

Effect on Mechanical Properties of 3Y-TZP; (I) Addition of Monoclinic Zirconia

Seong-Koo Yang,^{***} Kyung-Man Bae,^{*} Bum-Rae Cho,^{***} and Jong-Bong Kang[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

^{*}Department of Materials Science and Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

^{**}The Center for Instrumental Analysis in Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

^{***}Department of Advanced Materials Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received April 22, 2005; Accepted May 9, 2005)

3Y-TZP의 기계적 물성에 미치는 영향; (I) 단사정지르코니아의 첨가

양성구^{***} · 배경만^{*} · 조범래^{***} · 강종봉[†]

경남대학교 신소재공학부

^{*}경남대학교 대학원 재료공학과

^{**}경남대학교 공동기기센터

^{***}계명대학교 신소재공학과

(2005년 4월 22일 접수; 2005년 5월 9일 승인)

ABSTRACT

Y-TZP(Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal) ceramics are of great interest as engineering and structural materials due to their excellent mechanical properties arising from transformation toughening, it is also reported that the 3Y-TZP(3 mol% Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal) has the best mechanical properties in Y-TZP ceramics. But to use widely for engineering and structural materials, it remains an important challenge to be able to improve its fracture toughness. In order to produce the 3Y-TZP ceramics showing much better mechanical properties, milling method adding monoclinic zirconia to 3Y-TZP was adopted and the resultant mechanical properties containing apparent density and fracture toughness were measured by using proper techniques. Experimental results showed that the 3Y-TZP specimen containing 33 wt% of monoclinic zirconia, which was sintered at 1450°C, has the highest fracture toughness value of 11.38 MPa · m^{1/2} which is three times higher than that of normal 3Y-TZP ceramics.

Key words : 3Y-TZP, Monoclinic ZrO₂, Milling method, Fracture toughness, Transformation toughening

1. 서 론

세라믹스는 뛰어난 물성에도 불구하고 강한 취성 파괴 거동 때문에 기계·구조용 재료로 제안 적으로 사용되어 왔다. 그러나 1975년의 Gavie 등의 "Ceramic Steel?"이라는 논문에서, 안정화제량을 감소시켜 정방정상이 일부 존재하는 부분 안정화 지르코니아(Partially Stabilized Zirconia, PSZ)소재 개발 및 정방정상-단사정상의 응력유기상변태의 강인화기구를 보고한 이래, 변태 강화 지르코니아(Transformation Toughened Zirconia, TTZ)가 새로운 형태의 기계·구조용 재료로 부각되기 시작하였다.¹⁾ 이러한 변태 강화 지르코니아가 뛰어난 기계적 물성을 가지는 것은 균열 선단의 응력장 내에 존재하는 준안정화 된 정방정상이 단사정상으로 전이하여 균열전파에너지를 흡수하

는 응력유기상변태에 의한 transformation toughening 효과 때문으로 알려져 있다.^{2,3)} Transformation toughening 효과는 정방정상에서 단사정상으로 전이하는 상전이도에 의해 결정되며, 변태 강화 지르코니아의 상전이도는 안정화제의 양, 입자의 크기 및 형상, 기지상의 억제, 입계상과 같은 미세 구조적 또는 조성 변수에 의해 영향을 받는다.⁴⁾

대표적인 변태 강화 지르코니아는 부분안정화지르코니아(Partially Stabilized Zirconia, PSZ), 준안정화지르코니아(Tetragonal Zirconia Polycrystal, TZP), 지르코니아분산세라믹스 등이 있으며, 그 중에서도 준안정화지르코니아가 연구 개발 및 실용화가 활발히 진행되고 있다.

준안정화지르코니아는 Y₂O₃, CeO₂를 안정화제로 첨가한 Y-TZP(Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal)와 Ce-TZP(Ceria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal)의 두 종류의 세라믹스로 대별되며, 통상의 소결 스케줄로 제작가능하고 거의 정방정의 미립입자로 이루어진 Y-TZP계 세라믹스가 Ce-TZP계 세라믹스 보다 높은 파괴인성과 파괴강도를 나타내는 것으로 알려져 있다.^{1,5)} 대부분의 Y-

[†]Corresponding author : Jong-Bong Kang

E-mail : jbkmat@kyungnam.ac.kr

Tel : +82-55-249-2698 Fax : +82-55-248-5033

TZP계 세라믹스는 Y_2O_3 의 균일한 분산을 위해 공침법에 의해 제조되고 있으며, 그 외에도 코팅법 및 졸겔법 등에 의해 제조되고 있다. 그리고 코팅법에 의한 제조 시, 공침법에 의한 제조보다 높은 파괴인성을 가지는 것으로 알려져 있으며, 이와 같은 높은 파괴인성은 불규칙적인 Y_2O_3 의 분포에 의한 것으로 보고되고 있다.⁶⁾

본 연구에서는 종전의 공침법으로 제조된 3Y-TZP에 단사정지르코니아를 첨가하여 혼합 및 분쇄하는 혼합밀링을 통해 Y_2O_3 의 함량과 분포를 변화시켜 3Y-TZP보다 비교적 불안정한 준안정화지르코니아를 제조함으로써 transformation toughening 효과를 극대화하여 기존의 Y-TZP계 세라믹스 보다 뛰어난 파괴인성을 지니는 고인성 Y-TZP계 세라믹스를 제조함과 동시에 Y-TZP계 세라믹스의 파괴인성증진기구를 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 출발 원료로 비표면적이 $12.7566 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 고순도 3Y-TZP(TZY-3, Cenotec Co., Korea)를 사용하였으

Table 1. Chemical Compositions of Raw Materials

Compound name	Raw materials	
	TZY-3 Conc. (%)	TZ-25 Conc. (%)
ZrO ₂ (contain HfO ₂)	94.77	100
Y ₂ O ₃	5.226	N.D
Cl	N.D	<10 ppm
Ce	N.D	<10 ppm
Ti	N.D	<10 ppm
As	N.D	<10 ppm

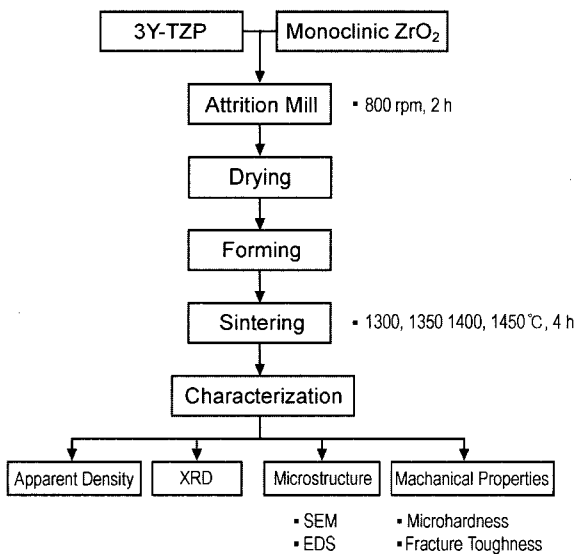


Fig. 1. Flowchart of experimental procedure.

Table 2. Chemical Compositions of the Each Samples for Milling

Sample code	Composition		
	TZY-3 (wt%)	TZ-25 (wt%)	Overall Y ₂ O ₃ content (mol%)
30YT	100	0	Almost 3.0
25YT	83	17	Almost 2.5
20YT	67	33	Almost 2.0

며, 첨가제로는 단사정지르코니아(TZ-25, Cenotec Co., Korea)를 사용하였다. 출발 원료의 화학조성은 Table 1에 나타내었고, 전체적인 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

각 시편의 조성은 Table 2에 나타낸 것과 같이 전체적인 Y_2O_3 의 함량을 변화시키기 위해 3Y-TZP에 단사정지르코니아를 17 wt%(25YT), 33 wt%(20YT) 첨가한 것과 3Y-TZP에 단사정지르코니아를 첨가하지 않은 것(30YT)으로 하였다. Fig. 1에 나타낸 제조공정도에 따라 3Y-TZP에 단사정지르코니아를 각각 0, 17, 33 wt%씩 첨가한 혼합분말을 2시간동안 혼합밀링을 통하여 혼합 및 분쇄하였으며, 분쇄 된 슬러리를 건조 및 체가름 한 후 2축 가압성형기를 이용하여 성형하였다. 모든 성형체는 1300, 1350, 1400, 1450°C의 소결조건에서 소결하였으며, 각각의 소결한 시편은 아르키메데스원리에 따라 겉보기 밀도를 측정하였다. 소결 온도와 단사정지르코니아의 첨가량에 따른 결정상 변화를 확인하기 위하여, 먼저 측정할 면을 연마한 후 XRD(APD System, Philips, Netherlands)를 측정하였다. 이 때 정방정의 (101)면 (t(101))과 단사정의 (111)면 (m(111))과 (111)면 (m(111))의 peak를 확인하기 위하여 2 theta 범위를 25~35°(2θ) 범위에서 측정하였다.

결정입자성장상과 소결 후 시료의 평균 입자크기를 분석하기 위하여 소결체를 thermal etching 후 SEM(S4200, Hitach Co., Japan)으로 표면의 미세구조를 관찰하였으며, 기계적 물성을 확인하기 위하여 시료를연마한 후 micro hardness (MX7164alpha, Matsuzawa Co. Ltd., Japan)를 사용하여 미세경도를 측정하였다. 동일한 조건에서 hardness tester (AVK-20, Mitutoyo Co. Ltd., Japan)를 사용하여 20 kg의 하중으로 15초 동안 indentation하여 파괴인성을 측정하였다. 3Y-TZP에 단사정지르코니아의 첨가에 따른 기계적 물성변화를 입증하기 위해 1450°C에서 소결 한 30YT 시편과 20YT 시편에 규칙적으로 30 point씩 찍어 EDS 결과는 분포곡선으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결체의 밀도 및 결정상 분석

아르키메데스 원리를 이용하여 각각의 조건에서 소결된 시편의 겉보기 밀도를 Fig. 2에 나타내었다. 겉보기 밀도를 관찰한 결과, 1300°C와 1350°C에서 각각 이론밀도

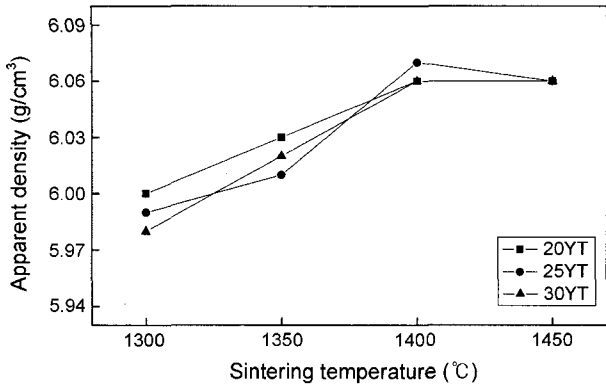


Fig. 2. Apparent density of the specimens sintered at various temperature.

의 97%, 98%로 나타났으며, 1400°C와 1450°C에서는 이론밀도의 99% 이상을 나타내었다. 단사정지르코니아에 첨가량에 상관없이 비슷한 경향의 밀도 값을 나타내며 1400~1450°C 구간에서 가장 높은 겉보기 밀도를 가지는 것을 알 수 있었다.

X선-회절분석 이용하여 각각의 조건에서 소결된 시편의 결정상 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 결정상 분석 결과, 다량의 단사정지르코니아가 첨가 되었음에도 불구하고 대부분의 소결시편에서는 t-ZrO₂상이 주상으로 관찰되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결정상 분석 결과는 앞의 겉보기 밀도에서도 확인된 바와 같이 공침법이 아닌 산화물 상태의 혼합을 통해서도 안정화된 Y-TZP계 세라믹스를 제조할 수 있었다. 그리고 대부분이 t-ZrO₂상이 주상으로 관찰된 것은 3Y-TZP의 yttria의 확산에 따른 안정화효과로 사료된다.

단사정지르코니아의 정량계산은 X-선 회절결과에서 t(101), m(11̄1), m(111)의 peak intensity로부터 계산하여 단사정지르코니아의 결정상을 정량화하였다.⁷⁾ 특히, 20YT 시편에서는 1400°C의 소결구간을 제외한 나머지 소결 구간에서 0.25~0.66 vol% 정도의 미량의 단사정상이 검출되는 것을 확인 할 수 있었다(Table 3).

3.2. 미세구조 관찰 및 입자크기측정

소결온도와 3Y-TZP에 단사정지르코니아의 첨가량에 따

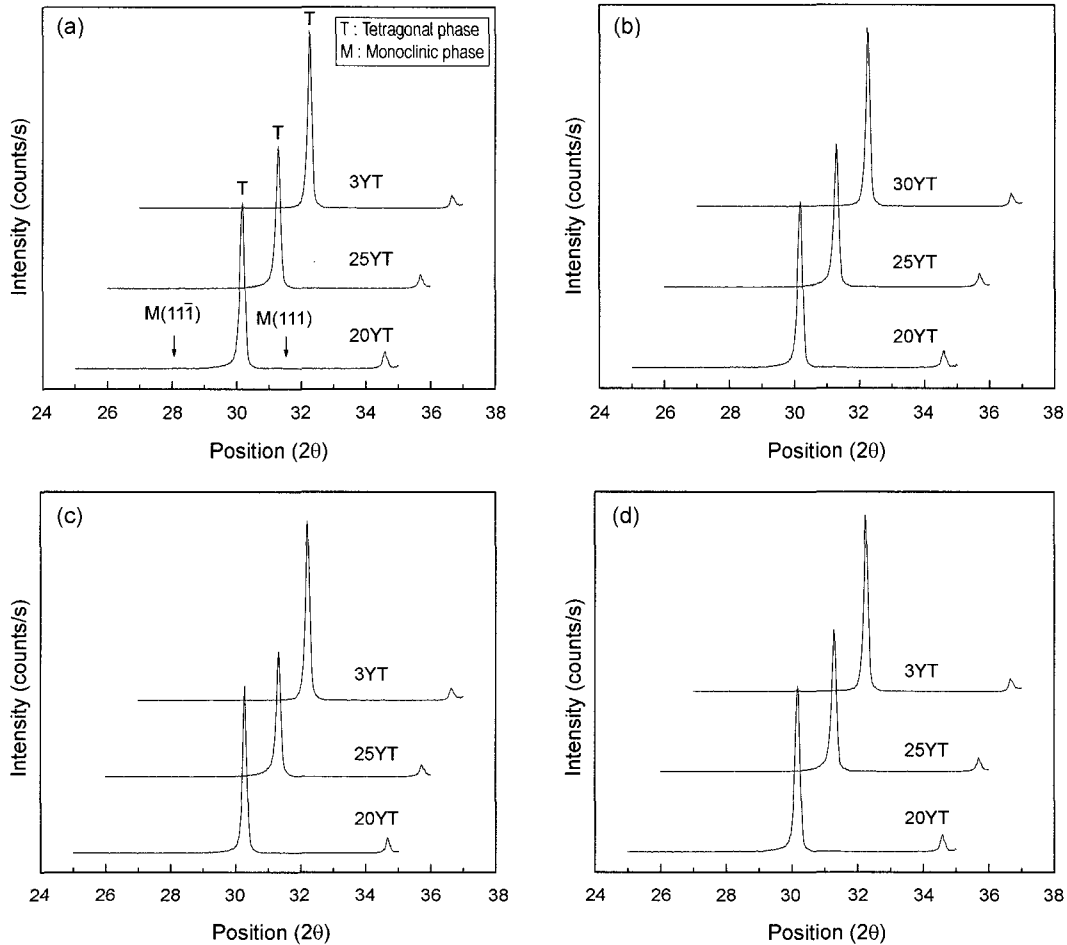


Fig. 3. XRD patterns of the specimens sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, and (d) 1450°C.

Table 3. Monoclinic Fraction at Various Condition

	20YT (vol%)	25YT (vol%)	30YT (vol%)
1300°C	0.25	0.20	0
1350°C	0.20	0	0
1400°C	0	0	0
1450°C	0.66	0	0

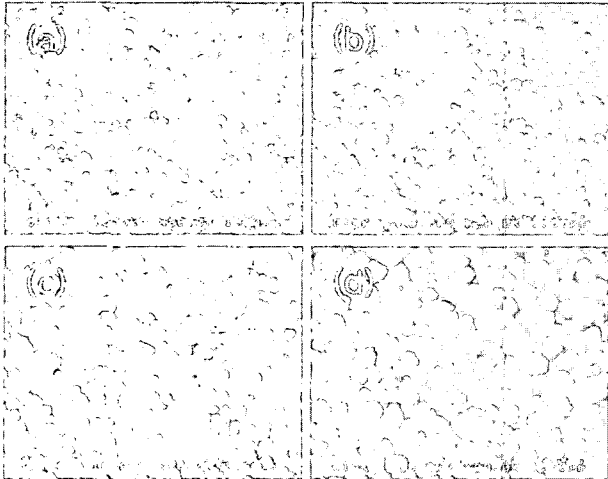


Fig. 4. SEM images of 20YT specimens sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, and (d) 1450°C.

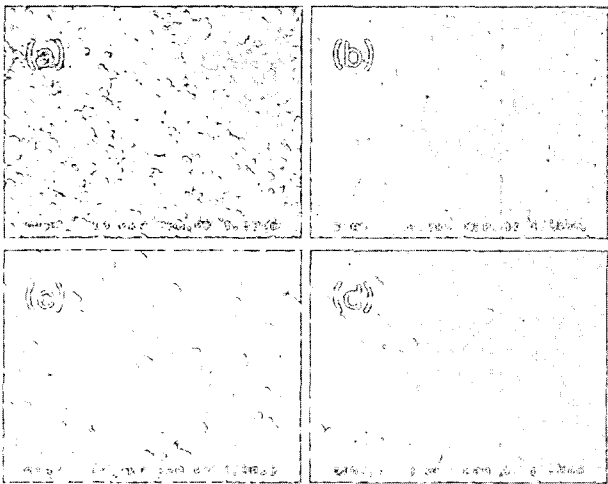


Fig. 5. SEM images of 25YT specimens sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, and (d) 1450°C.

른 미세구조는 Figs. 4, 5, 6에서 나타내었고, 전자현미경으로부터 관찰된 이미지를 선절단법(Linear Intersection Method)에 의해 계산되어진 평균입자크기는 Fig. 7에 나타내었다.

미세구조 및 평균입자크기를 관찰한 결과, 다량의 단사정지르코니아를 첨가했음에도 불구하고 미세균열이 없는 치밀한 미세구조를 가지는 것을 관찰할 수 있었으며, 치

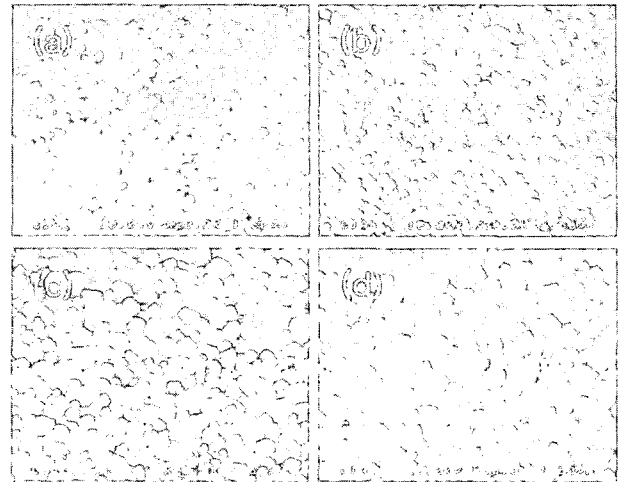


Fig. 6. SEM images of 30YT specimens sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, and (d) 1450°C.

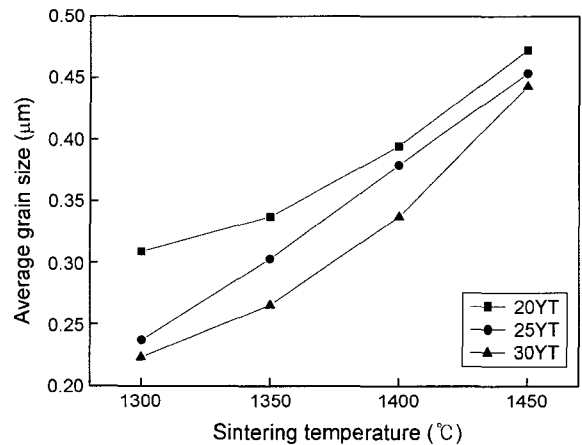


Fig. 7. Average grain size of the specimens at various temperatures.

밀한 미세구조를 가지는 것은 앞의 겉보기 밀도 및 결정상 분석에서 관찰할 수 있었듯이 대부분이 정방정상으로 안정화되었기 때문으로 사료된다. 그리고 단사정지르코니아의 첨가량이 증가됨에 따라 다소 불균일한 미세구조를 가지는 것을 관찰할 수 있었으며, 평균입자크기도 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

3.3. 기계적 물성 변화

소결 시편의 기계적 물성을 관찰하기 위해 미세경도와 파괴인성을 측정하였다. Fig. 8은 각각의 온도와 단사정지르코니아의 첨가량에 따른 소결체의 미세경도 및 파괴인성을 측정된 값을 나타낸 것이다.

각 시편들의 미세경도 및 파괴인성 결과, 전반적으로 소결온도가 증가함에 따라 결과치가 커지는 것을 관찰할 수 있었으며, 미세경도는 30YT 소결시편에서 1324 Hv 값

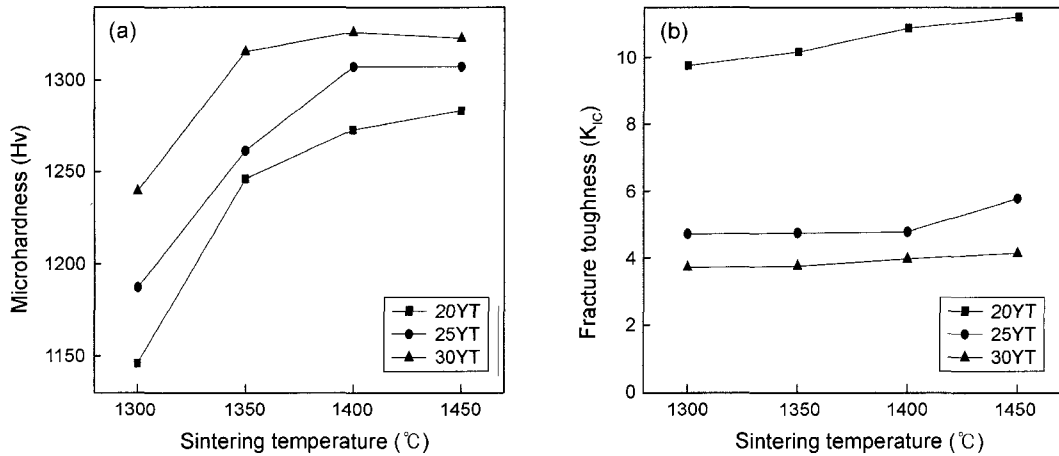


Fig. 8. Microhardness (a) and fracture toughness (b) of the specimens sintered at various temperatures.

으로, 파괴인성은 20YT 소결시편에서 $11.38 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 으로 가장 높은 파괴인성 치를 나타내었다. 그리고 미세경도와 파괴인성은 소결온도의 영향보다 단사정지르코니아의 첨가량에 따른 변화가 더욱 현저히 나타났으며, 미세경도는 단사정지르코니아의 첨가량이 감소할수록, 파괴인성은 단사정지르코니아의 첨가량이 증가할수록 결과치가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

일반적으로 Y-TZP계 세라믹스의 기계적 물성은 정방정상에서 단사정상으로의 응력유기상변태에 따른 상전이도에 의해 결정되며, 이러한 상전이도는 안정화제의 양, 입자의 크기 및 형상, 지지상의 억제, 입계상과 같은 미세구조적 또는 조성 변수에 의해 영향을 받는다. 그리고 Y-TZP계 세라믹스의 미세경도는 정방정상에서 단사정상으로의 상전이도가 크면 클수록 응력유기상변태에 따른 단사정지르코니아의 생성량이 증가하여 미세균열이 발생하기 때문에 미세경도는 저하되는 것으로 알려져 있으며, 파괴인성은 상온에서 상전이를 일으키는 임계 범위 내에

서 안정화제인 Y_2O_3 의 함량이 작을수록 상전이를 용이하게 하는 요인으로 적용되는 화학적 구동에너지를 높여 상전이도를 증가시킴으로서 파괴인성이 증진되는 것으로 보고되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 즉, 단사정지르코니아의 첨가에 따른 미세경도의 감소는 전체적인 Y_2O_3 의 감소에 따른 상전이도의 증가로 미세균열이 발생했기 때문으로 사료되며, 단사정지르코니아의 첨가에 따른 파괴인성의 증가는 전체적인 Y_2O_3 의 감소에 따른 상전이도의 증가로 transformation toughening 효과가 보다 쉽게 충분히 발현되었기 때문으로 사료된다. 그리고 Y-TZP계 세라믹스의 파괴인성에 있어 안정화제의 함량뿐만 아니라, 입자의 크기 또한 중요한 요인으로 작용하며, 입자의 크기가 크면 클수록 상전이를 용이하게 하는 잔존인장응력을 증가시켜 상전이도가 증가되는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ Y-TZP계 세라믹스의 파괴인성에 있어서, 안정화제인 Y_2O_3 의 함량이 중요한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 다른 시편과 달리 20YT 시편의 3배 이상의 높은 파괴인성은 전체적인 Y_2O_3 의 함량

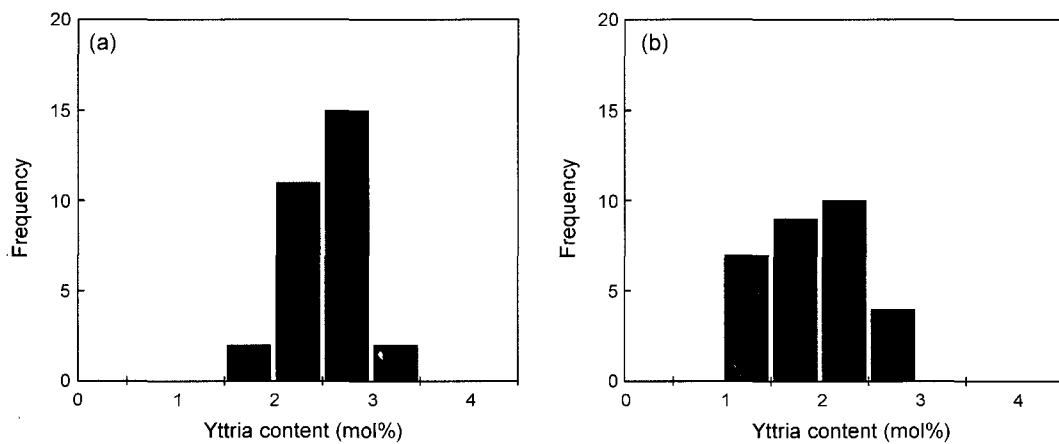


Fig. 9. Yttria distribution of 30YT (a) and 20YT (b) specimen sintered at 1450°C .

만으로 설명하기로는 다소 부족하였다.

본 실험에서는 3Y-TZP와 단사정지르코니아의 혼합밀링 후 소결 시, yttria의 확산을 유발 할 것에 착안하여 EDS를 통하여 전체적인 Y_2O_3 의 분포를 확인하였다. EDS를 이용한 yttria의 분포에 대한 정량분석을 위하여 $1450^\circ C$ 에서 소결한 30YT와 20YT의 시편을 표면연마 후 일정한 간격으로 시편 당 30 point를 관찰하여 그 결과를 분포곡선으로 나타내었다. 각 시편의 EDS 정량분석 결과는 Fig. 9에 나타내었다.

EDS 정량 분석 결과, 30YT 시편에서는 대체적으로 Y_2O_3 함량 분포가 3 mol% 부근의 좁은 범위로 확인되며 비교적 규칙적인 Y_2O_3 의 분포를 확인할 수 있었으나, 20YT 시편에서는 1~3 mol% 사이의 넓은 Y_2O_3 함량 분포곡선을 확인할 수 있었다. 그리고 30YT 시편에 비해 2 mol% 이하의 Y_2O_3 함량을 지닌 비교적 불안정한 준안정지르코니아의 정방정상 입자가 다량으로 생성되어 있으며 2 mol% 이상의 함량을 가진 입자들과 함께 공존하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 이러한 비교적 불안정한 준안정지르코니아의 정방정상 입자는 2 mol% 이상의 Y_2O_3 함량을 가진 입자들에 비해 상전이드가 높기 때문에 전체적인 상전이드를 상승시켜 파괴인성을 증진하는데 용이하게 작용한 것으로 판단된다. 그 뿐만 아니라 20YT 시편과 같이 입자간의 다양한 Y_2O_3 의 분포를 가지는 경우, 규칙적인 Y_2O_3 분포를 가진 시편에 비해 정방정상의 이방성 열팽창계수에 의한 잔류 응력이 큰 것으로 보고되고 있으며, 이러한 잔류 응력은 Y-TZP계 세라믹스의 상전을 일으키기 위한 임계 인장 응력을 낮추어 상전을 더욱 용이하게 하는 것으로 보고되고 있다.¹²⁾ 이와 같은 결과와 앞에 언급한 기계적 물성변화를 비취 볼 때 20YT의 3배 이상의 높은 파괴인성은 낮은 Y_2O_3 의 함량과 국부적인 불균일분포를 갖게 함으로써 전체적인 상전이드를 상승시켜 파괴인성증진 된 것으로 사료된다.

4. 결 론

3Y-TZP와 단사정지르코니아를 혼합밀링 한 후, 다양한 온도에서 소결 한 시편에 대한 기계적 물성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

3Y-TZP와 단사정지르코니아를 혼합밀링을 하여 공침분말의 소결 특성을 나타낼 수 있는 분체를 합성할 수 있었다. $1400^\circ C$ 와 $1450^\circ C$ 에서 치밀한 소결체를 형성하여 이론밀도의 99% 이상 나타났으며 이것은 yttria가 3Y-TZP에서 단사정지르코니아로 확산되어 전체적으로 단사정상이 없는 Y-TZP계 소결체를 형성하였기 때문이다.

3Y-TZP에 33 wt%의 단사정지르코니아를 첨가한 20YT의 경우, 기존의 3Y-TZP보다 높은 파괴인성 값($11.38 MPa \cdot m^{1/2}$)을 나타내는 고인성 Y-TZP계 세라믹스를 제조할 수

있었다. 또한 Y-TZP계 세라믹스의 파괴인성에 있어서 Y_2O_3 의 함량뿐만 아니라 Y_2O_3 의 분포가 중요한 요소로서 20YT에서 보이는 것처럼 불균일한 Y_2O_3 의 분포가 비교적 불안정한 정방정상 준안정지르코니아를 생성시켜 transformation toughening 효과가 보다 쉽게 충분히 발현되었기 때문에 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2004학년도 경남대학교 학술논문게재연구비 지원으로 이루어졌으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. Y. Kim, B. C. Seo, and H. K. Oh, "Toughness Mechanism and Manufacturing Process of ZrO_2 Ceramics(in Korean)," *Bull. Kor. Ceram. Soc.*, **7** [1] 80-8 (1992).
2. O. C Standard and C. C Sorrell, "Densification of Zirconia-Conventional Methods," *Key Engineering Materials Vols.*, 251-300 (1998).
3. J. Vleugels, Z. X. Yuan, and O. Van Der Biest, "Mechanical Properties of Y_2O_3/Al_2O_3 -Coated Y-TZP Ceramics," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22** 873-81 (2002).
4. M. I. Kim, J. H. Park, D. S. Kang, S. H. Moon, and K. W. Ahn, "A Study on the Ceria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals(Ce-TZP)(III) : Effect of Al_2O_3 Addition on the Mechanical Properties and Microstructures of Ce-TZP(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [1] 55-61 (1990).
5. W. Burger, H. G. Richter, C. Piconi, R. Vatterioni, A. Citadini, and M. Boccari, "New Y-TZP Powder for Medical Grade Zirconia," *J. Mater. Sci.*, **8** 113-18 (1997).
6. J. Vleugels, Z. X. Yuan, and O. Van Der Biest, "Mechanical Properties of Y_2O_3/Al_2O_3 -Coated Y-TZP Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 873-81 (2002).
7. H. Toyara, M. Yoshimura, and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO_2 System by X-Ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [6] 119-21 (1984).
8. J. K. Lee and H. Kim, "The Change of Microstructures by Low Temperature Aging in Y-TZP(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [6] 735-40 (1990).
9. D. J. Kim, "Selective Condition of Tetragonal Zirconia Dopant(in Korean)," *Bull. Kor. Ceram. Soc.*, **6** [3] 227-31 (1991).
10. M. I. Kim, J. H. Park, D. S. Kang, and S. H. Moon, "A Study on the Ceria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals (Ce-TZP)(I) : Effect of CeO_2 Content on the Mechanical Properties and Fracture Behavior of Ce-TZP(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** [5] 719-27 (1989).
11. D. J. Kim, "Phase Transition of Tetragonal Zirconia(in Korean)," *Bull. Kor. Ceram. Soc.*, **8** [2] 157-65 (1993).
12. H. Schubert, "Anisotropic Thermal Expansion Coefficients of Y_2O_3 -Stabilized Tetragonal Zirconia(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **69** [3] 270-71 (1986).