

Effects of Composition and Additives on the Mechanical Characteristics of 3Y-TZP

Mi-Jung Park, Seong-Koo Yang,* and Jong-Bong Kang**†

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, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received September 15, 2006; Accepted October 3, 2006)

3Y-TZP의 기계적 특성에 미치는 산화물 조성 및 첨가제의 영향

박미정 · 양성구* · 강종봉**†

경남대학교 재료공학과

*경남대학교 공동기기센터

**경남대학교 신소재공학과

(2006년 9월 15일 접수; 2006년 10월 3일 승인)

ABSTRACT

Monoclinic zirconia and yttria were mixed with a stoichiometric composition of 3Y-TZP (3 mol% Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal). The specimen was sintered at 1350~1450°C and mechanical characterization and microstructure analysis were conducted. Microhardness and fracture toughness were shown as 1357.4 Hv and 8.56 MPa·m^{1/2}, respectively. Without alumina, they were 1311 Hv and 10.02 MPa·m^{1/2}, respectively. By mixing two different oxides, it was possible to obtain high values of microhardness and fracture toughness. It was possible that was turned out nano-scale particle using the co-milling of high mechanical energy.

Key words : Co-milling, 3Y-TZP, High-energy milling, Nano-scale particle

1. 서 론

지르코니아는 뛰어난 기계적 물성 때문에 기계·구조용 재료로서 부각되어 왔으며, 안정화제를 첨가하여 상온에서 정방정상으로 안정한 준안정화지르코니아(Tetragonal Zirconia Polycrystal, TZP)가 가장 보편적으로 사용되고 있다. TZP는 첨가된 안정화제의 종류에 따라 Y-TZP(Yttria-stabilized TZP)와 Ce-TZP(Ceria-stabilized TZP)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⁾ 대부분의 Y-TZP계 세라믹스는 안정화제인 Y₂O₃의 균일 분산을 위해 공침법으로 제조되고 있으며, 그 외에도 수열합성법, 코팅법 및 졸·겔법 등에 의해 제조되고 있다.²⁾ 코팅법으로 제조 시, 공침법으로 제조한 것보다 높은 파괴인성을 나타내는 것으로 보고되고 있으며, 코팅법에 의한 높은 파괴인성은 불규칙

적인 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 제조공정 조정변수와 더불어 중요한 역할을 한다. 특히, 첨가제 중에서도 높은 영률을 가진 Al₂O₃은 Y-TZP계 세라믹스의 열적 안정성을 향상시켜 줄 뿐만 아니라, 고강도·고인성을 유지하면서도 저온 열화를 억제하여 우수한 기계적 특성을 활용하는 방법으로 제안되고 있다.⁵⁾

본 연구에서는 단미의 단사정지르코니아와 이트리아를 산화물 상태로 혼합밀링하여 공정변수를 줄임으로써 Y-TZP 소결체의 제조를 보다 편리하게 하고자 하였다. 따라서 고에너지의 밀링을 이용하여 물리적으로 분산된 nano-scale의 3Y-TZP 분말을 제조하고 동시에 불규칙적인 안정화제의 분포를 지님으로서 응력유기상변태에 의한 파괴인성 증진을 목적으로 소결체를 제조하였다. 소결체의 결정상, 미세구조와 기계적 특성을 비교하여 기존의 Y-TZP계 세라믹스 보다 뛰어난 파괴인성을 지니는 고인성 Y-TZP계 세라믹스를 통하여 Y-TZP계 세라믹스의 파괴인성 증진기구를 고찰하고자 하였다.

†Corresponding author : Jong-Bong Kang

E-mail : jbkmat@kyungnam.ac.kr

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

2. 실험 방법

본 연구에서는 출발 원료로 산화물 상태인 단사정지르코니아(TZ-25, Cenotec Co. Ltd., Korea)와 이트리아(Y₂O₃,

Cenotec Co. Ltd., Korea)를 사용하였으며, 첨가제로는 Al₂O₃(AKP-50, Sumitomo, Japan)를 사용하였다. 출발 원료의 화학조성은 Table 1에 나타내었고, 전체적인 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 각 시편의 조성은 Table 2에 나타낸 것과 같이 단미의 단사정상 지르코니아와 이트리아를 화학양론적인 조성으로 하였다. 알루미늄의 영향을 알아보기 위해 0.2 wt%(3YTAI)의 알루미늄을 첨가한 것을 3Y-TZP의 분말에 0.2 wt%의 알루미늄이 첨가된 상용분말(TZ-3YE, Tosho Co. Ltd., Japan)과 비교하였고, 알루미늄을 첨가하지 않은 것(3YT)과 3Y-TZP 상용분말(TZ-3Y, Tosho Co. Ltd., Japan)과 비교하였다. Fig. 1에 나타낸 제조공정도에 따라 단사정지르코니아에 이트리아를 3 mol% 첨가하여 3시간 동안 혼합밀링 하였으며, 혼합밀링 된 슬러리를 건조하여 체가름한 후 2축 가압성형기를 이용하여 가압성형하였다. 모든 성형체는 1350, 1400, 1450°C의 소결조건에서 소결하였다. 소결된 시편은 아르키메데스 원리에 따라 겉보기 밀도를 측정하였고, 혼합밀링 전후의 입자크기를 입도분석기(LS 230, Coulter Co. Ltd., USA)를 이용하여 측정하였다. 소결된 시편의 이트리아 고용 여부와 결정상 확인을 위하여 표면을 다이아몬드 페이스트(1 μm)를 이용하여 연마한 후 X-선 회절분석을 하였다. X-선 회절분석(PW3710 APD System, Philips, Netherlands)은 CuKα선(λ=1.54 Å), 40 kV, 30 mA를 사용하였고 10~80°(2θ)범위에서 측정하였다. 정방정상으로서의 전이와 온도에 따른 입자의 형상 및 소결체의 입자크기를 확인하기 위하여 소결체의 표면을 연마하여 thermal etching 후 SEM(S4200, Hitachi Co. Ltd., Japan)을 사용하여 미세구조를 관찰하였고, 기계적 물성을 확인하기 위하여 micro hardness(MX7164alpha, Matsuzawa Co. Ltd., Japan)를 사용하여 미세경도를 측정하였고 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 아래 식을 이용하여 파괴 인성 값을 산출하였다.

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

Compound name	Start materials		
	TZ-25 conc. (wt%)	Y ₂ O ₃ conc. (wt%)	AKP-50 conc. (wt%)
ZrO ₂ (contain HfO ₂)	100.00	ND	99.99
Y ₂ O ₃	ND*	99.99	ND
Cl	<<	<<	ND
Ce	<<	ND	ND
Ti	<<	ND	ND
Fe	ND	<<	<<
Na	ND	ND	<<
Mg	ND	ND	<<
As	<<	<<	<<

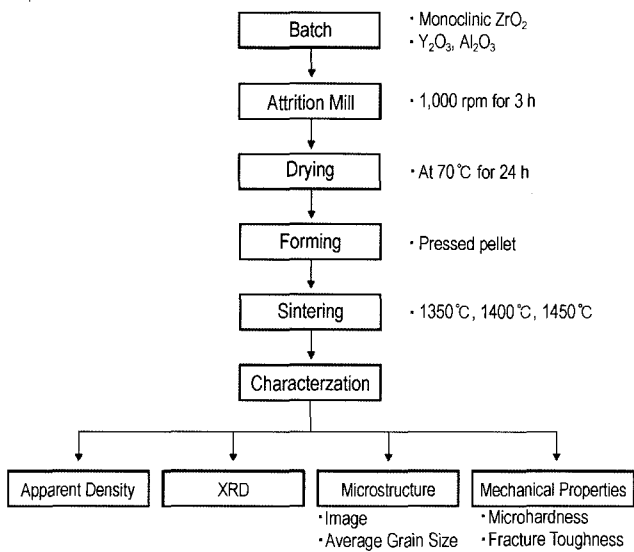


Fig. 1. Flowchart of experimental procedure.

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

Table 2. Chemical Compositions of the Each Samples for Co-Milling

Sample code	Composition			
	TZ-25 conc. (wt%) (Monoclinic ZrO ₂)	Y ₂ O ₃ conc. (wt%)	AKP-50 conc. (wt%)	Overall Y ₂ O ₃ content (mol%)
3YT	94.57	≈5.43	0	Almost 3.0
3YTAI	94.57	≈5.43	About 0.2	Almost 3.0
TZ-3Y	94.57	≈5.43	0	Almost 3.0
TZ-3YE	94.57	≈5.43	About 0.2	Almost 3.0

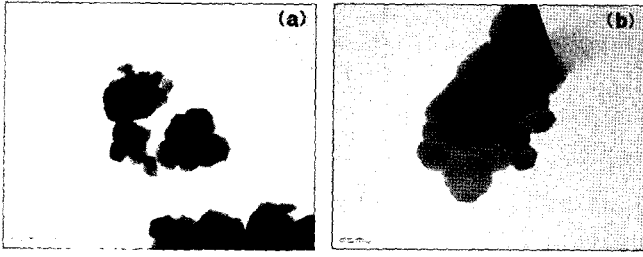


Fig. 2. TEM images of start materials (a) Y_2O_3 and (b) Monoclinic ZrO_2 .

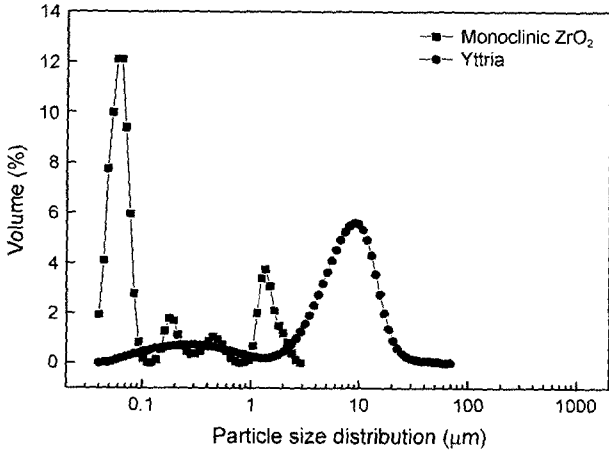


Fig. 3. Particle size distribution of start materials.

여기서 K_{IC} 는 indentation fracture(IF) method 법에 의한 소결체의 파괴인성, E는 탄성계수, H는 경도, C는 균열길이이다.

3. 결과 및 고찰

Figs. 2와 3은 혼합밀링을 하기 위한 출발물질의 TEM image와 입도분석 결과를 나타내었다. 작은 입자들의 응집체로 이루어져 전체적인 입도는 0.1~20 μm 넓은 분포를 나타내었다. 이러한 두 가지 산화물을 각각 혼합하여 Fig. 1에서 나타낸 것과 같이 고에너지의 어트리션밀을 이용하여 1,000 rpm으로 3시간 동안 혼합밀링하고 건조한 분체의 결정상과 입도분포를 Figs. 4와 5에 각각 나타내었다. X-선 회절분석은 미량 첨가된 이트리아를 확인하기 위하여 $CuK\alpha$ 선($\lambda=1.54 \text{ \AA}$)을 이용하고, 50 kV, 40 mA에서 20~40°(2θ)범위를 측정하였다. 단사정상 지르코니아와 이트리아의 두 가지 산화물의 결정상이 뚜렷하게 확인이 되었으며 혼합분말의 평균 입자 크기는 0.1 μm를 나타내었다.

3.1. 소결체의 밀도와 결정상 분석

아르키메데스 원리를 이용하여 각각의 조건에서 소결된 시편의 겉보기 밀도를 Fig. 6에 나타내었다. 겉보기 밀

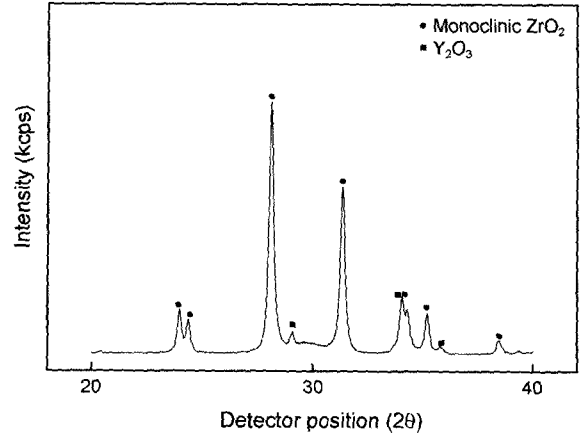


Fig. 4. XRD pattern of co-milling powder.

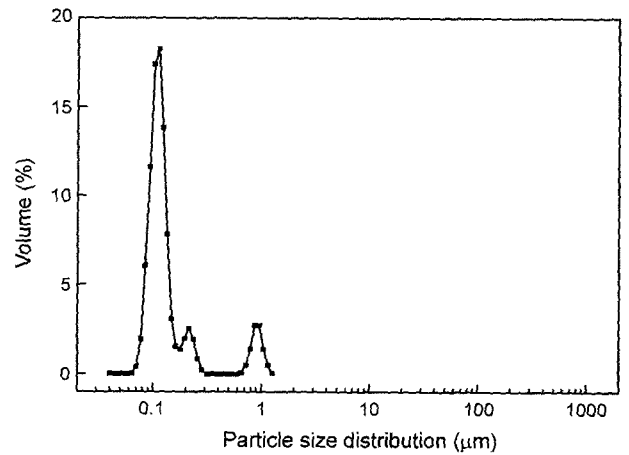


Fig. 5. Particle size distribution of co-milling powder.

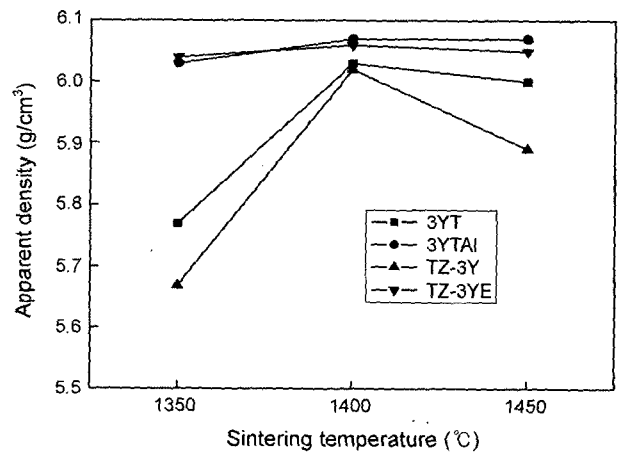


Fig. 6. Apparent density of the specimens sintered at various temperature.

도를 관찰한 결과, 알루미늄이 존재하는 3YTAI과 TZ-3YE 시편의 경우, 전체 소결온도 범위에서 이론밀도의 98.5% 이상의 값을 나타내었으며, 알루미늄을 첨가하지 않은

3YT과 TZ-3Y의 경우 1400°C에서 가장 높은 밀도값을 보였다. 이러한 결과는 산화물 Al₂O₃가 부분 고용되어 Al³⁺가 Zr⁴⁺에 치환되면서 산소빈자리(V_o)를 유발하고 물질의

이동통로 역할⁷⁾을 하여 저온 소결이 가능했던 것으로 판단되어진다. 공침법으로 제조된 분말의 소결체와 혼합밀링을 이용한 분말의 소결체가 비슷한 밀도를 나타내었으며 1400°C에서 가장 뛰어난 겉보기 밀도를 가지는 것을 알 수 있었다.

X-선 회절분석을 이용하여 각각의 조건에서 소결된 시편의 결정상분석 결과를 Figs. 7~9에 나타내었다. 소결체의 결정상은 1350°C에서 소결한 3YT 시편을 제외하고 모든 시편에서 정방정상 지르코니아만 나타났다. 1350°C에서 소결한 3YT 시편은 낮은 온도와 소결첨가제로 사용된 알루미늄의 영향이 없었기 때문에 잔존하는 단사정상이 나타난 것으로 판단된다. 이러한 결정상 분석 결과는 앞의 겉보기 밀도에서도 확인된 바와 같이 공침법이 아닌 산화물 상태로 단사정지르코니아와 이트리아를 혼합하여도 안정화된 Y-TZP계 세라믹스를 제조할 수 있다는 것을 확인할 수 있었으며, 또한 대부분의 소결시편이 정방정상 지르코니아가 관찰된 것은 고에너지 밀링을 통한 nano-scale particle을 제조함으로써 단사정상 지르코니아와 이트리아가 충분히 혼합되어 상온에서 정방정상 준안정화지르코니아가 생성된 것으로 생각되어진다.

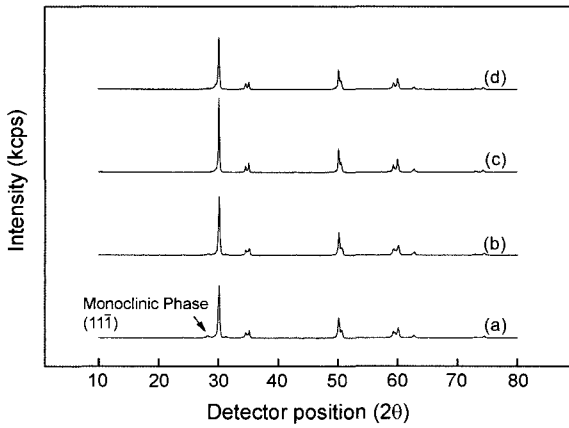


Fig. 7. XRD patterns of various specimens sintered at 1350°C: (a) 3YT, (b) 3YTAl, (c) TZ-3Y, and (d) TZ-3YE.

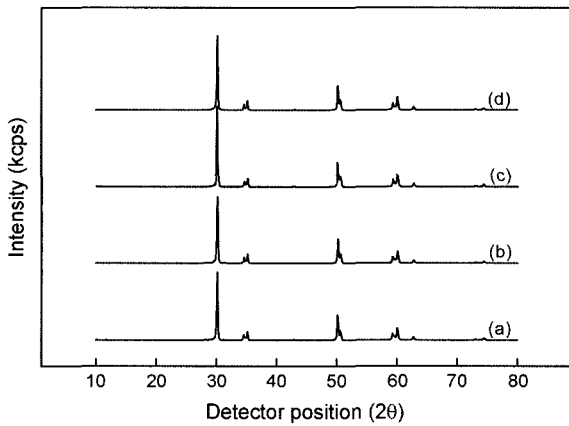


Fig. 8. XRD patterns of various specimens sintered at 1400°C: (a) 3YT, (b) 3YTAl, (c) TZ-3Y, and (d) TZ-3YE.

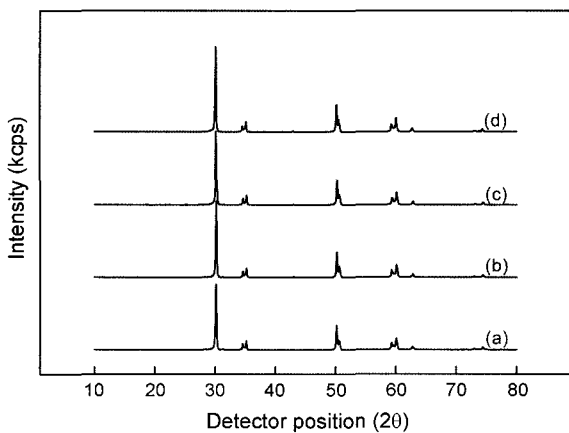


Fig. 9. XRD patterns of various specimens sintered at 1450°C: (a) 3YT, (b) 3YTAl, (c) TZ-3Y, and (d) TZ-3YE.

3.2. 미세구조 관찰 및 입자크기 측정

조성과 소결온도에 따른 미세구조는 Figs. 10~12에서 나타내었다. 단미의 단사정상 지르코니아와 이트리아를 혼합밀링 하였음에도 불구하고 상온에서 치밀한 미세구조를 가지는 것을 관찰할 수 있었다. 0.2 wt% 알루미늄을 첨가한 시편의 경우, 산화물 Al₂O₃가 고용이 되어 알루미늄을 첨가하지 않은 시편과 달리 모든 온도 영역에서 상대적으로 치밀한 미세구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 선절단법(Linear Intersection Method)에 의한 평균입

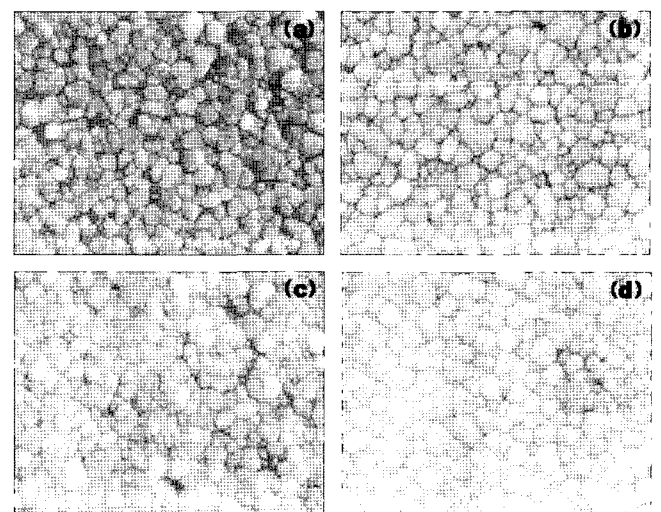


Fig. 10. SEM images of various specimens sintered at 1350°C: (a) 3YT, (b) 3YTAl, (c) TZ-3Y, and (d) TZ-3YE.

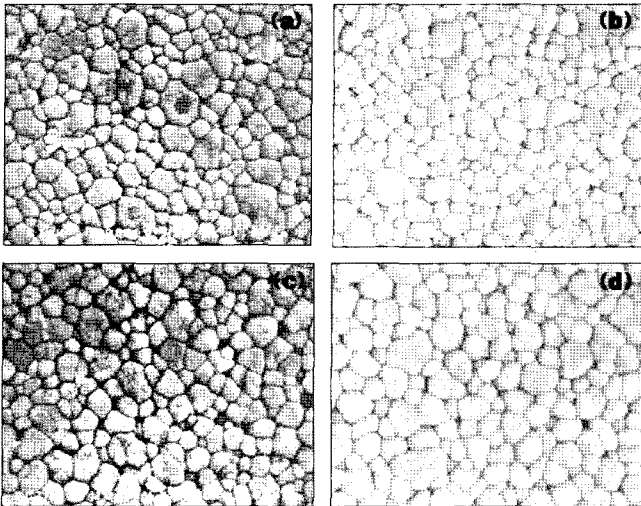


Fig. 11. SEM images of various specimens sintered at 1400°C: (a) 3YT, (b) 3YTAI, (c) TZ-3Y, and (d) TZ-3YE.

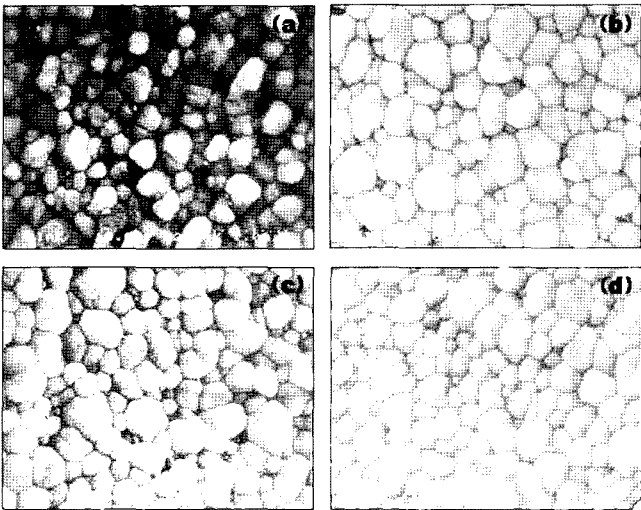


Fig. 12. SEM images of various specimens sintered at 1450°C: (a) 3YT, (b) 3YTAI, (c) TZ-3Y, and (d) TZ-3YE.

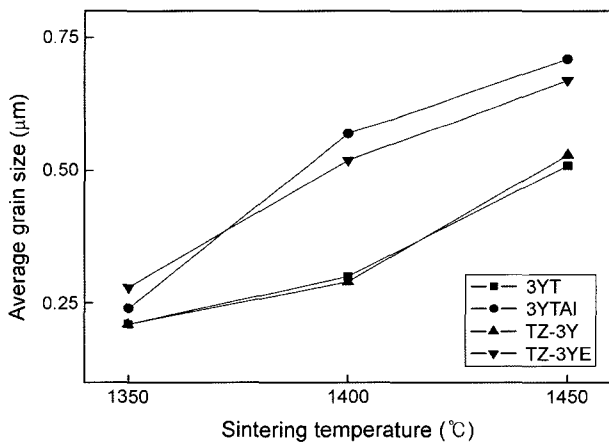


Fig. 13. Average grain size of the specimens sintered at various temperature.

자크기를 Fig. 13에서 나타내었다. 알루미나를 첨가한 시편의 경우, 1350~1400°C 온도사이에서 보다 많은 입성장과 함께 소결이 이루어졌으며, 알루미나를 첨가하지 않은 시편의 경우, 1400~1450°C 온도사이에서 많은 입성장이 이루어졌음을 보였다.

3.3. 기계적 물성 변화

Y-TZP계 세라믹스의 파괴인성은 정방정상에서 단사정상으로의 응력유기상변태에 따른 결정상 전이도에 의해 결정되며, 이러한 결정상 전이도는 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 결정상 전이를 용이하게 하는 요인으로 적용되는 화학적 구동에너지를 상승시켜 전체적인 결정상 전이도를 높게 하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 그

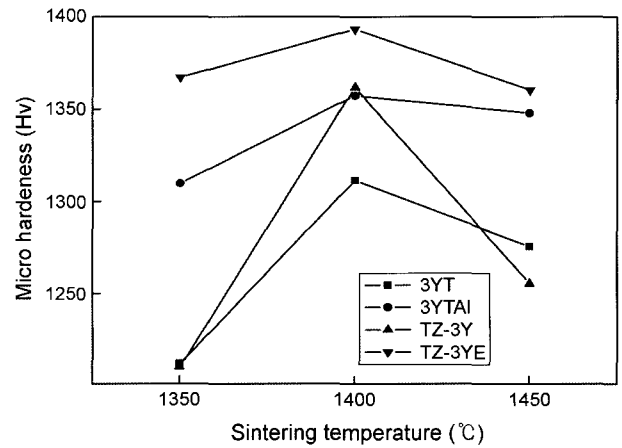


Fig. 14. Microhardness the specimens sintered at various temperature.

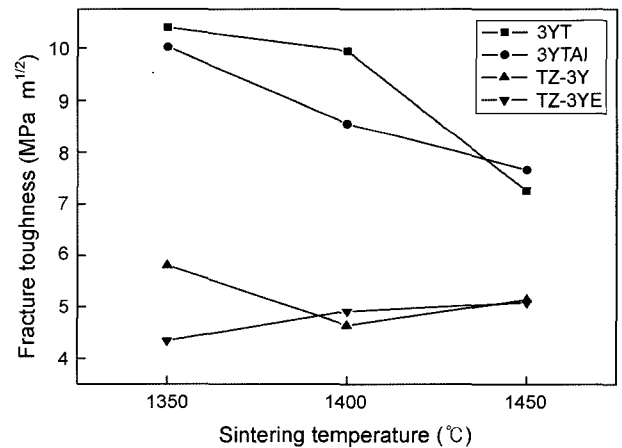


Fig. 15. Fracture toughness of the specimens sintered at various temperature.

러나 미세경도는 결정상 전이도가 높은 Y-TZP계 세라믹 스일수록 단사정상의 결정상 생성량이 증가하여 다량의 미세균열이 발생하기 때문에 미세경도는 저하되는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁾ 또한, 소결체 내부의 입자간 성분비의 차이, 즉, 다양한 이트리아의 분포는 정방정상 지르코니아의 이방성 열팽창계수에 의한 잔류응력을 유발시키는 것으로 보고되고 있으며 결과적으로 상전이를 일으키게 하는 임계인장응력을 낮추어 응력에 의한 상전이를 용이하게 하는 것으로 알려져 있다.^{11,12)}

소결 시편의 기계적 물성은 미세경도와 파괴인성으로 확인하였으며, 각각의 소결 온도에 따른 소결체의 미세경도와 파괴인성은 Figs. 14와 15에 나타내었다. 3YT와 3YTAI의 경우, 단미의 산화물로 단사정상 지르코니아와 이트리아가 혼합됨으로서 전체적으로 불균질한 이트리아의 분포를 나타내어 응력유기상변태에 의한 인성증진효과로서 파괴인성이 상대적으로 높게 나타난 것으로 사료된다. 그러나 TZ-3Y와 TZ-3YE는 전체적으로 균질한 이트리아의 분포를 가짐으로써 비교적 안정한 준안정화지르코니아를 생성시킴으로써 응력유기상변태에 의한 파괴인성 증진이 낮은 것으로 판단된다.

4. 결 론

단사정상 지르코니아와 이트리아의 두 가지 산화물을 batch단계에서 혼합밀링하여, nano-scale particle을 제조함으로써 3Y-TZP 소결체의 특성을 확인한 결과 소결체의 결보기밀도는 이론밀도의 99.5%까지 나타났으며, 0.2~0.3 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 소결체를 만들 수 있었다. 이들의 미세경도와 파괴인성 값은 미량의 알루미늄을 첨가한 경우 1357.4 Hv와 8.56 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 을 나타내었으며, 알루미늄을 첨가하지 않은 경우 1311 Hv와 10.02 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 을 나타내었다. 이상(異狀) 산화물을 혼합밀링 하여도 경도와 파괴인성은 높은 값을 나타내었으며 이것은 혼합밀링의 높은 기계적 에너지를 이용하여 nano-scale particle을 제조함으로써 가능하였던 것으로 판단되며 상대적으로 불균질한 이트리아의 분포가 응력유기상변태에 의한 인성증진 효과를 나타낸 것으로 판단된다.

Acknowledgment

본 연구는 2006학년도 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, Microstructure 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% Ytria) 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 Ytria stabilized 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.*, (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).
12. S. K. Yang, K. M. Bae, B. R. Cho, and J. B. Kang, "Effect on Mechanical Properties of 3Y-TZP; (II) Addition of Alumina(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [6] 417-24 (2005).