

알루미나 분산 2Y-TZP 세라믹스에서 알루미나 입자크기가 파괴인성에 미치는 영향

김민정 · 이종국 · 이은구 · 장우양

조선대학교 금속·재료공학부
B.K 21, 핵심분야 지능재료 개발 및 산업화 사업단

Influence of Al₂O₃ Particle Size on the Fracture Toughness of Alumina-dispersed 2Y-TZP Ceramics

M. J. Kim, J. K. Lee, E. G. Lee and W. Y. Jang

Division of Metallurgical & Materials Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea
B.K 21, Development of Intelligent Materials and Its Application

요 약

크기가 다른 알루미나 입자를 20 vol% 분산시켜 Al₂O₃ 분산 2Y-TZP 세라믹스를 제조하여 복합체의 미세구조 및 파괴인성을 고찰한 결과, 분산된 알루미나 입자크기가 증가함에 따라 정방정상의 전이도 증가와 균열 편향 효과의 증가에 의하여 파괴인성이 증가하였다. 이에 따라 1.0 μm의 알루미나를 분산시켜 1500°C에서 2시간 소결한 시편에서 가장 높은 파괴인성(약 17.2 MPa·m^{1/2})을 나타내었다.

Abstract

20 vol% Al₂O₃-dispersed 2Y-TZP ceramics was prepared by mixing of 2Y-TZP and Al₂O₃ powder with different particle sizes, and investigated the influence of Al₂O₃ particle size and sintering condition on the microstructure and fracture toughness. Sintering conditions of the Al₂O₃-dispersed 2Y-TZP specimens showed high density at sintering condition of 1350°C and 1500°C for 1~5 h, and homogeneous microstructure. The grain size of tetragonal zirconia and the fracture toughness increased with the size of dispersed Al₂O₃ particle. The highest fracture toughness (~17.2 MPa·m^{1/2}) of all specimens was obtained in the specimens with dispersed Al₂O₃ particle size of 1.0 μm and sintered at 1500°C for 2 h.

1. 서 론

지르코니아 세라믹스는 응력유기 상전이(stress-induced phase transformation) 때문에 세라믹스 중에서 파괴인성이 가장 큰 재료로 알려져 있다.¹⁻³⁾ 그 중에서도 Y₂O₃의 고용에 의해 정방정상으로 안정화된 지르코니아(이하 Y-TZP라 칭함)는 이트리아의 고용영역이 넓고 소결온도가 낮아 정방정상 소결체의 제조가 용이할 뿐만 아니라, 기지상(matrix) 전체

가 정방정상으로 이루어져 있어 지르코니아 세라믹스 중 높은 파괴인성을 지니고 있다.^{4,5)} 지르코니아 세라믹스의 기계적 성질은 입자크기, 입자모양, 밀도 등 미세구조와 밀접한 관계를 갖고 있으므로 이들의 상관관계를 적절히 제어하면 기계적 성질이나 열적 성질을 향상시킬 수 있다.

일반적으로 이차상을 첨가하여 세라믹스의 인성을 증진시키는 방법으로는 기지내에 정방정상 지르코니아 입자를 분산시켜 응력유기 상전이 효과 및 미

세 균열에 의한 인성증진 효과^{6,7)}를 이용한 방법과 기지상과 이차상 간의 열팽창 계수 차이에 의하여 발생하는 잔류 응력을 이용하여 균열의 경로를 편향(deflection)시키는 방법,⁸⁾ 그리고 이차상에 의하여 균열선단이 고정(pinning)되도록 하는 방법⁹⁾과 균열의 경로를 심하게 굴절시키기 위하여 장축과 단축의 비(aspect ratio)가 큰 침상의 입자나 whisker를 세라믹스 기지내에 첨가하여 균열전파 에너지를 증가시킴으로써 파괴인성을 증진시키는 방법^{10,11)} 등이 있다.

본 연구에서는 파괴인성이 높은 2Y-TZP 세라믹스를 기지상으로 하고 고탄성의 알루미나 입자를 분산시킨 알루미나 분산 2Y-TZP 복합체를 제조함으로써 응력유기상전이 효과 및 균열편향 효과를 동시에 발현시키고자 하였으며, 아울러 알루미나 입자에 의한 기지상의 구속효과를 증진시켜 저온 열안정성을 향상시키고자 하였다. 또한 이러한 복합체에서의 파괴인성은 지르코니아의 입자크기와 관련된 전이도(transformability)와 균열편향 효과의 상대적 크기에 의존할 것으로 판단되어 분산된 알루미나 입자크기를 변화시켜 그 영향을 살펴보고자 하였으며, 이외에도 소결온도, 소결시간 등을 변화시켜 이들이 파괴인성에 미치는 영향도 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 출발원료로 사용한 2Y-TZP 분말은 일본 Tosoh사에서 분무건조법으로 제조된 TZ-2Y 분말로서 이트리아를 2 mol% 함유하고 있으며, 입자크기가 0.3 μm 인 과립분말이었다. 분산용 알루미나 분말은 상용 알루미나 분말(Sumitomo Co. Japan. A-21)로부터 평균 입자크기가 각각 0.05 μm , 0.3 μm , 1.0 μm 가 되도록 분급하여 사용하였다. 분급된 알루미나 분말의 분율이 20 vol%가 되도록 2Y-TZP 분말에 각각 첨가한 다음, 지르코니아 불과 함께 폴리 에틸렌 용기에 넣고 에탄올을 분산매로 하여 attritor에서 16시간 혼합하였으며, 100°C의 전기오븐에서 건조시켜 Al_2O_3 분산 2Y-TZP 분말을 제조하였다.

$\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{Y-TZP}$ 분말을 일축가압 성형 후 220 MPa의 압력으로 1분간 정수압 성형을 하여 성형체를 제조하였으며, 성형체를 전기로에 넣고 1350°C와 1500°C에서 각각 0~5시간 동안 소결하였다.

소결 후 밀도는 전용 저울을 이용하여 아르키메데스법으로 측정하였고, 이후 1 μm 입자크기의 다이아몬드 paste 까지 연마하여 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다. 제조된 시편의 결정상은 XRD 상분석을 통하여 확인하였으며, 소결체에 대한 파괴인성은 Vicker's 경도계를 사용하여 측정하였는데, 가해진 하중은 30 kg 중이었고, 하중시간은 15초로 하였다. 균열진전에 따른 파괴인성은 Anstis¹²⁾에 의하여 제시된 계산식을 사용하였으며, 균열전파에 대한 경로는 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에는 1350°C와 1500°C에서 각각 0~5시간 동안 소결한 Al_2O_3 분산 2Y-TZP 시편의 소결밀도를 분산된 알루미나 입자크기와 소결조건에 따라 나타내었다. 알루미나 입자크기에 관계없이 1350°C에서 0시간 소결한 경우 소결밀도는 약 93%로 비교적 낮게 나타났으나 1시간 이상 소결한 시편의 경우에는 95%의 소결밀도를 나타내었다. 반면에 1500°C에서 소결한 시편은 소결밀도가 96~98%로 다소 높게 나타났으며, 시편들의 소결밀도는 분산된 알루미나 입자크기와는 무관하였다.

Fig. 1에는 입자크기가 0.05 μm , 0.3 μm , 그리고 1.0 μm 인 알루미나 분말을 분산시켜 1350°C에서 1시간 소결하여 각각 제조한 시편의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 분산된 알루미나 입자는 2Y-TZP의 입계에 대부분 존재하였으며, 지르코니아 입자의 경우 분산된 알루미나의 입자크기와 상관없이 0.2~0.3 μm 크기를 갖는 균질한 미세조직을 나타내

Table 1. Relative density (%) of Al_2O_3 -dispersed 2Y-TZP sintered at 1350°C and 1500°C as a function of dispersed alumina particle size

Sintering temperature (°C)	Mean particle size of dispersed-alumina (μm)	Sintering time (h)			
		0	1	2	5
1350	0.05	93	95	95	95
	0.3	93	95	95	95
	1.0	93	95	95	95
1500	0.05	96	96	98	97
	0.3	96	98	98	97
	1.0	96	98	97	98

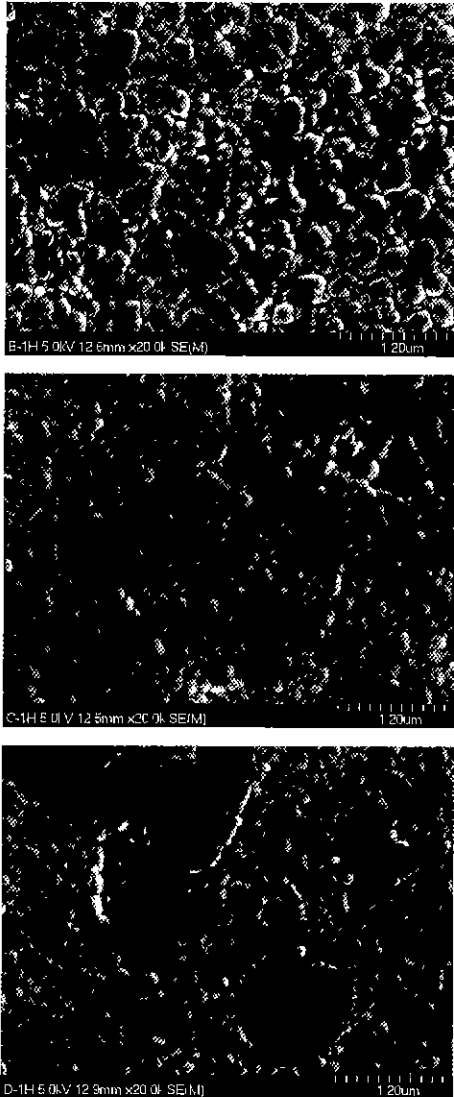


Fig. 1. Microstructure of Al_2O_3 -dispersed 2Y-TZP ceramics sintered at 1350°C for 1 h as a function of dispersed Al_2O_3 particle size; (a) $0.05\ \mu\text{m}$, (b) $0.3\ \mu\text{m}$ and (c) $1.0\ \mu\text{m}$.

었다.

Fig. 2에는 1350°C 에서 5시간 소결한 시편들의 미세조직을 나타내었다. 1350°C 에서 1시간 소결한 시편에 비하여 기지상인 정방정 지르코니아 입자크기가 전체적으로 다소 증가하여 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 크기를 나타내었는데, 분산된 알루미늄의 입자크기가 증가할수록 지르코니아 입자성장은 촉진되는 것을 알 수 있었다. 분산된 알루미늄 입자크기가 작을수록 기지

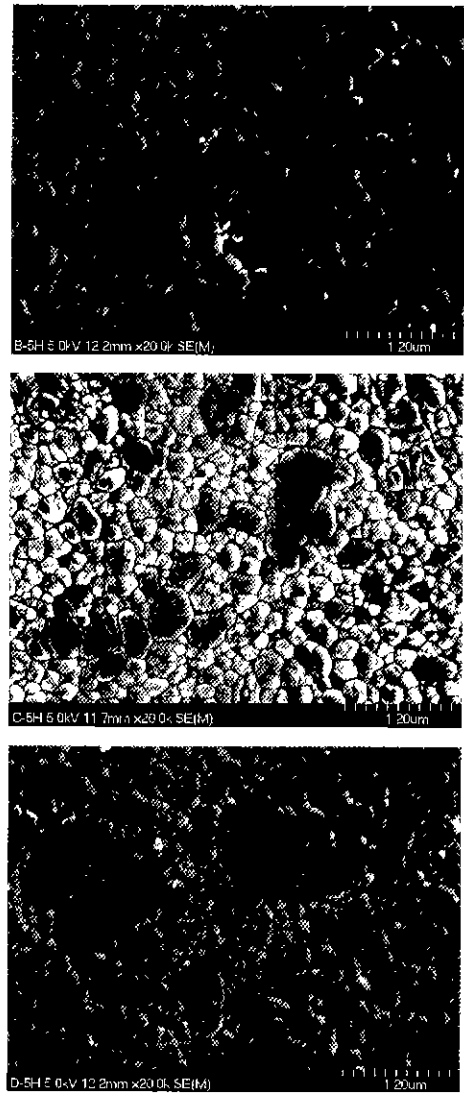


Fig. 2. Microstructure of Al_2O_3 -dispersed 2Y-TZP ceramics sintered at 1350°C for 5 h as a function dispersed of Al_2O_3 particle size; (a) $0.05\ \mu\text{m}$, (b) $0.3\ \mu\text{m}$ and (c) $1.0\ \mu\text{m}$.

상 정방정 지르코니아 입자의 성장이 억제되는 것은 두 상간의 pinning에 의한 입성장 억제효과 때문인데, 같은 분율로 알루미늄이 첨가될 경우 알루미늄의 입자크기가 작은 시편에서는 알루미늄 입자가 많은 지르코니아 입체 내에 골고루 존재하게 되고 이로 인하여 입성장 억제 효과는 더욱 커지게 된다.¹³⁾ 반면에 입자크기가 커지게 되면 지르코니아 입체에 존재하는 알루미늄 입자의 갯수가 분산성이 상대적으

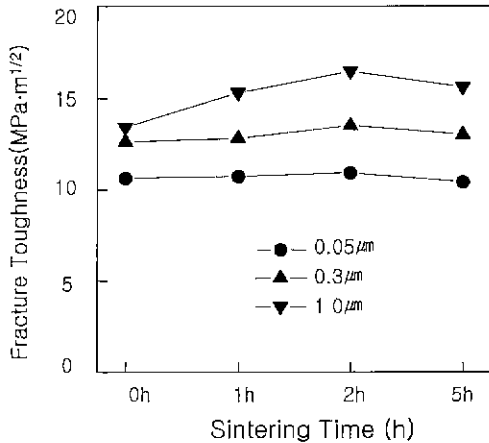


Fig. 3. Fracture toughness of Al₂O₃-dispersed 2Y-TZP sintered at 1350°C as functions of Al₂O₃ particle size and sintering time.

로 낮게되어 지르코니아의 입제이동에 대한 억제효과가 감소하게 된다.

Fig. 3에는 1350°C로 소결한 시편에서 분산된 알루미나의 입자크기 및 소결시간에 따른 파괴인성의 변화를 나타내었다. 대체적으로 소결시간이 증가함에 따라 파괴인성이 증가하였는데, 이는 소결시간이 증가함에 따라 지르코니아의 입자크기 증가로 인하여 정방정상 전이도(transformability)가 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 일반적으로 정방정 지르코니아의 입자크기가 증가하면 비표면적의 감소와 단사정상의 핵생성사이트 증가에 의하여 정방정상의 전이도가 증가하게 되는데, 전이도가 증가하면 작은 응력 하에서도 단사정상으로의 상전이가 일어나기 때문에 파괴인성은 증가하게 된다.

한편 5시간 동안 소결한 시편의 경우 2시간 소결 시편에 비하여 파괴인성이 다소 감소한 것은 입자크기가 큰 일부 정방정상 지르코니아 입자가 냉각도중 단사정으로 상전이하기 때문인데, 이는 Fig. 4의 XRD 피크에서 확인할 수 있었다.

알루미나 분산 2Y-TZP 세라믹스의 파괴인성은 첨가된 알루미나 입자크기에 따라 파괴인성이 달라졌는데, 알루미나 입자크기가 0.03 μm에서 1.0 μm로 증가함에 따라 파괴인성도 점차 증가하였다. 이에 따라 1350°C로 소결한 시편 중에서는 1.0 μm 크기의 알루미나를 분산시켜 2시간 소결하여 제조된 시편에서 파괴인성이 가장 높게 나타났으며, 그 값은 16.5

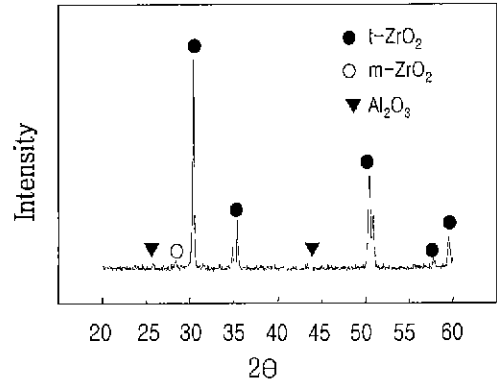


Fig. 4. XRD pattern of Al₂O₃/2Y-TZP sintered at 1350°C for 5 h with Al₂O₃ particle size of 1.0 μm.

MPa·m^{1/2}이었다. 이와 같이 분산 알루미나의 입자크기가 증가함에 따라 파괴인성이 증가하는 것은 정방정상의 전이도와 균열편향 효과의 증가라는 두가지 측면에서 설명될 수 있다. 즉, 전자의 경우 분산 알루미나의 입자크기가 클수록 기지상인 정방정상의 입자크기도 증가하여 정방정상의 전이도가 커지기 때문에 응력유기 상변태에 의한 인성증진 효과가 커지게 되며, 후자의 경우 알루미나의 입자크기가 클수록 균열이 편향(deflection)되는 정도가 증가하여 결과적으로 인성증진에 대한 효과가 커지게 된다.

일반적으로 기지상과 분산상 간의 열팽창 계수와 탄성계수의 차이가 존재하게 되면 냉각시 분산상 주위의 기지상에 잔류응력이 존재하게 되는데, 이러한

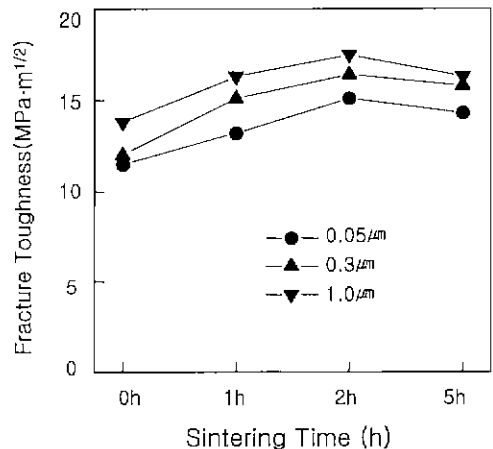


Fig. 5. Fracture toughness of Al₂O₃-dispersed 2Y-TZP sintered at 1500°C as functions of Al₂O₃ particle size and sintering time.

응력은 균열진행 시 균열을 편향시키거나 균열선단(crack tip)주위에 미세균열(micro crack)을 야기시켜 인성을 증가시키게 된다.¹⁴⁻¹⁶⁾

Fig. 5에는 소결온도를 1500°C로 증가시켜 제조한 시편에서의 파괴인성을 분산 알루미나의 입자크기와 소결시간에 따라 나타내었다. 소결시간 및 알루미나 입자크기에 따른 파괴인성의 변화는 1350°C에서

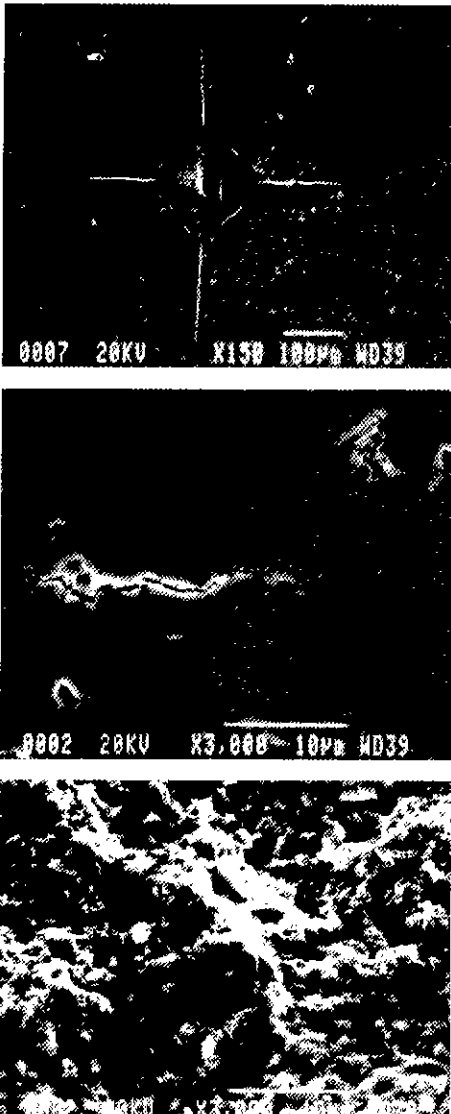


Fig. 6. Scanning electron micrographs of (a) indented specimen, (b) crack propagation mode induced by a Vicker's indentation and (c) fracture surface in Al_2O_3 -dispersed 2Y-TZP sintered at 1350°C for 2 h with Al_2O_3 particle size of 1.0 μm .

소결한 시편과 유사한 거동이 관찰되었으나 소결온도가 증가함에 따라 전체적으로 파괴인성이 다소 증가하였다. 이러한 경향은 소결온도 증가시 소결밀도가 증가하고, 정방정상의 입성장에 의한 전이도가 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 이에 따라 1500°C로 소결한 시편 중 최대 파괴인성은 1.0 μm 의 알루미나를 분산시켜 2시간 소결한 시편에서 관찰되었으며, 그 값은 17.2 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이었다.

Fig. 6에는 1.0 μm 의 알루미나를 분산시켜 1350°C로 2시간 소결한 시편에서 압인시험 후 나타나는 균열전파 형상과 파단면을 주사전자현미경으로 관찰하여 나타내었다. 기지상인 지르코니아에서는 균열진전시 입내파괴와 입제가 동시에 관찰되었으나 균열이 큰 알루미나 입자와 만날 경우 알루미나 입자를 돌아서 진전되는 균열편향(crack deflection)이 일어나는 것을 알 수 있었다. 파단면의 사진에서도 표면에 큰 알루미나 입자가 많이 돌출되어 있었는데, 이러한 사실로 미루어 2Y-TZP에 대한 알루미나 입자의 분산이 균열편향과 인성증진에 기여함을 알 수 있었다.

4. 결 론

2 mol%를 함유하고 있는 이트리아 안정화 지르코니아 분말에 각각 다른 입자크기를 갖는 알루미나를 분산시켜 Al_2O_3 분산 2Y-TZP 세라믹스를 제조한 다음, 소결조건 및 분산된 알루미나 입자크기가 소결체의 미세구조 및 파괴인성에 미치는 영향을 고찰하였다. 1350°C 및 1500°C에서 1시간 이상 소결한 시편들은 95% 이상의 상대밀도를 갖는 소결체였으며, 알루미나가 골고루 분산된 미세구조를 나타내었다. 분산된 알루미나 입자크기가 증가함에 따라 기지상 지르코니아의 입자크기와 파괴인성이 증가하였는데, 1.0 μm 의 알루미나를 분산시켜 1500°C에서 2시간 소결한 시편에서 가장 높은 파괴인성(약 17.2 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)을 나타내었다. 분산 알루미나의 입자크기가 증가함에 따라 파괴인성이 증가하는 것은 정방정상의 전이도와 균열편향 효과가 증가되기 때문이었다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 조선대학교 학술연구비의 지

원을 받아 연구되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- 1) Santos, A. P., Domingues, R. Z. and Kleitz, M., "Grain Boundary Blocking Effect in Tetragonal Yttria Stabilized Zirconia", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1571 (1998)
- 2) Jansen, S. R., Winnubst, A. J. A., He, Y. J., Verweij, H., Th. van der Varst, P. G. and de With, G., "Effects of Grain Size and Ceria Addition on Ageing Behaviour and Tribological Properties of Y-TZP Ceramics". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 557 (1998).
- 3) Readey, M. J. and McCallen, C. L., "Microstructure, Flaw Tolerance, and Reliability of Ce-TZP and Y-TZP Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(10), 2769 (1995).
- 4) Lange, F. F., "Transformation Toughening Part 3: Experimental Observation in the $ZrO_2 - Y_2O_3$ ". *J. Mater. Sci.*, **17**(1), 240 (1982).
- 5) Heuer, A. H., Claussen, N., Kriven, M. W., and Ruhle, M., "Stability of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramics Matrix", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 642 (1982).
- 6) Gupta, T. K., Lange, F. F. and Bechtold, J. H., "Effect of Stress-Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase", *J. Mater. Sci.*, **13**, 1464 (1978).
- 7) Claussen, N., Steeb, J. and Pabst, R. F., "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**(6), 559 (1977)
- 8) Greskovich, C. and Palm, J. A., "Observation on the Fracture Toughness of β - Si_3N_4 - β -SiC Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 597 (1980).
- 9) Umabayashi, S., Nakamura, H., Tani, E., Kishi, K. and Kobayashi, "Some Mechanical Properties of Hot-Pressed β -Sialin with SiC", *Yogyo-Kyokai-Shu*, **93**(3), 162 (1985).
- 10) Uchiyama, T., Niihara, K. and Hirai, T., "Strengthening of Alumina", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(8), 756 (1986).
- 11) Lundberg, R., Kahman, L., Pompe, R., Carlsson, R. and Warren, R., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**, 333 (1987).
- 12) Antis, G. R., "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(9), 533 (1981).
- 13) Wang, J. and Stevens, R., "Review: Zirconia-Toughened alumina (ZTA) Ceramics". *J. Mater. Sci.*, **24**, 3421 (1989).
- 14) Sergio, V., Pezzotti, G., Sbaizero, O. and Nishida, T., "Grain Size Influence on Residual Stress in Alumina/Zirconia Composites". *Acta Mater.*, **46**(5), 1701 (1998).
- 15) Konsztowicz, K. J. and Whiteway, S. G., "Processing Contributions to Microcrack Formation in ZTA Composites", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**(9-10), 1405 (1990).
- 16) Basu, D. and Sarkar, B. K., "Toughness Determination of Zirconia Toughened Alumina Ceramics from Growth of Indentation-Induced cracks", *J. Mater. Res.*, **11**(12), 3057 (1996).