나타내었다. 검게 보이는 입자가 MgO이고 희게 보이는 입자가 ZrO_2이다. 대부분의 ZrO_2입자는 MgO 입계에 존재하고 있음을 알 수 있었다. 또한 ZrO_2첨가량이 증가함에 따라 입계기공이 현저히 감소하였으며 MgO 결정립크기 또한 감소하였다. MgO 평균결정립크기는 ZrO_2를 첨가하지 않은 경우 18.4 μm 정도이지만 30 wt% ZrO_2첨가시는 4.8 μm이었다. 일반적으로 첨가제는 MgO격자에 고용되는 것과 입계 또는 입자들 사이에 편석, 석출, 화합물 형태로 존재하여 입계이동 및 용질원자확산 등에 영향[8]을 미치므로 이러한 MgO 평균결정립크기의 감소는 제 2상인 ZrO_2에 의한 MgO 입계이동의 억제에 기인한다.

Fig. 5는 10 wt% ZrO_2를 첨가한 1600℃, 2시간 소결체에서 ZrO_2결정격자내에 고용이 된 Y_2O_3와 MgO 구성원소의 농도분포를 하나의 ZrO_2결정립을 중심으로 나타낸 SEM 및 EDS 분석 결과이다. ZrO_2입자내에서 Zr과 Y원소는 입내의 중심부분에서 높은 농도분포를 나타내고 있는 반면에 Mg성분원소는 ZrO_2 입계주위에 분포되어 있음을 알 수 있다. 이것은 ZrO_2 결정 격자내에 고용된 Mg^{2+}이온 반경이 Zr^{4+}이온 반경보다도 작기 때문에 Mg^{2+}가 ZrO_2내에 들어가면 cubic-CaF_2형의 결정구조에

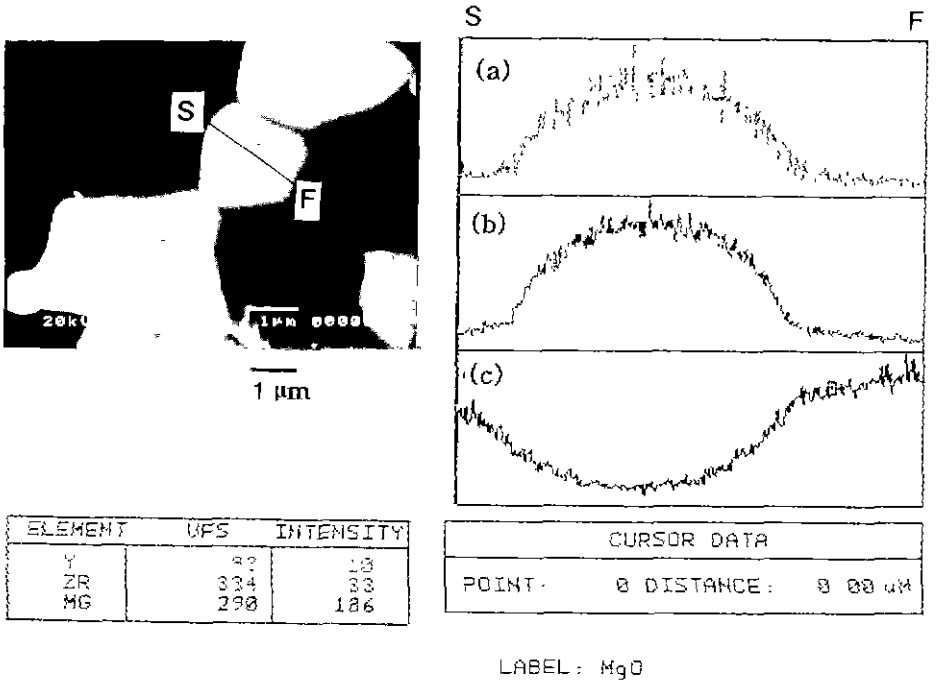


Fig. 5. EDS spectra of ZrO_2 grain in specimen containing 10 wt% ZrO_2 at 1600℃ for 2 h.
(a) Y-element (b) Zr-element (c) Mg-element

서 양이온과 음이온의 이온반경비 즉 0.732보다 크게 되어 구조적으로 불안정하게 됨[9]으로써 소성냉각과정 중에 MgO 성분이 ZrO_2 결정격자로부터 석출이 되어 입계부근에 존재하는 것으로 생각되나 SEM사진상으로는 이를 식별할 수 없었다.

Fig. 6은 1600℃, 2시간 유지한 소결체의 파단면을 ZrO_2 첨가량에 따른 SEM사진이다. 파괴는 입계 및 입내파괴 형태로서 일어났으며 ZrO_2첨가량이 증가함에 따라서 첨가하지 않은 경우에 비하여 입계파괴 형태보다도 입내파괴가 우세하였다.

3.4. 소결체의 강도

Fig 7은 1600℃, 2시간 유지한 소결체를 ZrO_2첨가량에 따른 곡강도값을 나타낸 것이다. 곡강도값은 ZrO_2를 첨가함에 따라서 161 MPa에서 180~240 MPa로 증가하였다.

입자분산형 세라믹스의 강도증가기구는 기지에 분산된 제2상의 존재에 의해서 재료의 고유균열크기 감소에 의한 것과, 분산된 제2상이 crack 생성을 억제, 또는 진행방향을 변화시킴으로써 파괴에너지의 증진에 의한 것으로 보고[10]되어 있다.

Ikuma[11]에 의하면 MgO와 c-ZrO_2 각각의 열팽창계수 $\alpha_{MgO}=13.5\times10^{-6}$/℃, $\alpha_{c\text{-}ZrO_2}=10.0\times10^{-6}$/℃ 및 각각의 탄성률 $E_{MgO}=210$ GPa와 $E_{c\text{-}ZrO_2}=152$ GPa, 고온에서 냉각에 따른 온도차 $\Delta T=1500$℃를 Selsing식[12]에 대입하여 구한 내부응력은 약 900 MPa이었다. 그러나 측정된 MgO의 파괴강도가 1500~200 MPa 정도이었으므로 그는 제2상 부근에 미소균열의 존재를 예상하였으나 소결체의 파단면에 대한 SEM관찰 결과 이를 확인할 수 없었음으로부터 MgO의 빠른 응력완화로 인하여 ΔT에 의해서 실제로 생성된 내부응력의 크기는 파괴강도값 정도를 갖는다고 결론을 지었다.

본 실험에서의 ZrO_2입자분산으로 인한 MgO소결체의 강도증가는 MgO기지와 ZrO_2의 열팽창계수의 차이에 따른 내부응력의 발생에 기인한다기 보다는 기지상에 존재하는 MgO가 제2상의 존재로 인한 결정립성장의 억제효과 때문으로 생각된다.

4. 결 론

마그네시아 소결체의 미세구조와 기계적 성질에 미치는 ZrO_2 첨가영향을 검토하였다.

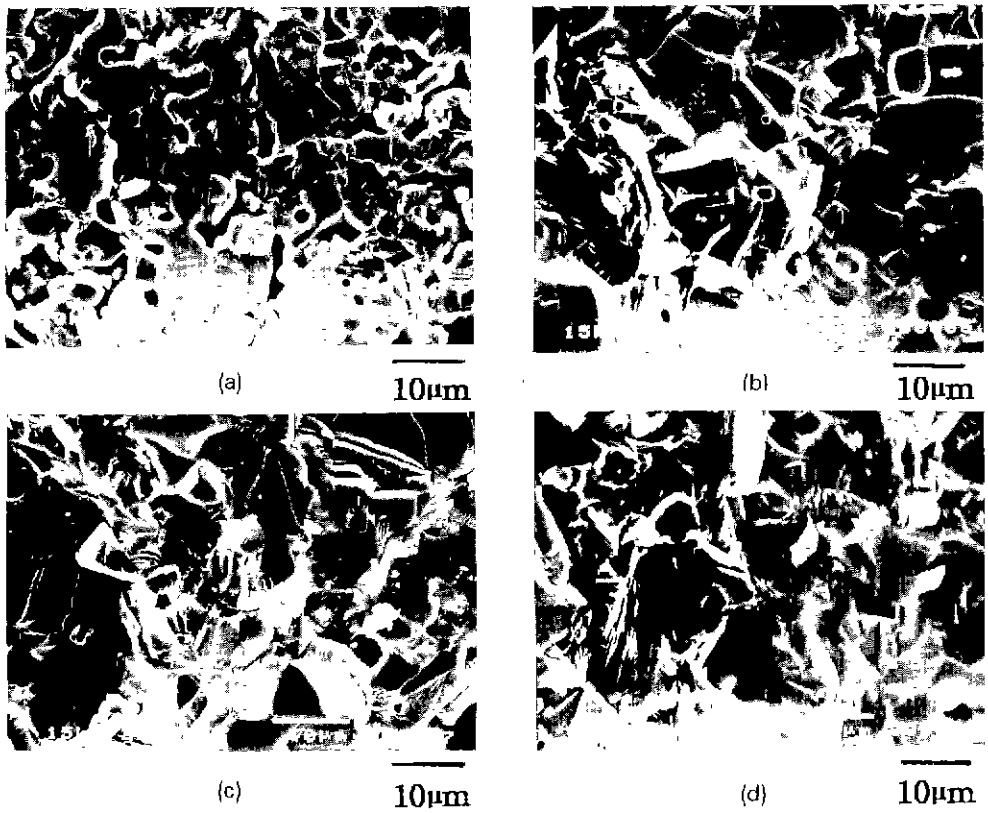


Fig. 6. SEM micrographs of fracture surface of specimens containing various amounts of ZrO_2 at 1600℃ for 2 h.
(a) MgO-0 wt% ZrO_2 (b) MgO-5 wt% ZrO_2 (c) MgO-20 wt% ZrO_2 (d) MgO-30 wt% ZrO_2

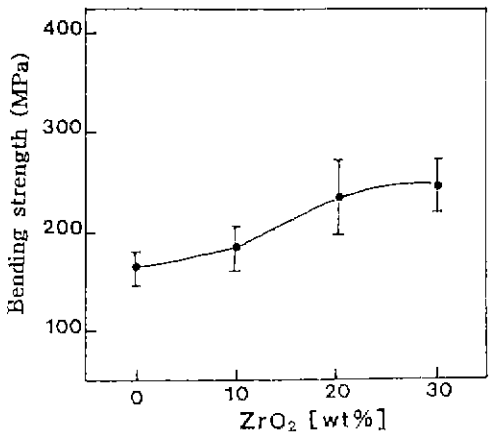


Fig. 7. Relation between the amount of ZrO_2 and the bending strength in specimens fired at 1600℃ for 2 h.

(1) 10 wt% ZrO_2를 첨가한 성형체를 1300~1600℃, 2시간 열처리시 제2상의 결정상은 기지 성분인 MgO의 고용에 의해서 c-ZrO_2상으로 존재하였다.

(2) MgO에 ZrO_2첨가시 1500℃ 이상에서 소결밀도의 현저한 증가가 일어났으며 30 wt% ZrO_2첨가시의 상대 소결밀도는 95.2%(1600℃)이었다.

(3) ZrO_2입자내에 고용이 된 MgO의 양은 약 7.68 wt% 정도이었으며 소성냉각중에 ZrO_2 결정격자내에서 석출되어 입계주위에 존재하였다.

(4) ZrO_2첨가시 MgO의 결정립성장 억제효과가 나타났으며 30 wt%ZrO_2를 함유한 MgO의 평균입자경은 4.8 μm로 작았고, 곡강도값은 240 MPa으로 증가하였다.

REFERENCES

1. T. Okamoto, Y. Ikuma, M Shimaoka and T. Shirotori,

"Thermal Shock Resistance of ZrO_2-Toughened MgO," *J. Ceram. Soc., Jpn.*, **97**(8), 812-817 (1989).
2. A. Nishida and K. Terai, "Effect of Annealing on Properties of MgO-ZrO_2 Composite Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn*, **100**(9), 1113-1116 (1992).
3. A. Nishida, S. Fukuda, Y. Koutoku and K. Terai, "Grain size Effect on Mechanical Strength of MgO-ZrO_2 Composite Ceramics," *ibid*, **100**(2), 191-195 (1992).
4. C.F. Grain, "Phase Relations in the ZrO_2-MgO System," *J. Am Ceram. Soc.*, **50**(6), 288-290 (1967).
5. T.S. Yuan, G.V. Srinivasan, J.F. Jue and A.V. Virkar, "Dul-phase Magnesia-zirconia Ceramics with Strength Retention at Elevated Temperatures," *J. Mater. Sci*, **24**, 3855-3864 (1989).
6. E.A. Colbourn, W.C. Mackroad, "The Calculated Defect Structure of Bulk and {001} Surface Cation Dopants in MgO," *J. Mater. Sci.*, **17**, 3021-3038 (1982).
7. K. Hamano, M. Miyazaki and Z. Nakagawa, "Effect of Addition of Zirconium Oxychloride on Sintering of Magnesia," Report of RLEMTIT, No. 11, 73-81 (1986)
8. M.P. Harmer, "Use of Solid Solution Additives in Ceramic Process," pp. 679-695, Structure and Properties of MgO and Al_2O_3 Ceramics, Vol. 10, edited by W.D. Kingery, The American Ceramic Society, USA (1984).
9. V.S. Stubican and J.R. Hellmann, "Phase Equilibria in Some Zirconia System," pp. 25-36, Science and Technology of Zirconia, Vol. 3, edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio (1981).
10. N. Miyata, "Dispersion Toughening of Ceramics," *Ceramics*, **21**(7), 605-612 (1986).
11. Y. Ikuma and W. Komatsu, "Toughening MgO by Incorporating Zirconia," p. 35-43. Zirconia Ceramics, Vol. 6, edited by Uchida Rokakuho Publishing Co., LTD, Japan (1986).
12. J. Selsing, "Internal Stresses in Ceramics," *J. Am. Ceram Soc.*, **44**(8), 419-423 (1961)