Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 41, No. 2, pp. 111~117, 2004.

알루미나가 첨가된 Yttria 안정화 Tetragonal Zirconia Polycrystals 소결체의 특성

양성구* · 정재욱** · 강종봉†
경남대학교 신소재공학부
*경남대학교 공동기기센터(대학원 재료공학과)
**경남대학교 대학원 재료공학과
(2003년 10월 17일 접수; 2004년 2월 14일 승인)

Characteristics of Sintered Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals(3Y-TZP) with Alumina

Seong-Koo Yang,* Jae-Youk Jung, and Jong-Bong Kang†**
Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
*The Center for Instrumental Analysis in Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
**Department of Materials Science and Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received October 17, 2003; Accepted February 14, 2004)

초 록

고순도 3Y-TZP에 알루미나를 0.3~1.2 wt%까지 첨가하여 attrition milling을 하고 slip-casting하여 시료를 제조하였다. 1390~1510°C까지 열처리하여 소결체의 소결특성을 기계적 물성과 미세구조 분석을 통하여 확인하였다. XRD를 이용하여 monoclinic-ZrO_2의 생성량을 정량적으로 확인하였으며, 1470°C 이상에서 열처리한 시료의 경우 m-ZrO_2의 생성으로 밀도의 저하를 보였으며, 비정상 입자성장을 유발하여 경도가 저하되었다. 알루미나의 첨가량이 0.9 wt% 미만, 열처리 온도 1430°C에서 microhardness가 1360 Hv 이상의 소결체를 제조할 수 있었다.

ABSTRACT

3Y-TZP containing 0.3~1.2 wt% of Al_2O_3 was prepared by slip-casting after attrition milling. The specimen was sintered at 1390~1510°C and mechanical characterization and microstructure analysis were conducted. Monoclinic content of the specimen was calculated by XRD. The apparent density of specimen increased with increasing sintering temperature. While above 1470°C, the formation of m-ZrO_2 degraded the density. The microhardness of specimen decreased with temperature because monoclinic phase increased with the grain growth. The specimen containing Al_2O_3 below 0.9 wt% sintered at 1430°C showed the highest microhardness of 1360 Hv.

Key words* : *Zirconia, 3Y-TZP, Phase transformation, m-ZrO_2

1. 서 론

지르코니아는 고온강도, 내부식성, 내열성, 내마모성 등 열적, 기계적 물성이 우수함에도 불구하고 냉각시 정방정형에서 단사정형으로의 상변태에 의해 수반되는 체적팽창(~4%)과 전단변형(~6%)은 응력유기상전이, 미세균열, 압축표면응력 및 균열편향을 포함하는 여러 인성기구를 유발한다.[1,2] 이러한 지르코니아의 특성을 보완하기 위하여 Y_2O_3, CeO_2, MgO 등의 3가, 4가 산화물들을 안정화제로 첨가하여 ZrO_2의 인성을 증진할 수 있으며, 이 중 Y_2O_3 안정화 ZrO_2는 세라믹스 중에서도 가장 큰 파괴 인성을 갖고 있다.[3,4)]

이외에 저온 열화를 억제하는 방법에는 영률이 큰 알루미나 등을 첨가시켜 상전이를 방해하는 방법, 입자크기를 작게 하여 입자크기 효과를 증가시키는 방법, 안정화제 첨가량을 증가시켜 상전이에 대한 구동력을 감소시키는 방법 등이 제시된 바 있다.[5,6)] 이러한 방법들 중 알루미나를 첨가시켜 비정상 입자성장을 방해함으로써 저온열화를 억제하는데 성공하였다고 보고되어져 있다.[7)] 고순도의 이성분계 부분 안정화 지르코니아의 경우, 상변태 임계크기 이상에서 급격한 입자성장에 의해 치밀화가 어렵고 소성온도 또한 높아서 실제로는 SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3 등의 첨가제를 미량 첨가하여 사용되고 있다. 이 중 높은 영율을 가진 Al_2O_3는 ZrO_2의 열적 안정성을 향상시켜 고강도, 고인성을 유지하면서도 저온 열화를 억제하여 우수한 기계적 특성을 활용하는 방법이 제안되고 있

†Corresponding author : Jong-Bong Kang
E-mail : jbkmat@kyungnam.ac.kr
Tel : +82-55-249-2698 Fax : +82-55-248-5033

Table 1. Specification of 3Y-TZP

Chemical analysis		
Element	Unit	Result
Al_2O_3	ppm	<20
CaO	ppm	<20
Fe_2O_3	ppm	<20
SiO_2	ppm	<20
TiO_2	ppm	<20
Y_2O_3	wt%	5.37
Particle size distribution		
	Unit	Result
10% less than	micron	0.11
50% less than	micron	0.36
90% less than	micron	1.62
Other physical properites		
	Unit	Result
Surface Area	m^2/g	13.51
L.O.I	wt%	0.76

다.[7] 이러한 Al_2O_3가 입자성장과 재료의 물성에 미치는 영향을 체계적으로 검토할 필요가 있다.

본 연구에서는 소결 온도에 따른 입자 성장과 Al_2O_3의 첨가가 안정화 지르코니아의 기계적 물성에 영향을 미치는 점을 착안하여, 소결온도와 Al_2O_3 첨가량에 따른 소결체의 기계적 물성 변화를 확인하기 위하여 3 mol% 이트리아 안정화 Tetragonal Zirconia Polycrystal(3Y-TZP)에 Al_2O_3 (0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2 wt%)를 첨가하고 산소분위기에서 소결 온도를 달리하여 각각 제조한 다음 이 시편들의 결정상, 경도, 및 미세구조를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 원료로 Y_2O_3를 3 mol% 함유한 고순도 3Y-TZP (Millennium Performance Chemicals Co., Austr-alia)을 사용하였으며, 밀도는 5.5685 g/cm^3 분말이며, 성분은 Table 1에 나타내었다. 소결 조제로는 Al_2O_3(AKP-50, Sumitomo, JAPAN)를 사용하였다.

본 연구의 전체적인 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

3Y-TZP와 소결조제로서 Al_2O_3(0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2 wt%)를 attrition mill을 이용하여 3시간동안 분쇄 및 혼합하여 슬러리를 미리 준비된 석고 형틀에 부어 slip-casting을 행하였다. 건조된 각각의 성형체를 전기로를 이용하여 공기중에서 각각 조성별로 1390, 1430, 1470, 1510℃에서 2시간 유지하여 소결 후 로내에서 냉각하였다. 소결한 시편을 아르키메데스 법에 따라 겉보기 밀도를 측정하였다. 소결 온도와 Al_2O_3의 첨가량에 따라 생성되는 결정상 변화와 tetragonal ZrO_2(t-ZrO_2)상의 정량적 해석을 위하여

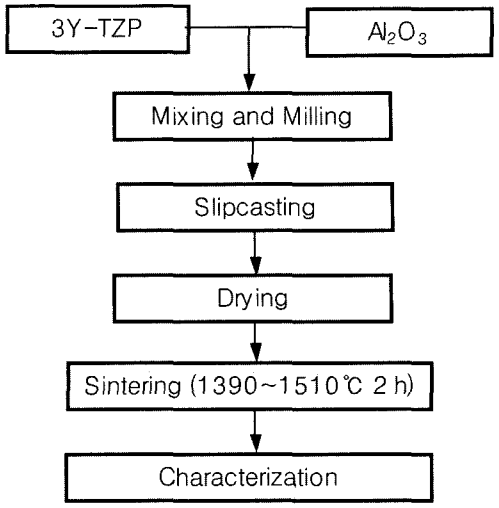

Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

XRD(APD system, Philips, Netherlands)를 이용하여 분석하였다. 이 때 정방정의 (111)면(t(111))과 단사정의 ($11\bar{1}$)면(m($11\bar{1}$))과 (111)면(m(111))의 peak를 확인하기 위하여 26~33°(2θ)까지 측정하였다.

0.3 μm 다이아몬드 paste를 이용하여 시료의 표면을 연마한 후 Microhardness(Matsuzawa Co. Ltd., Japan)를 이용하여 미세경도를 측정하였다. 결정입자 성장과 소결 후 시료의 평균 입자크기를 분석하기 위하여 소결체를 thermal etching 후 SEM(S4200, Hitach Co., Japan)으로 표면의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결체의 밀도

Fig. 2는 소결 시편들의 겉보기 밀도를 측정한 결과이며, 각각의 밀도는 이론 밀도의 98% 이상으로 측정되어

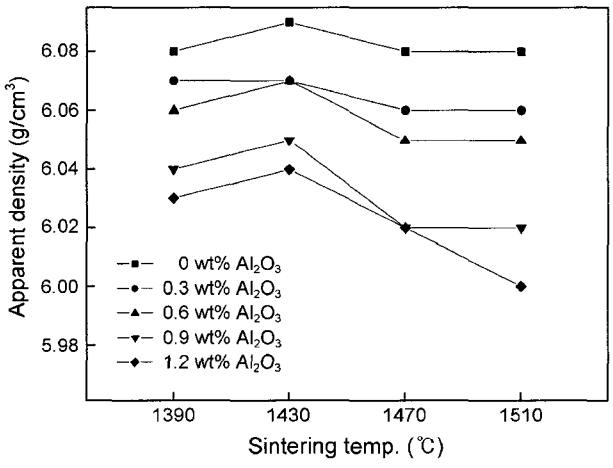

Fig. 2. Apparent density of sintered 3Y-TZP at various temperatures with different amounts of alumina.

치밀한 소결체를 제조할 수 있었다.

그러나 소결 시편의 겉보기 밀도는 소결온도에 무관하게 전반적으로 Al_2O_3가 첨가되지 않은 시편에서 높게 나타났으며, 이는 내부기공의 영향보다는 첨가된 알루미나의 이론밀도(3.98 g/cm^3)가 3 mol% 이트리아 안정화 지르코니아의 이론밀도(6.10 g/cm^3)보다 낮아 첨가되는 알루미나의 양에 따라 소결체의 밀도는 감소하였다.

일반적으로, 제2상을 첨가함에 따라 단일상이 갖는 소결체보다 소결밀도가 감소되는 것으로 알려져 있다.[8] 이는 2상의 응집화로 인하여 단일상의 소결속도를 감소시키는 것으로, 소결 속도는 제2상의 부피 분율이 증가할수록, 입자크기가 감소할수록 단일상을 갖는 압분체에 비하여 감소한다.[9]

또한 모든 조성에서 1430°C에서 소결한 시편이 가장 밀도가 높게 나타났으며, 온도가 증가할수록 밀도가 감소함을 보였다. 이는 3 mol의 Y_2O_3가 고용된 ZrO_2에서 t-ZrO_2 입자가 상변태를 유발하는 grain의 임계 입자크기를 넘어서면 t-ZrO_2의 잔존 인장응력은 커지며 결과적으로 임계 인장응력의 크기를 작게 한다.[10] 따라서 1470°C 이상에서 과대한 입자 성장을 하여 임계 입자크기를 넘어선 t-ZrO_2가 m-ZrO_2로 상전이 되면서 부피팽창과 미세균열의 생성을 동반하여 밀도가 감소된 것으로 판단된다.

3.2. 결정상의 정량적 해석

본 연구의 3Y-TZP 소결 시편은 slip-casting을 하여 불규칙한 표면을 나타내었지만 표면연마 시 가해지는 외부응력으로 인해 t-ZrO_2가 m-ZrO_2로의 결정상 전이 현상을 배제하기 위하여 bulk 상태로 직접 결정상 분석을 행하였다. X-선 회절분석은 3Y-TZP의 t-ZrO_2와 m-ZrO_2의 t(111)과 m(11$\bar{1}$), m(111)의 peak를 측정하기 위하여 2θ를 26~33° 범위에서 40 kv/30 mA로 측정하였다.

Fig. 3은 각각 소결온도에 따라 소결조제의 첨가량에 의한 결정상 peak를 나타내고 있으며, 1390°C와 1430°C에서는 1470°C 이상에서 나타난 m-ZrO_2의 (11$\bar{1}$), (111)면의 peak는 보이지 않고 있으며, t-ZrO_2의 (111)면의 peak만을 보였다. 이것은 1470°C 이상에서 m-ZrO_2가 생성되면서 상대적으로 밀도가 낮아짐을 확인시켜 주었다.

결정상간의 정량분석을 위해 monoclinic fraction을 계산하였다. t(111), m(11$\bar{1}$), m(111)의 peak intensity로부터 계산하여 tetragonal 결정상을 정량화[11]하였다.

$$Monoclinic\ Fraction = \left[\frac{I_{m(11\bar{1})}+I_{m(111)}}{I_{m(11\bar{1})}+I_{m(111)}+I_{t(111)}}\right]$$

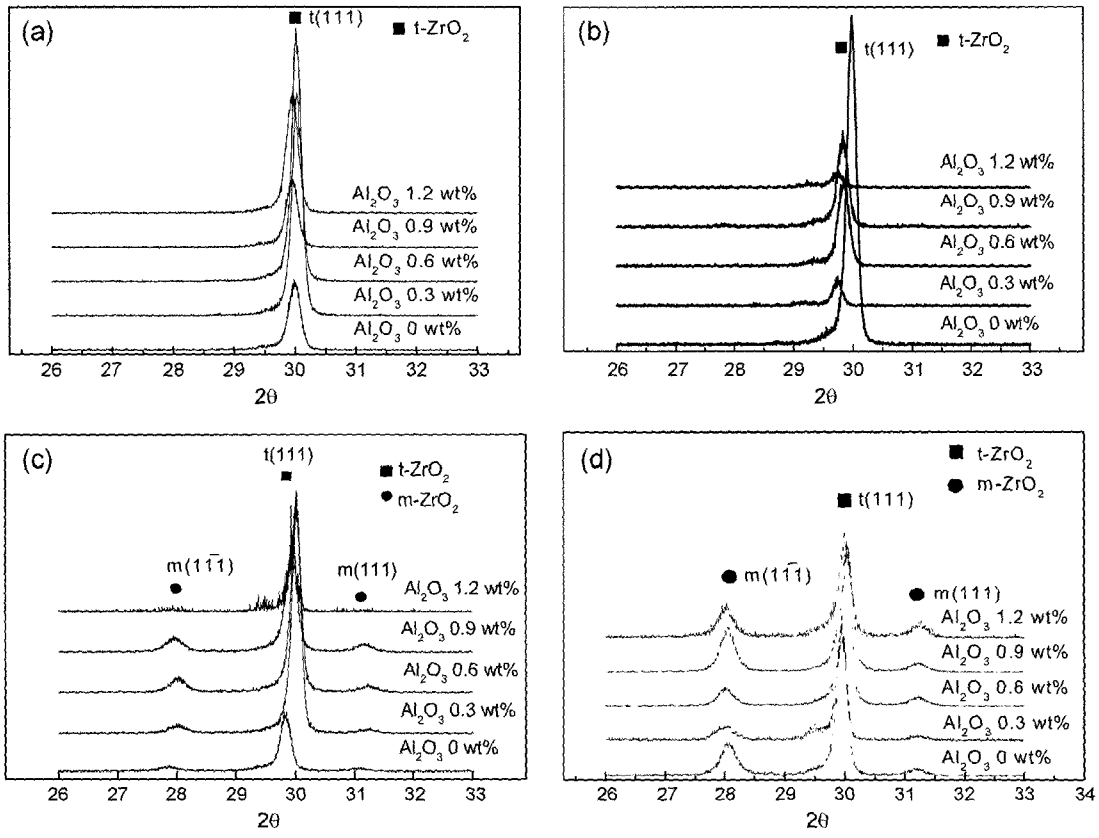

Fig. 3. XRD patterns of sintered 3Y-TZP at various temperatures with different amounts of alumina. (a) 1390°C, (b) 1430°C, (c) 1470°C, and (d) 1510°C.

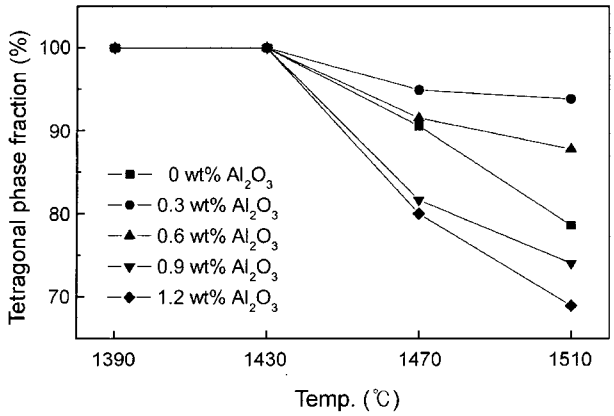

Fig. 4. Tetragonal phase fraction(%) at various conditions.

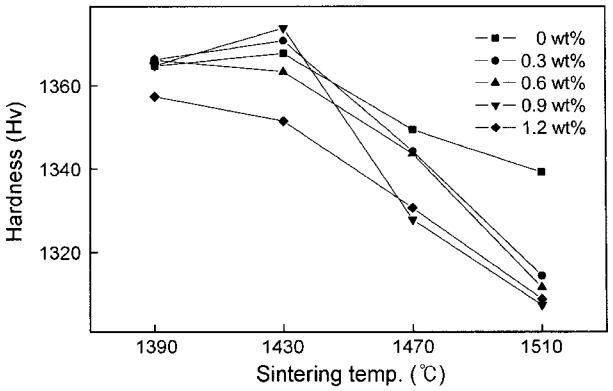

Fig. 5. Microhardness of sintered 3Y-TZP at various temperatures with different amounts of alumina.

Fig. 4에서는 XRD pattern에서 보인 바와 같이 1430°C 이하의 온도에서는 monoclinic phase를 확인할 수 없었으며, tetragonal phase만이 존재하며 온도가 증가할수록 m-ZrO_2의 생성량은 증가된다. 일반적으로 영율이 높은 Al_2O_3의 첨가로 인해 발생하는 입자 성장 억제효과가 1470°C에서는 저하되어 ZrO_2의 입자크기가 커지게 되어 ZrO_2의 입계에 존재하는 2차상인 Al_2O_3 입자가 ZrO_2의 입계 이동에 대한 억제 효과가 감소됨으로써 m-ZrO_2가 생성되며 온도가 증가할수록 더욱 커진 ZrO_2에 의해 Al_2O_3 입자의 억제 효과는 감소되며 결국, m-ZrO_2의 생성량의 증가로 이어지는 것으로 판단된다.

3.3. 기계적 물성 변화

본 연구에서는 소결 시편의 기계적 물성 측정을 위하여 microhardness를 이용하여 Vickers hardness를 측정하였다. Fig. 5는 각각의 온도와 Al_2O_3의 첨가량(0~1.2 wt%)에 따라 3Y-TZP 소결체의 Vickers hardness를 측정한 값이다.

각 시편들의 경도 값은 1430°C에서 가장 높은 Vickers hardness 값을 나타내었으며 이후 소결 온도 증가에 따라 감소하였다. 또한 Al_2O_3의 첨가량이 증가함에 따라 경도 값이 감소하였다. 이는 ZrO_2 보다 더 큰 열팽창 계수와 탄성율을 갖는 Al_2O_3의 첨가에 의해 입자 주위의 균열이 편향되어 오히려 경도는 저하된 것으로 판단된다. 또한 임계 입자크기에 의해 생성된 m-ZrO_2는 응력유기 상전이에 의해 불균질한 입자성장과 미세균열의 존재로 인한 경도 값의 저하로 판단된다. 온도와 Al_2O_3의 첨가량에 의해 생성된 m-ZrO_2 상으로 인해 변화된 경도는 다른 분석결과들과 일치함을 확인시켜 준다.

3.4. 소결체의 미세구조

모든 소결 시편은 표면 연마 후 1350°C에서 thermal etching을 하여 미세 표면을 관찰하였다. Figs. 6, 7, 8, 9에서는 각 소결온도에서 첨가된 알루미나에 따른 미세구조를 나타냈었다.

1390°C와 1430°C에서 소결한 시편의 경우, 알루미나의 첨가와는 상관없이 균일한 입자의 형태를 보였으나, 1470°C와 1510°C에서 소결한 시편의 경우, 알루미나를 첨가했음에도 불구하고 입자성장을 보이고 있다. 이것은 알루미나의 입자성장억제 효과보다 소결온도 상승에 따른 입자의 성장으로 해석되어진다. 특히 Fig. 8(d), Fig. 9(b)와 (c)는 thermal etching시 입자경계가 불분명하게 전처리 되어진 것으로 판단된다.

그러나 전체적으로 1430°C 이하의 소결온도에서는 알루미나의 첨가에 의해 입자의 성장이 거의 나타나지 않았으며, 밀도와 경도의 관계도 일치함을 보여준다.

결국 Al_2O_3의 첨가는 t-ZrO_2의 입자 성장을 억제하지만 억제효과가 미치지 않는 부분의 ZrO_2 입자는 m-ZrO_2로 상전이하여 미세균열을 생성시켜 응력 유기 상변태에 의한 인성 증진 효과와 Al_2O_3 입자에 의한 균열 편향효과에 의하여 파괴인성은 증진되나 미세균열 생성과 불균질한 입자 성장은 경도 값을 감소시키는 것으로 판단된다.

4. 결 론

3Y-TZP 분말에 Al_2O_3를 첨가량을 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2 wt%로 각기 달리하고, 각각 1390, 1430, 1470, 1510°C에서 2시간 열처리하여 제조한 후 Al_2O_3가 3Y-TZP의 소결에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 겉보기 밀도, 결정상의 정량 · 정성 분석, 기계적 물성 및 SEM image를 이용한 표면 미세구조 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 3Y-TZP에 Al_2O_3를 첨가하여 1470°C 이상으로 열처리한 시편은 비정상적인 입자성장과 생성된 m-ZrO_2에 의하여 밀도와 경도의 저하를 보인다. Al_2O_3를 첨가와 관계없이 온도가 증가함에 따라 m-ZrO_2 생성량도 증가하게

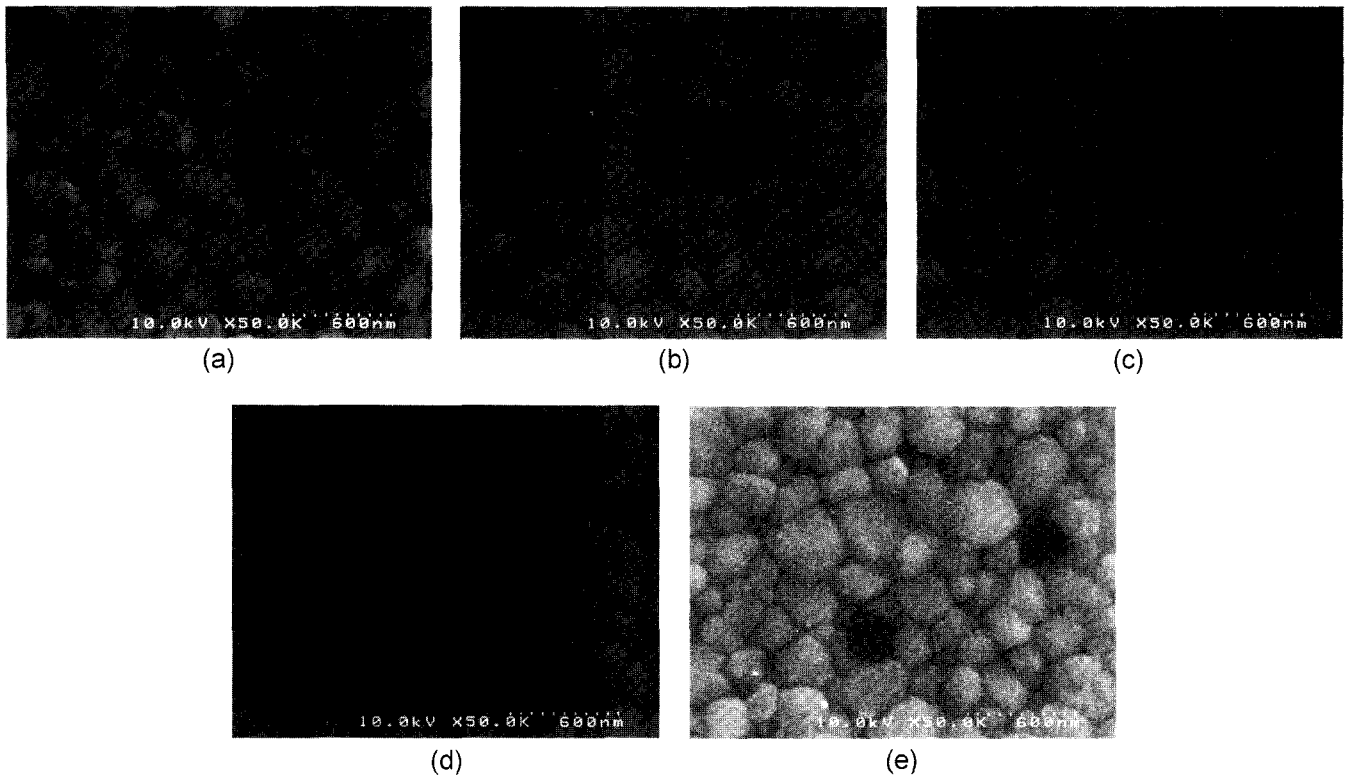

Fig. 6. SEM images of 3Y-TZP according to different weight percents of alumina sintered at 1390°C. (a) 0 wt%, (b) 0.3 wt%, (c) 0.6 wt%, (d) 0.9 wt%, and (e) 1.2 wt%.

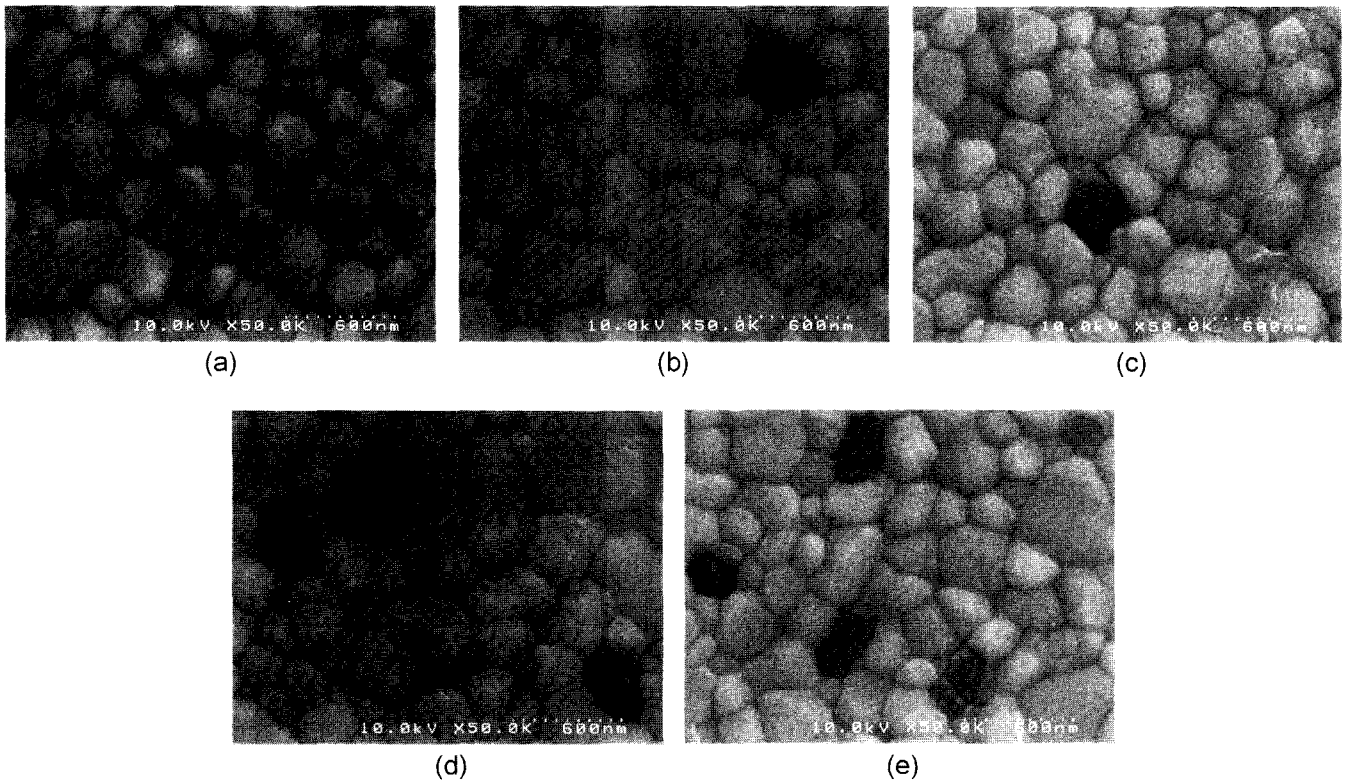

Fig. 7. SEM images of 3Y-TZP according to different weight percents of alumina sintered at 1430°C. (a) 0 wt%, (b) 0.3 wt%, (c) 0.6 wt%, (d) 0.9 wt%, and (e) 1.2 wt%.

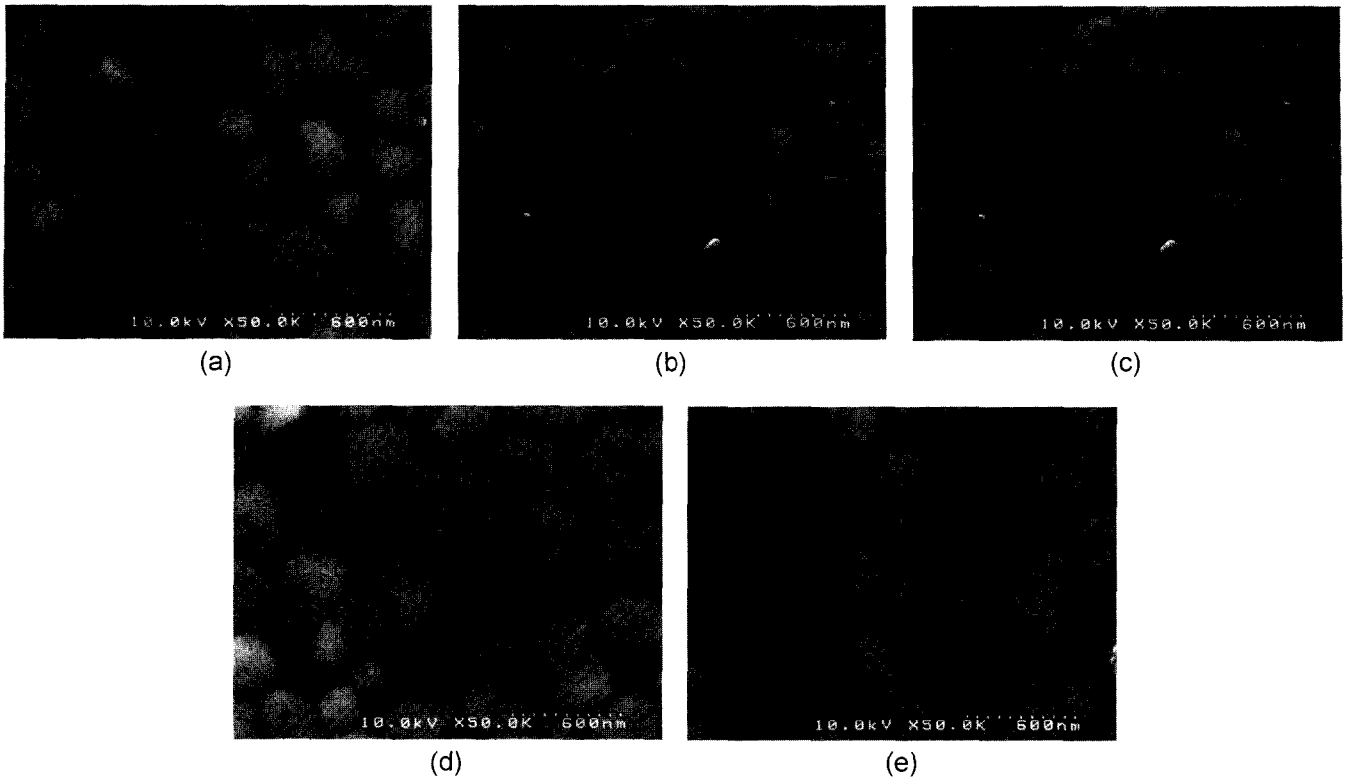

Fig. 8. SEM images of 3Y-TZP according to different weight percents of alumina sintered at 1470°C. (a) 0 wt%, (b) 0.3 wt%, (c) 0.6 wt%, (d) 0.9 wt%, and (e) 1.2 wt%.

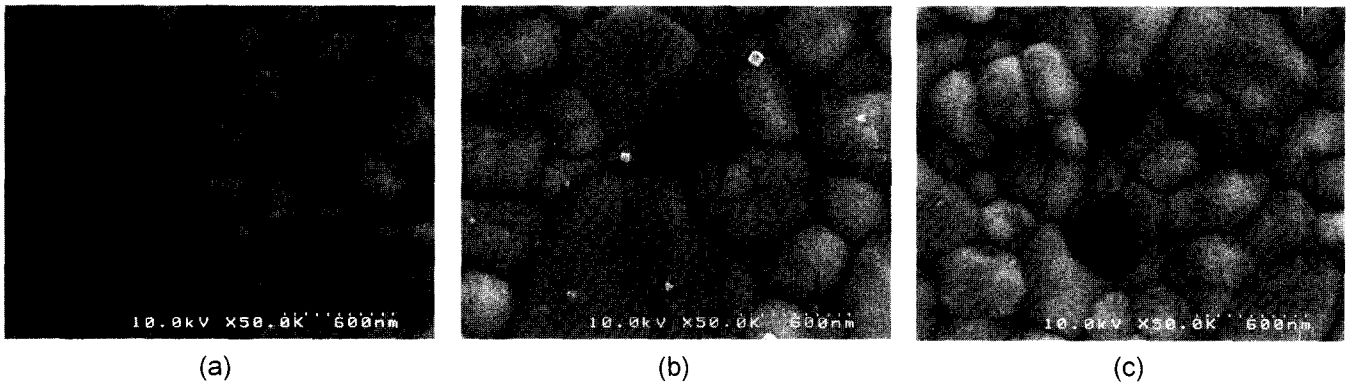

Fig. 9. SEM images of 3Y-TZP according to different weight percents of alumina sintered at 1510°C. (a) 0 wt%, (b) 0.3 wt%, and (c) 0.6 wt%.

되며, 이에 따라 밀도와 경도도 감소하는 경향을 나타내었다.

2. 첨가된 Al_2O_3는 1430°C 이하의 온도에서 m-ZrO_2의 생성을 방해하여 t-ZrO_2의 결정상이 99% 이상이었지만, 1470°C 이상의 온도에서 열처리한 경우 알루미나의 첨가가 m-ZrO_2로의 상전이 억제효과가 없는 것으로 나타났다.

3. 알루미나의 첨가량이 0.9 wt% 미만, 열처리 온도 1430°C에서 미소경도가 1,360 Hv 이상의 3Y-TZP 소결체를 제조할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 경남대학교 학술 연구 조성비에 의하여 연구된 것임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. J. Green, R. H. J. Hannink, and M. V. Swain, "Transformation Toughening of Ceramics," *CRC Press, Inc.*, Boca

Raton, Florida, 57-93 (1989).
2. 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).
3. G. T. Kang and K. R. Han, "Preparation Method of 20 wt%Al_2O_3/3Y-ZrO_2 Composite through in situ Transformation of m-ZrO_2 and its Mechanical Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [12] 1187-91 (2000).
4. D. J. Kim, "Phase Transformation of Tetragonal Zirconia," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **8** [2] 157-65 (1993).
5. A. H. Heuer, *et al.*, "Stability of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [12] 642-50 (1982).
6. E. D. Whitney, "Effect of Pressure on Monoclinic-Tetragonal Zirconia as a Crystalline Size Effect," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** [12] 612-13 (1962).
7. K. Tsukuma and M. Shimada, "Thermal Stability of Y_2O_3-Partially Stabilized Zirconia(Y-TZP) and Y-PSZ/Al_2O_3 Composites," *J. Mater. Sci. Lett.*, **4** [7] 857-61 (1987).
8. D. H. Shim, Y. B. Lee, Y. W. Kim, K. D. Oh, and H. C. Park, "Microstructure and Mechanical Properties of Al_2O_3/t-ZrO_2 Particulate Composites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [7] 734-41 (1990).
9. K. Ranjbar, B. T. Rao, and T. R. M. Mohan, "Effect of Zirconia Allotropes on Fracture Toughness α-Alumina, in Advances in Ceramic-Matrix Composites," *The Am. Ceram. Soc.*, Westerville Ohio, **38** 473-84 (1993).
10. D. J. Kim, "Phase Transition of Tetragonal Zirconia," *Bull. Kor. Ceram. Soc.*, **8** [2] 157-65 (1993).
11. H. Toyara, M. Yoshimura, and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO_2 System by X-Ray Diffration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [6] 119-21 (1984).