

16mol% CaO-84mol% ZrO₂ 固溶體의 燒結特性에 關한 研究

朴 金 喆 · 崔 泳 變*

漢陽大學校 無機材料工學科

(1983年 10月 6日 接受)

A Study on Sintering Behavior of 16 mol% CaO-84mol% ZrO₂ Solid Solution

Kuem-Churl Park and Young-Sup Choi*

Dept. of Inorganic Material Eng. Han Yang Univ.

(Received Oct. 6, 1983)

ABSTRACT

A batch mixture was prepared as 16mol% CaO-84mol% ZrO₂ of reagent-grade powder.

The monoclinic Zirconia powder had an average particle size of 9.24 μm and calcium carbonate powder had a reported purity of 99.7 weight percent and mean particle size of 24.37 μm .

The specimens were fired at 1400, 1500, 1650 and 1750°C for 0, 3, 5 and 7 hours, respectively. After fired, the specimens were investigated using Scanning electron microscopy. Density, Porosity, Compressive strength, Modulus of rupture, and Thermal expansion were measured. X-ray diffraction analysis was also carried out. The results are as follows;

- 1) As the firing temperature or soaking time was increased, firing linear shrinkage, apparent density, compressive strength and modulus of rupture increased but apparent porosity decreased.
- 2) Cubic and monoclinic Zirconia was found at 1400°C and cubic Zirconia found above 1500°C.
- 3) The specimens fired at 1400°C without soaking displayed thermal expansion curves by monoclinic \rightleftharpoons tetragonal transformation and no transformation was found at 1400°C for 5hrs and above 1500°C
- 4) The lattice parameter had constant value of 5.1345 Å through all the ranges of firing temperature.
- 5) The higher the firing temperature was or the longer the soaking time was, the larger the grain size was.

1. 緒 論

Geller 및 Yavorsky¹⁾는 Zr⁴⁺와 ion 半徑이 비슷한 Cubic 型 構造를 가진 金屬 ion이 ZrO₂의 格子中에 들어가 固溶體를 만들므로써 Monoclinic \rightleftharpoons Tetragonal 相轉移가 抑制됨을 알았으며, 이와같은 轉移現象이 없는 安定化 Zirconia^{2)~5)}는 넓은 範圍의 組成과 溫度에서 存在한다고 알려져 있다.

ZrO₂-CaO 系에서의 Cubic solid solution 存在領域은

* 朝鮮耐火(株) 技術研究所

* Chosun Refractories Co., Research Center.

많은 研究者^{2)~9)}에 依하여 報告된 바 있으나 組成과 溫度範圍가 若干씩 相異하게 나타나고 있다.

本 研究은 Stubican이 發表한 ZrO₂-CaO 系 狀態圖의 Cubic solid solution 領域內에서 生成溫度가 가장 낮은 16mol% CaO-84mol% ZrO₂ 組成에서 生成 溫度와 維持時間은 變化시켰을 때의 固溶體의 特性을 究明한 것으로써 CaO 源으로 特級試藥 CaCO₃를 使用하고 ZrO₂는 平均粒徑가 9.24 μm 인 試藥을 使用하여 組成이 16 mol % CaO-84 mol % ZrO₂가 되게 하여 各各 1400, 1500, 1650, 및 1750°C로 燒成하고 各 溫度에서 0, 3, 5 및 7時間씩을 維持시킨後 自然 冷却시켰을 때

나타나는 특성은 X-線 回折分析, 熱膨脹, 比重, 氣孔率, 強度, 電子顯微鏡에 의한 組織 觀察 등으로 究明하였다.

2. 實驗 方法

2-1 試片 製造

平均 粒徑이 9.24 μm 인 Monoclinic 相의 ZrO_2 와 24.37 μm 인 Calcite 相의 CaCO_3 試藥을 使用하여 組成은 16mol % CaO -84 mol% ZrO_2 로 一定하게 하고 Aceton 을 加하여 均一 混合하였다. 混合 試料는 乾燥後 10×10×40 mm 및 12.5 ϕ ×10mm 의 試片이 되게 金屬 mold 를 利用하여 1400 kg/cm² 壓力로 成形하였다. 成形된 試片은 燒成溫度가 1750 및 1650°C 인 것은 LaCrO₃ 發熱體 電氣抵抗爐에서 1500 및 1400°C 의 것은 SiC 發熱體 電氣抵抗爐에서 各各 約 4°C/min 의 昇溫 速度로 燒成하였으며, 各 燒成溫度에서 各各 0, 3, 5 및 7 時間 維持시킨後 爐冷하였다. 또 各 燒成溫度에서 維持시키지 않은 試片中에는 air quenching 한 것도 만들었다.

2-2. 試驗 方法

겉보기 比重 및 氣孔率 測定은 ASTM C 830-19 에 準한 眞空法에 따랐으며 溶媒는 比重 0.782 의 燈油를 使用하였다. 熱膨脹 試驗은 日本 Eko Co. 의 高溫熱膨脹試驗機 (HD-52 型)에서 4.1°C/min 의 昇溫 速度로 1500°C 또는 1400°C 까지 自動으로 測定하였으며 X-線 回折 分析은 日本 Rigaku Co. 의 X-線 回折分析 裝置를 利用하여 解析하였으며 이때 測定條件은 $\text{CuK}\alpha$, $2\theta=15\sim75^\circ$, Scanning speed: 2°/min, filter: Ni 이다. 特히 Cubic ZrO_2 의 主 peak (111)面에 對한 2θ 값은 $29^\circ \leq 2\theta \leq 32^\circ$ 範圍에서 0.01° 간격으로 解析하였으며 이때 $d(\text{\AA})$ 값은 $\lambda=2d \sin \theta$ 關係에서 求하였다. 組織 觀察은 試片을 37% HF 에 20~30 秒間 Ething 處理한後 日本 Hitachi Co. 의 SEM을 利用하여 1000 倍로 觀察하였으며 壓縮強度 測定은 disc 型 試片으로 東京機械製作所의 壓縮強度試驗機에서, 또 彎曲強度 測定은 Bar 型 試片으로 Marui Co. 의 universal bending tester 에서 各各 試驗하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1. 燒成 線 收縮率

試片의 燒成 線 收縮率 測定結果는 Fig. 1 과 같다. 燒成溫度가 높고 維持時間이 길수록 燒成 線 收縮率은 增加하고 있으며 또한 各 燒成溫度에서 維持시킨 경우에는 1650°C까지는 收縮率 變化가 急하고 以後 1750

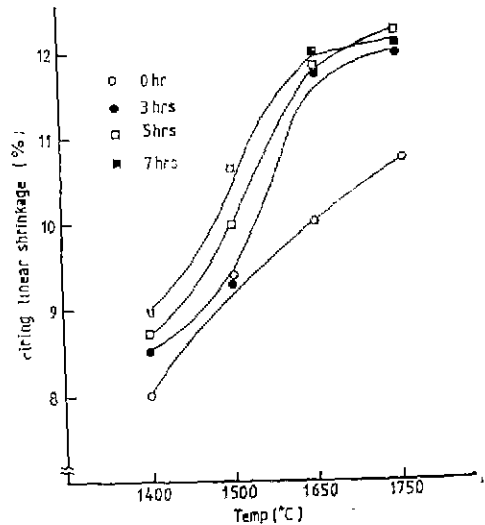


Fig. 1. Firing linear shrinkage of specimens fired at various temperatures with soaking times

°C까지는 緩慢한 變化를 나타내고 있는데 1400°C에서는 8.0~9.0% 1750°C에서는 10.8~12.2%의 收縮率을 나타내고 있다. 特히 1650°C以後에서는 收縮率 變化가 緩慢한 것으로 보아 燒結과 固溶이 大部分 進行된 것으로 생각된다.

3-2 겉보기 比重 및 겉보기 氣孔率

겉보기 比重과 겉보기 氣孔率 測定結果를 顯示하면 各各 Fig. 2, 3 과 같다. Fig. 2에서의 겉보기 比重은 燒成溫度가 높고 維持時間이 길어짐에 따라 增加하고 있으며 Fig. 3의 겉보기 氣孔率은 Fig. 2의 겉보기 比重

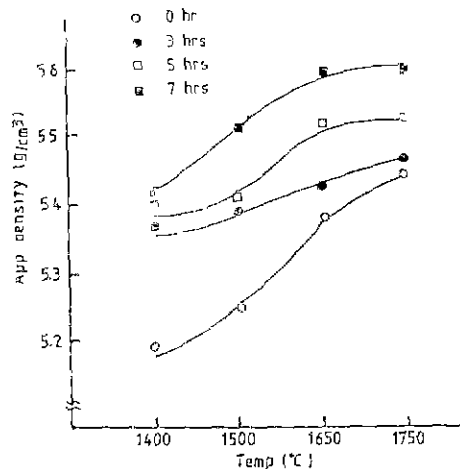


Fig. 2. App. density of specimens fired at firing temperatures with soaking times.

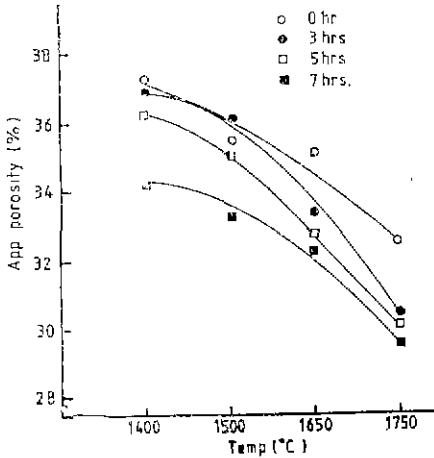


Fig. 3. App. porosity of specimens fired at firing temperatures with soaking times.

이나 Fig. 1의 燒成線 收縮率의 增減傾向과는 反對로 나타나고 있으며 固溶體의 安定度와 氣孔度가 反比例關係¹⁰⁾에 있음을 立證하고 있다.

3-3. X-線 回折 分析

1400 °C에서 維持 時間을 變化시켜 燒成한 試片의 X-線 回折圖는 Fig. 4와 같으며 여기서 모든 試片이 Monoclinic ZrO₂ 와 Cubic ZrO₂ peak가 나타나고 있고 維持時間이 길수록 Monoclinic ZrO₂ 主 peak의 Intensity는 若干씩 微弱해 짐을 알 수 있다. 1500, 1650 및 1750 °C에서 維持時間을 各各 變化시켜 燒成한 試片의 X-線 回折圖는 Fig. 5~7의 例와같이 全部

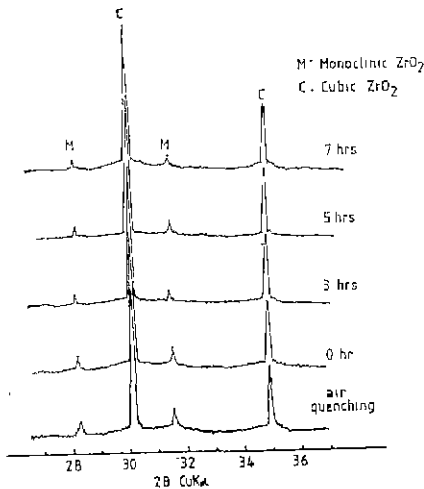


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of specimens fired at 1400 °C with Soaking times.

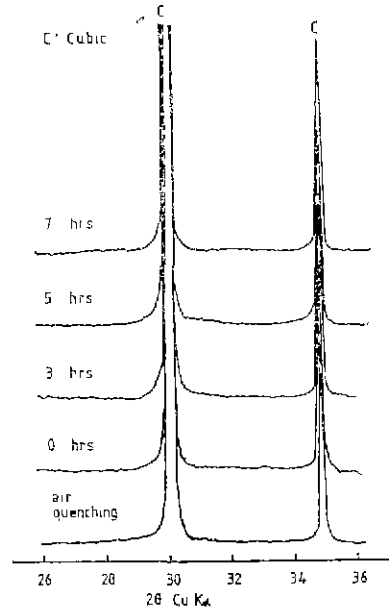


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of specimens fired at 1500 °C with soaking times.

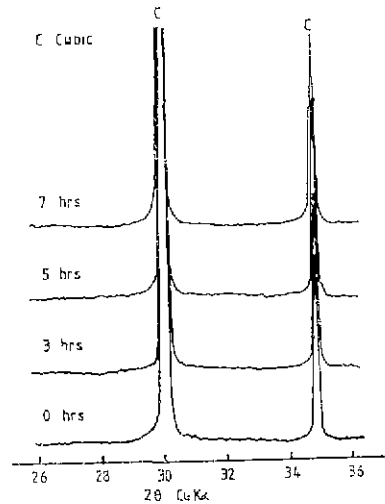


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of specimens fired at 1650 °C with soaking times.

Cubic ZrO₂ peak 만 나타나고 Monoclinic ZrO₂ peak는 確認할 수 없었다. 이는 CaO 16mol% 添加한 ZrO₂는 1500 °C 以上에서는 完全한 Cubic ZrO₂ solid solution 領域임을 立證하고 있는데 이 組成에서의 相 變化를 確實히 파악하기 爲하여 別途 試片을 1450 °C에서 燒成하여 X-線 回折 分析한 結果는 Fig. 8과 같

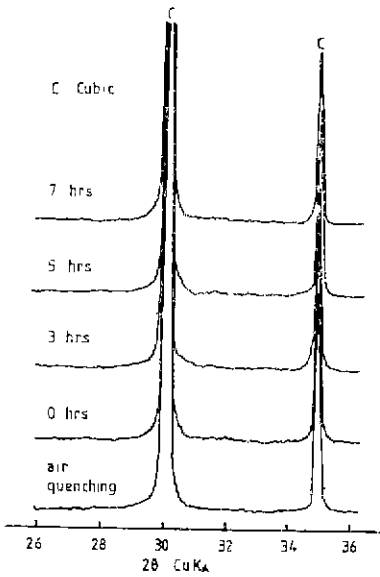


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of specimens fired at 1750°C with soaking times.

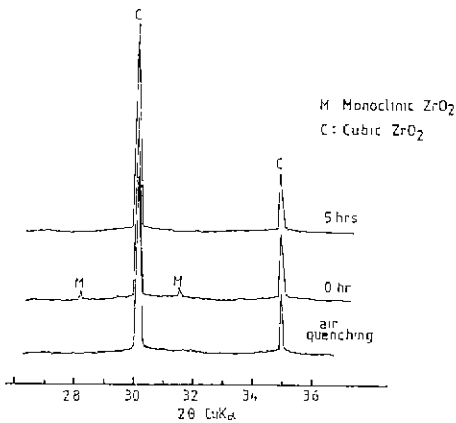


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of specimens fired at 1450°C with soaking times.

다. 여기서 air quenching 한 試片과 5時間 維持한 試片은 Cubic ZrO₂ peak 만 나타나고, 維持를 하지 않고 1450°C 에서부터 爐內에서 自然冷却한 試片만이 Monoclinic ZrO₂ peak 와 Cubic ZrO₂ peak 가 同時에 나타나고 있다. 이는 1450°C 도 Cubic ZrO₂ solid solution 領域임을 나타내고 있어 結局 1400~1450°C 內에 Cubic ZrO₂ solid solution 領域의 邊界線이 있음을 말해주고 있다. 이를 Garvic⁸⁾에 의한 ZrO₂-CaO 系 phase diagram 에서의 Cubic ZrO₂ solid solution 領域과 比較하면 約 100°C 정도 높음을 알 수 있으며, 또한 Stubican 等⁹⁾에 의한 報告보다는 約 200°C 정도 높은 溫度에서 Cubic ZrO₂ solid solution 이 나타남을 알 수 있다. 또 Duwez 等¹⁰⁾의 實驗 結果에 依하면 Cubic ZrO₂ solid solution 領域의 組成과 溫度 範圍는 넓고 16 mol % CaO-84 mol % ZrO₂의 組成은 1400°C 以下에서도 Cubic ZrO₂ solid solution 이 存在한 것으로 나타내고 있어 研究者마다 Cubic ZrO₂ solid solution 領域에 對한 意見의 一致를 보지 못하고 있다.

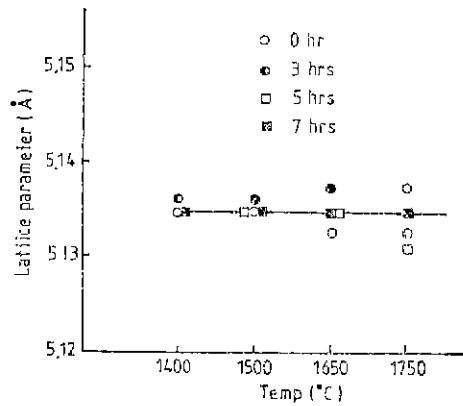


Fig. 9. Lattice parameters of specimens fired at various firing temperatures with soaking times.

Table 1. The spacing between (111) planes in Cubic ZrO₂

Soaking time(hr)	Temp.(°C)	1400		1500		1650		1750	
		2θ	d	2θ	d	2θ	d	2θ	d
0		30.12	2.9644	30.12	2.9644	30.13	2.9635	30.10	2.9664
3		30.11	2.9654	30.11	2.9654	30.10	2.9664	30.13	2.9635
5		30.23	2.9539	30.12	2.9644	30.12	2.9644	30.14	2.9625
7		30.12	2.9644	30.12	2.9644	30.12	2.9644	30.12	2.9644

Table 2. Linear thermal expansion of the specimens. (%)

Firing Temp. (°C) Temp. (X100°C)	1750		1650		1500		1400			
	Soaking Time(hr)	0	5	0	5	0	5	0	5	Air quenching
1		0.083	0.070	0.081	0.086	0.081	0.073	0.080	0.077	0.073
2		0.192	0.182	0.191	0.194	0.184	0.179	0.192	0.178	0.171
3		0.298	0.306	0.303	0.309	0.298	0.305	0.287	0.308	0.272
4		0.409	0.432	0.435	0.442	0.423	0.429	0.394	0.432	0.385
5		0.533	0.555	0.563	0.565	0.552	0.550	0.513	0.552	0.503
6		0.673	0.697	0.686	0.698	0.680	0.681	0.634	0.687	0.623
7		0.820	0.834	0.823	0.839	0.815	0.824	0.789	0.825	0.771
8		0.974	0.976	0.958	0.980	0.951	0.959	0.937	0.964	0.924
9		1.129	1.122	1.097	1.126	1.100	1.083	1.087	1.107	1.060
10		1.280	1.289	1.264	1.292	1.222	1.250	1.226	1.266	1.198
11		1.459	1.485	1.448	1.487	1.445	1.443	1.385	1.458	1.136
12		1.606	1.660	1.623	1.657	1.614	1.607	1.519	1.625	1.476
13		1.773	1.845	1.791	1.841	1.792	1.791	1.613	1.802	1.542
14		1.935	2.017	1.972	2.021	1.958	1.966	1.008	1.967	0.782
15		2.079	2.189		2.184		2.131		2.035	

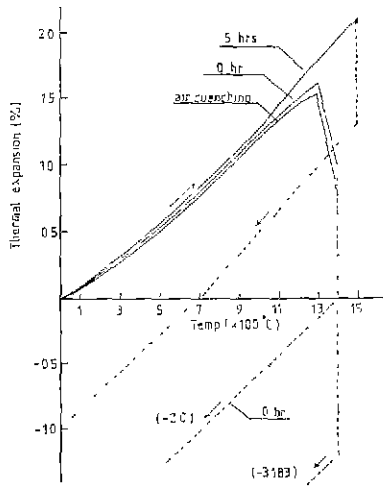


Fig. 10. Linear thermal expansion curves of specimens fired at 1400°C with soaking times.

3-4. Lattice parameter

單一相 Cubic ZrO₂ solid solution의 Lattice parameter를 測定하기 爲하여 燒成 試片의 X-線 回折分析에 依하여 cubic ZrO₂의 (111)面에 對한 2θ 값과 d 값을 求한 結果는 Table 1. 과 같다. 이를 $d = a \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ 式에서 Lattice parameter 값을 測定한 結果를 圖示하면 Fig. 9 와 같으며 溫度上昇이나 維持 時間 長短에 따라

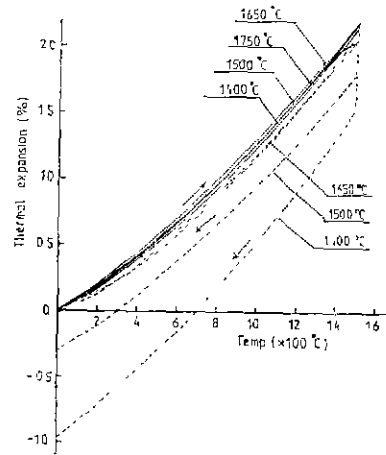


Fig. 11. Linear thermal expansion curves of specimens fired at various firing temperatures for 5 hrs.

Lattice parameter 값은 거의 變化하지 않고 一定한 값約 5.1345Å 을 나타내고 있어 Hellmann 等¹¹⁾과 Tien 等¹²⁾이 報告한 값과 거의 一致하고 있다.

3-5. 熱間線膨脹

各 溫度에서 燒成한 試片의 熱間線膨脹 試驗 結果는 Table 2 와 같으며 이를 圖示하면 Fig. 10, 11 과 같다. Fig. 10 은 1400°C 에서 燒成한 試片의 熱間線膨脹 曲線으로서 雜符를 하지 않고 air quenching 한 試片과 爐

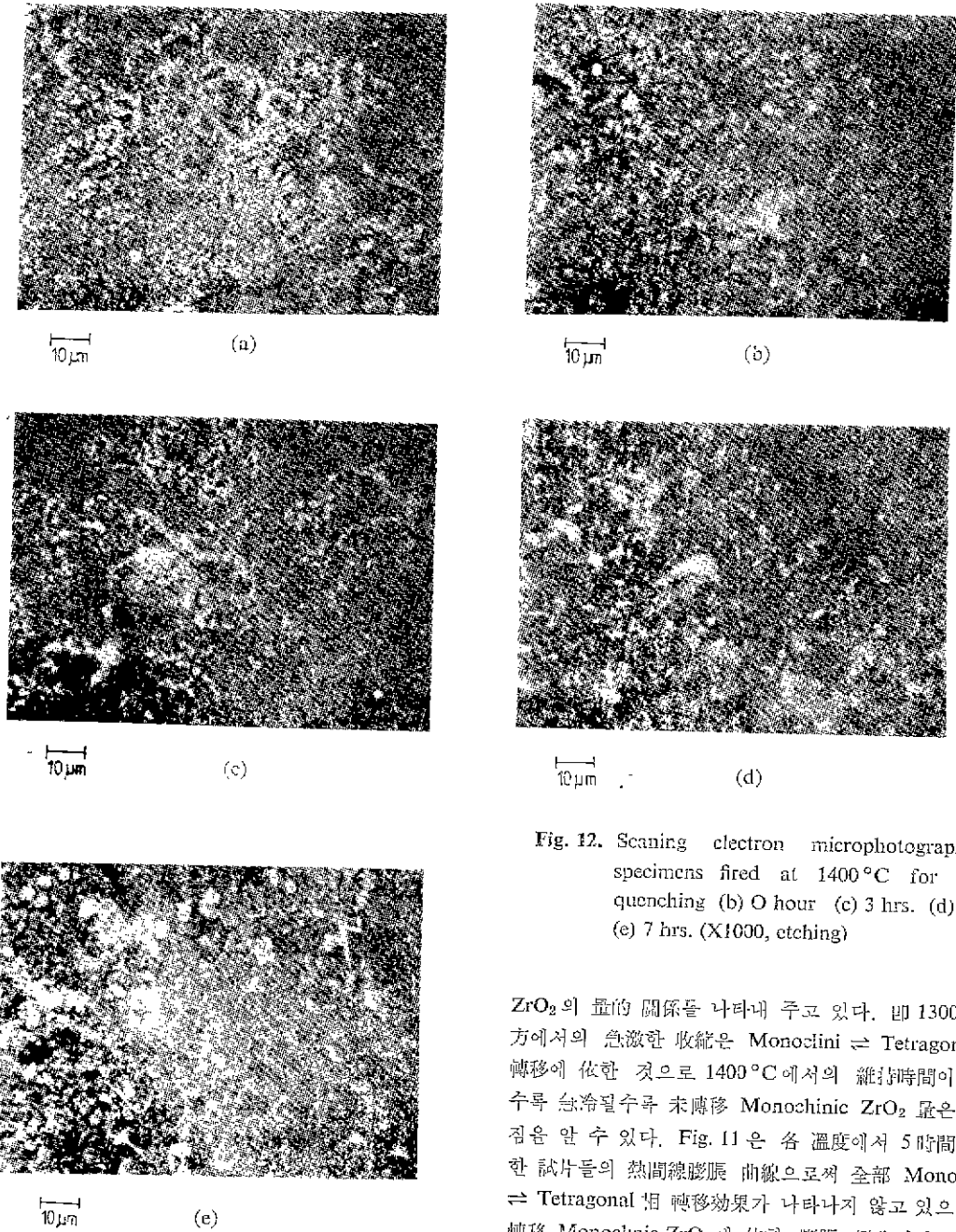


Fig. 12. Scanning electron microphotographs of specimens fired at 1400°C for (a) air quenching (b) 0 hour (c) 3 hrs. (d) 5 hrs. (e) 7 hrs. (X1030, etching)

ZrO₂의 量의 關係를 나타내 주고 있다. 卽 1300°C 附近에서의 急激한 收縮은 Monoclinic ⇌ Tetragonal 相 轉移에 依한 것으로 1400°C 에서의 維持時間이 짧을수록 急冷될수록 未轉移 Monoclinic ZrO₂ 量은 많아 짐을 알 수 있다. Fig. 11 은 各 溫度에서 5時間 維持한 試片들의 熱間線膨脹 曲線으로써 全部 Monoclinic ⇌ Tetragonal 相 轉移效果가 나타나지 않고 있으며 未轉移 Monoclinic ZrO₂ 에 依한 膨脹 變化없이 一定한 膨脹을 하고 있어 Fig. 5~7 의 X-線 回折圖의 結果와 一致하고 있다.

3-6. 組織 觀察

各 溫度에서 維持時間을 變化시켜 鑄成한 試片들의 組織觀察을 爲한 1000倍의 SEM 寫眞은 Fig. 12~15 와 같으며, Fig. 16 은 1650°C 에서 5時間 維持한 試片

冷한 試片은 約 1300°C 까지 一定하게 膨脹하다가 以後부터 急激히 收縮하는 現象을 나타내고 있으며 5時間 維持한 試片은 一定한 膨脹曲線을 나타내고 있는데, 이는 Fig. 4 의 X-線 回折圖에서는 뚜렷하지 않던 維持時間이나 冷却速度의 差에 따른 未轉移 Monoclinic

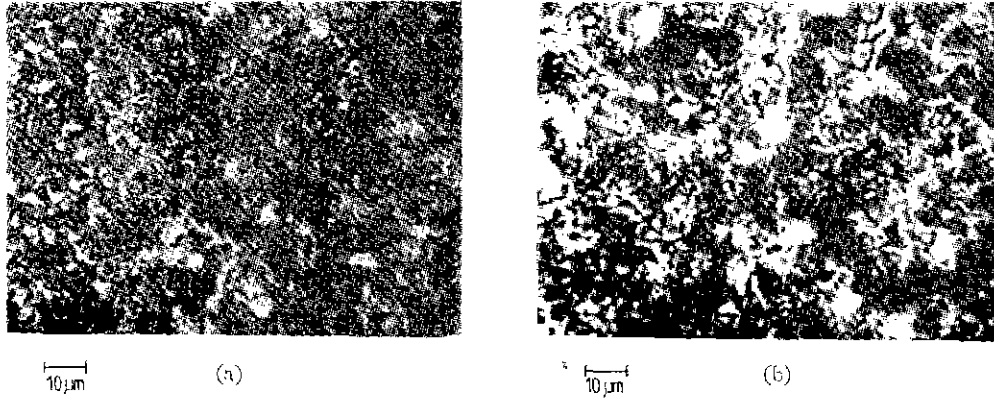


Fig. 13. Scanning electron microphotographs of specimens fired at 1500 °C for (a) 0 hour (b) 5 hrs. (X1000, etching)

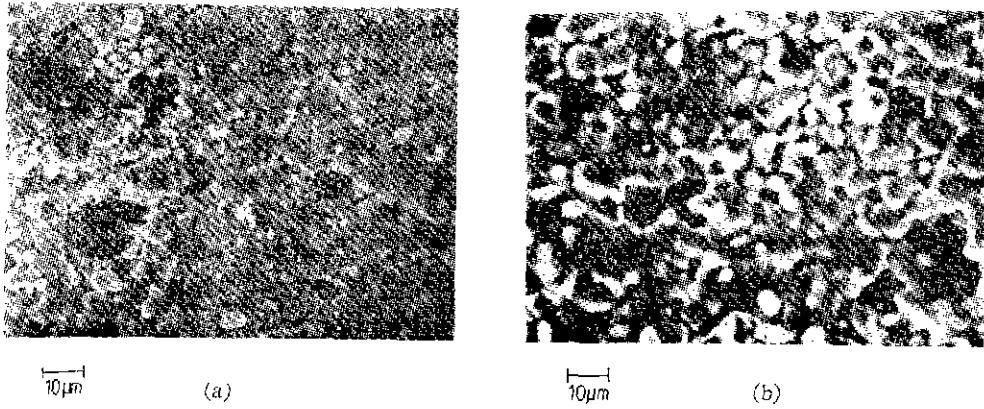


Fig. 14. Scanning electron microphotographs of specimens fired at 1650 °C for (a) 0 hour (b) 5 hrs. (X1000, etching)

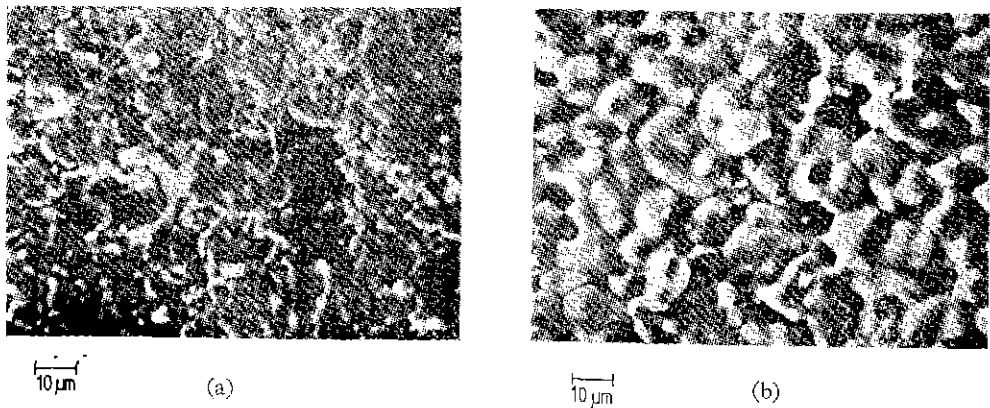


Fig. 15. Scanning electron microphotographs of specimens fired at 1750 °C for (a) 0 hour (b) 5 hrs. (X1000, etching)

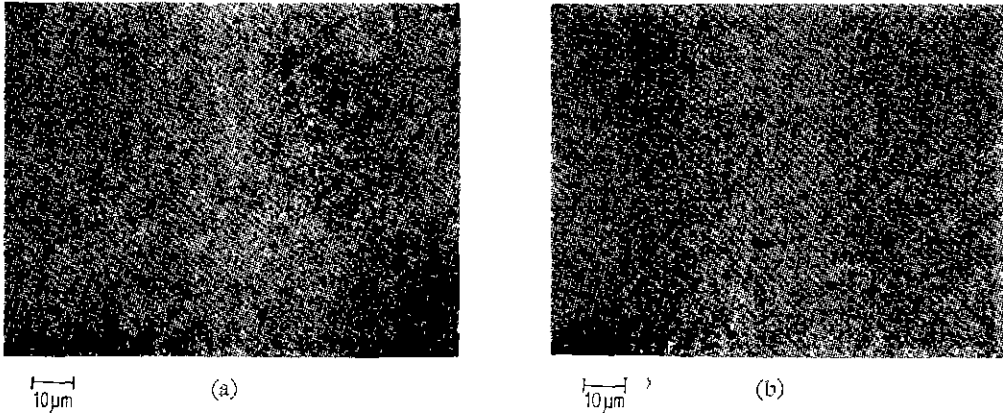


Fig. 16. E. P. M. A. of specimens fired at 1650°C for 5 hrs. (a) Zr K α Radiation (b) Ca K α Radiation. (X1000)

(Fig. 14)과 동일한 EPMA 寫眞이다. Fig. 12는 1400°C에서 維持時間 變化에 따른 SEM 寫眞으로써 維持時間이 길어질수록 粒子가 若干씩 成長되어 감을 알 수 있으며 또 Fig. 12~15에서 溫度가 上昇될수록 維持時間이 길수록 粒子가 成長되어 가는 것을 알 수 있다. Fig. 16은 各 試片의 混合의 精度와 分布狀態를 確認하기 爲하여 Fig. 14의 試片을 選擇하여 EPMA로 調査한 結果로써 寫眞 (a)의 白色部는 Zr⁴⁺를, (b)의 白色部는 Ca²⁺를 各各 나타내고 있는데 分散된 ion의 均一度로 보아 Ca가 均一하게 固溶되었음을 確認할 수 있다. 또한 Fig. 16에서 黑色部分은 氣孔의 存在를 立證한 것으로 앞서 말한 氣孔率의 減少 傾向과 比重의 增加, 또 燒成後 收縮率의 增加 傾向을 뒷받침 해 주고

있다.

3-7. 壓縮強度 및 靱입強度

壓縮強度 測定 結果는 Fig. 17과 같고 靱입強度 測定 結果는 Fig. 18과 같다. 이들 強度測定 값은 燒成溫度가 높을수록 增加하고 있으며 1750°C에서 7時間 燒成時 壓縮強度는 約 3500 kg/cm², 靱입強度는 約 450kg/cm²의 값으로 最大를 나타내고 있으며 1400°C에서 維持를 하지 않고 爐冷한 경우 壓縮強度 約 1400 kg/cm², 靱입強度 約 250 Kg/cm²의 값으로 最小를 나타내고 있다.

4. 結論

試藥 ZrO₂와 CaCO₃를 使用하여 16 mol % CaO-84

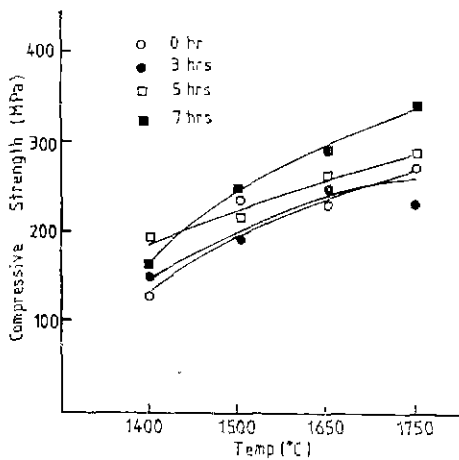


Fig. 17. Compressive strength of specimens fired at firing temperatures with soaking times.

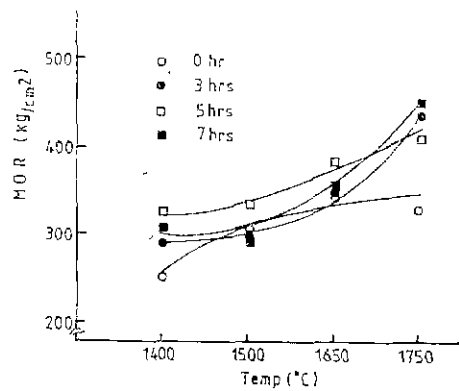


Fig. 18. Modulus of rupture of specimens fired at firing temperatures with soaking times.

mol % ZrO₂의 組成이 되게 하여 1400, 1500, 1650, 및 1750 °C에서 各各 0, 3, 5, 및 7時間 燒成한 試片의 特性을 究明한 結果는 다음과 같다.

1) 燒成 溫度가 높아지고 維持時間이 길수록 燒成線 收縮率, 겔보기 比重, 壓縮強度 및 靱性強度는 增加하며 겔보기 氣孔率은 減少한다.

2) 1400 °C에서 燒成한 것은 Cubic ZrO₂와 Monoclinic ZrO₂ peak 가 나타나고 1500 °C 以上에서 燒成한 것은 Cubic ZrO₂ peak 만 存在하였다.

3) 1400 °C에서 燒成하고 維持될 시키지 않은 것은 Monoclinic ⇌ Tetragonal 相 轉移에 依한 熱間 收縮 膨脹 曲線이 나타나고 1400 °C에서 5時間 維持시킨 것과 1500 °C 以上에서 燒成한 것은 이와같은 轉移 效果가 나타나지 않았다.

4) Lattice Parameter 값은 모든 溫度에서 5.1345 Å로 一定하다.

5) 溫度 上昇과 維持時間이 길수록 粒子는 成長한다.”

Reference

- 1) R. F. Geller and P. J. Yavorsky, "Effects of some oxide Additions on Thermal-Length Changes of Zirconia", *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **35** (1) 87-110 (1945)
- 2) P. Duwez, F. Odell and F. H. Brown, Jr., "Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** (5) 107-113 (1952)
- 3) C. E. Curtis, "Development of Zirconia Resistant to Thermal Shock", *J. Am. Ceram. Soc.*, **30** (6)

- 180-96 (1947)
- 4) B. C. Weber, H. J. Garrett, F. A. Mauer and M. A. Schwartz, "Observations on the Stabilization of Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **39** (6) 197-207 (1956)
- 5) T. Yamauchi and S. Somiya, "A Study on the Stabilization of Zirconia", *J. Jap. Ceram. Soc.*, **64** (722) 73-82 (1956)
- 6) V. S. Stubican and J. R. Hellmann, "Phase equilibria in some Zirconia Systems", in *Advances in Ceramics*, vol. 3. Edit by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, The Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1981. p 25-36.
- 7) V. S. Stubican and S. P. Ray, "Phase equilibria and Ordering in the System ZrO₂-CaO", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (11-12) 534-37 (1977)
- 8) R. C. Garvie, "The Cubic Field in the System CaO-ZrO₂", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (10) 553-56 (1968)
- 9) J. R. Hellmann and V. S. Stubican, "Stable and Metastable Phase Relations in the System ZrO₂-CaO", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (4) 260-64 (1983)
- 10) 변수일, "安定된 Zirconia의 燒結에 對하여" *The Korean Ceram. Soc.* **13** (4) 44-49 (1976)
- 11) T. Y. Tien and E. C. Subbarao, "X-ray and Electrical Conductivity Study of the Fluorite Phase in the System ZrO₂-CaO", *J. Chem. Phys.* **29** (4) 1041-47 (1963)