

m-ZrO₂의 in situ transformation에 의한 20 wt%Al₂O₃/3Y-ZrO₂ 복합체 제조 및 향상된 기계적 특성

강건택 · 임경란
한국과학기술연구원, 세라믹스연구부
(2000년 9월 8일 접수)

Preparation Method of 20 wt%Al₂O₃/3Y-ZrO₂ Composite through in situ Transformation of m-ZrO₂ and its Mechanical Properties

Keon Taek Kang and Kyoung R. Han

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 130-791, Korea

(Received September 8, 2000)

초 록

정방정형 지르코니아를 상온에서 안정화시키는 이트리아와, 지르코니아의 저온 열화를 억제하고 파괴강도의 증가에 기여하는 알루미나를 YAG(5Al₂O₃·3Y₂O₃) 졸의 형태로 m-ZrO₂와 알루미나의 혼합 slurry에 첨가하여, m-ZrO₂를 yttria 안정화 지르코니아로의 in situ 변환과 동시에 알루미나의 분산도를 향상시키고자 하였다. 20 wt% 알루미나-지르코니아(YSZ)의 복합체(20ATZ)를 1450°~1500°C에서 상압소결하여 0.5 μm 이하의 균일한 미세구조로 얻었다. 이 복합체는 정방정형 지르코니아와 α-알루미나 상으로만 이루어졌고, 소결밀도 >99% TD이었다. 제조된 복합체의 파괴강도는 810 MPa로, 고상법으로 Al₂O₃와 3Y-ZrO₂ 분말로부터 제조된 시편의 682 MPa 보다 약 20% 향상되었고, 파괴인성은 5.52 MPa·m^{1/2}로 고상법으로 제조된 시편의 5.39 MPa·m^{1/2}과 비슷하였다.

ABSTRACT

Attempts were made to induce in situ transformation of m-ZrO₂ to yttria stabilized zirconia (YSZ) by introducing YAG(5Al₂O₃·3Y₂O₃) sol to a slurry of m-ZrO₂ and alumina and consequently to give rise to a more homogeneous microstructure. 20 wt% Al₂O₃/3Y-ZrO₂ Composite (20ATZ) was prepared with a microstructure of grain size less than 0.5 μm by pressureless sintering the mixture of m-ZrO₂, Al₂O₃ and Yag sol at 1450°~1500°C. It showed only t-ZrO₂ and α-Al₂O₃ phases in its XRD and sintered density of >99% of TD. Fractural Strength was 810 MPa for the introduced composite and 682 MPa for the composite prepared from 3Y-ZrO₂ and Al₂O₃ by a mixed oxide method. But Fracture toughness were almost same; 5.52 MPa·m^{1/2} for the present composite and 5.39 MPa·m^{1/2} for the one prepared by a mixed oxide method.

Key words : 20ATZ, m-ZrO₂, YAG sol, In situ transformation

1. 서 론

지르코니아는 단사형, 정방정형, 입방정형 지르코니아의 세가지 상의 형태로 존재하며 이중 정방정형 지르코니아는 stress-induced phase transformation toughening 효과로 높은 강도 및 파괴인성을 가지고 있으며 이로 인해 특히 YSZ와 Al₂O₃의 복합체는 구조재료로 각광을 받고 있으며, 그의 제법에 관한 연구가 많이 행하여져 왔다.¹⁻³⁾ 순수한 지르코니아의 경우 정방정형 지르코니아는 1170°~2370°C의 온도구간에서 안정하며 순수한 지르코니아의 소결시 소결후 냉각과정에서 생기는 상변태(정방정형(t)-단사형(m))는 부피 팽창에 의한 crack 발생을 야기시킨다. 그러나 지르코니아의 안정온도영역은 이트리아, 칼시아 등의 안정화제로 첨가

하는 첨가물의 종류 및 농도와 crystallite의 크기 등에 영향을 받는다.

단사형에서 정방정형 지르코니아로의 상 변태에 영향을 미치는 분말크기의 영향에 대해서는 Garvie^{4,5)} 등에 의해서 연구되어져왔으며 crystallite의 크기가 감소함에 따라 상 변태 온도가 감소하며 상온에서 정방정형 지르코니아가 안정화되기 위해서는 약 30 nm 정도이하의 크기를 가져야 한다고 알려져 있다. 하지만 이 방법에서 요구하는 초기 입자 크기를 만족하는 지르코니아 분말을 상업화하기는 매우 어렵다. 정방정형 지르코니아를 상온에서 안정화시키는 일반적인 방법은 이트리아, 칼시아 등의 산화물을 첨가하여 solid-solution을 형성시킴으로써 얻어질 수 있다. 이 중 2~4 mol% 이트리아와 solid-solution을 형성시켜 안정화시킨

Y-PSZ(partially stabilized zirconia)는 높은 파괴인성과 높은 소결성으로 인해 많이 연구되어지고 있다.^{1,6~8)} 그러나 Y-PSZ는 200°C 정도의 낮은 온도에서 정방정형(t)-단사형(m)으로 자발적인 상 변화가 일어나며 이는 강도의 저하와 crack 발생 등을 야기시킨다. 이를 저온 열화라 하며,⁹⁻¹¹⁾ Y-PSZ에 알루미늄을 첨가함으로써 이러한 저온 열화를 억제하는 데 성공하였다고 보고 되어져 있고¹²⁻¹⁴⁾ 또한 20 wt%의 알루미늄을 첨가하여 post-HIP 처리시 >1750 MPa의 파괴강도를 얻을 수 있다고 알려져 있다.^{15,16)}

본 실험에서는 m-ZrO₂를 Y-PSZ로 변환시키는 데 필요한 Y₂O₃을 YAG 졸의 형태로 m-ZrO₂ 분말의 표면을 코팅하여 m-ZrO₂와 Y₂O₃ precursor 사이의 solid-solution reaction을 용이하게 하는 동시에, YAG 졸의 다른 한 성분인 알루미늄의 분산도를 높임으로서 고상법으로 제조된 복합체보다 향상된 미세구조와 기계적 특성을 도모하고자 하였다.

2. 실험방법

Aluminum tributoxide를 formic acid를 사용하여 산 가수분해로 제조한 알루미늄졸을 알루미늄으로 농도가 약 0.05 g/ml 되게 제조하였다. 이 용액에 formic acid를 첨가하여 pH 3 정도로 조절한 후, YAG(5Al₂O₃ · 3Y₂O₃) 조성에 맞는 이트리아를 소량씩 첨가하여 용액이 투명해질 때까지 교반시켜 투명한 YAG 졸을 합성하였다.¹⁷⁾

20 wt%Al₂O₃-80 wt%3Y-PSZ(3 mol%Y₂O₃-ZrO₂) 조성의 복합체(20ATZ)을 제조하기 위하여, YAG 졸을 m-ZrO₂(TZ0Y, Tosho Co., Japan)에 이트리아의 양이 3 mol% 되게 첨가한 다음, 알루미늄(AKP30, Sumitomo Co., Japan)을 20 wt% Al₂O₃가 되게 첨가한 다음 ball milling과 건조과정을 거친 후, 졸에 포함된 유기물을 제거하기 위하여 450°C에서 4시간 동안 열처리하였다. 고상법으로 제조된 시편(reference 시편)은 지르코니아로 3Y-PSZ (TZ3Y, Tosho Co.)에 알루미늄(AKP30)을 20 wt% 되게 첨가한 후 ball milling과 건조과정을 거쳐 고상법으로 제조하였다. 이렇게 제조된 분말들의 성형을 좋게 하기 위하여 PVA 1 wt%를 ball mill로 첨가 후 유발과 체를 이용하여 granulation을 시킨 다음 die press에서 1톤/cm²로 일축성형을 하였다. 성형체는 box노에서 1450°~1500°C에서 상압 소결을 하여 20ATZ 소결체를 제조하였다. 제조된 시편의 밀도는 물에서 아르키메데스법으로 측정하였고, 결정상은 X-ray diffraction을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 SEM을 이용하여 관찰하였다. 파괴인성은 압입강도(Indentation Fracture)법으로 측정하였고, 파괴강도는 3×4×45 mm 시편 5개를 측정하여 평균값을 구하였다. span길이 20 mm, crosshead speed 0.5 mm/min의 조건으로 3-point bending으로 측정하였다.

Table 1. Sintered Density and Weight Loss of 20ATZ Sintered at Various Temperatures and Times

Sample	Sintering temp.(°C) and time (h)	Density (g/)	Relative density (%)	Weight loss (%)
Mixed oxide method	1450, 1	5.42	98.5	1.30
	1450, 6	5.46	99.2	1.27
	1500, 1	5.47	99.4	1.41
	1500, 6	5.48	99.6	1.41
YAG sol method	1450, 1	5.45	99.1	3.18
	1450, 6	5.45	99.1	3.16
	1500, 1	5.45	99.1	3.15
	1500, 6	5.45	99.1	3.20

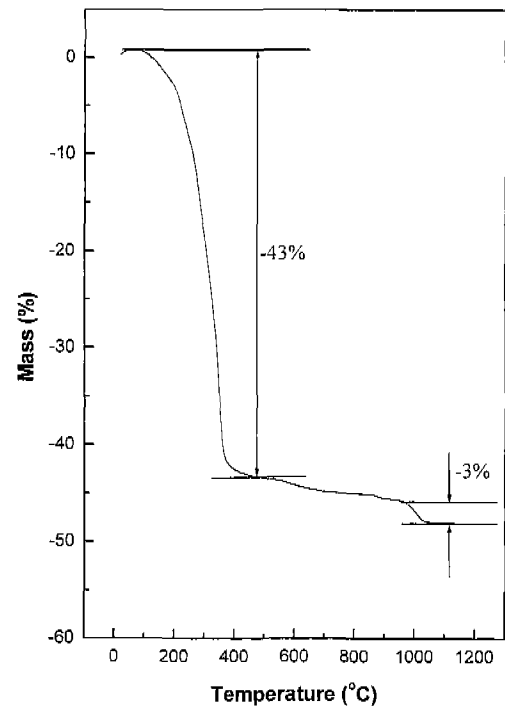


Fig. 1. TGA curve of the dried YAG sol heated at a rate of 10°C/min in a flowing air.

3. 실험결과 및 고찰

제조된 20ATZ 복합체의 밀도 및 중량손실을 Table 1에 나타내었다.

고상법으로 제조된 시편과 YAG 졸을 첨가하여 제조한 시편에서 모두 99%TD (Theoretical Density) 이상의 소결 밀도를 얻을 수 있었고, 고상법으로 제조된 시편에서 약간 더 높은 값을 보여주고 있다. 졸을 첨가한 시편의 경우 450°C에서 하소한 분말을 사용하였으므로 YAG 졸만의 TGA data(Fig. 1)에서 보여주듯이 950°~1050°C의 온도구간에서 약 3 wt%의 추가적인 중량 감소가 일어나며, 이는 복합체

의 중량 감소가 고상법으로 제조된 시편의 1.3~1.4 wt%보다 약 2배 정도 많은 3.4 wt%로 높게 나타남으로 확인할 수 있었다. 이때 발생하는 기공을 제어하고자 950°C에서 1 시간 유지시켜준 후 1°C/min의 속도로 1050°C까지 승온시킨 다음 5°C/min의 속도로 1450°C~1500°C까지 승온시켜주었다.

Table 1에 나타낸 것과 같이 99%TD 이상의 소결체를 얻을 수 있었지만 고상법의 시편 밀도보다는 약간 낮게 나왔다. 이러한 과정을 거치지 않은 소결체의 밀도는 5.4 g/cm³ 정도로 98.2%TD 정도였다. 참고적으로 중량 감소가 더 이상 일어나지 않고 또한 YAG 상이 형성되는 1050°C 이상에서 하소하여 기공을 제어하고자 시도한 경우에는 분말입자의 조대화로 인해 그 소결성이 악화되어 소결체의 밀도가 80%TD에도 못 미치는 실험결과를 보여주었다. 졸을 첨가하여 복합체를 만든 경우 1450°C, 1 시간의 소결조건에서는 99.1%로 고상법시편의 98.5% 보다 높은 밀도를 보여주었다. 이는 졸의 형태로 첨가된 이트리아가 solid-solution reaction을 용이하게 하며, 알루미늄의 보다 균일한 분포가 소결온도를 낮추는 데 기여한 것으로 사료된다. Fig. 2는 1450°C, 1 시간 소결시의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다. 고상법과 YAG 졸을 이용하여 제조한 복합체 모두 상온에서 정방정형 지르코니아상과 α-알루미나상으로 만 이루어

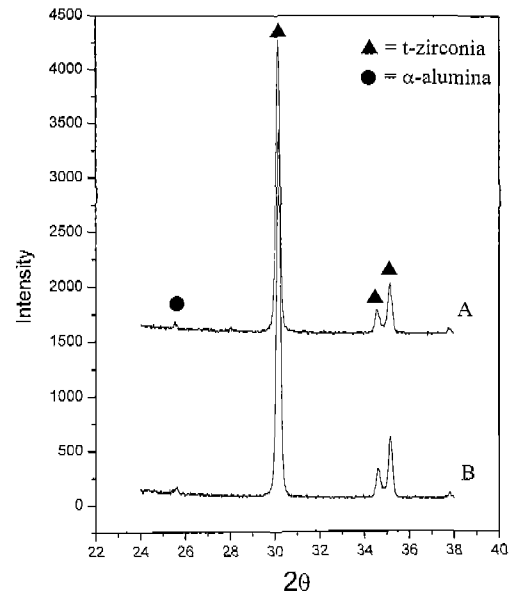


Fig. 2. XRD patterns of sintered 20ATZ prepared by: A) YAG sol method and B) mixed oxide method.

어져 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 3은 시편의 표면을 미세연마 후 thermal etching을 한 다음 미세조직을 SEM으로 관찰한 결과이다. 조직사진에서 검은 부분은 알루미늄

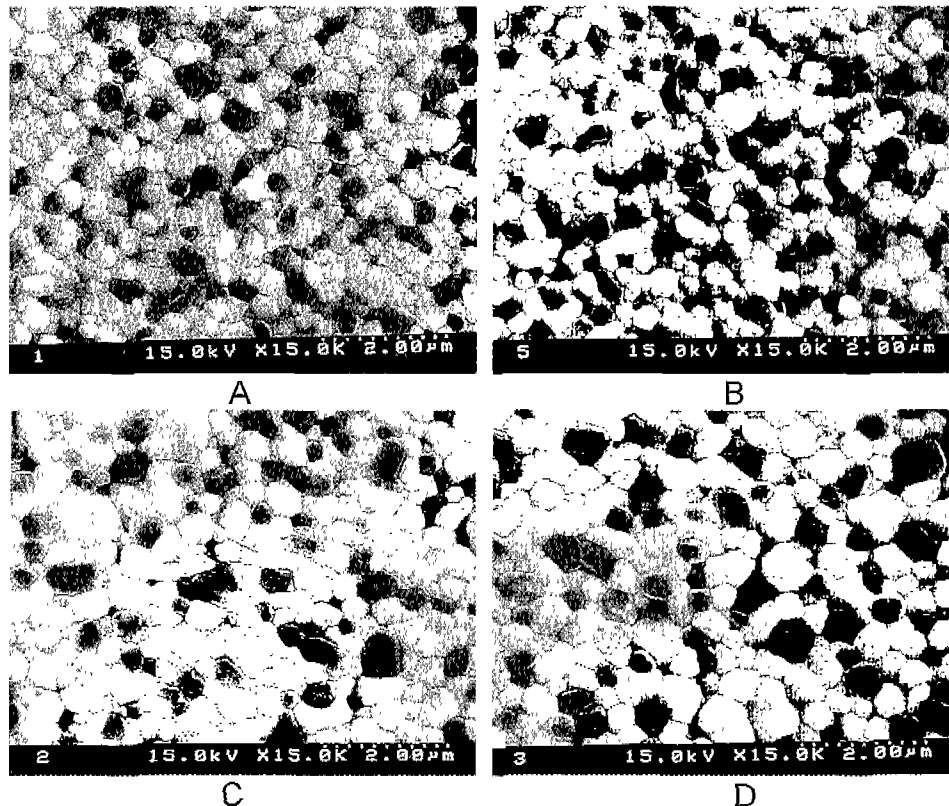


Fig. 3. SEM micrographs of polished and etched surfaces of 20ATZ prepared with YAG sol and sintered at: A) 1450°C for 1 h, B) 1500°C for 1 h, C) 1450°C for 6 h, and D) 1500°C for 6 h.

Table 2. Hardness and Fracture Toughness of 20ATZ Prepared with YAG Sol and Sintered at : A) 1450°C/1 h, B) 1500°C/1 h, C) 1450°C/6 h, and D) 1500°C/6 h.

	A	B	C	D
Hardness (GPa)	14.30	14.22	14.11	13.84
Fracture Toughness (MPa · m ^{1/2})	5.24	5.28	5.18	5.20

Table 3. Fracture Toughness and Fracture Strength of 20ATZ Prepared with YAG Sol and Sintered at 1500°C for 1 h.

	Mixed oxide method	YAG sol method
Fracture Toughness (MPa · m ^{1/2})	5.39	5.52
Fracture Strength (MPa)	682	810

이고 흰 부분은 지르코니아이다. 1450°C와 1500°C 1 시간 소결시 0.5 μm 이하의 균일한 조직을 얻을 수 있었고, 1450°C 6 시간의 경우는 알루미늄 grain들이 조금씩 커졌으나, 0.8 μm 보다는 작음을 볼 수 있다. 1500°C 6 시간의 경우는 전반적으로 grain들의 약간의 조대화 현상을 볼 수 있었으나, 모두 1 μm 이하에 머무르었다. 일반적으로 입방정형 지르코니아는 입자의 크기가 1~10 μm 정도로 크다. 미세조직 사진상 입방정형 지르코니아는 관찰되지 않았으며 이는 Fig. 2의 XRD data와도 일치하는 결과이다.

Table 2에 소결구간별 경도 및 파괴인성을 나타내었다. 경도는 Fig. 3의 미세조직 사진상에서 평균입도가 가장 작은 1450°C, 1 시간에서 가장 우수한 값을 나타내었지만, 파괴인성은 소결조건에 관계없이 거의 비슷한 값 5.2 MPa · m^{1/2}을 보여주고 있다. 가장 높은 파괴인성치와 균일한 조직을 보여주었던 1500°C, 1 시간의 소결 조건으로 파괴강도 측정용 시편(3×4×45 mm)을 제조하였고 파괴강도용 시편은 균일한 성형 밀도를 얻기 위하여 25000 psi의 압력으로 CIP를 하였다. 고상법으로 제조된 시편도 같은 조건으로 성형 후, 1500°C, 1 시간 소결하여 3-point bending test로 파괴강도를, 압입강도법으로 파괴인성을 측정하였다. 측정은 5번씩 행해졌으며 그 평균값을 Table 3에 실었다.

파괴인성, 파괴강도 모두 YAG sol을 첨가하는 공정으로 제조한 시편이 기존의 고상법으로 제조하는 시편보다 향상되었다. 파괴인성은 약간 향상하였으며, 파괴강도는 682 MPa에서 810 MPa로 약 20% 향상되었다. Table 2의 일축 성형한 시편 B의 파괴인성은 5.28±0.18 MPa · m^{1/2}이었으나, 일축 성형 후 CIP 공정을 거친 시편은 파괴인성이 향상되어 5.52±0.22 MPa · m^{1/2}를 나타내었다.

본 실험에서는 HIP(hot isostatic press)이나 hot press와 같은 외부압 소결없이 상압 소결로 복합체를 제조하였기 때문에 소결체를 100% 치밀화 시킬 수는 없었다. 이에 따른

폐기공의 존재는 파괴강도를 저하시키는 데 기여하므로 일반적으로 알려진 HIP의 공정으로 제조된 20ATZ의 파괴강도로 보고된 1750 MPa 이상의 강도를 얻을 수는 없었지만, 고상법으로 제조된 시편보다는 밀도가 조금 낮음에도 불구하고 약 20% 향상된 810 MPa의 우수한 강도를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

20ATZ(20 wt%Al₂O₃/80 wt%3Y-ZrO₂) 복합체 제조시, ZrO₂ 안정화에 필요한 Y₂O₃ 양을 YAG 졸로 Al₂O₃/m-ZrO₂ 혼합 slurry에 첨가하여 m-ZrO₂의 3Y-ZrO₂로의 in situ transformation을 시도하는 동시에 YAG 졸의 다른 성분 알루미늄의 균일한 분포와 균일한 미세구조를 얻게 될 것으로 예상되는 공정을 시도하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. YAG 졸의 형태로 첨가된 이트리아는 m-ZrO₂와의 solid-solution reaction을 용이하게하여 t-ZrO₂로 변환되며 소결성도 향상되었다. 다만 950°~1050°C에서의 추가적인 중량 감소에 따른 폐기공의 생성은 HIP이나 hot press로 제어 가능할 것으로 사료된다.

2. 제조된 복합체는 1450°~1500°C의 소결 구간에서 99%TD 이상의 밀도를 나타내었다.

3. 기계적물성은 졸로 제조된 복합체의 경우는 파괴강도 810 MPa, 파괴인성(압입강도법) 5.52 MPa · m^{1/2}의 값을 나타내었으며, 이는 고상법으로 제조된 시편의 파괴강도 682 MPa, 파괴인성 5.39 MPa · m^{1/2} 보다 우수한 기계적 물성을 나타내었다.

REFERENCES

1. R. H. J. Hannink, P. M. Kelly and B. C. Muddle, "Transformation Toughening in Zirconia containing Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 461-88 (2000).
2. 장현명, 문종하, 김광수, "표면-유기코팅에 의해 합성한 Al₂O₃-ZrO₂(ZTA) 복합체의 미세구조와 소결거동," *요업학회지*, **31**(1), 17-24 (1994).
3. 최기석, 김영정, 김 환, "Boehmite Sol 함침에 의한 3Y-TZP 소결체의 표면강화," *요업학회지*, **31**(6), 671-677 (1994).
4. R. C. Garvie and M. V. Swain, "Thermodynamics of the Tetragonal to Monoclinic Phase Transformation in Constrained Zirconia Microcrystals, Part I: in the Absence of an applied stress field," *J. Mater. Sci.*, **20**, 1193-200 (1985).
5. R. C. Garvie and M. F. Goss, "Intrinsic Size Dependence of the Phase Transformation Temperature in Zirconia Microcrystals," *J. Mater. Sci.*, **21**, 1253-57 (1986).
6. R. K. Govila, "Strength Characterization of Ytria-Partially Stabilized Zirconia/Alumina Composite," *J. Mater. Sci.*, **28**, 700-718 (1993).
7. N. Claussen, "Stress-Induced Transformation of Tetragonal

- ZrO₂ Particles in Ceramic Matrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 85-86 (1978).
8. F. F. Lange, "Transformation Toughness Part 1 Size Effects Associated with the Thermodynamics of Constrained Transformations," *J. Mater. Sci.*, **17**, 225 (1982).
 9. K. Kobayashi, H. Kuwajima and T. Masaki, *Solid State Ionics*, **3/4**, 489-93 (1981).
 10. T. Sato and M. Shimada, "Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Polycrystals by Annealing in Water," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(6), 356-59 (1985).
 11. F. F. Lange, G. L. Dunlop and B. I. Davis, "Degradation During Aging of Transformation-Toughness ZrO₂-Y₂O₃ Materials at 250," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 237-40 (1986).
 12. T. Sato and M. Shimada, "Control of the Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia in Hot Water," *J. Mater. Sci.*, **20**, 3988-92 (1985).
 13. K. Tsukuma and M. Shimada, "Thermal Stability of Y₂O₃-Partially Stabilized Zirconia (Y-PSZ) and Y-PSZ/Al₂O₃ Composites," *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 857-61 (1985).
 14. H. Tsubakino, R. Nozato and M. Hamamoto, "Effect of Alumina Addition on the Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation in Zirconia-3 mol% Yttria," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 440-43 (1991).
 15. K. Tsukuma, K. Ueda and M. Shimada, "Strength and Fracture Toughness of Isostatically Hot-Pressed Composites Al₂O₃ and Y₂O₃- Partially-Stabilized ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C4-C5 (1985).
 16. K. Tsukuma and K. Ueda, "High Temperature Strength and Fracture Toughness of Y₂O₃-Partially-Stabilized ZrO₂/Al₂O₃ Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C56-C58 (1985).
 17. K. R. Han, H. J. Koo and C. S. Lim, "A Simple Way to Synthesize Yttrium Aluminum Garnet by Dissolving Yttria Powder in Alumina Sol," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(6), 1598-600 (1999).