

알루미나-TZP(3Y) 세라믹스 복합체의 제조 및 기계적 특성

윤제정^{1,2}, 전명표^{1,a}, 남 산²

¹ 한국세라믹기술원 나노IT소재팀

² 고려대학교 신소재공학과

Fabrication and Characterization of Alumina-TZP(3Y) Composite Ceramics

Jeon-Jung Yoon^{1,2}, Myoung-Pyo Chun^{1,a}, and San Nahm²

¹ Nano IT Materials Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

² Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 133-791, Korea

(Received January 30, 2015; Revised February 5, 2015; Accepted February 10, 2015)

Abstract: Composite ceramics of alumina-TZP(3Y) have good mechanical and electrical properties. So, They have been used as high strength refractory materials and thick film substrates, etc. In this study, Composite ceramics of alumina-TZP(3Y) were fabricated by uniaxial pressing and sintering at 1,400, 1,500, and 1,600°C, and their microstructures and mechanical properties were investigated. As the TZP(3Y) content in composite ceramics increases from 20 wt.% to 80 wt.%, the fracture toughness increases monotonically, which seems to be related to the higher relative density and/or toughening mechanism by means of stabilized tetragonal zirconia phase at room temperature. In contrast to the fracture toughness, Vickers hardness of the composite ceramics shows maximum value (1,938 Hv) at a 40 wt.% of TZP(3Y). The result of Vickers hardness is likely to be due to more dense sintered microstructure of composite ceramics than pure alumina and reinforcement of composite ceramics with TZP(3Y), considering that Vickers hardness of pure Al₂O₃ is greater than that of TZP(3Y). It is also shown that the ZrO₂ particles are located between Al₂O₃ grains and suppress grain growth each other.

Keywords: Fracture toughness, Vicker's hardness, Microstructure, Composite ceramics, ZrO₂

1. 서 론

Al₂O₃는 우수한 기계적 성질 및 열적, 화학적 안정성으로 인하여 복합재료의 기지물질로서 각광을 받고 있다. 또한, Y₂O₃를 치환한 정방정 지르코니아 TZP(3Y) (tetragonal zirconia polycrystal)는 고강도, 고인성, 세라

믹스로서 널리 알려져 있다. 세라믹 복합체의 기계적 성질을 향상시키기 위하여 세라믹기지 내에 분산 또는 석출되어진 정방정 지르코니아 입자의 단사정구조의 상변태를 이용하고 있다 [1,2]. 순수한 ZrO₂는 단사정 구조를 하고 있는 반면 미량의 Y₂O₃를 고용시키면 정방정 구조를 하게 되는데, 이와 같이 지르코니아의 정방정과 단사정구조 사이의 상전이를 이용하여 열충격 저항 및 기계적 강도를 높이는 연구가 진행되어왔다 [3].

현재 상업적으로 가장 널리 사용되고 있는 것은 Y₂O₃를 치환한 지르코니아인데, 이것은 강도가 크고 소결성이 우수할 뿐만 아니라 제조공정이 비교적 간단

a. Corresponding author; myoungpyo@kicet.re.kr

하여 구조용 재료로서 보다 보편적으로 사용되고 있다 [4]. 이 안정화제에 의해 억제된 소결체가 상온에서 기계적 충격과 같은 형태로 에너지를 받으면 국부적으로 상변태가 일어난다. 즉 크랙(crack)선단 부근의 준안정상인 정방정상(tetragonal phase)이 안정상인 단사정상(monoclinic phase)으로 비가역적인 상전이가 일어나므로써 크랙전파 에너지를 흡수하게 되는데, 이것을 상전이 강화라 한다. 이때 정방정상에서 단사정상으로 응력유기 상변태에 기인하여 강도와 파괴인성이 높게 된다 [5]. 즉 소결이 용이할 뿐만 아니라 외부 응력에 의해 단사정으로 전이되어 이로 인해 미세 크랙이 발생되어 열충격을 흡수하고 인성이 높아지게 된다. 이와 같이 지르코니아의 응력유도에 의한 상전이를 이용하여 알루미나에 정방정 지르코니아를 치환시킨 Al_2O_3 -TZP(3Y)의 복합체는 알루미나 자체보다 높은 강도와 인성을 나타내게 된다. 알루미나 세라믹스를 제조하는 성형 방법은 일축가압 성형(uniaxial pressing), 냉간정수압 성형(cold isostatic pressing), 테이프 캐스팅(tape casting)이 대표적이다 [6].

따라서 본 연구에서는 Al_2O_3 에 ZrO_2 를 첨가함에 있어서 순수한 지르코니아에 Y_2O_3 를 첨가한 Al_2O_3 -TZP(3Y) 복합체를 일축가압 성형으로 제조하여 기존의 순수한 알루미나 시편과 비교하여 기계적 강도의 특성 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Al_2O_3 -TZP(3Y)계를 제조하기 위한 출발원료인 Al_2O_3 는 평균입경이 $1\ \mu m$ 인 고순도 화학사의 것을 사용하였고, 정방구조의 Y_2O_3 로 안정화시킨 TZP(3Y)는 Terio사의 평균입경이 $0.3\ \mu m$ 인 것을 사용하였다. 시편의 조성은 Al_2O_3 80, 60, 40 및 80 wt%에 정방정구조의 TZP(3Y)를 20, 40, 60 및 80 wt%씩 각각 100 wt%가 되도록 첨가하였다. 조합한 분말은 에탄올과 지르코니아 볼과 함께 분산제(Ceras-perse-5468CF)를 0.5 wt% 첨가하였고, 분말의 분산성을 높이기 위해 지르코니아 볼은 3, 5, 10 ϕ 를 적절히 섞어 24시간 동안 습식 혼합하였다. 혼합된 슬러리를 $100^\circ C$ 온도의 건조로에서 건조한 뒤 마노유발을 이용하여 분쇄하여 100 mesh체를 통과시킴으로써 미세한 분말을 제작하였다. 분말을 금형몰드에 주입하고 196(MPa)의 압력을 주어 일축가압 성형하였으며, 이때 성형 시 파우더의 운환성과 결합성을 높이기 위

해 PVA 수용액인 바인더를 첨가하여 시편을 제작하였다. 이후 전기로를 사용하여 $5^\circ C/min$ 의 승온 속도로 $1,400$, $1,500$ 및 $1,600^\circ C$ 까지 소결하고 20분 동안 유지하여 로냉하였다. 소결이 완료된 각 시편의 부피 수축률 및 아рки메데스법을 이용하여 상대밀도를 측정하였으며, Vickers 경도는 소결된 시편을 SiC 연마지 #800~2,000 및 $1\ \mu m$ 다이아몬드 페이스트로 충분히 연마한 후 경도 시험기(MATSUZAWA, VMT-7)를 사용하여 10 kg의 인가하중으로 10초간 3회 측정하여 압자압입법으로 측정하였다. 소결체의 입자 크기와 결정립 형상을 관찰하기 위하여 소결한 시편의 파단면을 주사전자현미경(JSM-5410, JEOL Ltd., Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1의 순수한 알루미나의 경우 $1,600^\circ C$ 에서 93% 정도의 상대 밀도를 나타내었다. 소결 온도가 높아짐에 따라 상대밀도가 높아지는 현상이 관찰되었다.

그림 2의 상대 밀도의 경우 그림 1과 마찬가지로 소결온도가 $1,600^\circ C$ 에서 TZP(3Y)의 첨가량이 80 wt%일 때 97%에 가까운 높은 상대 밀도를 나타내었다. 이러한 결과는 Claussen과 Evan의 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다 [7]. 결국 Al_2O_3 에 정방정 구조의 TZP(3Y)를 첨가시킴으로써 상대 밀도가 향상됨을 알 수 있었다. TZP(3Y)를 첨가한 경우 높은 상대 밀도 값을 얻을 수 있었다. 즉 TZP(3Y)가 첨가된 복합시편이 순수 Al_2O_3 시편 보다 낮은 소결온도에서도 시편의 소결성을 증진시키는데 큰 영향을 미친다고 생각할 수 있다.

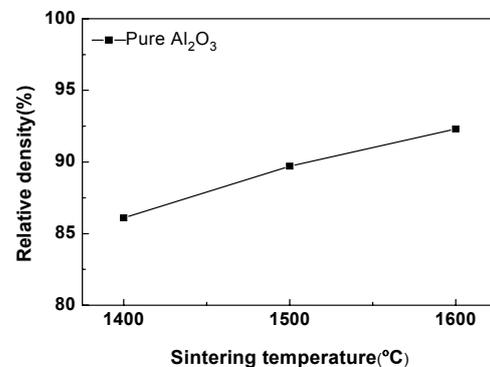


Fig. 1. Relative density of pure Al_2O_3 system.

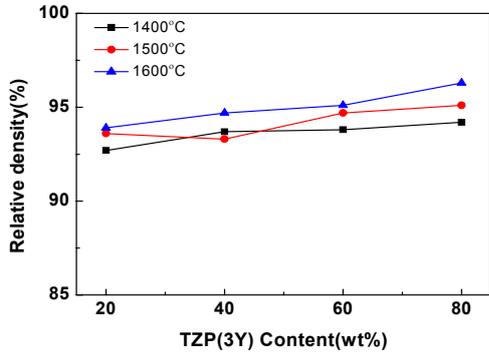


Fig. 2. Relative density of Al₂O₃-TZP(3Y) system.

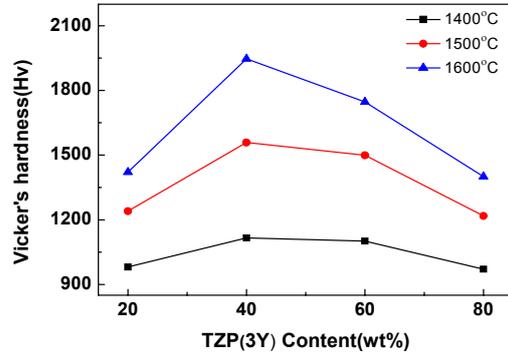


Fig. 4. Vickers hardness of Al₂O₃-TZP(3Y) specimens sintered at various temperatures.

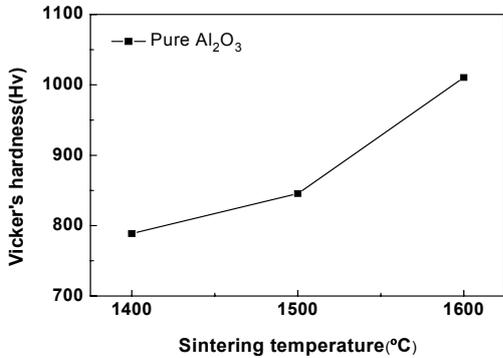


Fig. 3. Vickers hardness of pure Al₂O₃ specimens sintered at various temperatures.

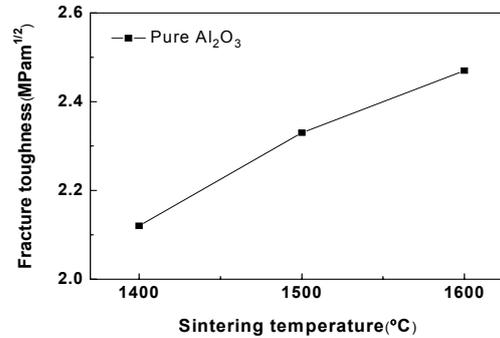


Fig. 5. Fracture toughness of pure Al₂O₃ specimens.

그림 3은 1,400, 1,500 및 1,600°C에서 순수 알루미나 시편의 비커스 경도(Hv) 값을 나타낸 결과이다. 1,600°C의 온도에서 933.5(Hv) 값을 나타내었다.

그림 4는 TZP(3Y)가 첨가된 시편의 경도를 나타낸 결과이다. TZP(3Y)의 첨가로 인하여 경도 값이 점차적으로 증가하며 1600°C의 소결온도에서 TZP(3Y) 함량이 40wt% 일 때 순수한 알루미나 시편보다 높은 1938 (Hv)의 경도 값을 나타내었다. 그러나 TZP(3Y) 함량이 40wt% 이상 첨가되면 경도 값은 점차 감소하는 결과를 알 수 있다. 이유는 TZP(3Y)가 알루미나에 비해 낮은 경도를 가지고 있어 첨가량이 적정량 이상 첨가될수록 경도 값이 감소하며, 소결 온도가 낮으면 단사정상 ZrO₂의 부피 분율이 증가하여 경도가 현저하게 떨어진다. 이와 같은 결과는 결정상 전이가 높아지면서 단사정상 변태에 의한 미세균열이 존재하기 때문이라고 알려져 있다 [8]. 결과적으로 순수 알루미나 시

편보다 TZP(3Y)가 첨가된 시편에서 경도 값이 크게 향상되는 결과를 알 수 있었다. 이러한 경향은 기존의 보고서와 잘 일치 한다 [9]. 그러나 경도와는 반대로 파괴인성은 TZP(3Y)의 첨가량이 증가할수록 그 값이 점차적으로 증가하였다. 그 이유는 ZrO₂입자의 피닝 효과와 응력유기 상변태에 의해 응력을 감소시키는 ZrO₂고유의 특성에 기인한 인성 증가로 사료된다. 정방정 ZrO₂의 인성은 Al₂O₃ 보다 두 배 높은 값을 나타낸다는 보고가 있다 [10].

그림 5는 순수 알루미나 시편의 파괴인성을 나타낸 결과이고 그림 6은 TZP(3Y)가 첨가된 시편의 파괴인성 값을 나타낸 결과이다. TZP(3Y)의 첨가량이 증가함에 따라 파괴인성이 증가하는 현상을 보여주고 있으며, 이는 ZrO₂ 입자의 피닝 효과와 응력유기 상변태에 의해 응력을 감소시키는 ZrO₂ 고유의 특성에 기인한 인성 증가로 사료된다 [11]. 이는 Witek [12] 등은 Al₂O₃

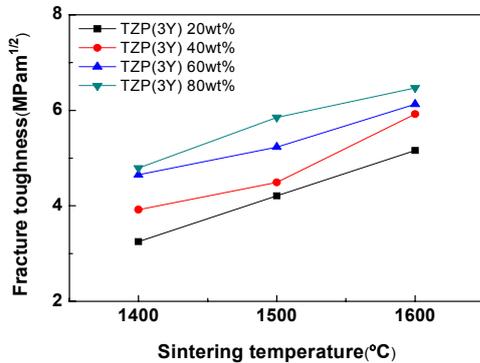


Fig. 6. Fracture toughness of Al₂O₃-TZP(3Y) specimens sintered at various temperatures.

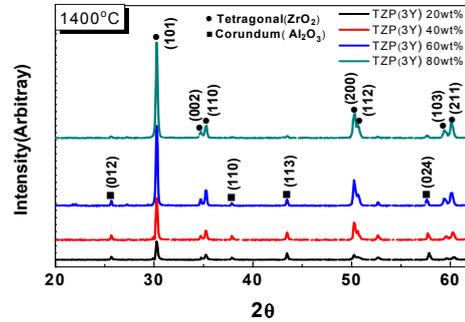


Fig. 8. XRD diffraction patterns of Al₂O₃-TZP(3Y) systems sintered at 1,400°C.

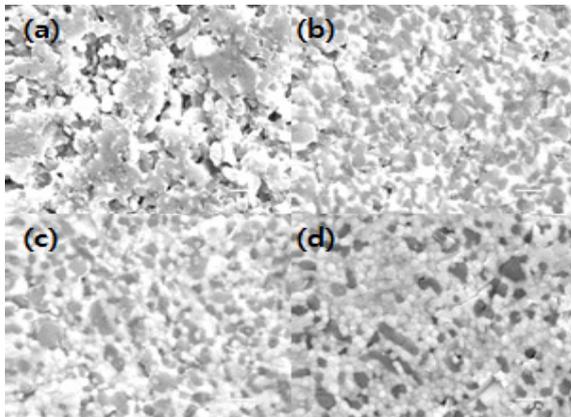


Fig. 7. SEM images of Al₂O₃-TZP(3Y) systems sintered at 1,600°C. (a) 20 wt% TZP(3Y), (b) 40 wt% TZP(3Y), (c) 60 wt% TZP(3Y), (d) 80 wt% TZP(3Y).

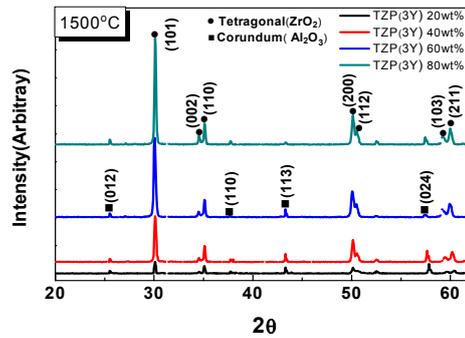


Fig. 9. XRD diffraction patterns of Al₂O₃-TZP(3Y) systems sintered at 1,500°C.

및 Al₂O₃-TZP(3Y) 복합체에 있어서 파괴인성은 Al₂O₃의 결정립 크기에 의존하지 않는다고 보고한 바 있다. 또한 ZTA 세라믹스의 파괴인성은 정방정상에서 단사정상으로의 상전이 정도에 의해 조절되고, 이러한 상전이의 정도는 안정화제의 농도, 입경, 기지재의 구속력(matrix constraining force)와 같은 인자들의 영향을 받는다고 알려져 있다 [13]. 현재 많이 쓰이는 알루미늄, 지르코니아 복합 세라믹스(ZTA)의 파괴인성을 향상시키는 방법으로는 입자분산 강화, 상변태에 의한 강화, 미세균열 강화(micro-crack toughening) 등의 강화 메커니즘이 있다 [14].

그림 7은 TZP(3Y)를 각각 20~80 wt% 첨가하고, 소결온도 1,600°C에서 소결한 시편의 파단면을 나타낸

주사전자현미경(SEM) 사진이다. 검은 부분이 알루미늄이고 밝은 부분이 TZP(3Y)이다. TZP(3Y)의 첨가량이 증가함에 따라 지르코니아의 입성장이 커지고 평균입경이 작음을 알 수 있다. 또한 TZP(3Y)의 함량이 증가할수록 Al₂O₃의 결정립 성장을 억제시키는 동시에 ZrO₂의 입자성장도 억제되는 효과가 증가되는 것을 통하여 Al₂O₃-TZP(3Y) 복합 세라믹스 ZTA (zirconia toughened alumina)는 소결 시 상호 입자성장 억제 효과를 나타냄을 확인하였다 [15]. 이러한 이유는 TZP(3Y)는 tetragonal 정방정구조이며, 알루미늄은 corundum 구조로서 결정구조가 달라 격자 불일치로 소결 시 원자의 확산을 억제하기 때문이다 [16]. 또한, 지르코니아의 고온 분산은 균열편향의 효과를 가져와 파괴인성 증진에 효과를 주는 것으로 판단되었다.

그림 8~10은 Al₂O₃-TZP(3Y) 복합 시편의 XRD 회

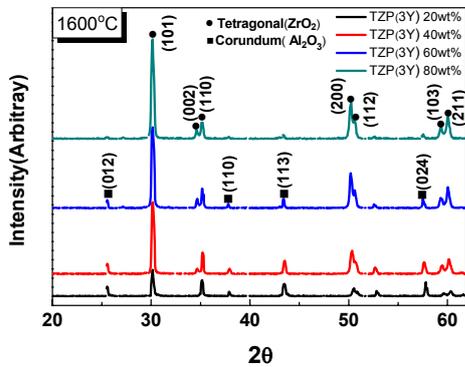


Fig. 10. XRD diffraction patterns of Al_2O_3 -TZP(3Y) systems sintered at 1600°C .

질 패턴을 보여준다. 결정상 분석 결과 모든 소결온도에서 정방정상(tetragonal)만이 관찰되었으며, 지르코니아의 단사정상(monoclinic)은 관찰되지 않았다. $1,600^\circ\text{C}$ 의 온도에서 TZP(3Y) peak의 강도가 가장 크게 증가함을 관찰할 수 있다. 이것은 m- ZrO_2 가 생성되지 않아서 모든 소결온도에서 시편의 밀도가 향상됨을 뒷받침 할 수 있는 결과이며 소결 온도가 증가할수록 TZP(3Y) peak의 강도가 강해지는 결과를 바탕으로 $1,600^\circ\text{C}$ 의 온도에서 시편의 치밀화 및 기계적 특성이 가장 좋을 것으로 판단되었다.

4. 결론

본 연구는 Al_2O_3 에 안정화 지르코니아 TZP(3Y)를 첨가한 세라믹복합체를 제조하고, 기계적 특성 및 미세구조를 연구하였다. TZP(3Y) 첨가량이 증가함에 따라 Al_2O_3 의 XRD 강도는 감소하였으며 정방정 $\text{ZrO}_2(t)$ XRD 강도는 증가하였다. 또한, 안정화 지르코니아인 TZP(3Y)의 첨가량이 증가할수록 순수 Al_2O_3 세라믹스에 비하여 소결밀도는 증가되어 치밀한 미세구조를 보였으며, 결정립 성장도 억제되었다. 복합 세라믹스의 경도는 TZP(3Y)가 40 wt%가 첨가되었을 때 1938 Hv로 가장 높은 값을 나타내었다. 이러한 이유는 알루미늄에 비해 낮은 경도를 가지는 3Y-TZP의 첨가량 증가로 인하여 소결 후 경도가 떨어지며, 소결 시 ZrO_2 입경이 증대되어 강도의 저하를 가져오기 때문이다.

파괴인성의 경우 3Y-TZP의 함량이 증가함에 따라 점차적으로 상승하였다. 이는 지르코니아 입자의 고른 분산에 의한 균열편향 효과 때문이었고, 높은 소결온도에서 입자 크기가 치밀하고 균일하게 성장하여 분포할 때 파괴인성의 증진이 향상되었다. TZP(3Y)가 40 wt% 첨가된 시편에서 순수한 알루미늄 시편에 비하여 경도와 파괴인성 모두 훨씬 높은 값을 나타내었다. 결과적으로 기지재인 알루미늄에 첨가재인 TZP(3Y)의 함량, 분산 정도 그리고 그에 따른 미세구조의 치밀함 등이 상호 복합적으로 작용하여 Al_2O_3 -TZP(3Y) 복합체(ZTA)의 기계적 특성 값을 좌우하는 중요한 인자로 작용함을 확인하였고, 이를 조절하여 기계적 특성을 더욱 높일 수 있다고 판단된다.

REFERENCES

- [1] N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 51 (1976).
- [2] W. C. Moffatt and H. K. Bowen, *J. Mater. Sci.*, **24**, 3984 (1989).
- [3] K. H. Hwang and H. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25**, 230 (1988).
- [4] M.M.R. Boutz, A.J.A. Winnubst, B. Van. Langerak, R.J. M. Olde Scholtenhuis, K. Kreuwel, and A. J. Burggraaf, *J. Mater. Sci.*, **30**, 1854 (1995).
- [5] T. K. Gupta, F. F. Lange, and J. H. Bechtold, *J. Mater. Sci.*, **13**, 1464 (1978).
- [6] F. Golestani-fard, M. Mazaheri, M. Aminzare, and T. Ebadza-deh, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 2593 (2011).
- [7] N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 85 (1978).
- [8] Y. S. Choi and Y. H. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**, 400 (1991).
- [9] J. H. Lee and H. C. Park, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**, 1185 (1966).
- [10] Y. G. Jung and S. C. Choi, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**, 436 (1988).
- [11] K. Tsukuma, *Am. Ceram. Soc.*, **65**, 1396 (1986).
- [12] S. R. Witek and E. P. Butter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 529 (1986).
- [13] T. W. Coyle and W. S. Coblenz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 88 (1989).
- [14] B. B. Vleugels, *J. Mater. Sci.*, **380**, 215 (2004).
- [15] B. R. Cho, J. H. Chae, B. L. Kim, and J. B. Kang, *Mater. Sci. Forum*, **724**, 254 (2012).
- [16] W. J. Nellis and J. D. Katz, *J. Mater. Sci.*, **11**, 114 (1996).