[논 문] 한국재료학회지
Korean J. Mater. Res.
Vol. 28, No. 6 (2018)

https://doi.org/10.3740/MRSK.2018.28.6.349

고에너지 분쇄 매체 지르코니아 Beads의 미세구조 및 기계적 특성에 따른 마모율 분석

김정환[1] · 윤세중[1,2] · 한병동[1,2] · 안철우[1] · 윤운하[1] · 최종진[1†]

[1]한국기계연구원 부설 재료연구소 기능세라믹연구실, [2]과학기술연합대학원 대학교 신소재공학 전공

Analysis of Attrition Rate of Y_2O_3 Stabilized Zirconia Beads with Different Microstructure and Mechanical Properties

Jung-Hwan Kim[1], Sae-Jung Yoon[1,2], Byung-Dong Hahn[1,2], Cheol-Woo Ahn[1], Woon-Ha Yoon[1] and Jong-Jin Choi[1†]

[1]Functional Ceramics Department, Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Republic of Korea
[2]Advanced Materials Engineering, University of Science and Technology (UST), Daejeon 34113, Republic of Korea

(Received April 19, 2018 : Revised May 29, 2018 : Accepted May 31, 2018)

Abstract Particle size reduction is an important step in many technological operations. The process itself is defined as the mechanical breakdown of solids into smaller particles to increase the surface area and induce defects in solids, which are needed for subsequent operations such as chemical reactions. To fabricate nano-sized particles, several tens to hundreds of micron size ceramic beads, formed through high energy milling process, are required. To minimize the contamination effects during high-energy milling, the mechanical properties of zirconia beads are very important. Generally, the mechanical properties of Y_2O_3 stabilized tetragonal zirconia beads are closely related to the mechanism of phase change from tetragonal to monoclinic phase via external mechanical forces. Therefore, Y_2O_3 distribution in the sintered zirconia beads must also be closely related with the mechanical properties of the beads. In this work, commercially available 100μm-size beads are analyzed from the point of view of microstructure, composition homogeneity (especially for Y_2O_3), mechanical properties, and attrition rate.

Key words Y-TZP, ceramic beads, high-energy ball milling, attrition rate, microstructure.

1. 서 론

60년대 후반 나노 기술이 출현한 이후 나노 재료를 생산하는 방법들이 개발되었고, 크게 top-down 접근과 bottom-up 접근으로 구분된다.[1,2] 그중 top-down 접근은 큰 구조물로부터 본래의 특성과 조성을 유지하면서 나노 크기의 입자로 분해하는 것이다. 대표적인 top-down 접근 기술로 milling 방법이 있으며 이중 high-energy ball milling 방법은 나노 입자, 나노 복합체, 나노 합금 등 다양한 나노 크기의 재료를 생산하는데 널리 이용되고 있다.[3,4] High-energy ball milling 방법은 밀폐된 용기 안에 분쇄 매체와 재료를 채운 후 disc, pin등의 교반 장치가 회전하면서 분쇄 매체에 충격을 가해 재료를 분쇄하게 된다.[5] 때문에 분쇄 매체의 형태와 크기 등이 생산물의 품질에 큰 영향을 주고, 또한 높은 기계적 특성이 요구되어[6,7] 주로 세라믹 재료(silicon nitride, zirconium oxide, aluminium oxide)가 사용된다. Zirconium oxide는 Y_2O_3, CeO_2, MgO등의 첨가제의 종류와 함량에 따라 다양한 경도, 강도를 나타내며,[8,9] 또한 소결체의 미세구조에 크게 의존한다.[9] 이중 Y_2O_3 stabilized tetragonal zirconia polycrystals(Y-TZP)는 우수한 강도와 파괴인성으로 높은 기계적 특성을 요구하는 분야에서 널리 사용되고 있다. Y-TZP의 우수한 파괴인성은 martensitic transformation에 기인 하는데, Y_2O_3의 함량을 조절하여 te-

†Corresponding author
E-Mail : finaljin@kims.re.kr (J.-J. Choi, KIMS)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

tragonal 상의 열역학적 안정성을 감소시켜 stress에 의한 tetragonal에서 monoclinic 상으로의 phase transformation을 발생시키는 것이다.[10,11] 이러한 특성은 Y_2O_3의 함량과 소결체의 미세구조에 큰 영향을 받는다고 알려져 있다.[10,11,13] Y_2O_3함량에 따른 이전 연구에 따르면 2 mol% 근처에서 가장 높은 파괴인성을 나타내었다. 2 mol% 이하에서 파괴인성이 감소하는 것은 냉각 과정 동안 tetragonal상에서 monoclinic상으로 자발적 상변이에 의해 발생하는 micro cracking에 의한 것으로 생각된다. 2~6 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 조성에서의 파괴인성감소는 tetragonal 상의 안정성이 증가함에 따라 상변이가 힘들어지고 5 mol% 이상에서 non-transformable cubic 상의 증가로 인해 상변이 가능한 tetragonal 상이 감소하기 때문으로 파악된다.[12,13] 또한 소량의 Al_2O_3를 첨가하였을 때(0.2~0.35 mass%) 파괴 인성이 증가하였으나 0.7 mass%를 첨가하였을 때는 크게 감소하였다.[13] YSZ의 소결 동안 미세구조의 변화에 대한 연구가 광범위하게 진행되었다. K. Matsui는 2-8 mol% Y_2O_3 zirconia의 소결 온도에 따른 Y^{3+}이온의 입계 편석을 조사하였다. 2, 3 mol% Y_2O_3 조성의 1,300 ℃ 이상의 소결 온도에서 10 nm 폭의 Y^{3+}편석이 발견되었으나 입자 내부의 Y_2O_3는 1~3 mol%로 tetragonal 상이었다. 3 mol% 1,500 ℃ 소결 에서는 입계와 triple junctions 부근의 입자 내부에 Y^{3+}높은 영역이 발견되었다.[14] 이러한 Y^{3+}의 농도 불균일은 tetragonal 상의 안정성을 변화시켜 기계적 특성을 크게 감소시킨다.[14,15] 본 연구에서는 100 μm 급 beads의 SEM 및 TEM 미세구조 분석을 통해 입자 크기 및 입내/입계의 이트리아 분포를 분석하고, 각종 물리적 특성 평가과 함께 high-energy ball milling 시간에 따른 분쇄 매체의 마모율을 측정하여 그 상관관계를 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

Nikkato YTZ 0.1, Cenotec C#1, Cenotec C#2 3종류의 100 μm급 beads를 분석에 사용하였다. Beads의 파괴 전후 상변화 관찰을 위하여 X-ray diffraction analysis (XRD, D-MAX 2200, Rigaku Co., Tokyo, Japan)를 통해 상분석 측정을 하였다. Beads의 평균 크기와 구형도 측정을 위해 field emission scanning electron microscopy(FE-SEM, JSM-6700F, JEOL Co., Tokyo, Japan)을 사용하여 50~100배율로 이미지를 촬영한 후 각 100개 이상의 beads의 장축, 단축 길이를 측정하고 그 평균값 및 비율을 이용 평균크기와 구형도 값을 도출하였다. 또한 SEM을 이용 파단면의 미세구조를 관찰하였다. Beads의 입자 크기 및 형상, 계면 및 입내의 조성변화 관찰을 위해 transmission electron microscopy(TEM, JEM-2100F, JEOL Co., Tokyo, Japan) 및 EDS 분석을 진행하였고, 각 측정된 이미지를 이용하여 linear intercept method를 사용하여 각 beads의 평균 입자 사이즈를 측정하였다. 각 beads의 마모율을 측정하기 위하여 고 에너지 밀링 장비인 stirred media milling machine (AMG-10)을 이용하여 내마모 평가를 진행하였다. 평가 조건으로는 beads 1 kg과 증류수 1.5 kg을 함께 넣고 60 Hz의 회전 속도로 가동하여, 밀링 시간별로 각 30 m, 1 h, 2 h, 4 h 까지 슬러리를 추출 후 Al_2O_3 reference 분말(AKP30, > 99.99 %, Sumitomo Chem.)와 혼합하여 건조 후 Zr 함량을 X-ray fluorescence spectrometer(XRF, XRF-1800, Shimadzu)로 분석하는 실험을 3회 반복하여 그 평균을 이용 마모율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a) 및 1(b)에 Nikkato사의 상용 beads(YTZ 0.1ϕ)

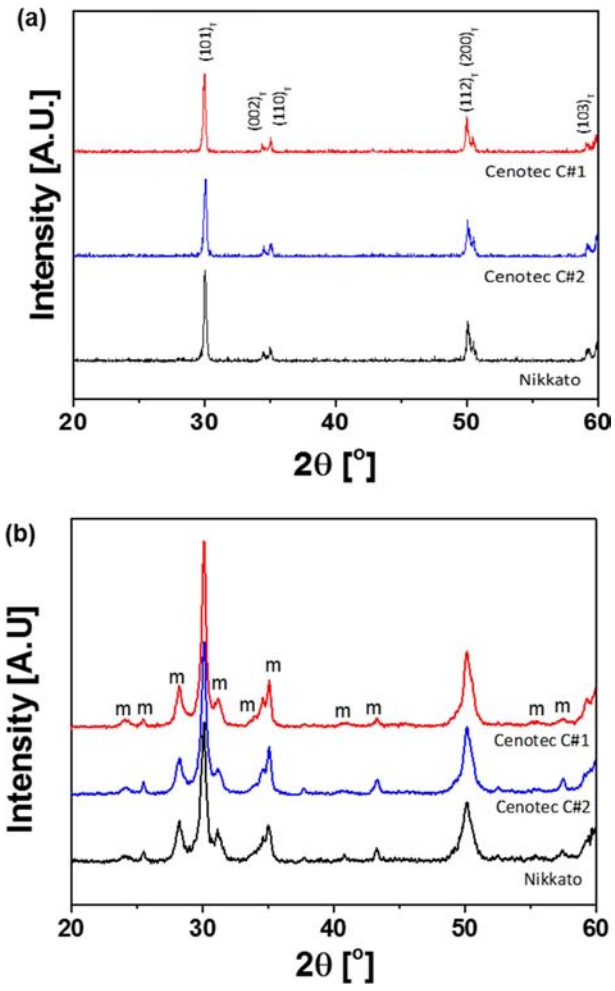

Fig. 1. XRD phase analysis of beads (a) before and (b) after fracture.

및 Cenotec사의 개발품인 CZY0010 C#1 및 C#2 beads의 XRD 패턴과, 유발로 분쇄한 분말의 XRD 패턴을 각각을 나타내었다. Beads의 XRD 측정 결과는 세 제품 모두 tetragonal 패턴을 보이고 있고 다른 결정구조 불순물 peak은 관찰되지 않았다. 반면 beads를 유발에 분쇄시켜 측정한 분말의 결정구조는 초기와 다르게 monoclinic 상이 많이 분포되어 있는 것으로 확인되었으며, 이는 외부 에너지 인가에 의한 상전이 때문으로 추정된다. Monoclinic 상의 비율은 세 제품에서 뚜렷한 차이를 보이진 않는 것으로 확인되었다.

Fig. 2(a~f)에 각 beads들의 형태와 크기 분석을 위한 SEM 사진 분포도 분석 결과를 나타내었다. Beads들의 크기 분석 결과 Nikkato사의 상용품 beads가 105 μm로 가장 작은 크기를 보였고 Cenotec beads는 C#1 및 C#2의 입자 평균크기가 각각 113, 123 μm로 Nikkato 제품에 비해 다소 크기가 큼을 확인하였다. 각 beads의 장축 및 단축의 비율로 계산한 구형도는 모든 beads가 97 % 이상의 구형도를 보였고 그중 Cenotec C#1 제품이 98.27 %로 Nikkato사의 97.77 %에 비해 구형도가 우수함을 확인하였다.

각 beads들의 입자 크기 및 파단면 미세구조 관찰을 위해 TEM을 통한 입자크기 관찰과 FE-SEM을 통한 파

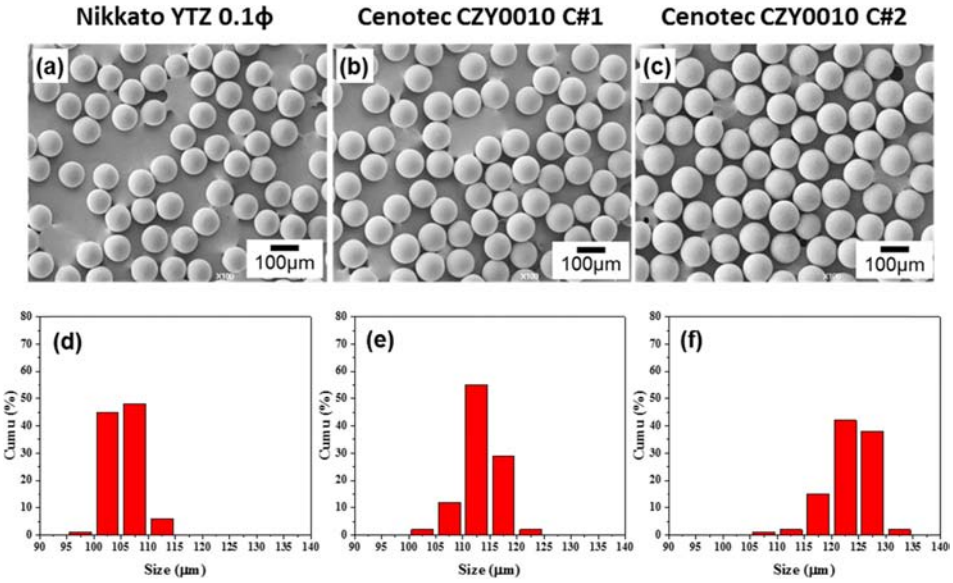

Fig. 2. SEM images and size distributions of beads; (a) and (d) Nikkato, (b) and (e) Cenotec C#1, (c) and (f) Cenotec C#2.

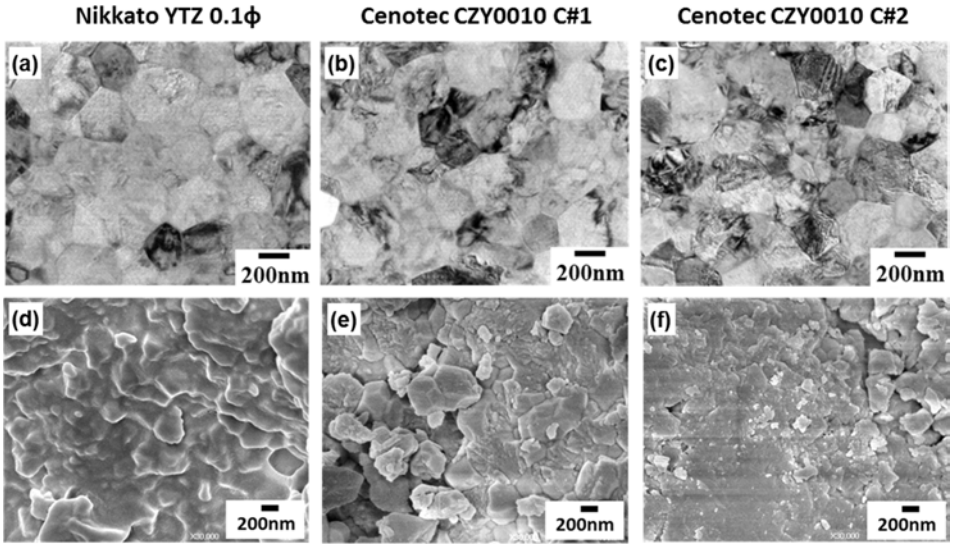

Fig. 3. TEM images and SEM fracture surface images of beads; (a) and (d) Nikkato, (b) and (e) Cenotec C#1, (c) and (f) Cenotec C#2.

Table 1. Summary of size, sphericity, grain size and hardness of beads.

	Nikkato YTZ 0.1ϕ	Cenotec CZY0010 C#1	Cenotec CZY0010 C#2
Size (μm)	105 ± 2.78	113 ± 3.51	123 ± 4.27
Sphericity (%)	97.77	98.27	97.94
Grain size (nm)	265 ± 39.9	359 ± 73.3	379 ± 77.4
Hardness (Hv)	1180 ± 28.4	1130 ± 29.5	1176 ± 52.0

단면 관찰을 하였으며 그 결과를 Fig. 3(a~f)에 나타내었다. 파단면 관찰 결과 Nikkato 제품은 주로 입내 파괴가 관찰되었고, C#1의 경우 입내, 입계 파괴가 혼재되어 있고 주로 입계 파괴가 관찰되었으며 파괴 잔해물들이 많이 존재함을 확인하였다. 반면 C#2 제품 또한 입내, 입계 파괴가 혼재하고 있으나 C#1에 비해 입내 파괴의 비율이 더 높은 것으로 관찰되었다. Table 1에 각 beads의 크기와 구형도, 평균 크기와 경도를 나타내었다. 결정립 크기의 경우 Nikkato 상용품이 256 nm로 가장 작았고 Cenotec 제품은 C#1 359 nm, C#2 379 nm였다. 또한 입자 형상 관찰 결과 Nikkato의 상용품이 Cenotec 제품에 비해 보다 둥근 입자 형태를 보였다. 각 제품의 경도는 Nikkato 1180 Hv, Cenotec C#1 1130 Hv, C#2 1176 Hv로 Nikkato 제품이 가장 높았으며 C#2의 경우 C#1에 비해 개선된 것으로 확인되었다. 이와 같은 미세경도 변화 및 입내 및 입계 파괴 양상의 변화는 각 소결품의 입계 강도와 연관이 있을 것으로 추정되며, 이의 확인을 위해 입계에서의 조성 변화 관찰을 진행하였다.

Fig. 4(a~f)에 각 beads의 TEM을 통한 미세구조 관찰 및 EDS mapping을 통한 Y 분포도 분석 결과를 나타내었다. Nikkato 상용품에 비해 C#1 beads의 경우 Y가 입계 부근에 집중되어 분포하고 있는 것이 확인되었으며, 정량 분석 결과 입계 부근에서 8~9 %의 Y 함량이 관찰되었다. 입계 부근의 Y 함량 변화를 line-scan을 통해 보다 정량적으로 분석하였으며 그 결과를 Fig. 5(a~f)에 도시하였다. C#1 beads의 경우 계면 부근에서 Y 함량이 뚜렷하게 증가하고 있음을 확인 할 수 있다. 이와 같은 높은 Y 함량은 zirconia의 부분적인 상변화를 유도할 것으로 추정되며, 이는 입계 강도에 영향을 주어 C#1 beads의 입계파괴 거동 및 상대적으로 낮은 미세경도에 영향을 주었을 것으로 추정된다. C#1 및 C#2 beads의 입계 부분을 HR-TEM으로 관찰한 결과를 Fig. 6에 도시하였으며, C#1의 경우 입계 부분에 상이 다른 영역이 존재하고 cubic상에 가까운 것을 확인할 수 있다(Fig. 6(a)). 반면 C#2의 경우 Nikkato사의 bead와 유사하게 입계 및 입내의 Y 분포에 큰 차이를 보이지 않고 있음을 확인하였으며, 입계에 cubic에 가까운 이차 상도 존재하지 않는 것으로 보인다[Fig. 6(b)].

Fig. 7(a) 및 (b)에 가동 시간에 따른 beads의 마모율 변화를 나타내었다. 먼저 Nikkato 제품을 3회 반복 실험하여 실험 재현성이 확보됨을 확인하였으며[Fig. 5(a)], 각각의 beads들을 3회 반복하여 마모 테스트를 진행한 후 평균값을 사용하여 각각의 beads의 마모 특성을 비

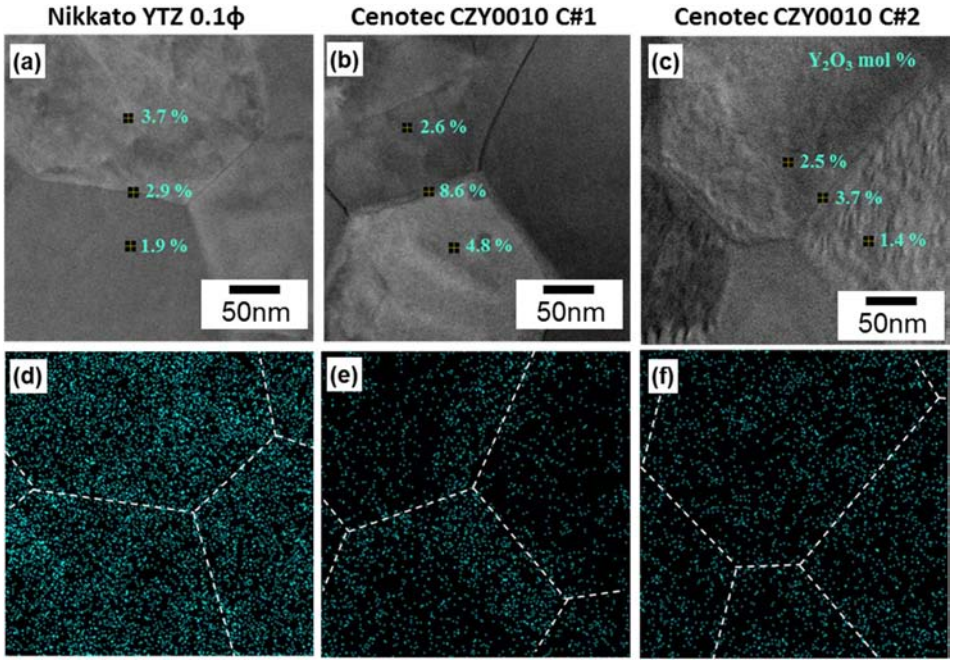

Fig. 4. TEM images and EDS yittra mapping images of beads; (a) and (d) Nikkato, (b) and (e) Cenotec C#1, (c) and (f) Cenotec C#2.

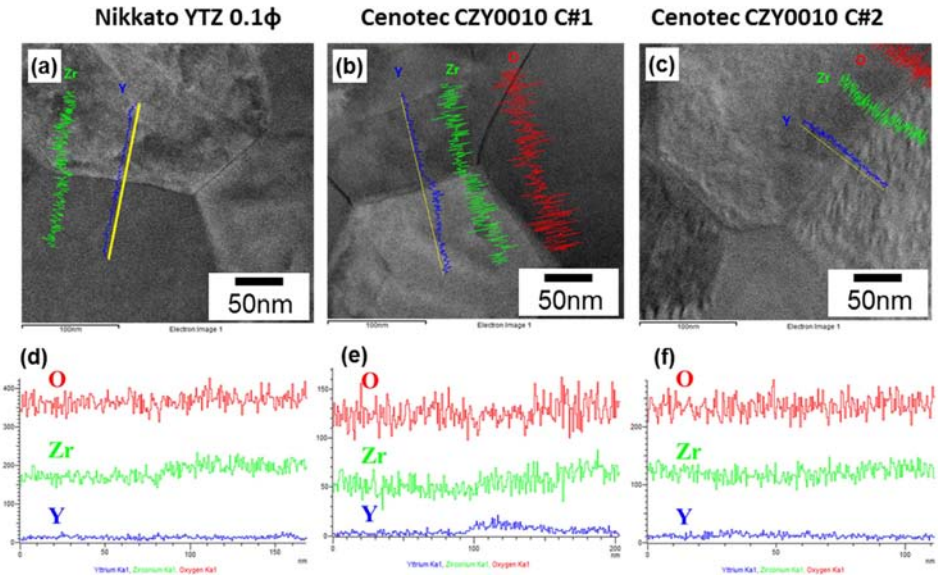

Fig. 5. TEM images and EDS line-scan graphs of beads; (a) and (d) Nikkato, (b) and (e) Cenotec C#1, (c) and (f) Cenotec C#2.

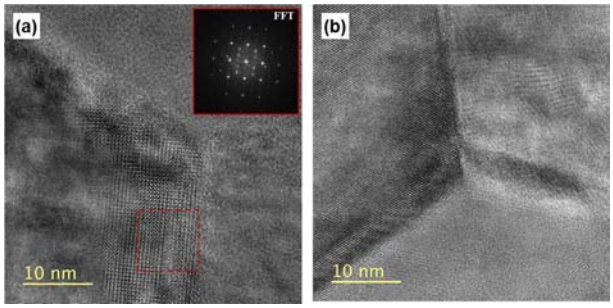

Fig. 6. HR-TEM images of grain boundary area of (a) Cenotec C#1 beads and (b) Cenotec C#2 beads.

교하였다. C#1 제품의 경우 4시간 후 마모율 0.0225 %로 다른 제품들 보다 높은 마모율을 나타내는데 이는 입계에 집중된 Y_2O_3 분포로 인한 상변화로 상대적으로 약한 입계 파괴 인성에 의해 발생한 파괴 잔해물들의 증가로 인한 것으로 생각된다. 반면 입계 및 입내의 Y_2O_3 분포 불균일성이 개선된 C#2 제품의 경우 4시간 후 마모율 0.00379 %로 Nikkato사의 상용품의 0.00251 %와 유사한 마모율을 가지고 있음을 확인하였다.

4. 결 론

나노분말 분쇄 및 분산을 위한 필수 소재인 지르코니아 beads의 미세구조 및 기계적 특성의 상관관계 분석을 위해 Nikkato의 상용품 및 Cenotec사의 개발품 2종의 크기, 구형도, 입자크기, 미세경도, 파괴양상, 입내 및 입계의 조성변화, 마모율 등을 평가하여 비교 분석하였다. 입내 및 입계의 Y_2O_3 분포에 변화에 따라 파괴양상 및 미세경도가 변화함을 확인하였고, 입계에 Y_2O_3 분포가 집중될 경우 상불균일성에 의한 기계적 특성 저하

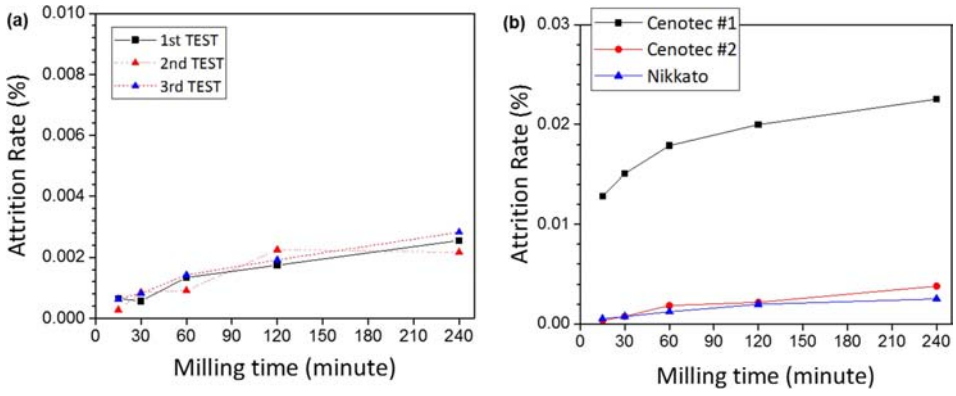

Fig. 7. Attrition rates of beads with different milling time; (a) Nikkato beads, (b) Nikkato, Cenotec C#1 and Cenotec C#2 beads.

로 입계 파괴가 촉진되고 내마모 특성도 저하되었으며, 이를 개선할 경우 마모율 특성이 증가됨을 확인하였다.

Acknowledgment

This work was supported by the Technology Innovation Program(10067416, Development of 50 μm Ceramic beads for nano powder fabrication and process) funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy(MOTIE, Korea).

References

1. M. S. Norhasri, M. S. Hammidah, and A. Mohd Fadzil, Constr. Build. Mater., **133**, 91 (2017).
2. L. Filipponi and D. Surherland, NANOTECHNOLOGIES: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities (2013).
3. T. P. Yadav, R. M. Yadav, and D. P. Singh, Nanosci. Nanotech., **2**, 22 (2012).
4. D. L. Zhang, Prog. Mater. Sci., **49**, 537 (2004).
5. A. Kwade, Powder Technol., **105**, 14 (1999).
6. K. Shinohara, B. Golman, T. Uchiyama, and M. Otani, Powder Technol., **103**, 292 (1999).
7. M. Becker and J. Schwedes, Powder Technol., **105**, 374 (1999).
8. N. Bamba, Y.-H. Choa, T. Sekino, and K. Niihara, J. Eur. Ceram. Soc., **23**, 773 (2003).
9. M. Trunec, Ceramics- Silikáty, **52**, 165 (2008).
10. R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, and B. C. Muddle, J. Am. Ceram. Soc., **83**, 461 (2000).
11. F. F. Lange, J. Mater. Sci., **17**, 225 (1982).
12. I. Nettleship and R. Stevens, Int. J. High Tech. Ceram., **3**, 1 (1987).
13. O. Vasylkiv, Y. Sakka, and V. V. Skorokhod, Mater. Trans., **44**, 2235 (2003).
14. S. Stemmer, J. Vleugels, and O. V. D. Biest, J. Eur. Ceram. Soc., **18**, 1565 (1998).
15. K. Matsui, H. Yoshida, and Y. Ikuhara, Acta Mater., **56**, 1315 (2008).