

폐 상안정 지르코니아 분말로 제조한 소결체의 물성 연구

송오성^{1*}, 박종성¹, 남경주²
¹서울시립대학교 신소재공학과
²(주)극동지앤에스주식회사 신소재개발부

Property of Sintered Y_2O_3 -stabilized Zirconia from Scrap Powders

Oh-Sung Song^{1*}, Jong-Sung Park¹ and Kyung-Ju Nam²

¹Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul

²Department of Advanced Materials Research and Development, Far East G.N.S. CO., LTD.

요약 스크랩 공정으로 제조된 큐빅지르코니아에서 보석용으로 사용되는 부분 외에 일반적으로 버려지는 에지부 폐지르코니아를 분쇄하여 1550°C-2hr의 저온 소결 공정으로 소결한 소결체의 물성을 분석하여 재활용 가능성을 확인해보았다. 비교를 위한 새 지르코니아와 30 mol%- Y_2O_3 혼합분말 (모두 1 μm 길이의 셀룰러형)로 만든 소결체는 직경 $\sim 10 \mu m$ 의 조밀 소결체가 결합된 형태를 보였으나, 1~30 μm 의 크기 및 형태가 일정하지 않은 분말로 제조된 폐지르코니아 소결체는 $\sim 30 \mu m$ 이상의 결정립을 가진 미세구조를 보였다. 새 지르코니아 혼합 분말로 만든 소결체는 cubic상인 Y_2O_3 , $Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$ 와 monoclinic상인 ZrO_2 의 혼합상을 보였으나, 폐지르코니아 분말 소결체의 경우 tetragonal 단일상을 보임을 확인하였다. 폐지르코니아 소결체도 70 이상의 비커스 경도와 4.11 g/cc의 소결밀도를 보여서 구조재료 사용이 가능하였다.

Abstract We newly propose that we may reuse scrap powders ($ZrO_2+8 \text{ mol}\%-Y_2O_3$) as Y_2O_3 -stabilized zirconia (YSZ) sintered products through sintering process at 1550°C for 2hrs. We also prepared the reference specimen from fresh $ZrO_2+30 \text{ mol}\%-Y_2O_3$ powder mixture (cellular type with 1 μm -length). The reference sample showed a dense microstructure with grains of $\sim 10 \mu m$ in diameter, while the sintered sample from scrap powder showed irregular grains of 1~30 μm in diameter. Through XRD analysis, we confirmed that the reference sample has mixed phases of Y_2O_3 (cubic), $Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$ (cubic), and ZrO_2 (monoclinic), while the sintered YSZ sample from scrap powder has only tetragonal phase. Moreover, the sintered YSZ from scrap powder showed vickers hardness and apparent density more than 70 and 4.11 g/cc, which implies that it can be suitable for structural material application.

Ky Wrds : Zirconia, Scrap powder, Skull process, Sintering

1. 서론

지르코니아 (ZrO_2 , zirconia)는 고온에서 내화학 반응성 및 내열성이 우수하여 고온 구조재 또는 고체 전해질로서 많이 사용된다. 지르코니아는 열전도율이 매우 낮고 ($\sim 8 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$) 열팽창계수가 가장 큰 세라믹으로 ($\sim 10^{-5} / ^\circ\text{C}$), 철이나 철 합금의 열팽창계수와 비슷할 뿐만 아니라, 실온에서 높은 굽힘강도(>1000 MPa) 또는 파괴인성(>15 MPa $\cdot \text{m}^{1/2}$)을 나타낸다. [1-4] 지르코니아는

일반적으로 단사정 (monoclinic), 정방정 (tetragonal), 그리고 입방정 (cubic)의 세 가지 동질상을 가지는 것으로 알려져 있으나 환경에 따라 여러 가지 형태를 가지고 있다. [5] 지르코니아는 상온에서 monoclinic상을 유지하다가 1250°C에서 tetragonal 상으로 변태하고 1900°C에서 hexagonal 상으로 변태하며, 2300°C 이상에서 cubic 상의 구조를 갖는다. 이것을 상온으로 다시 냉각시키면 monoclinic 상으로 되돌아간다. [6]

지르코니아의 단결정을 만들기 위해서는 안정한 단사

본 연구는 2009년 중소기업산화연협력사업의 산학협력실지원사업으로 지원되었음.

*교신저자 : 송오성(songos@uos.ac.kr)

접수일 09년 06월 11일

수정일(1차 09년 07월 10일, 2차 09년 07월 27일)

계재확정일 09년 08월 19일

정 상태의 단결정을 용융, 성장시키거나, 입방정상이 상온에서도 안정하게 유지하도록 안정화제를 첨가하여 고온에서 용융시켜 응고, 성장시키는 방법이 있다.

산업적으로 활용도가 높은 큐빅 상의 지르코니아는 고용점(2750℃), 고강도(1500 kg/mm²), 화학적 내식성, 높은 산소이온 전도도, 과학적 성질 등으로 인하여 다이아몬드 대체품, 고온용 렌즈, 적외선 window, 레이저 발전봉, 산소센서 등에 많이 이용되고 있다. [7-10] 상온에서 안정한 큐빅 지르코니아 상을 제조하기 위한 방법으로는 지르코니아에 stabilizer (Y₂O₃, MgO, CeO₂)를 첨가하는 방법 [11]이 있는데, stabilizer 중 MgO나 CaO 등은 안정화도가 좋지 못해 상온 과정에서 tetragonal 상을 형성시킨다든지 편석 (segregation)이 커서 큐빅상을 안정화시키는 첨가제로는 Y₂O₃가 주로 사용된다. 특히, Y₂O₃-ZrO₂계 고용체는 가열 냉각시에 일어나는 단사정 혹은 정방정 상전이를 방지할 수 있으므로 상온에서도 가장 안정한 입방정 상을 유지할 수 있어 산업적으로 주목받고 있다. [12] 이러한 YSZ (Y₂O₃-stabilized ZrO₂)의 경우 stabilizer 인 Y₂O₃ 첨가량에 따라 안정화 정도가 다르다. 부분 안정화된 경우 stress-induced martensite 변태를 이용하여 파괴인성과 강도를 증진시켜 구조용 재료로 사용하기도 하고, 완전 안정화된 경우는 높은 ionic conductivity를 갖는 재료로서 고체 전해질이나 산소센서 및 다이아몬드 대체품이나 렌즈, 적외선 window, 프리즘 등으로 응용된다. [13]

이러한 우수한 특성에도 불구하고 큐빅 지르코니아의 높은 용점으로 인해 결정성장을 위한 용융 그 자체에 문제가 있고, 일반적인 arc fusion 방법을 이용하여 용융한다 하더라도 오염 가능성이 크고 입방정 (cubic)의 결정 성장이 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 고주파 coupling에 의해 결정을 성장시키는 스킨 (skull) 용융법이 많이 사용된다. [8,12,14,15] 스킨 공정에 의한 큐빅 지르코니아 단결정 성장에 관한 연구는 이미 다수의 연구에서 수행된 바 있고, 현재 산업체에서도 스킨 공정에 의해 큐빅 지르코니아를 생산하고 있어 큐빅 지르코니아 생산에 가장 적합한 방법이다.

스킬 공정에 의해 제조된 ZrO₂-Y₂O₃는 앞서 언급한 대로 우수한 특성을 가져 여러 분야에 활용될 수 있으나 특히 다이아몬드의 대체용으로 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 스킨공정에 의해서는 고온의 용해가 이루어지는 안쪽의 단결정 외에 에지부의 소결체가 부산물로 다량 발생하여 궁극적으로 폐기되는 문제가 있어 산업적으로 생산성이 저하되고 가격 경쟁력을 하락시키는 요인이 되고 있다. 이를 해결하기 위해서는 우리나라의 경우 매년 100톤 정도 스킨 공정으로 발생하는 페지르코니아의 재

활용 가능 여부에 대한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 스킨 공정으로 제조된 큐빅지르코니아에서 보석용으로 사용되는 부분 외에 일반적으로 버려지는 페지르코니아를 저온 소결하여 제조한 소결체의 물성을 분석하여 재활용 가능성을 확인하여 보았다.

2. 실험방법

본 실험의 출발원료로는 100 μm 이하의 ZrO₂ (99.9%)와 20 μm이하의 Y₂O₃ (99.99%)를 혼합하여 사용하였고, 안정화제로 사용되는 Y₂O₃의 양은 페지르코니아의 경우 8 mol%, 비교를 위한 지르코니아의 경우 30 mol%로 하였다.

우선 큐빅지르코니아 단결정을 제조하기 위해 출발원료인 ZrO₂-Y₂O₃(8 mol%) 혼합물을 스킨 도가니에 충전하여 고주파 유도를 이용한 스킨공정을 활용하여 큐빅지르코니아 단결정을 성장시켰다. 큐빅지르코니아 단결정 성장 공정 후 보석용이나 장입되는 원료로 쓰이지 못하고 버려지는 스킨 에지부의 ZrO₂-Y₂O₃ 소결체를 100~300 μm(SEM 분석 시 측정된 사이즈) 분쇄하여 사용하였다. 분쇄된 페지르코니아 분말에 성형공정을 위한 결합제로 polyethylene glycol과 polyvinyl alcohol을 각각 5%씩 첨가하였다. 원료 혼합은 증류수를 용매로 사용하여, ZrO₂ 볼과 폴리프로필렌 병을 사용하여 볼 밀링 (ball milling) 하였다. 혼합 후에는 건조 공정을 거친 후, 직경 1.5 cm 디스크 시편이 되도록 상온에서 50 MPa의 압력으로 일축 가압성형 하였다. 성형체는 전기로를 사용하여 공기 분위기에서 3℃/min의 속도로 목표 온도까지 가열하여 소결하였다. 이때 소결온도와 시간은 저에너지 조건으로 각각 1550℃와 2시간으로 고정하였다.

한편 비교를 위하여 출발원료인 ZrO₂-Y₂O₃(30 mol%) 혼합물을 스킨 공정을 제외한 페지르코니아 소결과 동일한 조건으로 소결하여 준비하였다.

페 지르코니아 분말과 소결체의 표면 분석을 위해 광학현미경(×100)을 사용하였고, 미세구조를 분석하기 위해 FE-SEM을 사용하였다.

시료의 결정상의 변화 거동을 알아보기 위하여 각 시편의 표면을 X-선 회절분석 (XRD, PANalytical사, X'pert-pro MPD)을 이용하여 상변화를 관찰하였다. 스캔 영역은 JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards)카드 상에 나타나있는 ZrO₂와 Y₂O₃를 고려하여 2θ를 20°~80° 범위에서 시편의 상을 분석하였다. 얻어진 회절피크로 JCPDS 카드를 이용하여 상을 확인하였다.

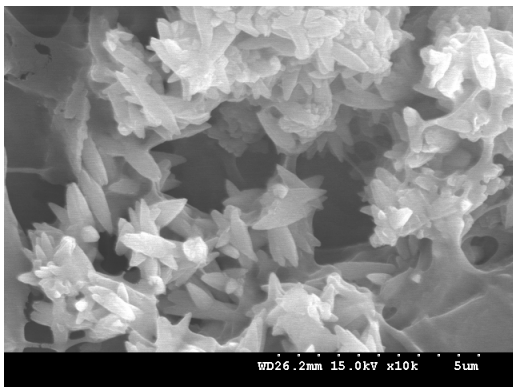
또한 Vickers hardness를 사용하여 1kg의 하중을 가하고 소결된 시편들의 경도를 분석하였다.

소결전후의 밀도의 변화를 확인하기 위해 새분말과 폐 분말의 그린성형체의 밀도 질량/부피의 관계로 판단하였고, 소결체들의 겉보기밀도는 (대기중의 무게-수중 무게)/ 대기중 무게의 관계를 이용하여 측정하였다.

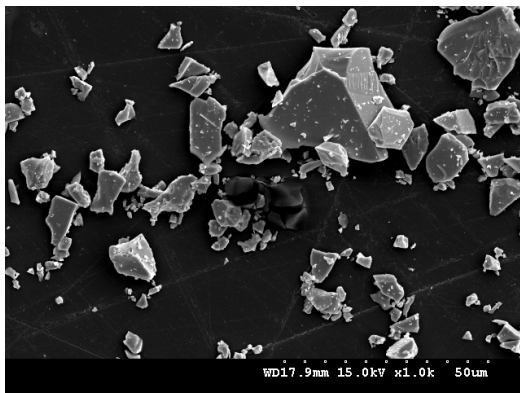
3. 실험결과 및 토의

그림 1에는 소결하지 않은 새 지르코니아 혼합분말 ($ZrO_2+Y_2O_3$)과 스킨 용융시 에지부를 파쇄한 폐지르코니아 분말의 표면을 FESEM으로 관찰한 이미지를 나타내었다.

그림 1(a)에 보인 새 지르코니아 분말의 경우, $2\ \mu m \times 1\ \mu m$ 정도로 길쭉하면서 끝이 둥근 형태를 가진 셀룰러형 분말임을 확인하였다. 그림 1(b)에 보인 폐지르코니아 분말의 경우 크기나 형태가 일정하지 않은 $5\sim 30\ \mu m$ 크기의 끝이 각진 불규칙한 분말임을 확인하였다.



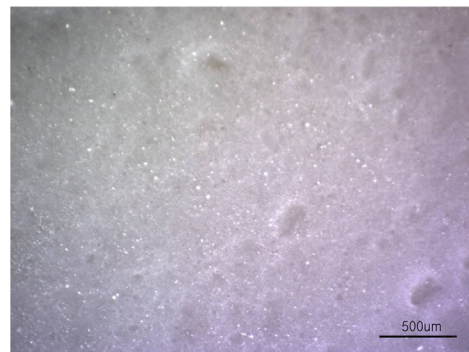
(a)



(b)

[그림 1] FESEM 이미지 (a) 새 지르코니아 혼합 분말, (b) 폐 지르코니아 스크랩 분말.

그림 2에는 새 지르코니아와 폐지르코니아 소결체의 표면을 광학 이미지($\times 100$)로 관찰한 결과를 나타내었다. 그림 2(a)에 보인 새 지르코니아 소결체의 경우 광학현미경의 분해능 한계로 인해 미세한 지르코니아 소결체의 형태를 파악하기 어려웠으나, 별 특이점 없이 매끈한 표면을 보임을 확인하였다. 폐 지르코니아 소결체(그림 2(b))의 경우 크기나 형태가 일정하지 않은 분말이 불규칙적으로 결합되어 있고, 원으로 표시한 바와 같이 표면에 폐지르코니아 분말 파쇄시 혼입된 철 산화물로 인한 갈색 반점이 관찰되었으나 육안으로 관찰할 경우 소결체의 외관 특성에는 아무런 영향을 끼치지 않았다.



(a)

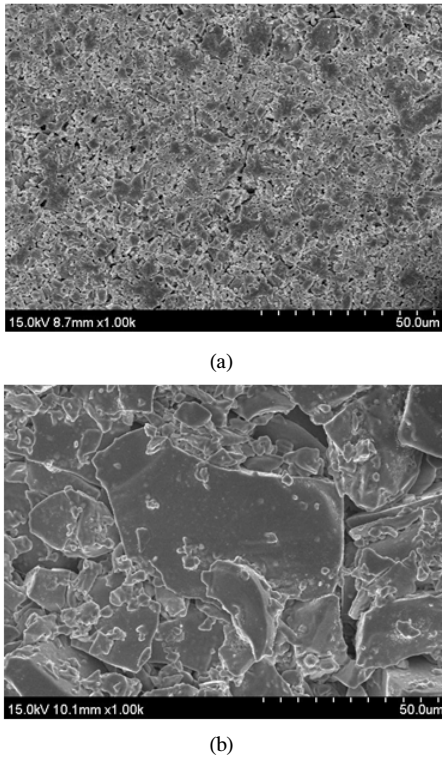


(b)

[그림 2] 광학 이미지 (a) 새 지르코니아 소결체, (b) 폐 지르코니아 소결체.

그림 3에는 기준이 되는 새 지르코니아 소결체와 폐지르코니아 소결체의 표면을 FESEM으로 관찰한 이미지로 나타내었다. 그림 3(a)에 보인 지르코니아의 경우, $2\ \mu m \times 3\ \mu m$ 정도의 장방형 결정립이 조밀하게 결합된 형태를 보임을 확인하였다. 그러나 그림 3(b)에 보인 폐지르코니아의 경우, 크기 및 형태가 일정하지 않은 분말이 불규칙하게 결합된 형태를 보여 기존의 새 지르코니아와는 다른 형태를 보였다. 이는 YSZ가 결정화되는 과정에서 에지부

에는 열에너지가 불균일하게 전달되어 결정크기가 일정하지 않고, 분말을 제조하기 위한 파쇄 과정으로 인해 끝이 각진 다각형 분말 형태를 가진 분말이므로 소결 과정에서 더욱 불규칙한 기공의 생성이 가능하다고 판단되었다.



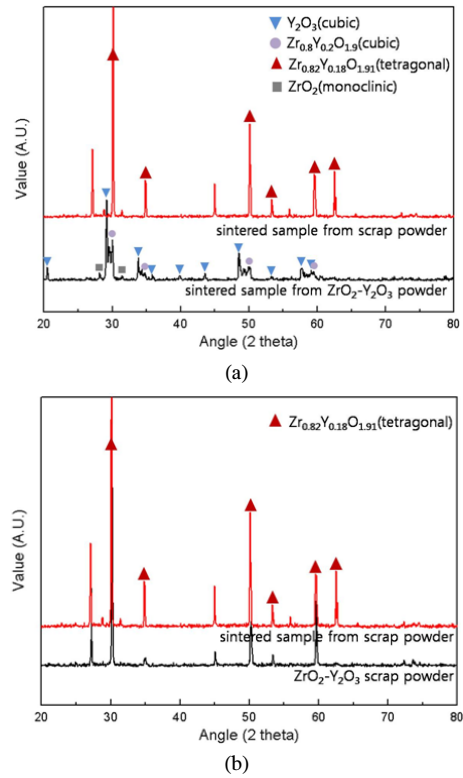
[그림 3] FESEM 이미지 (a) 새 지르코니아 소결체, (b) 폐 지르코니아 소결체.

그림 4에는 새 지르코니아 분말 소결체, 폐 지르코니아 분말 및 소결체를 $2\theta=20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 에서 조사한 XRD 회절피크를 비교하였다. 그림 4(a)에는 지르코니아 및 폐 지르코니아 소결체 결정상 변화를 나타내었다. 기존 새 지르코니아 소결체의 경우 cubic상인 Y_2O_3 , $Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$ 와 monoclinic상인 ZrO_2 의 피크를 보였으나, 폐지르코니아 분말 소결체의 경우 기존 지르코니아와 다른 tetragonal상인 $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ 피크를 보였다. 새 지르코니아의 경우 다량의 Y_2O_3 첨가로 인해 비교적 낮은 온도에서도 안정한 큐빅상을 형성할 것이 예상되었으나 소결시간이 상대적으로 짧아 잔류 monoclinic상이 남았다고 판단되고, 폐지르코니아의 경우는 낮은 Y_2O_3 첨가량으로 인해 cubic상과 tetragonal상의 혼합상이 예상되었으나 소결전후 모두 tetragonal상으로 밝혀져 스킵 용융 공정의 부산물인 YSZ는 실제로는 Y_2O_3 가 적게 함유된

tetragonal상을 확인하였다.

그림 4(b)에는 폐 지르코니아 파우더 및 소결체의 XRD 회절피크를 나타내었다. 폐 지르코니아 파우더 및 소결체는 같은 $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ (tetragonal) 피크를 보여 소결 전후의 상이 같음을 확인하였다.

따라서 폐지르코니아 소결체가 $1550^{\circ}C$ 의 저온소결에서는 모두 tetragonal상을 가져 cubic상을 요구하는 용도로는 사용할 수 없었다.



[그림 4] XRD 패턴 (a) 지르코니아 및 폐 지르코니아 소결체, (b) 폐 지르코니아 파우더 및 소결체.

표 1에는 기존 지르코니아 소결체와 폐 지르코니아 소결체의 비커스 경도를 나타내었다. 폐지르코니아 소결체의 비커스 경도는 74 정도로 기존 지르코니아 소결체의 비커스 정도인 109에 비해 낮은 경도를 보임을 확인하였다. 이는 FESEM 이미지(그림 3(b))에서 보인 바와 같이 기존의 지르코니아 파우더가 작고 원통형 입도를 보여 소결체 형성시 충진율이 높아 경도가 높게 측정된 것으로 판단되었다. 이와 반대로 폐 지르코니아 소결체의 경우 불규칙한 다각형 형태를 보인 폐 지르코니아 파우더로 인해 결합 특성이 떨어져 경도가 낮게 측정된 것으로

판단되었다.

[표 1] 기존 지르코니아 소결체와 폐 지르코니아 소결체의 비커스 경도

samples	Vickers hardness
sintered sample from ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ powder	109
sintered sample from scrap powder	74

한편 표 2에는 기존 지르코니아 분말과 폐 지르코니아 분말의 그린성형체의 밀도와 소결체의 밀도를 나타내었다. 통상의 단결정 큐빅지르코니아의 이론밀도가 4.98 g/cc임에 비해 그린성형체의 밀도가 거의 비슷함에도 불구하고 최종소결체의 밀도는 이론밀도의 약 80%인 4.11을 보였고 이는 새 지르코니아 분말로 만든 것에 비해 폐 분말로 만든 지르코니아가 비슷하거나 오히려 우수할 수 있음을 의미하였다.

[표 2] 기존 지르코니아 분말과 폐 지르코니아 분말의 그린성형체 밀도와 소결체의 밀도

samples	Green	Sintered
Density of the sintered sample from ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ powder	3.07	4.00
Density of the sintered sample from scrap powder	3.76	4.11

4. 결론

스컬 공정으로 얻어진 에지부의 다결정 큐빅지르코니아 분말을 재소결하여 제조된 폐지르코니아 소결체의 경우 표면에 폐 지르코니아 분말 파쇄시 흡착된 철 산화물로 인한 갈색 반점이 관찰되나 소결체의 특성에는 아무런 영향을 끼치지 않았다. 기존 지르코니아의 경우 2 μm × 3 μm 정도의 원통형 입도를 가진 분말이 조밀하게 결합된 형태를 보였으나, 폐지르코니아의 경우 크기 및 형태가 일정하지 않은 분말이 불규칙하게 결합된 형태를 보여 기존의 지르코니아와는 다른 형태를 보였다. 기존 지르코니아 소결체의 경우 cubic상인 Y₂O₃, Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}와 monoclinic상인 ZrO₂의 피크를 보였으나, 폐지르코니아 소결체의 경우 기존 지르코니아와 다른 tetragonal상인

Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91} 피크를 보여 폐지르코니아 소결체의 경우 tetragonal 단일상을 보임을 확인하였다. 또한 이들의 경도와 소결밀도도 새 분말로 만든 소결체 정도로 우수할 수 있었다.

참고문헌

- [1] N. Claussen, "FRACTURE TOUGHNESS OF Al₂O₃/ZrO₂ WITH AN UNSTABILIZED ZrO₂ DISPERSED PHASE", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 59 (1-2), pp. 49-51, 1976.
- [2] F. F. Lange, "Transformation toughening - Part 4 Fabrication, fracture toughness and strength of Al₂O₃-ZrO₂ composites", Journal of Materials Science, Vol. 17, pp. 247-254, 1982.
- [3] J. Wang, R. Stevens, "Toughening mechanisms in duplex alumina-zirconia ceramics", Journal of Materials Science, Vol. 23, No. 3, pp. 804-808, 1988.
- [4] M. Hirano, H. Inada, "Strength and phase stability of yttria-ceria-doped tetragonal zirconia/alumina composites sintered and hot isostatically pressed in argon-oxygen gas atmosphere", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 74, pp. 606-611, 1991.
- [5] C. J. Howard, E. H. Kisi, O. Ohtaka, "Crystal Structures of Two Orthorhombic Zirconias", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 74, No. 9, pp. 2321-2323, 1991.
- [6] Levin E. M., Robbins, C. R. and Mc Murdie, H. F., "Phase Diagrams for Ceramists", ed. M. K. Reser, American Ceramic Society, Columbus, OH, Fig. 5251 pp. 141, 1964.
- [7] V. I. Aleksandrov, V. V. Osiko, A. M. Prokhrov, V. M. Tatarintsev, "Synthesis and Crystal Growth of Refractory Materials by RF Melting in a Cold Container", North-Holland Publishing Co., Amsterdam, Netherlands, pp. 421-480, 1978.
- [8] A. Baermann, W. Guse, H. Saalfeld, "Characterization of different (Me,Zr)O₂ single crystals grown by the "skull-melting" technique", Journal of Crystal Growth, Vol. 79(1-3), pp. 331-335, 1986.
- [9] D. B. Zhang, X. M. He, J. P. Chen, J. C. Wang, Y. F. Tang, B. L. Hu, "Research on crystal growth and defects in cubic zirconia", Vol. 79(1-3), pp. 336-340, 1986.
- [10] R. C. Buchanan, S. Pope, "OPTICAL AND ELECTRICAL

PROPERTIES OF YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA (YSZ) CRYSTALS". Journal of the Electrochemical Society, Vol. 130, No. 4, pp. 962-966, 1983.

- [11] K. R. Han, S. J. Park, K. S. Hong, H. W. Jun, "Preparation of Sintered ATZ by Sol-Gel Process and Properties", J. Kor. Soc. Anal. Sci., Vol. 6, No. 2, pp. 225-229, 1993.
- [12] V. I. Aleksandrov, V. V. Osiko, A. M. Prokhrov, V. M. Tatarintsev, "Synthesis and Crystal Growth of Refractory Materials by RF Melting in a Cold Container", North-Holland Publishing Co., Amsterdam, Netherlands, pp. 421-480, 1978.
- [13] Y. K. Paek, J. H. Ahn, "Sintering Atmosphere Effect on the Grain Size and Phase Distribution of a Zirconia", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 36, pp. 1198-1204, 1999.
- [14] R. Aragon, "Skull melter single crystal growth of magnetite (Fe₃O₄)-ulvospinel (Fe₂TiO₄) solid solution members", Journal of Crystal Growth, Vol. 61, No. 2, pp. 221-228, 1983.
- [15] D. Michel, M. Perez, Y. Jorba, R. Collongues, "Growth from skull-melting of zirconia-rare earth oxide crystals", Journal of Crystal Growth, Vol. 43, No. 4, pp. 546-548, 1978.

송 오 성(Oh-Sung Song)

[종신회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학과 (공학박사)
- 1997년 9월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

반도체 재료, 자성 재료, 보석재료

박 종 성(Jong-Sung Park)

[준회원]



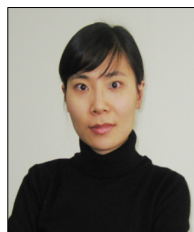
- 2008년 2월 : 서울시립대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2008년 2월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 석사과정

<관심분야>

반도체 재료, 자성 재료, 태양전지

남 경 주(Kyung-Ju Nam)

[정회원]



- 2001년 2월 : 동신대학교 보석공학과 (공학사)
- 2003년 2월 : 동신대학교 보석공학과 (공학석사)
- 2006년 2월 : 동신대학교 보석공학과 (공학박사)
- 2006년 8월 ~ 현재 : 극동지앤에스주식회사 책임연구원

<관심분야>

보석재료