

Y-TZP의 燒結性 및 相 安定性에 대한 CuO添加의 影響

皮在煥* · 金允海** · 早川元造***
(98년 11월 4일 접수)

Influence of CuO Dopants on the Sintering Ability and Phase Stability of Ytria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals

Jae-Hwan Pee* · Yun-Hae Kim* · Hayakawa Motozo**

Key Words : Y-TZP(이트로리아 안정화 정방정 지르코니아 다결정체), DL(선팽창계), TG-DTA(열중량-시차열분석), Superplasticity(초소성), Phase Stability (상안정성), 4-Point Bending Test(4점 굽힘시험), Sintering Ability(소결성)

Abstract

Effects of CuO addition on the sintering ability and the phase stability of Y-TZP (Ytria doped Tetragonal Zirconia Polycrystals) were studied. The CuO dopants were found to be quite effective in reducing the sintering temperature to obtain full density and refining the grain size. The maximum allowable concentration of the dopants was limited to 0.3mol% for CuO to maintain fully tetragonal phase. With the addition of these dopants, the flexural strength decreased by 20% in comparison with the undoped specimen but the fracture toughness increased by 15%.

1. 서론

세라믹스의 소결성 향상과 소결온도 저하의 방법으로 액상소결이 있으며, 그 소결체는 초소성^{1),11)}으로 개발되어진다. 초소성은 압축 또는 인장응력을 받을 경우에 입내에서의 슬립, 물질이동에 의한 결정립 자체의 변형과 입계에서의 슬립, 물질이동에 의한 결정립 배열의 변화에 의해 얻어진다. 특히, 후자는 빠른 변형속도에서의 변형이 가능하

고, 입계에서 액상이 존재하는 경우, 각 입계에서의 물질이동을 촉진하고 저온소결, 빠른 변형속도의 초소성²⁾을 가능하게 한다. 그래서, 본 연구에서는 3mol%의 이트로리아(Ytria)를 안정화제로 하는 3Y-TZP를 이용해, 액상으로 되는 물질로서 CuO를 첨가했다. 첨가물의 선정에 있어서의 필요조건은 첫째, 첨가제가 母相인 지르코니아(Zirconia)³⁾내부에 가능한 한 고용되지 않을 것. 둘째, 고상소결⁴⁾에 의해 지르코니아가 상대밀도 100%를 얻을

* 한국해양대학교 기계소재공학과

** 중신회원, 한국해양대학교 기계소재공학과

*** 日本 鳥取大學 機械工學科

수 있는 온도인 1,450 °C보다도 수백°C정도 낮은 용점을 갖는 것으로 했다. 따라서, 본 연구의 목적은 CuO의 첨가가 Y-TZP의 소결성, 相安定性¹²⁾ 및 실온에 있어서 기계적 성질^{5),6)}에 미치는 영향을 검토하는 것이다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험에서는 母相인 3Y-TZP 분말은 第一希元素化學工業(株) HSY-3.0, 첨가한 CuO분말은 순도 99.9%의 和光純藥을 사용했다. 분말의 성분은 Table 1에 나타내었다. 분말을 혼합 후, 분말의 성형성 증대를 위해 입도를 100mesh이하로 조절했다.

Table 1 Chemical composition (wt%)

	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Ig.Loss
Lot No. L0812	94.09	5.38	0.01	0.01	0.19
Lot No. J0907	94.07	5.43	0.01	0.01	0.16

2.1 소결 및 밀도측정

鋼製다이스에 100MPa×1min 단축성형한 성형체를 Y-TZP의 소결온도 이하(1200 ~ 1400 °C)로 가열 후, 그 온도에서 2시간 유지해 소결했다. 또, 비교를 위해서 3Y 시료를 1,450°C×2h 소결했다. CuO를 첨가한 소결체의 소결성을 평가하기 위해 소결시료의 밀도를 측정했다. 측정에는 비중병, 전자저울을 이용한 피크노메타법이 이용되었다.

2.2 X선 회절측정

相의 同定과 m相 체적분리의 측정을 위해 X선 회절장치(M03X-HF, MPX3, 전자동θ-θ 고뉴오미터)를 사용했다. 주사조건을 Table 2에 나타내었다. 소결 후 m相을 포함한 시료에 대해서는 X선 회절에 의해 이하의 보정식⁷⁾에서 m相의 체적분리를 계산했다. 각 相의 회절면 피크의 체적강도는 백그라운드와 CuK_α2선을 제거한 후 측정하였다.

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_{c,t}(\bar{1}11) + I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}$$

$$V_m = \frac{1.311X_m}{(1+0.311X_m)}$$

I_{m,c,t} : Volume intensity m,c,t phase

V_m : Volume fraction of m phase

Table 2 X-ray diffraction condition

Target	Cu
Voltage, Ampere	45kV, 35mA
Slit D.S(deg)	1
S.S(deg)	1
R.S(mm)	0.15
Sampling Width(deg)	0.02
Scanning Speed(deg/min)	4, 0.5

2.3 DL(선팽창계)측정

CuO를 첨가한 성형체의 소결거동을 측정하기 위해 DL측정을 행하였다. 측정할 시료는 1.2g의 분말을 鋼製다이스(φ6mm)로 100MPa×1min단축성형한 성형체(높이 약15mm)를 사용하였다. 측정조건은 Table 3에 나타내었다.

Table 3 Dilatometer Condition

Atmosphere	Air
Heating Rate	240°C/h
Cooling Rate	300°C/h

2.4 SEM에 의한 조직관찰

조직관찰에 사용할 소결체를 다이아몬드 연마제(9, 3, 1μm)로 연마했다. 그 후 표면을 세정 후, 1200~1300°C×30min 열 에칭을 행한 것에 Au증착을 행하여 조직을 관찰하였다.

2.5 파괴인성과 굽힘시험

JIS R 1607에 기초하여 IF(Indentation Fracture)법에 의해 각 시료에 대해서 파괴인성치를 계산했다. 측정에는 마이크로 비커스경도기를 이용해 하중 19.6N, 유지시간 15s, 측정회수를 5회로하고, 이하의 식에 의해 파괴인성치를 계산했다. 그리고, 탄

성율은 3Y-TZP의 경우, 210.4GPa로 했다.

$$K_c = 0.026E^{0.5}P^{0.5}aC^{1.5}$$

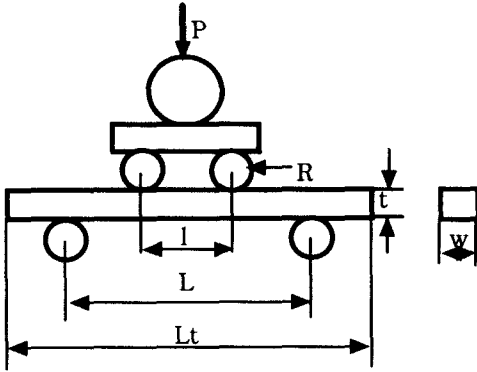
Kc : Fracture toughness(Pam^{0.5})

E : Young's modulus(Pa)

P : Load(N)

C : A half length of crack(m)

a : A half diagonal length of cone(m)



t=3, w=4, l=10, L=30, Lt=40, R=3mm

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for 4-point bending test

JIS R 1601에 기초해 4점 굽힘시험을 행해 굽힘 강도를 측정했다. 4점 굽힘시험의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 측정에는 하중과 변위 및 파단점 하중을 자동적으로 기록 가능한 측정기(Shimadzuag-50kNG, 데이터 처리 시스템 SHiKiBU)를 이용했다. 시험조건은 크로스헤드 속도 0.5mm/min, 로드셀 5kN, 풀 스케일 범위 2.5kN으로 했다. 파단점 하중에 의해 굽힘강도는 이하의 식에서 구했다.

$$\sigma = \frac{3P(L-l)}{2wt^2}$$

σ : Flexural strength(Pa)

P : Load at the fracture(N)

L : Distance of support points(m)

l : Distance of load points(m)

w : Width of specimen(m)

t : Thickness of specimen(m)

3. 실험결과 및 고찰

3.1 성형체의 소결중 수축율

Fig. 2에서 나타난 것처럼 CuO첨가량의 증가와 함께 소결 개시온도는 현저하게 저하하고, 0.5mol% CuO에서는 무첨가 시료와 비교해서 소결 온도가 150℃정도 저하했다. 그러나 0.5mol% CuO 이상에서는 냉각중 m상의 출현, 즉 마르텐사이트 변태에 의한 팽창이 보이기 시작해, 1.0mol% CuO에서는 팽창이 현저하게 보여졌다.

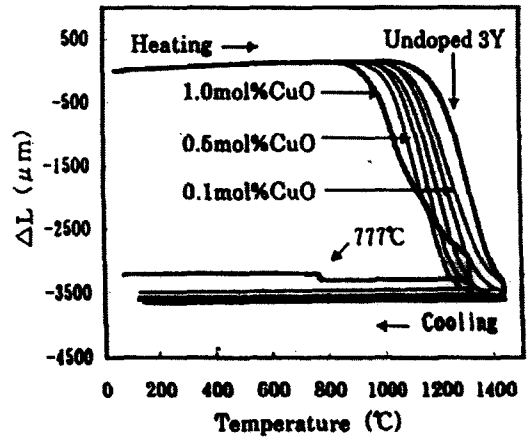


Fig. 2 DL curve of the 3Y-xmol% CuO

3.2 상대밀도 및 조직관찰

1,200~1,400℃까지의 소결온도에서 CuO첨가에 의한 상대밀도는 Fig. 3과 같이 0.3~0.4mol% CuO에서 최대밀도가 얻어졌고, CuO첨가량 0.5mol% CuO이상에서는 상대밀도⁸⁾의 저하가 보여졌다. 시편의 조직에서 절편법에 의한 결정입경은 Fig. 4에서와 같이 무첨가체는 0.59μm인 것에 비해서 0.3mol% CuO는 0.40μm이었다. 일반적으로 액상이 존재하는 경우, 결정입 성장이 촉진되지만, 여기에서는 소결온도의 저하에 의해 결정입 성장이 억제된 것으로 생각되어진다.

3.3 m相의 체적분리

Fig. 5에서와 같이 각 소결온도에 있어서 CuO첨

가에 의한 실온에서의 m상의 체적분리는 0.4mol% CuO에서 m상이 나타나기 시작해, 1.0mol% CuO에서는 m상이 70%에 달했다. 이 m상의 출현은 모상의 불안정화에 의한 것이라고 생각되어진다. 즉,

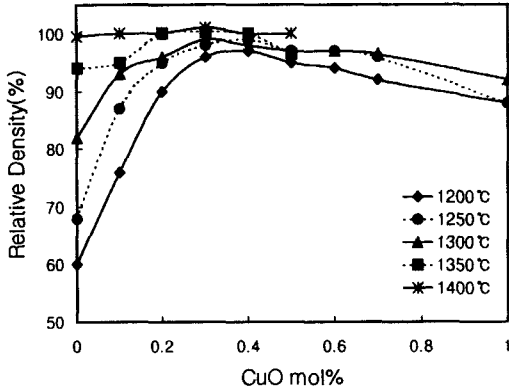
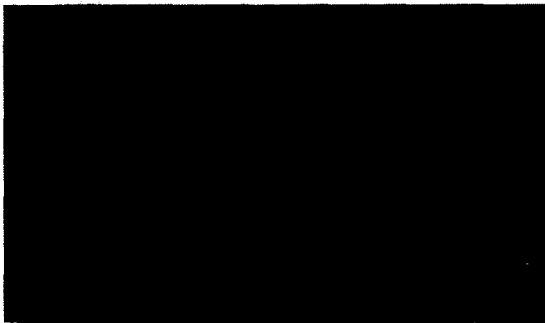
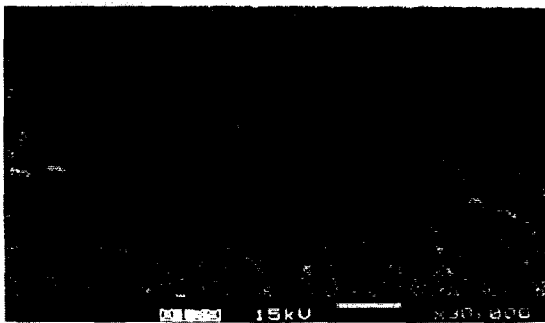


Fig. 3 Relative density vs amount of CuO dopant for 3Y-TZP



(a) 3Y-TZP (1,450°C × 2h, 0.59μm)



(b) 3Y-0.3mol% CuO(1,300°C × 2h, 0.40μm)

Fig. 4 SEM micrographs of (a)3Y-TZP and (b)3Y-0.3mol%CuO

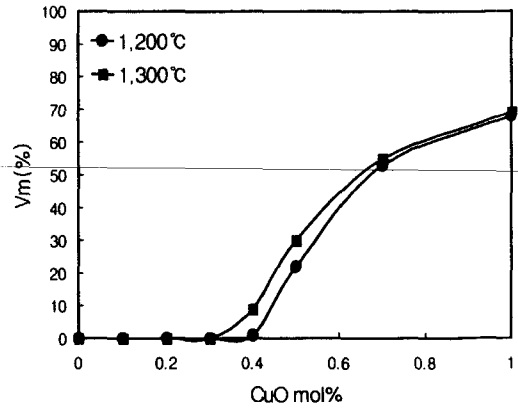


Fig. 5 Volume fraction of m phase vs amount of CuO dopants for 3Y-TZP

모상내의 Y_2O_3 가 CuO와 반응^(9),10)해서 모상내의 안정화제, Y_2O_3 가 감소해서 발생하는 것이라고 생각되어진다. 그러므로, DL측정에서 보여진 팽창의 원인이 t-m변태에 의한 것이라고 사료되어진다. 그래서, 고온 X선 회절측정으로 소결체의 상의 同定을 조사했다.

3.4 고온 X선 회절

1300°C에서 2시간 소결시킨 3Y-1.0mol% CuO 소결체를 고온 X선으로 m상 체적분리를 측정 한 결과는 Fig. 6에서와 같이 냉각중 m상의 증가가 보여지므로 DL실험에서 보여진 팽창의 원인이 t-m 변태에

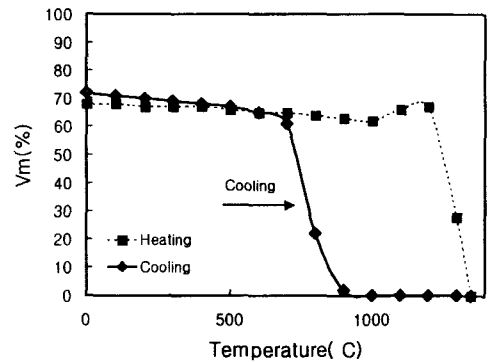


Fig. 6 Volume fraction of m phase for a sintered body of 3Y-1.0mol% CuO

t-m 변태에 의한 것이라고 생각되어진다. 위에서 언급한 것과 같이 母相의 불안정화의 결과를 고려하여 CuO 첨가량은 0.3mol% CuO가 적당하다고 판단되기 때문에 0.3mol% CuO시료를 1,300℃에서 소결한 후, 기계적 성질을 측정하였다.

3.5 4점 굽힘강도와 파괴인성치

Fig. 7 굽힘시험 결과에서 3Y와 3Y-0.3 mol% CuO의 4점 굽힘시험의 굽힘강도는 3Y에 비해 0.3mol% CuO가 20%감소했다.

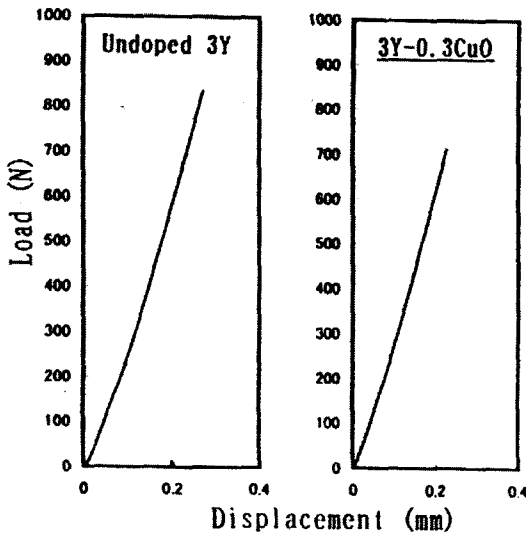


Fig. 7 Load vs displacement curve for 3Y-TZP, 3Y-0.3mol% CuO

그리고, IF법에 의한 파괴인성치의 결과는 Table 4에서와 같이 3Y-0.3mol%CuO가 3Y-TZP에 비해 파괴인성치가 15%증가했다.

Table 4 Mechanical properties

	Fracture Toughness (MPam ^{0.5})	Flexural Strength (MPa)
3Y-TZP	5.4	705
3Y-0.3mol%CuO	6.4	580

기계적인 성질은 Fig. 8에 정리되었다. 첨가제의 첨가¹³⁾에 의해 굽힘강도는 저하하고 인성은 증가했

다.¹⁴⁾ 여기에서의 강도저하의 원인은 아직 명확하게 되지 않았으며, 금후 연구를 수행해야 할 필요가 있다.

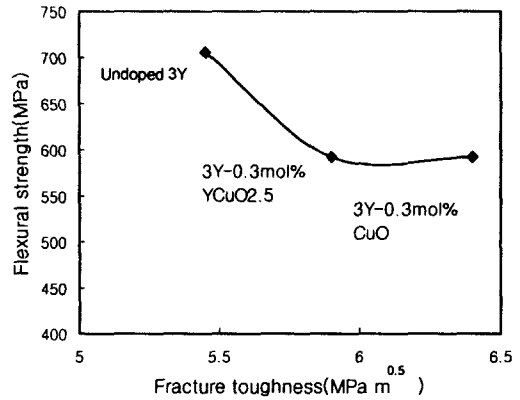


Fig. 8 Flexural strength and fracture toughness of doped and undoped 3Y-TZP

4. 결 론

- 1) CuO의 첨가는 母相의 불안정화를 초래하므로 TZP를 유지할 수 있는 임계첨가량은 0.3mol% CuO이었다.
- 2) CuO첨가에 의해 액상소결이 가능했고, 무첨가제 3Y-TZP보다도 150-200℃정도 낮은 소결온도에서 상대밀도가 높은 소결체를 얻을 수 있었다.
- 3) 소결온도의 저하에 의해 무첨가제보다 미세한 입경을 가진 소결체를 얻을 수 있었다.
- 4) 소량의 CuO첨가로 인성은 증가하지만, 굽힘강도는 20%정도 저하했다.

후 기

본 논문은 일본鳥取大學과의 공동연구에 의하여 이루어진 것이며, 도와주신 鳥取大學 機械工學科 早川元造교수님께 감사드립니다.

참고문헌

- 1) 佐久間健人, “超塑性研究の現状と展望”, materi あ第36券 第9号, pp.881-884, 1997
- 2) Hwang, Chin-Mau James and I-Wei Chen,

- "Effect of a Liquid Phase on Superplasticity of 2mol%-Y₂O₃-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals", J. Am. Ceram. Soc., 73[6], pp.1626-32, 1990
- 3) Scott, H.G., "ZrO₂-Y₂O₃系状態図", J. Mater. Sci., 10[9] pp.1527-1535, 1975
- 4) Kingery, W.D., "Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase, I. Theory", J. Appl. Phys., 30[3], pp.301-306, 1959
- 5) 早川元造, 岡宗雄, "ジルコニアセラミックスのマルテンサイト変態", 熱処理 34巻 6号, pp.315-320, 1994
- 6) Kingery, Browen, Uhlmann 著, 小松他 譯 "セラミックス材料科学入門", 内田老鶴圃, p.453, 1987
- 7) Toraya, H., M. Yoshimura and S. Somiya, "Calbration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-Ray Diffraction" J. Am. Ceram. Soc., 67, C119, 1984
- 8) Yashima, Masatomo, Teruo Hirose, Masato Kakahana, Yasuo Suzuki and Masahiro Yoshimura, "Size and Charge Effects of Dopant M on the Unit-Cell Parameters of Monoclinic Zirconia Solid Solutions Zr_{0.98}M_{0.02}O_{2-δ} (M=Ce, La, Nd, Sm, Y, Er, Yb, Sc, Mg, Ca)", J. Am. Ceram. Soc., 80[1] pp.171-75, 1997
- 9) Gadalla, Ahmed M. and Paisan Kongkachuichay, "Compatible Phases of the Y₂O₃-CuO-Cu₂O Systems in Air", J. Mater. Res., Vol.6, No.3, Mar, 1991
- 10) Seidensticker, John R. and Merrilea J. Mayo, "Thermal Analysis of 3mol% -Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Powder Doped with Copper Oxide" J. Am. Ceram. Soc., 79[2] pp.401-406, 1996
- 11) Kim, Woo-Jin, J. Wolfenstine and O.D. Shierby, "Tensile Ductility of Super Plastic Ceramic and Metallic Alloys", Acta. Metal. Mater. Vol.39, No.2, pp.199-208, 1991
- 12) Chen, I-Wei and Liang An Xue, "Development of Superplastic Structural Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 73[9] pp.2585-2609, 1990
- 13) Hwang, C-M J. and I-W. Chen, "Effect of a Liquid Phase on Superplasticity of 2-mol%-Y₂O₃-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals" J. Am. Ceram. Soc., 73, pp.1626-1632, 1990
- 14) Wakai, F., S. Sakaguchi and Y. Matsuno, "Superplasticity of Yttria-Stabilized Tetragonal ZrO₂ Polycrystals" Adv. Ceram. Mater., 1, p.259, 1986