

반응소결에 의한 지르코니아-스피넬 복합체의 제조 및 성질

황규홍 · 김상모

경상대학교 무기재료공학과/첨단소재연구소
(1996년 5월 6일 접수)

The Fabrication and Their Properties of Zirconia-spinel Composites by Reaction Sintering

Kyu Hong Hwang and Sang Mo Kim

Dept. of Ceramic Eng. and AMRI Institute, Gyeongsang Nat'l Univ.
(Received May 6, 1996)

요 약

MgAl의 산화를 이용한 반응소결을 실시하여 스피넬-안정화 지르코니아 복합체를 제조하였다. 가열도중 Mg와 Al이 먼저 산화되었고, 산화된 알루미늄과 마그네시아는 스피넬을 형성하였으며, 마지막으로 산화된 마그네시아에 의해 지르코니아의 안정화가 이루어졌다. Attrition에 의한 금속분말의 분쇄효과 때문에 마그네시아를 직접 첨가한 경우보다 산화공정에 의해 생성된 산화물의 입자크기가 매우 작아 치밀화, 강도, 파괴인성의 향상에 매우 효과적이었다. 스피넬의 생성이 지르코니아의 소결거동과 성질이 효과, 기계적 성질에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

ABSTRACT

The spinel/cubic stabilized zirconia composites were fabricated via the reaction sintering of monoclinic zirconia (baddeleyite) added with MgAl powder. During heating, Mg and Al were oxidized first and subsequently the oxides formed spinel ($MgAl_2O_4$) and finally remained MgO stabilized the zirconia. Because the oxides formed during the oxidation process would have very fine grain size (order of submicron) mainly due to the effects of attrition milling, the reaction sintering was more effective in densification and improvement of strength and fracture toughness than conventional sintering with direct addition of MgO. The sintering behavior, phase transformation during firing and mechanical properties of sintered body were investigated, with emphasis on the relations between spinel formation due to MgAl addition and sintering and mechanical properties.

Key words: ZrO_2 , Zirconia-spinel composites, Baddeleyite, MgAl, K_{IC}

1. 서 론

지르코니아는 높은 용점과 화학적 안정성에 더해 상변태에 의한 인성강화 효과라는 독특한 특성을 가지고 있어서 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다^{1,2)}. 그러나 천연의 지르콘($ZrO_2 \cdot SiO_2$)으로부터 SiO_2 를 분리하는 공정 및 MgO, CaO, Y_2O_3 등의 첨가에 의해 안정화, 또는 부분 안정화시켜야 하는 부가적인 공정들이 필요하여 이에 따른 가격 상승으로 그 활용이 크게 제한되고 있다³⁾. 지금까지 가장 경제적인 원료 제조공정으로 일 반화되어 있는 CaO-안정화, 또는 부분안정화 지르코니아 분말도 다른 요원원료에 비해 고가이기 때문에 특수 내화물등 그 용도가 크게 한정되어 있다. 또한 구조용

지르코니아 분말 및 소결체의 경우에는 순도 및 입도 때문에 가격이 더욱 비싸 그 우수한 기계적 성질에도 불구하고 아직까지는 사용이 매우 미미한 상태에 있다.

따라서 지르콘 대신 SiO_2 의 제거 공정이 따로 필요 없는 천연 바델라이트(baddeleyite)의 활용을 위한 노력을 기울일 필요가 있다. 하지만 바델라이트는 단사정 구조를 가지므로 연마용 분말이나 안료등 분말 상태로의 이용은 가능하지만 직접 소결체로의 응용은 크게 이루어지지 않는다고 있는데 이는 안정화를 위한 공정이 추가되면 다시 가격이 비싸지기 때문이다.

본 연구에서는 단사정 구조의 바델라이트를 안정화시키기 위한 안정화제(stabilizer)로 MgO가 아닌 금속 MgAl 분말을 사용하여 반응소결 시킴으로써^{3,4)} 곧바로

MgO 성분이 고용된 안정화 지르코니아-스피넬계 복합체를 제조하고자 하였다. 이 방법은 부가적인 안정화제의 고용공정 없이 단 한번의 소결공정만으로 안정화된 지르코니아 소결체를 얻을 수 있으나⁶⁾ 스피넬상의 존재 등에 따른 제반 특성변화를 규명하지 않으면 안된다. 따라서 반응소결 조건에 따른 미세조직의 변화, 지르코니아의 상생성 거동 및 강도, 인성 등에 미치는 제반 조건에 대해 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료 분말 및 과립의 제조

본 실험에서 사용한 원료 분말들의 개략적인 특성을 Table 1에 나타내었다. 지르코니아의 원료로 사용한 남아프리카 산의 천연 바델라이트(baddeleyite ; DK-5)는 평균입경이 13 μm 정도인 단사정 지르코니아 분말이었으며, 여기에 산화에 따른 발열반응 및 그에 따른 높은 반응성을 이용하기 위해 첨가한 MgAl(Changsung ; MA) 분말은 평균입경 24 μm 크기의 탄소화합물에 사용되는 원료를 사용하였다.

먼저 바델라이트 분말에 MgAl 분말을 2.5 wt%에서 20 wt%까지 첨가하였으며, MgAl 분말내의 Mg/Al의 조성비에 따른 소결성과 상생성 효과, 기계적 성질에 대한 효과를 비교 검토하기 위해 Mg/Al의 무게비를 40/60, 50/50, 59/41으로 변화시킨 분말을 사용하였다. 여기에 결합제로 2 wt.%의 Poly Ethylene Glycol(Yakuri ; Extra pure, #400)을 첨가한 후 attrition mill에서 지르코니아 볼과 아세톤을 용매로 600 rpm의 회전속도에서 10시간 분쇄 및 혼합하였다. 이를 건조후 80 mesh의 체로 진동시켜 과립을 제조하였다.

2.2. 성형 및 소결

제조된 각각의 과립을 직경 10 mm의 실린더형 시편과

6×6×50 mm의 곡강도 측정용 시편으로 1차 성형한 후 200 MPa의 압력으로 정수압 성형하였다. 성형된 시편을 400°C, 600°C, 800°C, 1200°C, 1400°C에서 4시간 유지하여 먼저 금속 분말을 산화시킨 다음 5°C/min의 승온속도로 1500~1650°C의 온도에서 3시간 동안 공기 분위기로 소결하고 로냉하였다.

2.3. 복합체의 성질

소결된 시편의 밀도를 Archimedes법으로 측정하였으며 지르코니아와 스피넬, MgO상을 확인하기 위해 X-선 회절분석을 행하였다. 입방정상과 정방정상의 존재는 각 상의 (400) 회절 peak로부터 확인하였으며, 단사정상의 존재는 (111) 회절 peak로부터 확인하였다⁸⁾.

이를 #1200의 SiC 연마지까지 연마한 후 1400°C에서 1시간 thermal etching 한 시편을 SEM으로 관찰하였다. 또한 파괴인성(K_{IC})을 측정하기 위해 Vicker's 경도기에서 20 Kgf 하중으로 indentation 하였으며¹³⁾ 이로부터 균열의 진행 거동을 SEM을 통해 관찰하였다.

곡강도는 inner span이 10 mm이고, outer span이 30 mm인 fixture를 이용하여 4점법으로 측정하였는데 모서리에서의 균열 발생을 억제하기 위해 모서리를 400 mesh의 SiC 연마지로 rounding 하였다. 하중속도(cross head speed)는 0.2 mm/min으로 하였으며 시편이 파괴될 때의 최대하중으로부터 MOR에 의한 곡강도를 5개 시편의 평균값으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MgAl 분말의 첨가가 지르코니아의 안정화에 미치는 영향

Fig. 1에는 단사정 구조를 갖는 바델라이트에 MgAl 및 MgO, spinel(MgO·Al₂O₃) 분말을 10~15 wt.% 첨가하여 1550°C에서 소결하였을 때의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 바델라이트 자체의 경우 예상했던 대로 소결 후에도 단사정 상으로 존재하여 냉각시 정방→단사 상전이가 일어나므로 시편이 깨어졌지만 MgAl이 첨가된 시편의 경우 상온에서도 입방정 구조로 안정화되었음을 알 수 있다. 그러나 MgAl 대신 산화물인 스피넬이 첨가된 경우에는 안정화가 이루어지지 않았지만 MgO가 첨가 되면 입방정으로의 안정화가 이루어지는 것으로 미루어 스피넬보다는 금속의 MgAl이 산화되어 생성된 MgO가 지르코니아의 안정화에 기여하는 것으로 생각된다.

Fig. 2에는 MgAl 분말을 10 wt.% 첨가된 시편의 산화 거동을 알기 위하여 각 온도에서 1~4시간 열처리한

Table 1. The Properties of Raw Materials.

	Purity (wt.%)	Surface Area (m ² /g)	Average Particle Size (μm)	Main Impurity (wt.%)
Baddeleyite	>99.2%	1.11	12.8	K ₂ O 0.14 TiO ₂ 0.12 P ₂ O ₅ 0.12
MgAl powder	>50.4% Al	0.47	24.4	Ca 4.82

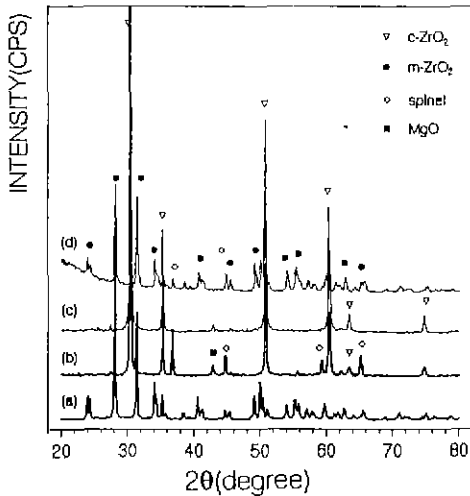


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the sintered zirconia body at 1550°C for 3 hr.
 (a) baddeleyite without addition
 (b) baddeleyite with 10 wt.% MgAl
 (c) baddeleyite with 10 wt.% MgO
 (d) baddeleyite with 15 wt.% Spinel

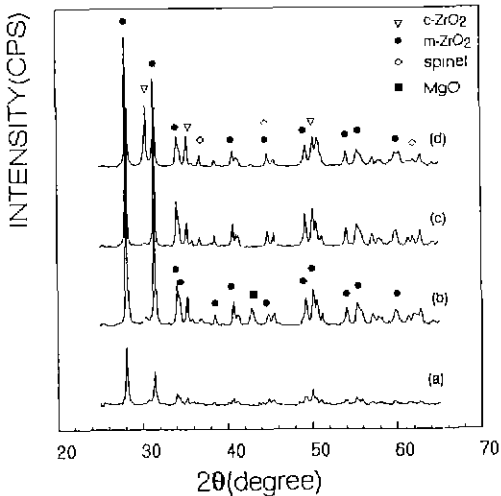


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of reaction-sintered baddeleyite with 10 wt.% MgAl
 (a) oxidated at 400°C for 4 h.
 (b) oxidated at 800°C for 4 h.
 (c) oxidated at 1200°C for 4 h.
 (d) oxidated at 1400°C for 1 h.

후의 X-선 회절분석도를 나타내었다. 400°C에서 4시간 하소한 후에도 대부분의 MgAl이 산화되었음을 볼 수 있으며 800°C에서는 산화된 MgO와 스피넬이 관찰되고 있다. 반면 1200°C에서 4시간 열처리한 후에는 MgO가

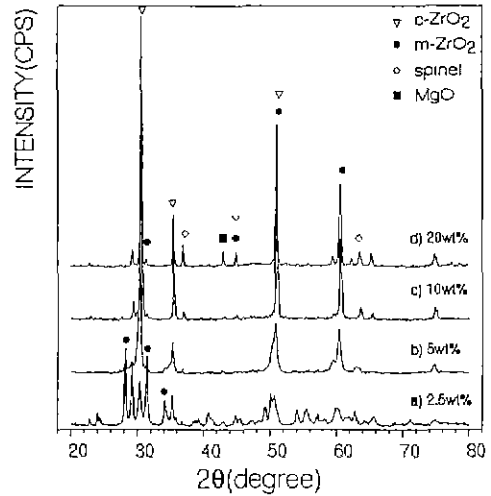


Fig. 3. The X-ray diffraction patterns of reaction-sintered zirconia with 50/50 MgAl sintered at 1550°C for 3 h as a function of MgAl content.

관찰되지는 않지만 아직 입방정 지르코니아 상으로 안정화되지는 않았는데 이는 지르코니아가 1200°C 부근에서 열처리할 경우 ZrO_2 -MgO계 상태도에서 볼 수 있듯이 아직 정방정상으로 존재하기 때문으로 생각된다⁸⁾. 따라서 낮은 온도에서 먼저 MgAl이 산화되어 MgO와 스피넬이 형성된 후 나머지 여분의 MgO가 소결과정중에 지르코니아 격자 내로 확산되어 입방정 지르코니아 구조로 안정화되는 것으로 생각된다.

한편 MgAl이 2.5 wt.% 첨가된 경우를 산화된 후의 MgO 양으로 환산하면 ZrO_2 -MgO 상태도상에서 입방정 + 정방정 영역에 속하므로 Fig. 3에서 보듯이 냉각후 약간의 단사정상과 더불어 입방정 상으로 부분 안정화됨을 알 수 있으며 이때도 스피넬상의 존재를 확인할 수 있었다. 반면 5 wt% 이상을 첨가한 경우는 입방정 단일상에서, 20 wt%를 첨가한 경우는 입방정과 MgO의 2상 영역에서 소결한 경우에 해당되므로 안정화 지르코니아와 스피넬상 외에 여분의 periclase 상이 존재함을 관찰할 수 있었다.

3.2. MgAl의 첨가가 지르코니아의 소결에 미치는 영향

Fig. 4에는 바델라이트에 MgAl 분말을 첨가하여 3시간 소결하였을 때 소결온도에 따른 밀도 변화를 나타내었는데 1550°C에서 소결하는 경우 MgAl의 첨가량이 5~10 wt% 정도까지는 밀도가 증가하다가 그 이후에는 감소하는 경향을 나타냄을 볼 수 있다. 이는 Fig. 5의 SEM

사진에서 보듯이 소량의 MgAl 첨가시 생성된 검은 스피넬 상이 입방정 지르코니아 입자의 입성장을 억제하기 때문에 생각되지만⁷⁾ MgAl의 첨가량이 많아져 스피넬

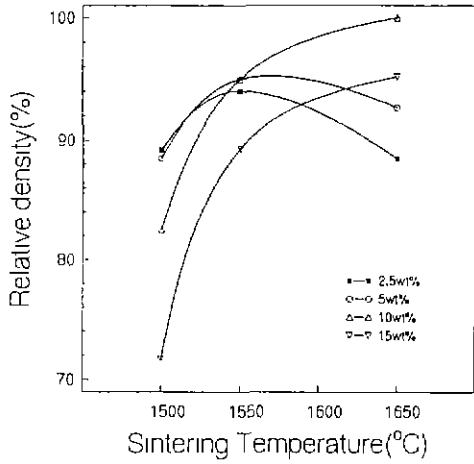


Fig. 4. The relative density of the reaction-sintered zirconia for various MgAl addition content as a function of sintering temperature.

의 양이 많아지면 시편의 부피팽창 및 Fig. 5c), d)에서 보듯이 스피넬이 서로 합체되어 커지므로 밀도가 감소하는 것으로 판단된다. 따라서 MgAl의 첨가량이 5 wt.% 이하로 작은 경우 1550°C 이하의 저온에서 소결하여 높은 밀도를 얻을 수 있었으며 1650°C의 고온에서는 불순물에 의한 과소결이 일어나며 1700°C에서는 용융 연화되어 소결체 제조가 어려웠다.

Fig. 6에는 지르코니아에 금속 MgAl 분말을 첨가하여 1550°C에서 소결하였을 때 소결시간에 따른 소결밀도의 변화를 나타내었다. 소결 중에 MgO의 고용이 비교적 잘 이루어지므로 소결시간이 1시간 정도에서 거의 치밀화가 이루어짐을 볼 수 있다. Fig. 7에는 MgAl 분말중의 Mg 함량 조절에 따른 이론적인 스피넬의 생성량 및 이를 1550°C에서 3시간 소결하였을 때의 소결밀도 변화를 나타내었다. MgAl 중의 Mg 함량이 낮아 스피넬 상이 상대적으로 많이 생성되는 경우 밀도가 낮아지는 것으로 미루어 스피넬의 다량 존재는 치밀화에 나쁜 영향을 주는 것으로 생각된다.

또한 Fig. 8에서 보듯이 산화를 위한 유지온도가 낮을 수록 최종 소결체의 밀도도 높아 고온에서의 급격한

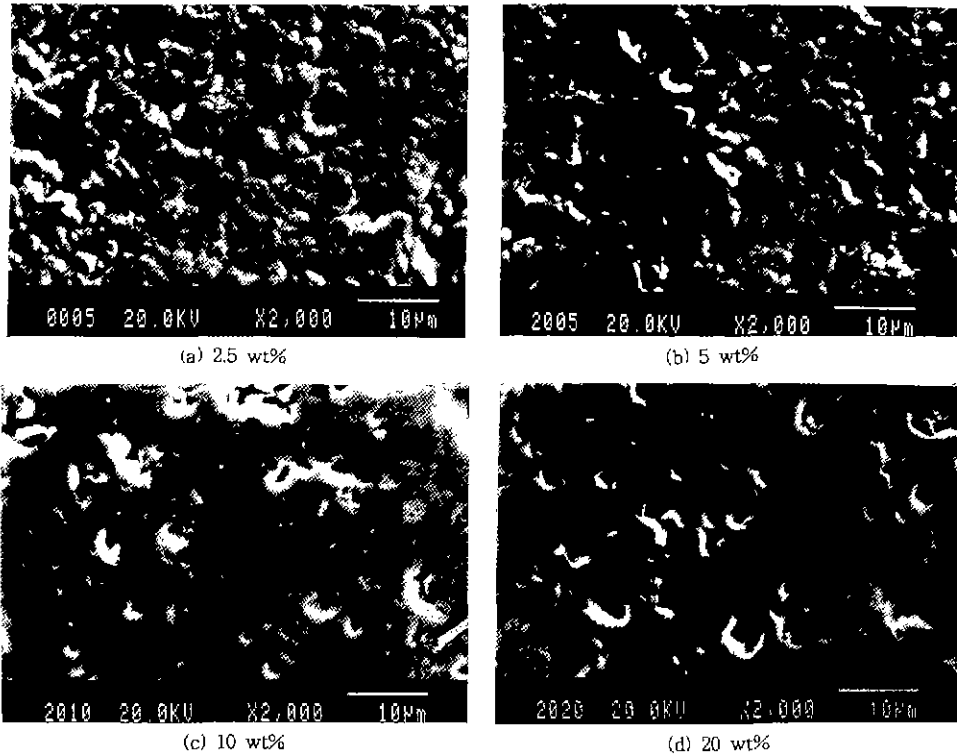


Fig. 5. SEM micrographs of the reaction-sintered zirconia body at 1550°C for 3 h with 50/50 MgAl addition.

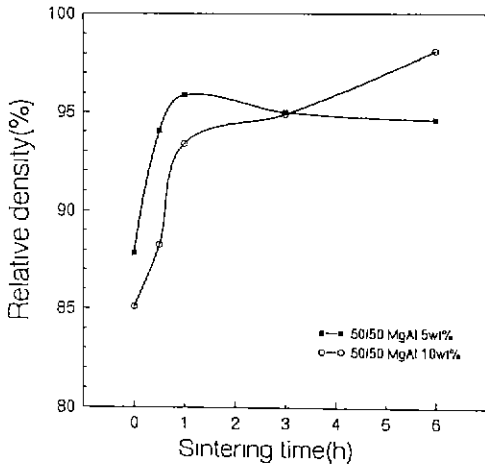


Fig. 6. The relative density of the reaction-sintered zirconia as a function of sintering time.

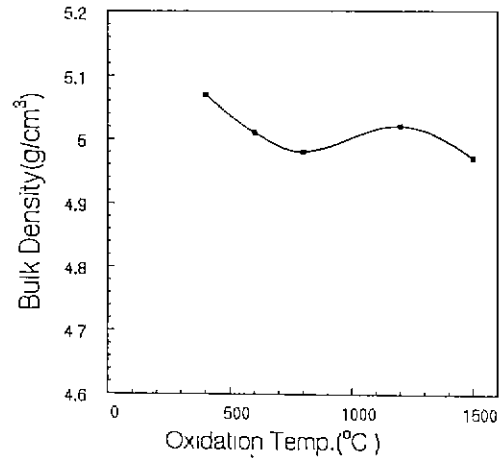


Fig. 8. The bulk density of the reaction-sintered zirconia fired at 1550°C for 3 h as a function of oxidation temperature.

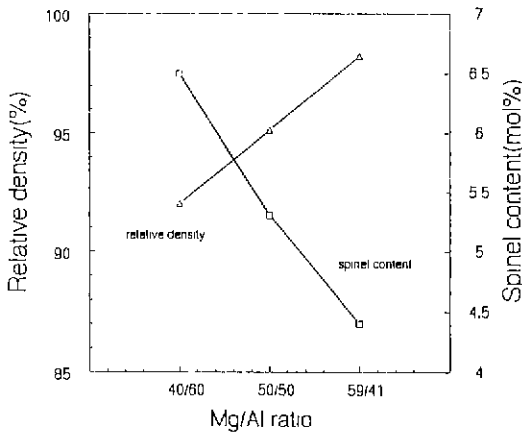


Fig. 7. The density of reaction-sintered zirconia with 5 wt.% MgAl as a function of Mg/Al ratio. (Sintered at 1550°C for 3 h)

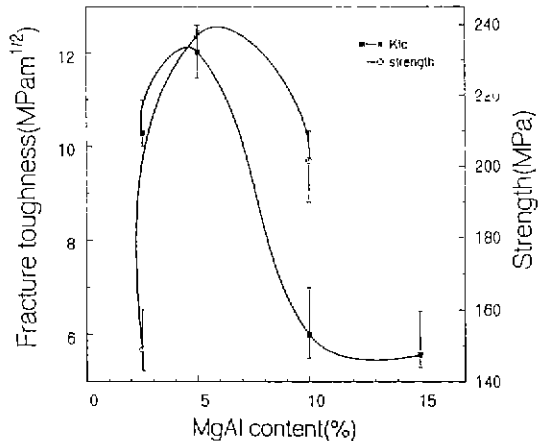


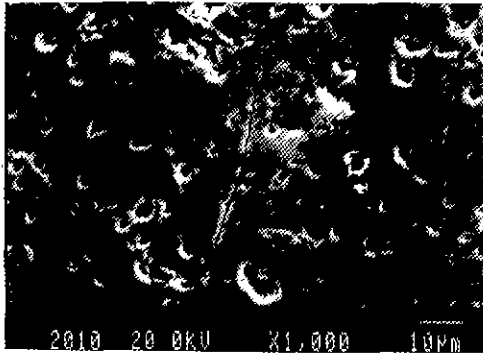
Fig. 9. The a) MOR and b) fracture toughness of the reaction-sintered zirconia with 50/50 Mg/Al ratio as a function of MgAl content.

산화는 바람직하지 않음을 알 수 있다. 결국, 가열 과정 중에 먼저 MgAl의 산화가 일어남과 동시에 스피넬이 생성되며 이때 남아있는 미반응 MgO의 고용은 고온에서의 소결과정중에 일어나 안정화 지르코니아를 형성하는 것으로, 지르코니아의 안정화는 앞서 XRD peak에서 보인 바와 같이 1400°C 이상에서 일어나는 것으로 판단된다.

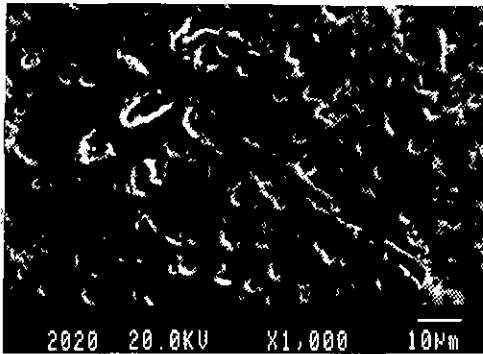
3.3. MgAl의 첨가가 소결체의 기계적 성질에 미치는 영향

Fig. 9에는 1550°C에서 3시간 소결한 반응소결된 안정화 지르코니아-스피넬 복합체의 강도와 파괴인성의 변화를 나타낸 것이다. MgAl의 첨가가 5 wt%인 경우에

최대의 강도와 파괴인성값을 나타내었는데 이는 주로 밀도의 증가 및 지르코니아 입경의 감소에 기인하는 것으로 생각된다. 하지만 스피넬상의 열팽창계수가 입방정 지르코니아보다 작기 때문에 입계에 부정합이 생기므로¹¹⁾ MgAl이 10 wt% 첨가된 경우 Fig. 10a)에서 볼 수 있듯이 어느 정도의 균열 굴절(crack deflection)도 인성 향상에 기여하는 것으로 생각된다⁷⁾. 그러나 과도한 스피넬의 존재는 Fig. 10b)에서 볼 수 있듯이 계면 부정합의 다량 존재에 따른 미세균열 발생이나 스피넬을 관통하는 균열전파(Transgranular fracture) 등에 의해 강도와 파괴인성에 좋지 않은 영향을 주는 것으로 여겨진다.



(a) 10 wt%



(b) 20 wt%

Fig. 10. SEM micrographs of the indentation crack on the reaction-sintered zirconia body at 1550°C for 3 h with the addition of 50/50 MgAl powders.

4. 결 론

단 한번의 소결공정으로 입방정으로 안정화된 지르코니아를 얻기 위하여 단사정 구조를 갖는 천연의 바렐라이트에 금속의 MgAl 분말을 첨가하여 반응소결한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산화물 대신 금속 MgAl의 산화를 이용하여 상대적으로 낮은 온도에서도 스피넬 상이 분산상으로 존재하는 입방정으로 안정화된 지르코니아를 얻을 수 있었다.

2. 가열 도중 MgAl이 먼저 산화되고, 알루미늄과 마그네슘이 반응하여 스피넬을 형성하며, 고온까지도 남아있던 MgO가 지르코니아로 확산해 들어감으로써 안정화가 이루어졌다.

3. 치밀화의 증가 및 분산된 스피넬상의 열팽창계수 차이에 따른 입계 부정합으로 인한 균열굴절에 의해 MgAl의 첨가량이 5 wt%에서 최대의 강도와 인성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 94년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌음.

REFERENCES

1. W.R. Cannon, "Transformation Toughened Ceramics for Structural Applications," pp. 195-228 in J.B. Wachtman, Jr. (Ed.), *Structural Ceramics*, vol. 29 of *Treatise on Materials Science and Technology*, Academic Press, Orlando, Fla., 1989.
2. R.C. Garvie, et al., "Partially Stabilized Zirconia," US Patent 4,279,655 (1981).
3. J.H. Park, et al., "Fabrication of Low-Shrinkage Reaction-Bonded Alumina Ceramics," *J. Kor. Ceram Soc.*, **29**(6), 419-430 (1992).
4. M. Sindel, et al., "Influence of Magnesium-Aluminum Spinel on the Directed Oxidation of Molten Aluminum Alloys," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(9), 2615-18 (1990).
5. 황규홍, 김의훈, "산화물과 금속 복합분말의 attrition milling 및 반응소결: II. 분말의 분쇄특성에 따른 반응소결 거동," *한국요업학회지*, **31**(4), 448-456 (1994).
6. Kyu Hong Hwang, et al., "Sintering Behavior and Mechanical Properties of Reaction-Sintered Zirconia/Spinel Composites," pp. 303-308 in *Sintering and Materials*, ed. by Li Nan, International Academic Publishers, Beijing (1995).
7. JuYoung Kim, "Effect of ZrO₂ Addition and Nonstoichiometry on Sintering and Physical Properties of Magnesium Aluminate Spinel," Phd. Thesis, Case Western Reserve University, January 1992.
8. M.V. Swain, R.C. Garvie, and R.H.J. Hannink, "The Influence of Thermal Decomposition on the Mechanical Properties of Magnesia-Stabilized Cubic Zirconia," *Ibid.*, **66**(5), 358-62 (1983).
9. K. Niihara, et al., "Indentation Fracture Toughness of Brittle Materials for Palmqvist Cracks," pp. 97-105 in *Fracture Mechanics of Ceramics* vol. 5, ed. by R.C. Bradt, et al., Plenum Press, New York (1983).
10. K.T. Faber, et al., "A Statistical Analysis of Crack Deflection as a Toughening Mechanism in Ceramic Material," pp.77-91 in *Fracture Mechanics of Ceramics* vol. 6, ed. by R.C. Bradt, et al., Plenum Press, New York (1983).
11. B.R. Lawn, et al., "Hardness, Toughness and Brittleness. An Indentation Analysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(7-8), 347 (1979).