

Effect on Mechanical Properties of 3Y-TZP; (II) Addition of Alumina

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; (II) 알루미나의 첨가

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

경남대학교 신소재공학부

^{*}경남대학교 대학원 재료공학과

^{**}경남대학교 공동기기센터

^{***}계명대학교 신소재공학과

(2005년 4월 22일 접수; 2005년 5월 9일 승인)

ABSTRACT

Although a lot of studies in fracture toughness of Y-TZP ceramics for structural applications have been done, it remains an important challenge to be able to improve fracture toughness of Y-TZP ceramics. In this research, milling method adding monoclinic zirconia and Al_2O_3 to 3Y-TZP was introduced to improve the fracture toughness of 3Y-TZP. Experimental results showed that addition of small amount of Al_2O_3 causes to make lots of oxygen vacancies (VO) by substituting Al^{3+} for Zr^{4+} . It is believed that the produced vacancies provides useful routes for mass transfer. Y-TZP ceramics having higher microhardness and better fracture toughness was fabricated by sintering at $1400^\circ C$.

Key words : 3Y-TZP, Monoclinic-ZrO₂, Al₂O₃, Milling method, Fracture toughness

1. 서 론

지르코니아 세라믹스는 정방정상에서 단사정상으로 응력유기상변태에 따른 뛰어난 기계적 물성 때문에 기계·구조용 재료로서 부각되어 왔으며, 준안정화지르코니아(Tetragonal Zirconia Polycrystal, TZP)가 가장 보편적으로 사용되고 있다. 준안정화지르코니아는 첨가된 안정화제에 따라 Y-TZP(Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal)와 Ce-TZP(Ceria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal)의 두 종류로 대별되며, 통상의 소결 스케줄로 제작가능하고 거의 정방정의 미립입자로 이루어진 Y-TZP계 세라믹스가 Ce-TZP계 세라믹스 보다 높은 파괴인성과 파괴강도를 나타내는 것으로 알려져 있다.¹⁾

Y-TZP계 세라믹스의 저온열화현상, 초소성 연구, 미세구조제어를 통한 고인성 Y-TZP계 세라믹스 제조 등에 관한 연구가 진행되고 있으며, 그 중에서도 Y-TZP계 세라

믹스를 기계구조용 재료로 보다 폭 넓게 이용하기 위한 고인성 Y-TZP계 세라믹스 제조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 대부분의 Y-TZP계 세라믹스는 안정화제인 Y₂O₃의 균일 분산을 위해 공침법으로 제조되고 있으며, 그 외에도 코팅법 및 졸겔법 등에 의해 제조되고 있다.²⁾ 그러나 공침법보다 코팅법으로 제조 시, 공침법으로 제조한 것보다 높은 파괴인성을 나타내는 것으로 보고 있으며, 코팅법에 의한 높은 파괴인성은 불규칙적인 안정화제의 분포에 의한 것으로 보고되고 있다.³⁾

Y-TZP계 세라믹스의 소결성 및 기계적 물성을 향상시키기 위한 대표적인 첨가제로는 SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ 등을 들 수 있으며,⁴⁾ 이러한 첨가제들의 종류와 양은 Y-TZP계 세라믹스의 기계적 물성에 있어서 제조공정조정변수와 더불어 중요한 역할을 한다. 특히, 첨가제 중에서도 높은 영률을 가진 Al₂O₃는 Y-TZP계 세라믹스의 열적 안정성을 향상시켜 줄 뿐만 아니라, 고 강도·고 인성을 유지하면서도 저온 열화를 억제하여 우수한 기계적 특성을 활용하는 방법으로 제안되고 있다.⁵⁾

본 연구에서는 종전의 공침법으로 제조된 3Y-TZP에 단사정지르코니아와 Al₂O₃를 첨가하여 혼합 및 분쇄하는

[†]Corresponding author : Jong-Bong Kang

E-mail : jbkmat@kyungnam.ac.kr

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

혼합밀링을 통해 산화물 Al₂O₃의 첨가를 통하여 소결체의 미세구조적 변화를 관찰하고 기존의 Y-TZP계 세라믹스 보다 뛰어난 파괴인성을 지니는 고인성 Y-TZP계 세라

믹스를 제조하여, Y-TZP계 세라믹스의 파괴인성증진기구를 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials (*ND : Not Detected)

Compound name	Raw materials		
	TZY-3 Conc. (%)	TZ-25 Conc. (%)	AKP-50 Conc. (%)
ZrO ₂ (contain HfO ₂)	94.774	100.00	99.99
Y ₂ O ₃	5.226	ND*	ND
Cl	ND	<<	ND
Ce	ND	<<	ND
Ti	ND	<<	ND
Fe	ND	ND	<<
Na	ND	ND	<<
Mg	ND	ND	<<
As	ND	<<	<<

본 연구에서는 출발원료로 비표면적이 12.75 m²/g인 Y₂O₃를 3 mol% 함유한 고순도 3Y-TZP(TZY-3, Cenotec Co., KOREA)를 사용하였으며, 첨가제로는 단사정지르코니아(TZ-25, Cenotec Co., KOREA)와 Al₂O₃(AKP-50, Sumitomo, Japan)를 사용하였다. 출발 원료의 화학조성은 Table 1에 나타내었고, 전체적인 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 각 시편의 조성은 다음의 Table 2와 같이 하여 혼합 및 분쇄하였으며, 분쇄한 슬러리를 건조 및 체가름한 후 2축 가압성형기를 이용하여 성형하였다. 모든 성형체는 1300, 1350, 1400, 1450°C에서 소결하였으며, 각각의 소결한 시편은 아르키메데스 원리에 따라 겉보기 밀도를 측정하였다. 결정상 변화를 확인하기 위하여, 먼저 측정할 면을 연마한 후 XRD(APD System, Philips, Netherlands)를 측정하였다. 이 때 정방정의 (101)면 (101)과 단사정의 (111)면 (m(111))과 (111)면 (m(111))의 peak를 확인하기 위하여 2 theta 범위를 25~35°(2θ) 범위에서 측정하였다.

결정입자성장과 소결 후 시료의 평균 입자크기를 분석하기 위하여 표면 연마한 소결체를 thermal etching 후 SEM(S4200, Hitach Co., Japan)으로 표면의 미세구조를 관찰하였고, 기계적 물성을 확인하기 위하여 micro hardness(MX7164alpha, Matsuzawa Co. Ltd., Japan)를 사용하여 미세경도를 측정하였다. 그리고 파괴인성의 측정을 위해 동일한 조건에서 Hardness tester(AVK-20, Mitutoyo Co. Ltd., Japan)를 사용하여 20 kg · f의 하중으로 15초 동안 indentation 하였으며, 균열진전에 따른 파괴인성은 Antis⁶⁾에 보고된 식(1)을 이용하여 파괴 인성 값을 산출하였다.

$$K_{IC} = 0.016 \times \left(\frac{E}{H}\right)^{0.5} \times \left(\frac{P}{C^{1.5}}\right) \quad (1)$$

여기서 K_{IC}는 Indentation Fracture(IF) method법에 의한 소결체의 파괴인성, E는 탄성계수, H는 경도, C는 균열길

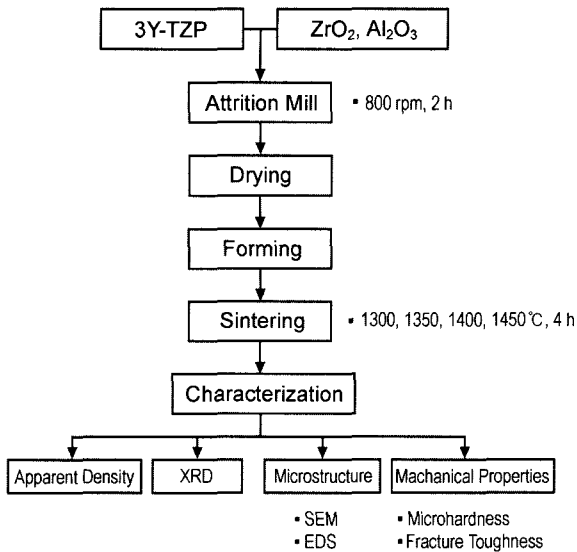


Fig. 1. Flowchart of experimental procedure.

Table 2. Chemical Compositions of the Each Samples for Milling

Sample code	Composition			
	TZY-3 Conc. (%)	TZ-25 Conc. (%)	AKP-50 Conc. (%)	Overall Y ₂ O ₃ content (mol%)
30 YT	100	0	0	Almost 3.0
25 YT	83	17	0	Almost 2.5
20 YT	67	33	0	Almost 2.0
17 YT	58	42	0	Almost 1.75
30 YTAI	100	0	0.4	Almost 3.0
25 YTAI	83	17	0.4	Almost 2.5
20 YTAI	67	33	0.4	Almost 2.0

이다. 3Y-TZP에 단사정지르코니아에 따른 기계적 물성 변화를 입증하기 위해 EDS를 통하여 1450°C에서 소결한 30YT 시편과 20YT 시편에 규칙적으로 30 point씩 찍어

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, 대부분의 시편은 다량의 단사정지르코니아 첨가에도 불구하고 이론 밀도의 97% 이상의 높은 소결 밀도를 가지는 소결체를 얻을 수 있었으며, 소결온도가 증가하면 할수록 겉보기 밀도는 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 단사정지르코니아의 첨가량에 상관없이 비슷한 경향의 밀도 값을 나타내며 1400°C와 1450°C에서 가장 높은 겉보기 밀도를 가지는 것을 알 수 있었다. 3Y-TZP에 단사정지르코니아와 Al_2O_3 를 동시에 첨가한 경우, 1350°C에서 단사정지르코니아만을 첨가했을 때보다 높은 소결 밀도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

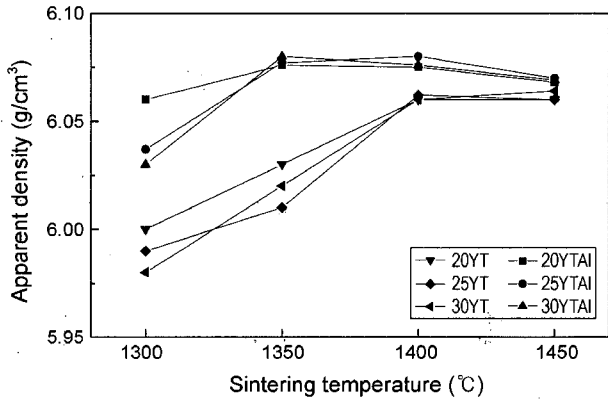


Fig. 2. Apparent density of the specimens sintered at various temperatures.

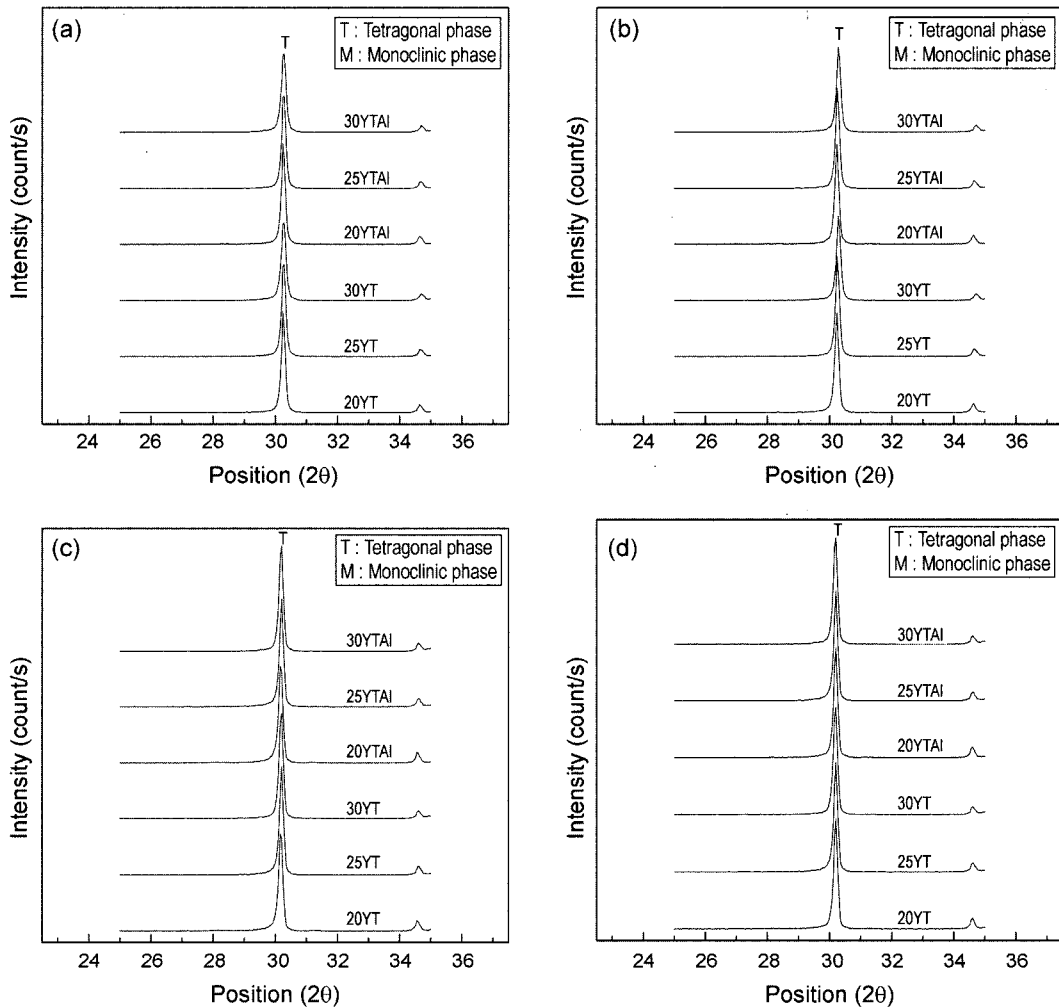


Fig. 3. XRD patterns of the specimens sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, and (d) 1450°C.

Y-TZP계 세라믹스에서 미량의 Al_2O_3 는 Zr^{4+} 의 자리에 Al^{3+} 가 치환되어 산소빈자리(VO)를 만들고 이를 통한 물질이동이 촉진되는 것으로 보고되고 있으며,⁷⁾ 이러한 산소빈자리를 통하여 소결성이 향상되어 낮은 온도에서도 소결이 가능한 것으로 판단된다.

X선-회절분석을 이용하여 각각의 조건에서 소결된 시편의 결정상 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 결정상 분석 결과, 다량의 단사정지르코니아가 첨가되었음에도 불구하고 모든 소결시편에서 정방정상이 주상으로 관찰되는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 3Y-TZP에 첨가된 단사정지르코니아의 결정상이 yttria의 확산에 의해 모두 정방정상 준안정화지르코니아로 결정상 전이가 이루어졌음을 확인하였다.

3.2. 미세구조 관찰 및 입자크기측정

조성과 소결 온도에 따른 미세구조는 Figs. 4-9에서 나타내었다. 겉보기 밀도 및 결정상 분석에서도 확인할 수 있듯이, 다량의 단사정지르코니아를 첨가했음에도 불구하고 미세균열이 없는 치밀한 미세구조를 가지는 것을 관찰할 수 있었으며, 단사정지르코니아의 첨가량이 증가됨에 따라 다소 불균일한 미세구조를 가지는 것을 관찰할 수 있었으며, 0.4 wt%의 Al_2O_3 를 첨가한 경우, 일부는 고용이 되어 산소빈자리를 만들고, 고용되지 못한 Al_2O_3 는 지르코니아의 입자와 상대적인 콘트라스트 차이에 의하여 제2상으로 분산되어 있는 것을 확인하였다. 그리고 단사정지르코니아만을 첨가한 시편과 달리 모든 온도 영역에서 상대적으로 치밀한 미세구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 선절단법(Linear Intersection Method)에 의한

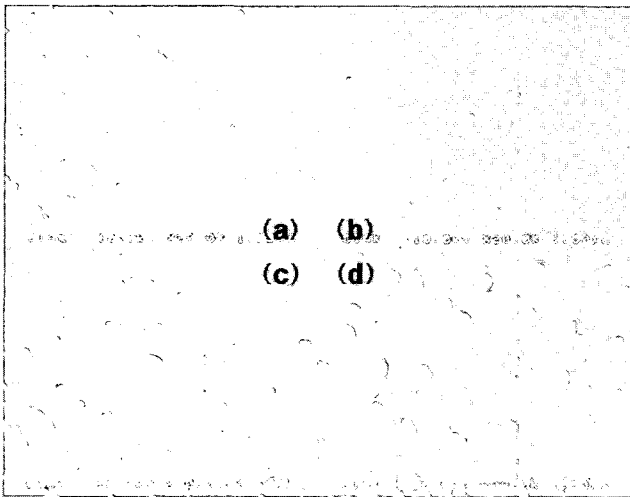


Fig. 4. SEM images of 20YT specimens sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, and (d) 1450°C.

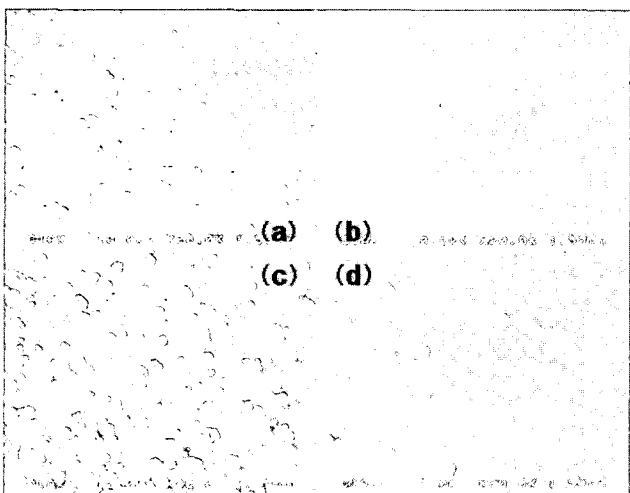


Fig. 5. SEM images of 25YT specimens sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, and (d) 1450°C.

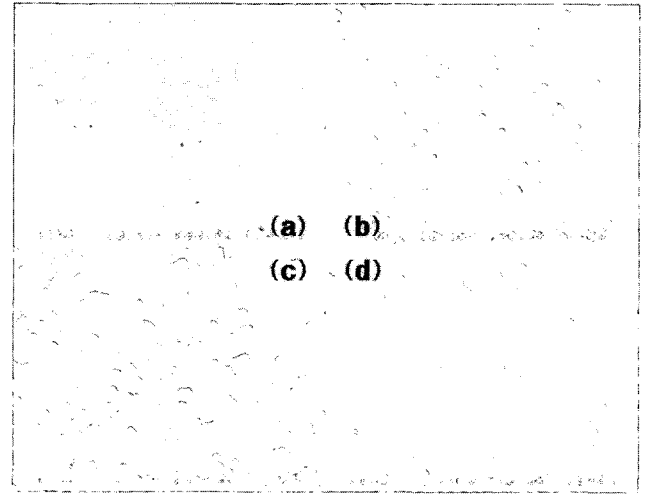


Fig. 6. SEM images of 30YT specimens sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, and (d) 1450°C.

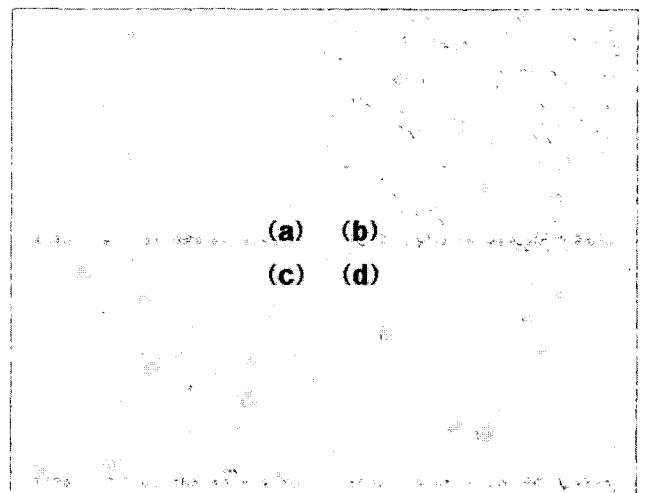


Fig. 7. SEM images of 20YTAI specimens sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, and (d) 1450°C.

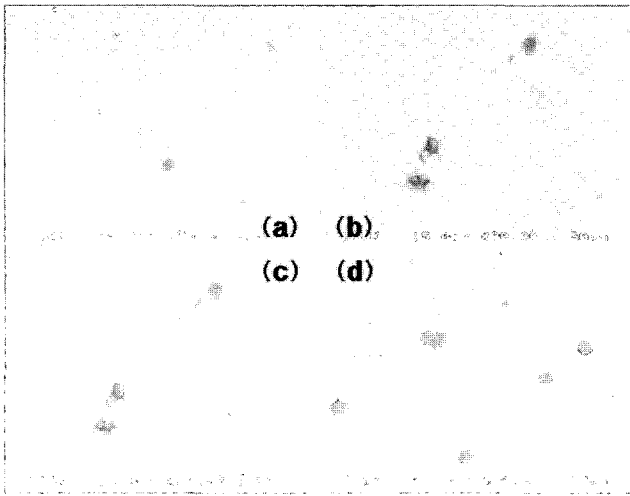


Fig. 8. SEM images of 25YTAI specimens sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, and (d) 1450°C.

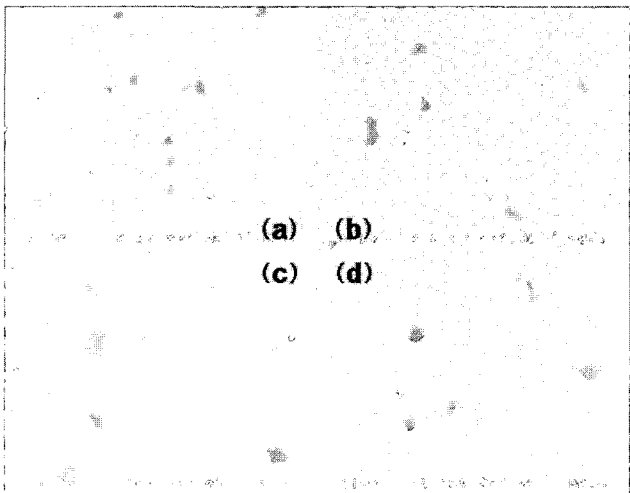


Fig. 9. SEM images of 30YTAI specimens sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, and (d) 1450°C.

평균입자크기와 각 온도변화에 따른 입자크기의 변화량을 Fig. 10에서 나타내었다. 1300~1350°C와 1400~1450°C의 온도구간에서는 Al₂O₃에 의한 입자 성장이 적게 나타나지만, 1350~1400°C 사이의 온도구간에서는 Al₂O₃를 첨가한 시편의 경우 급격한 입자성장을 나타내었다.

3.3. 기계적 물성 변화

Y-TZP계 세라믹스의 파괴인성은 정방정상에서 단사정상으로의 응력유기상변태에 따른 상전이도에 의해 결정되며, 이러한 상전이도는 안정화제의 양, 입자의 크기 및 형상, 기지상의 억제, 입계상과 같은 미세 구조적 또는 조성 변수에 의해 영향을 받는다.⁸⁾ 그 중에서도 전체적인 안정화제의 양은 Y-TZP계 세라믹스의 파괴인성에 가장 중요한 요인으로 보고되고 있으며, 안정화제인 Y₂O₃의 함량이 작을수록 상전이를 용이하게 하는 요인으로 적용되는 화학적 구동에너지를 상승시켜 전체적인 결정상전이도를 높게 하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 그러나 미세경도는 고전이도의 Y-TZP계 세라믹스일수록 단사정의 결정상 생성량이 증가하여 다량의 미세균열이 발생하기 때문에 미세경도는 저하되는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁾

소결 시편의 기계적 물성은 미세경도와 파괴인성으로 확인하였으며, 각각의 소결 온도와 첨가제에 따른 소결체의 미세경도와 파괴인성은 Fig. 11에 나타내었다. 3Y-TZP에 단사정지르코니아만을 첨가한 경우, 미세경도는 첨가량이 증가하면 할수록 다소 감소하였지만, 파괴인성은 첨가량이 증가하면 할수록 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 30YTAI의 경우 오히려 파괴인성의 증가를 확인할 수 없었다. 이는 단사정 지르코니아의 첨가가 없어 전체적으로 균질한 yttria의 분포를 갖고 Al₂O₃의 첨가로 인해 낮은 온도에서 소결이 진행되어 비교적 안정한 준안정화지르코니아를 생성시킴으로서 낮은 파괴인

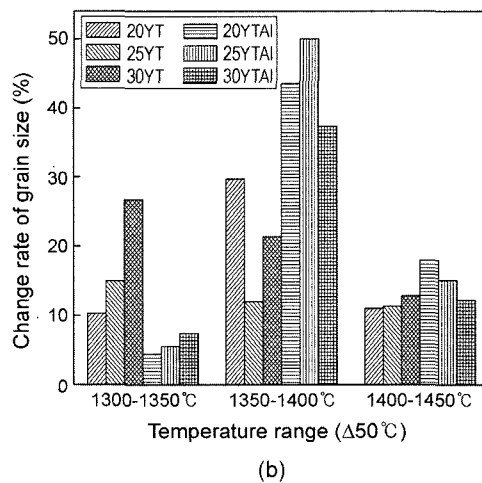
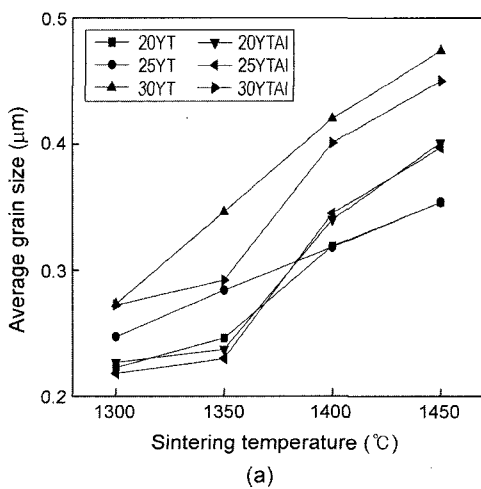


Fig. 10. Average grain size and change rate of grain size of the samples sintered at various temperatures.

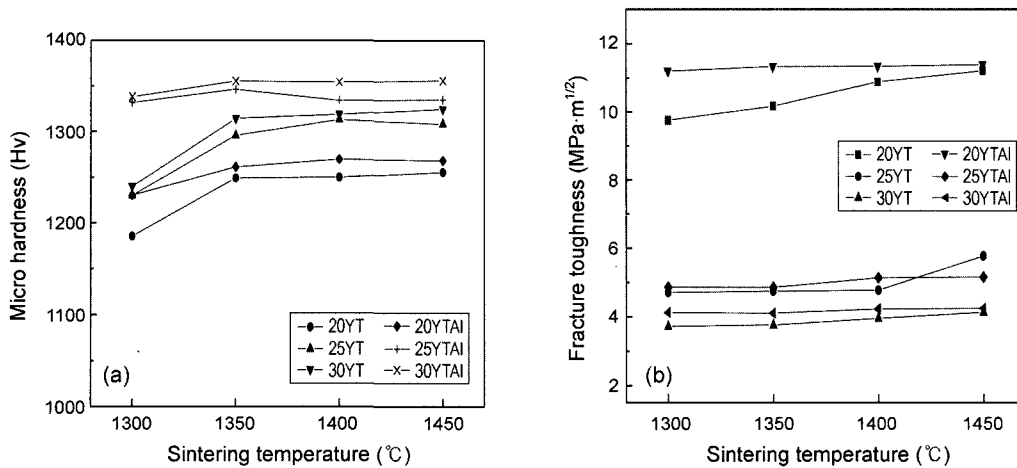


Fig. 11. Microhardness (a) and fracture toughness (b) of the specimens sintered at various temperatures.

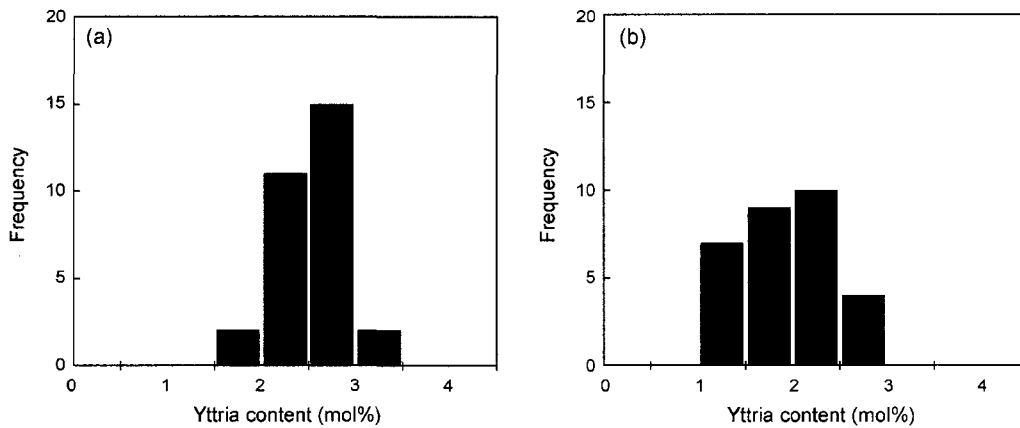


Fig. 12. Yttria distribution of 30YT (a) and 20YT (b) samples sintered at 1450°C.

성을 갖는 것으로 판단된다.

다른 시편과 달리 안정화제의 함량이 2 mol%인 경우 3 배 이상의 높은 파괴인성을 단순히 안정화제인 Y₂O₃ 함량에 의한 것으로만 판단하기에는 다소 무리가 있었다. 그리고 Y-TZP계 세라믹스의 제조에 있어 코팅법에 의한 제조 시, 불균일한 안정화제의 분포는 결정상전이를 높여 파괴인성을 증진시키는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 이러한 점을 착안하여 EDS를 통하여 Y₂O₃의 분포를 확인하였으며, 다음의 Fig. 12에 나타내었다. EDS 통한 Y₂O₃의 분포를 관찰한 결과, 30YT 시편에서는 대체적으로 Y₂O₃ 함량 분포가 3 mol% 부근에서 좁은 범위 확인되어 비교적 규칙적인 Y₂O₃의 분포를 확인 할 수 있었으나, 20YT 시편에서는 1~3 mol% 사이에서 넓은 Y₂O₃ 함량 분포곡선을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 20YT 시편에서는 30YT 시편에 비해 결정상전이에 용이한 2 mol% 이하의 낮은 Y₂O₃의 함량을 지니는 정방형지르코니아 입자가 다수 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과로 비추어 볼 때, 20YT 시편에서의 3배

이상의 높은 파괴인성은 불안정한 지르코니아의 생성으로 응력에 따른 상전이에 용이하게 작용하였기 때문에 파괴인성이 증진된 것으로 사료된다. 또한 입자간의 안정화제의 차이, 즉, 20YT 시편의 다양한 Y₂O₃ 분포는 정방형지르코니아의 이방성 열팽창계수에 의한 잔류응력을 유발시키는 것으로 보고되고 있으며, 결과적으로 상전이를 일으키게 하는 임계인장응력을 낮추어 응력에 의한 상전이를 용이하게 하는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 따라서 20YT 시편의 높은 파괴인성은 전체적인 안정화제의 감소와 불규칙적인 안정화제의 분포에 의해 응력에 따른 전체적인 상전이가 상승하여 파괴인성이 증진되는 것으로 사료된다.

Figs. 13, 14에 Y₂O₃ 함량과 입자의 크기변화에 따른 파괴인성의 상관관계를 도식적으로 나타내었다. 전체적인 Y₂O₃의 함량이 감소할수록 파괴인성은 증가하는 것을 알 수 있으며, Al₂O₃의 첨가에 상관없이 전체적인 Y₂O₃의 양이 2 mol%에서 가장 높은 파괴인성치를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

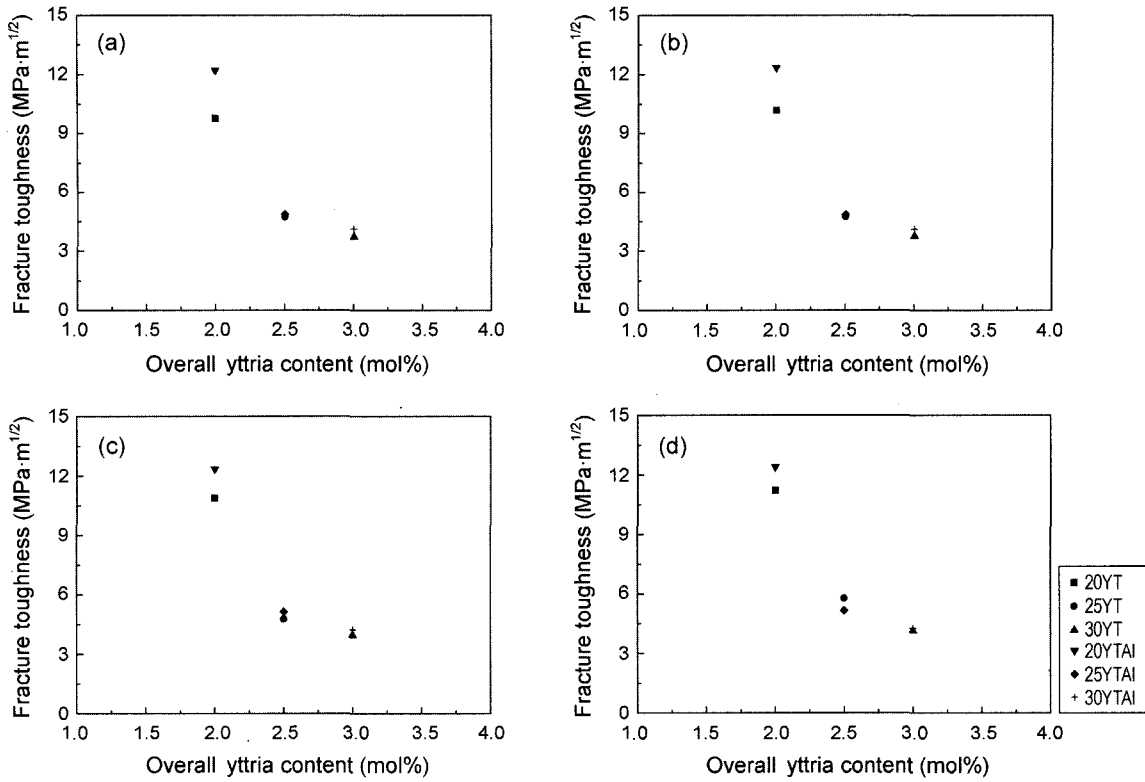


Fig. 13. Relationship between fracture toughness and overall yttria content in all samples sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, and (d) 1450°C.

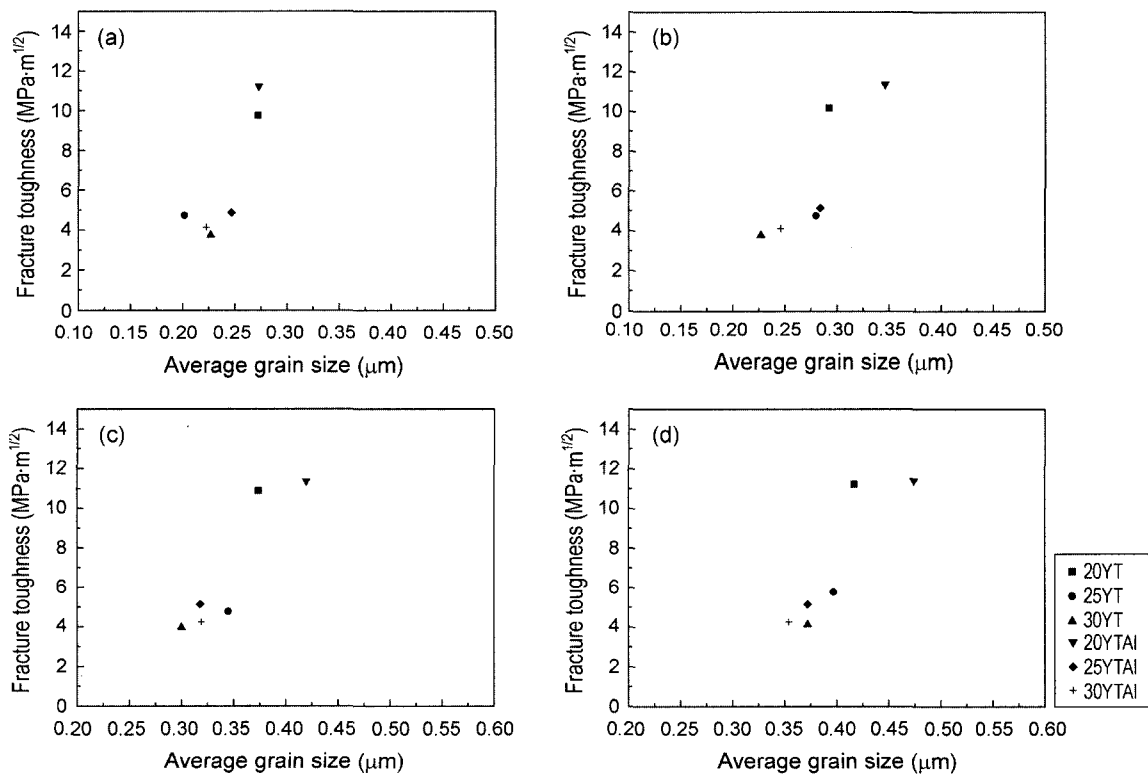


Fig. 14. Relationship between fracture toughness and average grain size in all samples sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, and (d) 1450°C.

4. 결 론

공침법으로 제조된 3Y-TZP에 단사정지르코니아와 Al_2O_3 를 첨가하여 3Y-TZP(3 mol% Ytria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal)의 기계적 물성에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. 혼합밀링을 통한 시편을 제조 후 기계적 물성을 분석한 결과, 1300~1350°C와 1400~1450°C의 온도 구간에서는 Al_2O_3 에 의한 입자 성장이 적게 나타나지만, 1350~1400°C 사이의 온도구간에서는 Al_2O_3 를 첨가한 시편의 경우 급격한 입자성장을 나타내었다. 미량의 Al_2O_3 의 첨가는 Zr^{4+} 의 자리에 Al^{3+} 가 치환되어 산소빈자리(VO)를 만들고 이를 통한 물질이동이 촉진되었다. 이를 통하여 1400°C에서 열처리하여 높은 미세경도와 파괴인성을 갖는 소결체를 제조할 수 있었다.

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. R. Singh, C. Gill, S. Lawson, and G. P. Dransfield, "Sintering, Microstruvture and Mechanical Properties of Commercial Y-TZPs," *J. Mater. Sci.*, **31** 6055-62 (1996).
3. O. N. Grigoryev, S. A. Firstov, O. A. Babiy, N. A. Orlovskaya, and G. E. Homenko, "Effect of Zirconia(3 mol% yttria) Additive on Mechanical Properties and Structure of Alumina Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **29** 4633-38 (1994).
4. S. H. Kim, S. Y. Choi, and S. H. Cho, "Effect of SiO_2 Addition on Sintering Characteristics in Yttristabilized Zirconia Ceramics(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25** [6] 601-08 (1988).
5. S. K. Yang, J. Y. Jung, and J. B. Kang, "Characteristics of Sintered Ytria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals(3Y-TZP) with Alumina(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [2] 601-08 (2004).
6. M. J. Kim, J. K. Lee, and E. G. Lee, "Influence of Alumina-dispersion on the Microstructure and Fracture Toughness of Y-TZP Ceramics(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [2] 166-72 (2001).
7. S. Y. Yang, J. H. Lee, J. J. Kim, and J. S. Lee, "Sintering Behavior of Y-Doped ZrO_2 Ceramics : The Effect of Al_2O_3 and Nb_2O_5 Addition," *Solid State Ionics.*, **172** 413-16 (2004).
8. H. S. Oh, Y. B. Lee, Y. W. Kim, K. D. Oh, and H. C. Park, "Preparation and Characteristics of Y_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2 Structural Ceramics : II. Mechanical Properties and Thermal Stability of Sintered Body(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [1] 102-08 (1997).
9. 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).
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. H. Schubert, "Anisotropic Thermal Expansion Coefficients of Y_2O_3 -Stabilized Tetragonal Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [3] 270-71 (1986).