

이트리아 첨가 지르코니아 분말의 상안정성 및 등온상전이 특성

이 중 국, 궤 효 섭*
조선대학교 재료공학과
* 대불대학교 화학공학과

Phase Stability and Characteristics of Isothermal Phase Transformation in Yttria Doped Zirconia Powder

Jong-Kook Lee and Heo-Seob Kwak
Dept. of Mater. Eng., Chosun Univ.
*Dept. of Chem. Eng., Daebul Univ.

1. 서 론

응력유기 상전이 (stress induced phase transformation)를 나타내는 이트리아 안정화 정방정상 지르코니아 소결체 (yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals; 이하 Y-TZP라 칭함)는 세라믹스 중에서 가장 큰 인성과 강도를 갖는 것으로 알려져 있다.¹⁻⁴⁾ 응력유기 상전이에 의해 높은 인성과 강도를 갖는 Y-TZP 소결체를 얻기 위해서는 작은 응력 하에서도 많은 양의 정방정상이 단사정상으로 전이하는 고 전이도 (high transformability)의 준안정 정방정상 지르코니아 소결체의 제조가 필수적이다⁵⁾. 지르코니아 세라믹스에서 고온상인 정방정상의 상온 안정화는 입자크기 효과 (particle size effect)³⁾ 기지상에 의한 구속효과 (constraint effect)⁴⁾, 안정화제 첨가에 의한 고용효과 (alloying effect)⁶⁾에 의해 나타나는데, 정방정상의 상온 안정성이 감소할 수록 전이도 (transformability)는 증가하게 된다.

그러나 Y-TZP의 저온 열화거동 (degradation behavior at low temperature)이 발견된 이후, 정방정상의 전이도가 증가할 수록 Y-TZP의 파괴인성은 증가하나 열안정성 (thermal stability)은 오히려 감소한다는 사실이 확인되었다. Y-TZP의 저온 열화거동이란 Y-TZP 소결체를 150-300°C의 온도에서 aging할 경우 강도와 인성이 급격히 떨어지는 현상으로서 그 원인은 준안정상인 정방정상이 150-300°C의 온도영역에서 안정상인 단사정상으로 전이하고 이에 따라 부피팽창 및 미세균열의 발생하기 때문에 나타나는 것으로 알려져 있다.⁷⁻¹¹⁾

본 연구에서는 Y-TZP의 전이도 및 정방정→단사정의 등온상전이를 결정하는 세가지 중요한 변수, 즉, 화학적에너지와 관련된 Y_2O_3 의 고용량, 스트레인 에너지와 관련된 입자간 구속력 (또는 응집력), 그리고 표면에너지와 관련된 입자크기를 각각 달리한 분말을 제조하여 세가지 인자가 정방정상의 상안정성 및 등온상전이 거동에 미치는 영향을 알아보려고 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 출발분말로 사용한 분말은 시판되는 과립 (granule)형 Y-TZP 분말 (Tosoh Co., Japan)과 알코옥시드 가수분해법으로 직접 제조한 Y-TZP 분말을 각각 사용하였다. 금속 유기 화합물인 $Zr(i-OC_3H_7)_4$ (Aldrich, 99.9%)와 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 99.9%)를 출발 원료로 하여, 하소 후 Y_2O_3 의 양이 각각 0, 1, 2, 3 mol%가 되도록 두용액을 혼합한 다음, 상온의 H_2O 증기 하에서 48시간 동안 가수분해시켰으며, $100^\circ C$ 에서 건조하여 비정질 지르코니아 분말을 제조하였다.

과립형 분말 및 알코옥시드로부터 제조된 분말을 각각 $800^\circ C$ 부터 $1300^\circ C$ 까지 열처리하여 입자크기 및 입자간의 구속력을 변화시킨 다음, 각 분말에 있어서 정방정상 지르코니아 분말의 상온 안정화를 XRD로 분석하였다.

하소한 각 분말들을 튜브형 전기로에서 aging 처리를 행하며 등온상전이를 고찰하였는데, 이때 노의 온도는 $250^\circ C$ 로 고정하고 분위기는 H_2O 분위기로 유지하였다. 열처리 시 전이된 단사정상의 양은 XRD 분석 후 정량분석을 행하여 구였으며, 하소한 분말과 전이된 분말을 투과전자현미경 (TEM)으로 관찰하여 분말 내 입자형상의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

알코옥시드 가수분해법으로 제조한 Y-TZP 분말의 경우 Y_2O_3 의 고용량 및 하소온도에 따라 정방정상과 단사정상의 비가 변화하였다. 따라서 모든 입자가 준안정 정방정상으로 상온 안정화된 분말을 얻기 위해서는 적당한 Y_2O_3 의 고용량과 임계온도 이하에서의 하소가 요구되었다. 정방정상의 상안정화 경향은 하소온도가 낮을 수록, 그리고 Y_2O_3 의 고용량이 클 수록 정방정상이 보다 안정화되었다.

정방정상이 안정화되는 임계온도는 본 실험의 조건에서 Y_2O_3 를 첨가하지 않은 순수 지르코니아 분말의 경우 약 $800^\circ C$, 1mol%의 Y_2O_3 를 첨가한 경우에는 약 $1000^\circ C$, 2mol% Y_2O_3 를 첨가한 경우에는 $1200-1300^\circ C$, 그리고 3mol%의 Y_2O_3 를 첨가한 경우에는 $1300^\circ C$ 이상의 온도로 추정되었다.

순수한 지르코니아 분말의 경우 안정화된 정방정상 분말에서는 aging 동안 등온상전이가 관찰되지 않았으나, 반면에 1mol%의 Y_2O_3 를 고용한 분말에서는 정방정상과 단사정상이 혼재하는 분말에서 만이 등온상전이가 일어났다. 또한 2mol%와 3mol%의 Y_2O_3 를 함유한 분말에서는 $1000^\circ C$ 이상으로 하소한 분말에서 모두 등온상전이가 관찰되었다. 전체적으로 알코옥시드 가수분해에 의해 제조된 Y-TZP 분말에서는 $1000^\circ C$ 이상으로 하소한 후 정방정상으로 안정화된 입자에서만 aging시 등온상전이가 진행되었는데, 이것은 $1000^\circ C$ 이상으로 하소된 분말의 경우 구속효과가 정방정상의 상온 안정화에 기여하고 있음을 의미한다. 그러나 알코옥시드 가수분해법으로 제조한 분말의 경우, 응집이 비교적 적은 분무열분해 분말과는

달리 하소온도가 높을 수록 aging 시 등온상전이(temperature induced phase transition)가 빨리 진행되는 것으로 미루어 정방정상의 전이도의 크기는 입자크기 효과 (또는 하소온도)에 의존하는 것으로 판단되었다.

과립형 Y-TZP 분말의 경우, 전이도는 1200-1300°C에서 열처리한 분말에서 가장 높게 나타났으며, 이러한 분말에서 aging 동안 등온상전이(temperature induced phase transition)가 가장 활발하게 진행되었다. 그러나 장시간 aging 하면 1300°C 이상에서 열처리한 분말에서도 등온상전이가 관찰되었으며, 상전이 속도는 하소온도가 증가할수록 감소하였다. 반면에 1000°C 이하에서 하소한 분말의 경우 장시간 aging에서 정방정상으로 존재하였으며, 이것으로 미루어 Y-TZP 세라믹스에서의 등온상전이 거동은 열역학적 구동력에 기인되기 보다는 동력학적 구동력에 의하여 일어나는 것으로 확인되었다.

REFERENCES

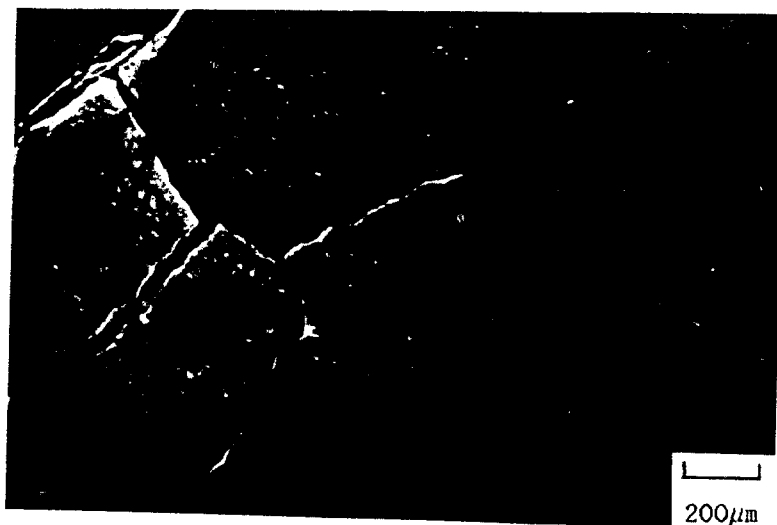
- 1) R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, *Nature*, 258, 703 (1975)
- 2) T.K. Gupta, F.F. Lange and J.H. Bechtold, *J. Mater. Sci.*, 13, 1464 (1978)
- 3) R.C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, 69, 1238 (1965).
- 4) A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven and M. Ruhle, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 642 (1982).
- 5) T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadoff and B.R. Rossing, *J. Mater. Sci.*, 12, 2421 (1977)
- 6) H.G. Scott, *J. Mater. Sci.* 10, 1527 (1975)
- 7) K. Kobayashi, H. Kuwajima and T. Massaki, *Solid State Ionics*, 3/4, 489 (1981)
- 8) M. Watanabe, S. Iio and I. Fukuura, *Adv. Ceram.*, 12, 391 (1984)
- 9) T. Sato and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 356 (1985).
- 10) M. Schubert and G. Petzow, *Adv. Ceram.*, 24A, 21 (1988).
- 11) M. Yoshimura, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67(12), 1950 (1988).

Phase Stability and Characteristics of Isothermal Phase Transformation in Yttria Doped Zirconia Powder

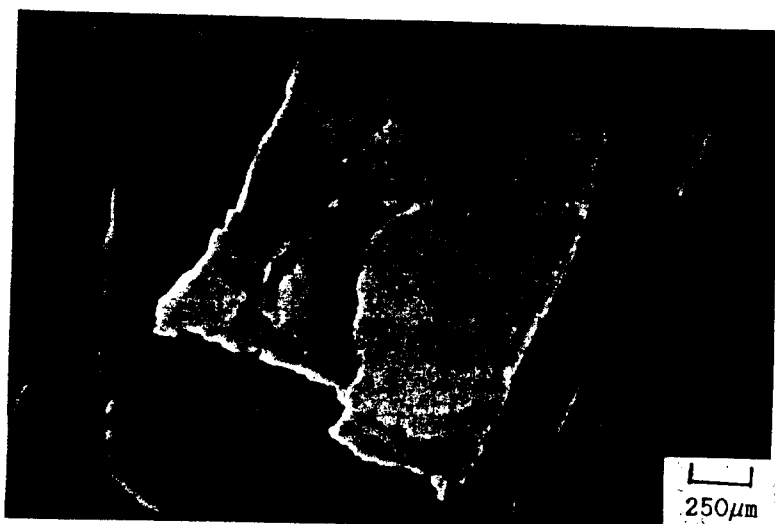
Jong-Kook Lee and *Heo-Seob Kwak

Dept. of Mater. Eng., Chosun Univ.

*Dept. of Chem. Eng., Daebul Univ.



(a)



(b)

Fig. 1 Degradation by aging at 250°C for 50h in 2Y-TZP ceramics.

(a) specimen surface (b) perpendicular surface

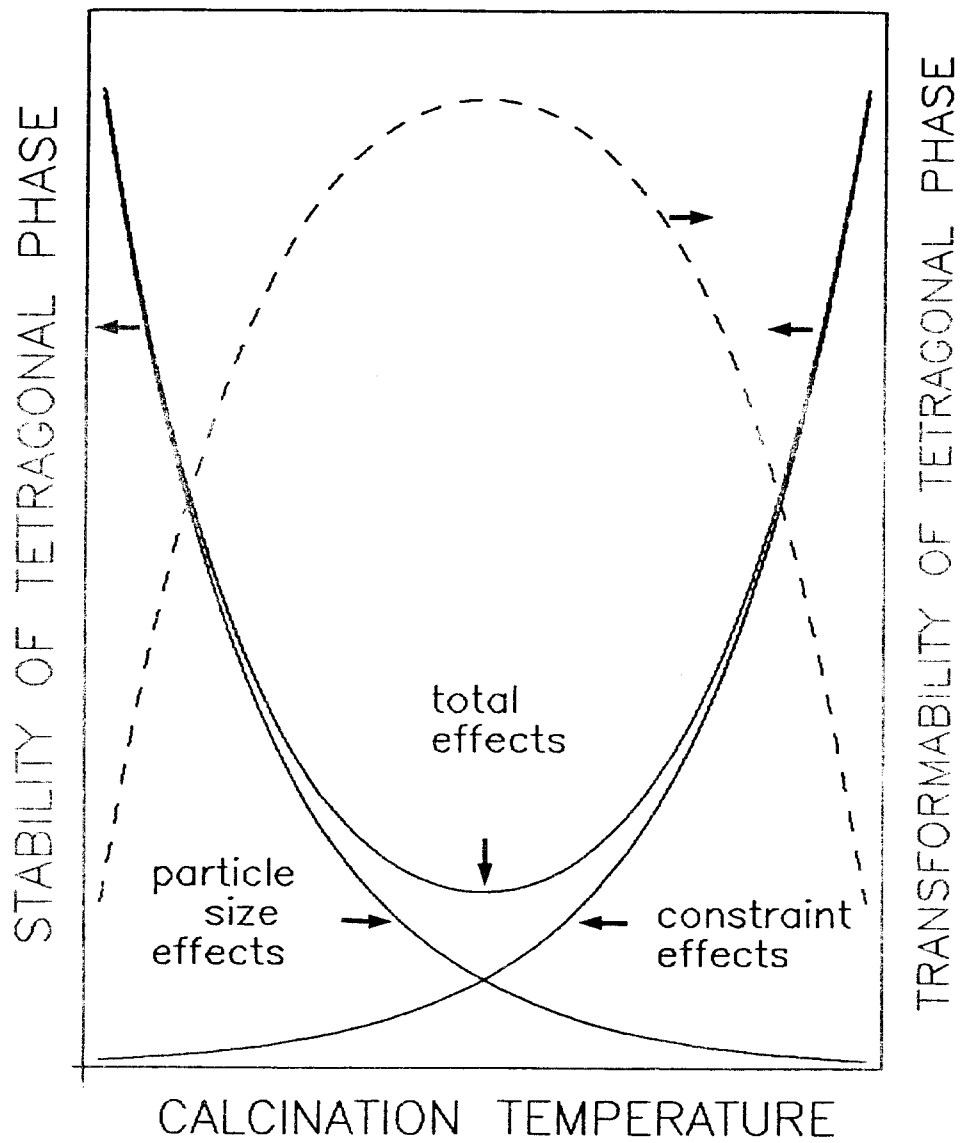


Fig. 2 Schematic diagram showing the stability and transformability of tetragonal phase in TZP powder with calcination temperature.

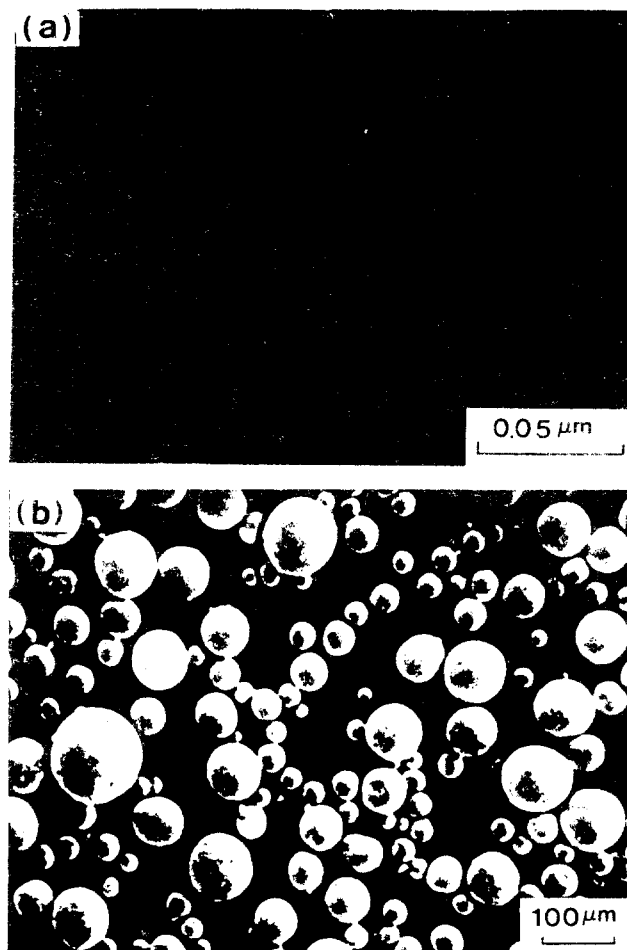


Fig. 3 Morphology of (a) crystallites and (b) granules in starting powder prepared by spray-drying method.

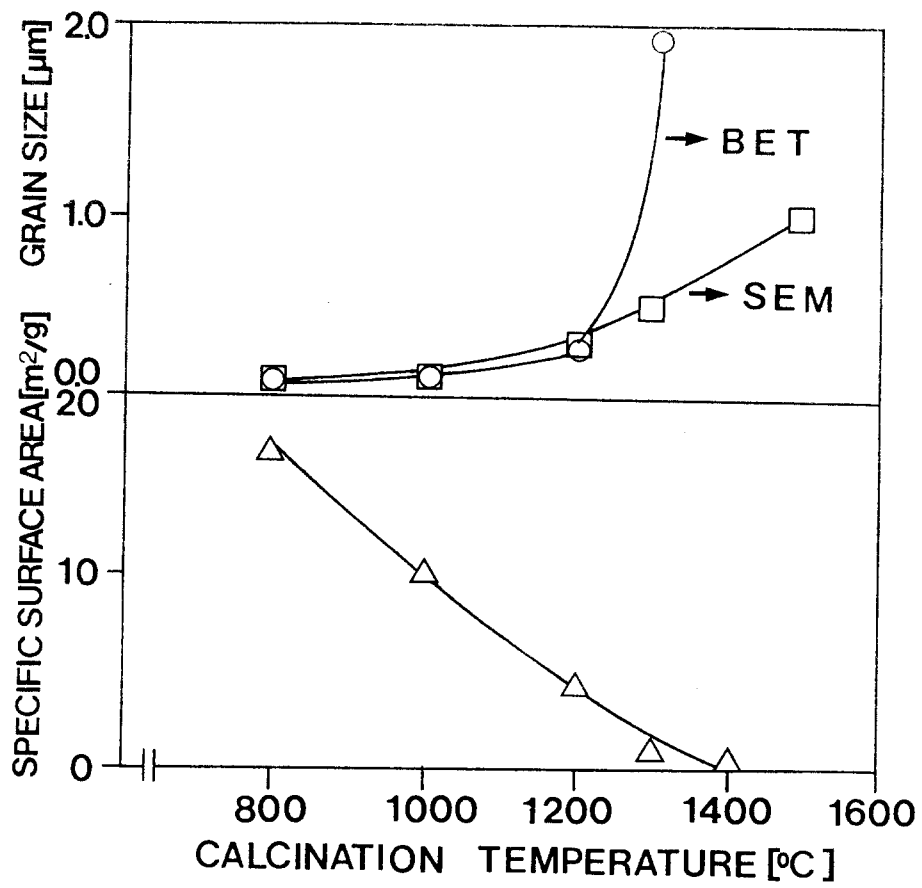


Fig. 4 Grain size and specific surface area of 2Y-TZP powders with calcination temperature

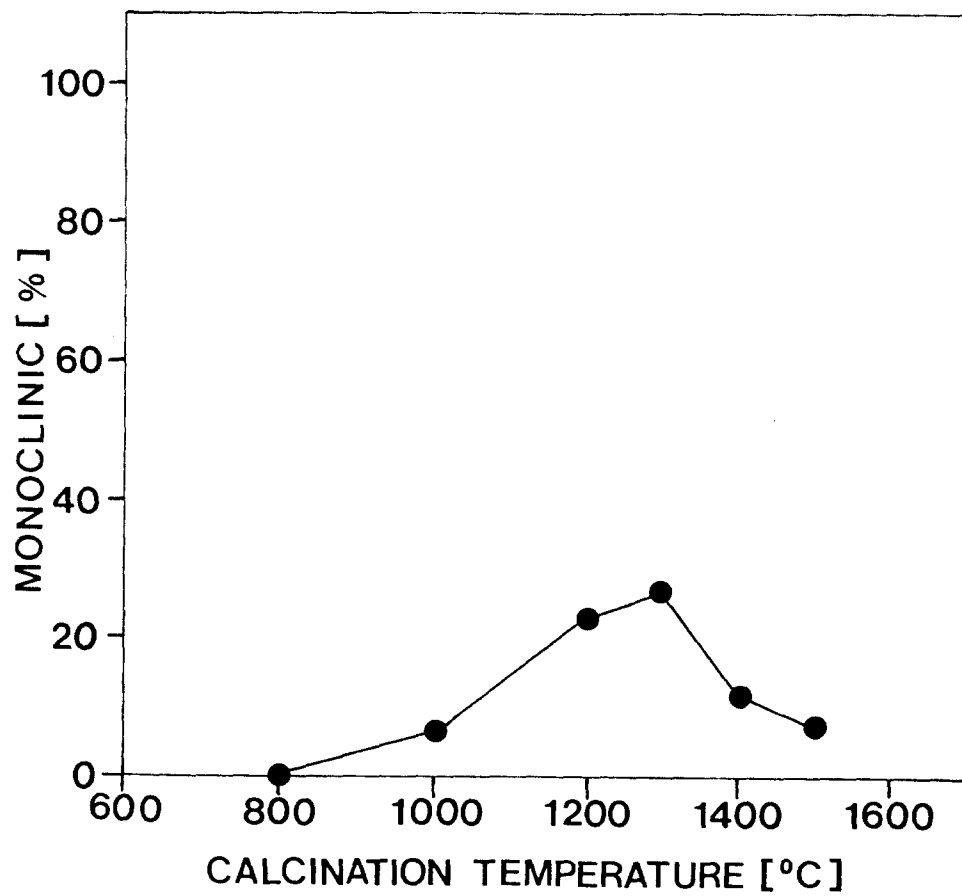


Fig. 5 Monoclinic content transformed by the quenching to liquid nitrogen temperature in 2Y-TZP powders calcined at temperature of 800 to 1500°C for 1h.

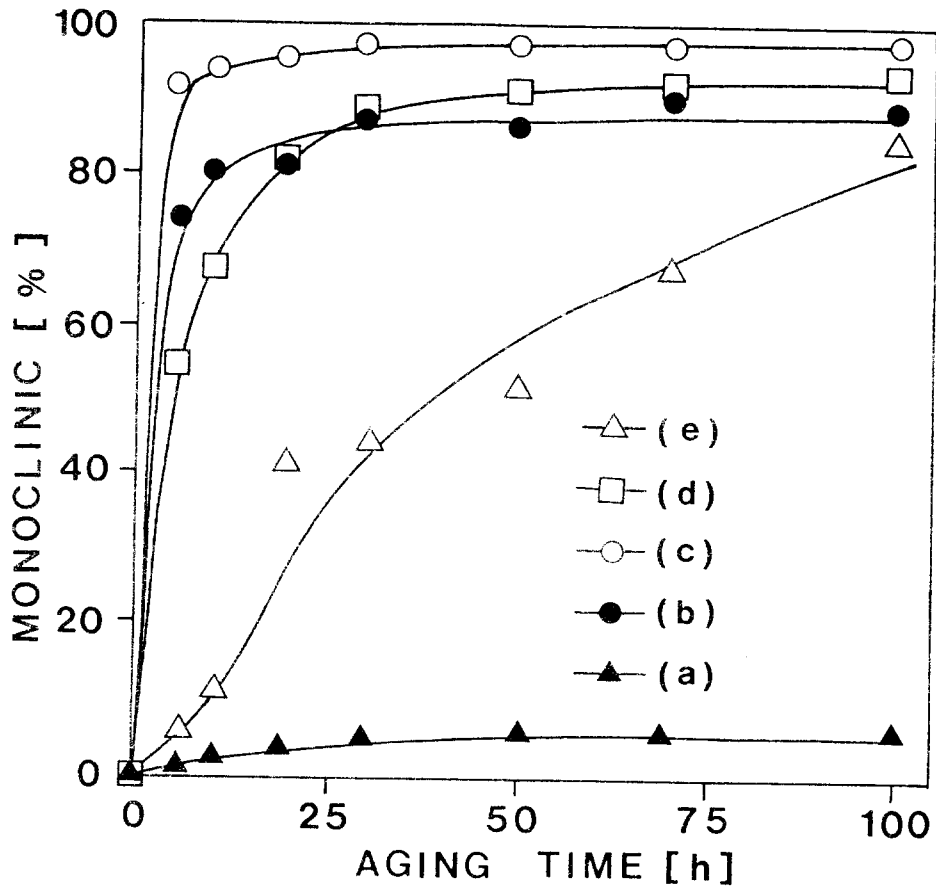


Fig. 6 Monoclinic content transformed by the aging at 250°C in 2Y-TZP powders calcined at (a)1000°C , (b) 1200°C, (c)1300°C, (d) 1400°C, and (e)1500°C for 1h.

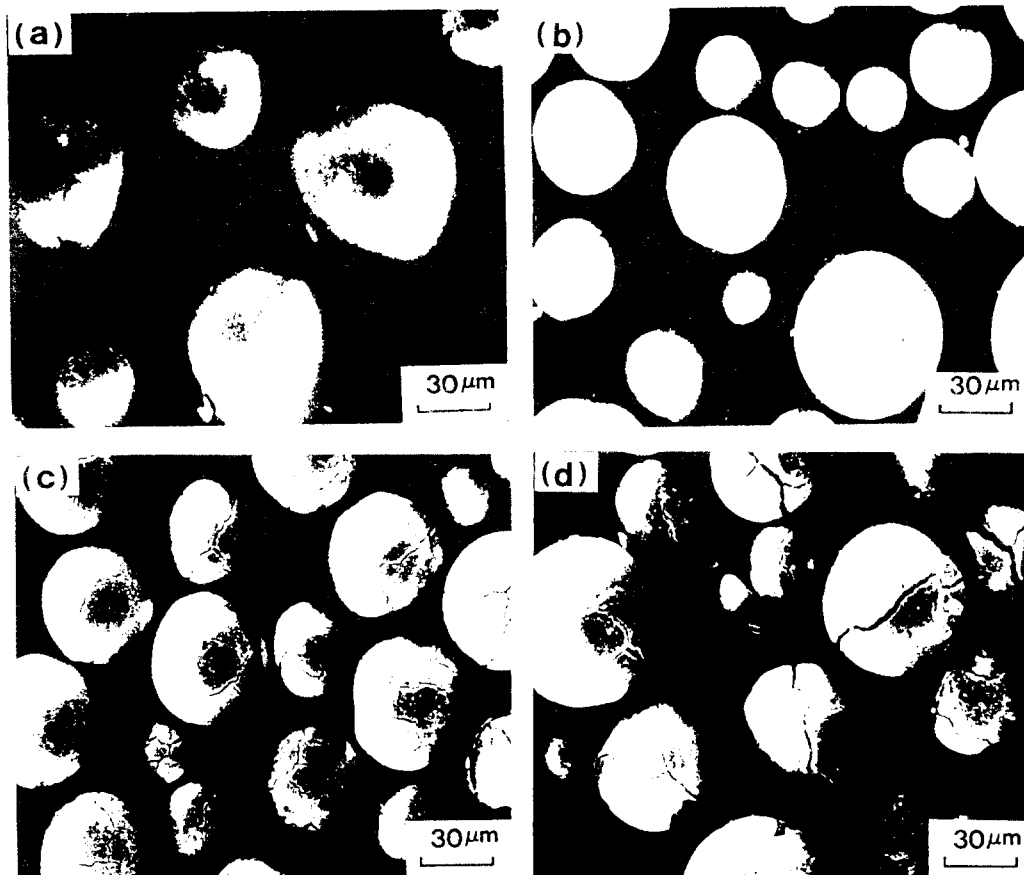


Fig. 7 Cracks formed on the granule surface by aging at 250°C for 100h in 2Y-TZP powders calcined at (a)1000°C , (b) 1200°C, (c)1300°C, and (d)1500°C for 1h.

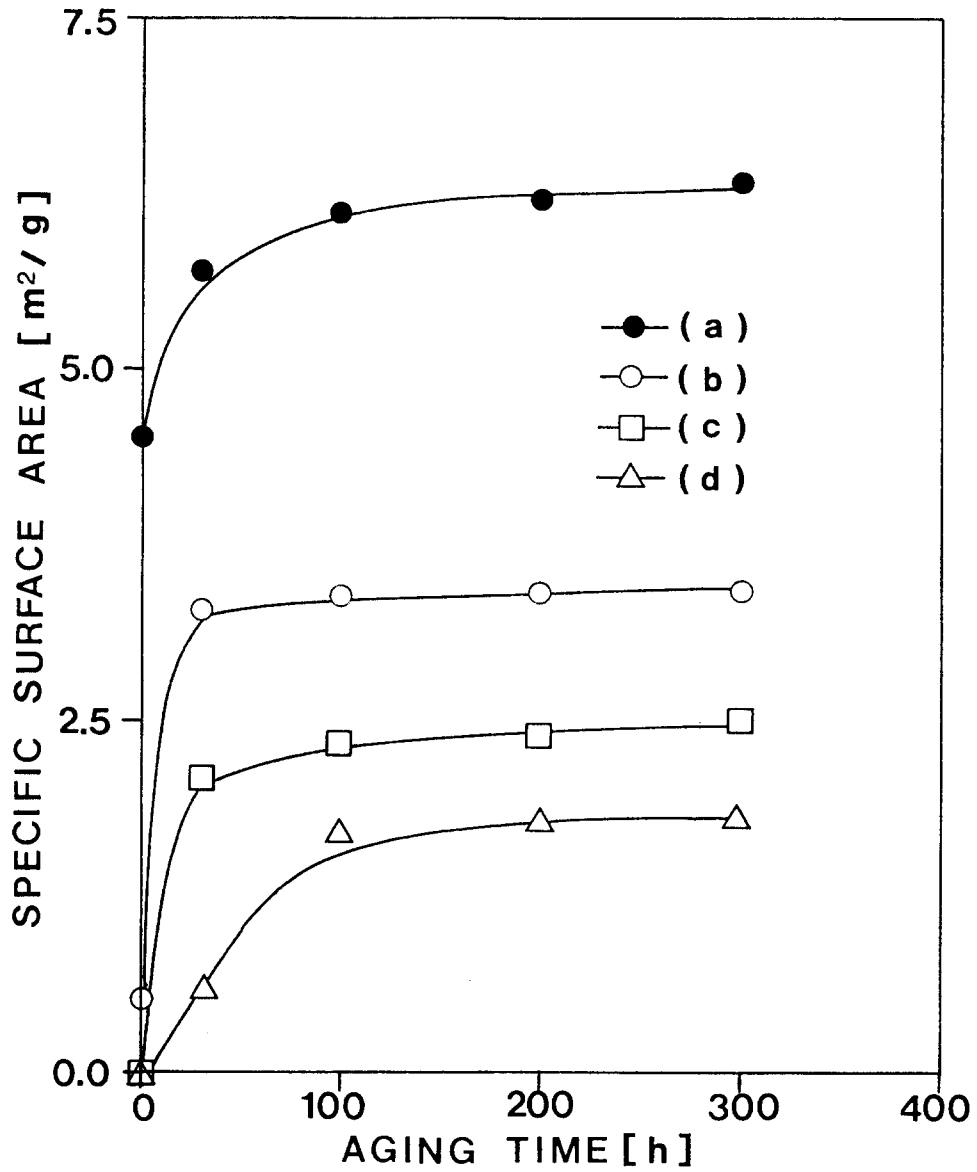


Fig. 8 Specific surface area with aging at 250°C in 2Y-TZP powders calcined at (a)1200°C, (b)1300°C, (c)1400°C, and (d)1500°C for 1h.

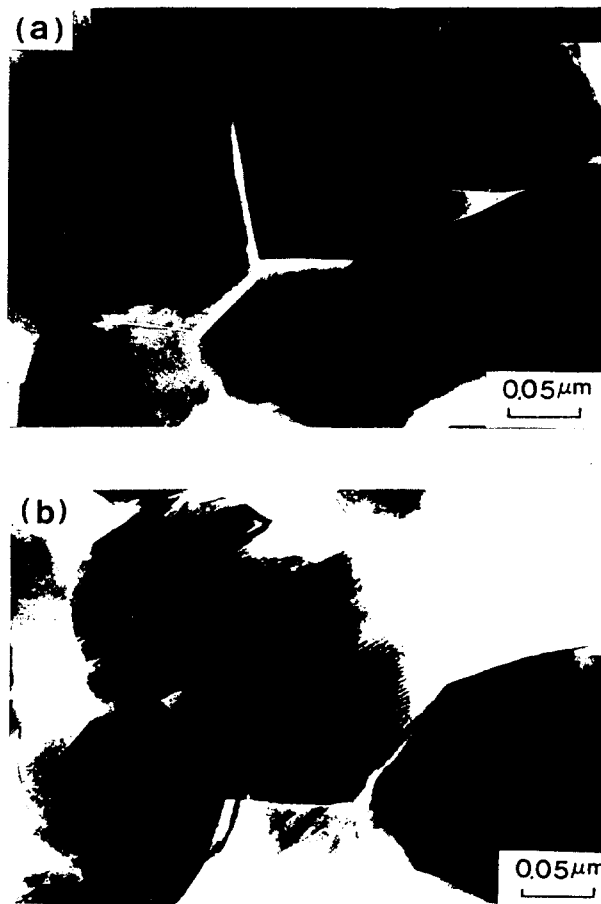


Fig. 9 Transmission electron micrographs of (a) microcracks between the particles and (b) twins formed by transformation of tetragonal to monoclinic phase during aging at 250°C.

Table 1 Phase Analysis Results by XRD Patterns According to Ytria Content and Calcination Temperature in Zirconia Powders Prepared from Alkoxide Hydrolysis

specimen	monoclinic phase (%)	tetragonal phase (%)
Z800	32	68
Z1000	100	0
Z1200	100	0
Z1300	100	0
1YZ800	0	100
1YZ1000	21	79
1YZ1200	100	0
1YZ1300	100	0
2YZ800	0	100
2YZ1000	0	100
2YZ1200	25	75
2YZ1300	67	33
3YZ800	0	100
3YZ1000	0	100
3YZ1200	0	100
3YZ1300	0	100

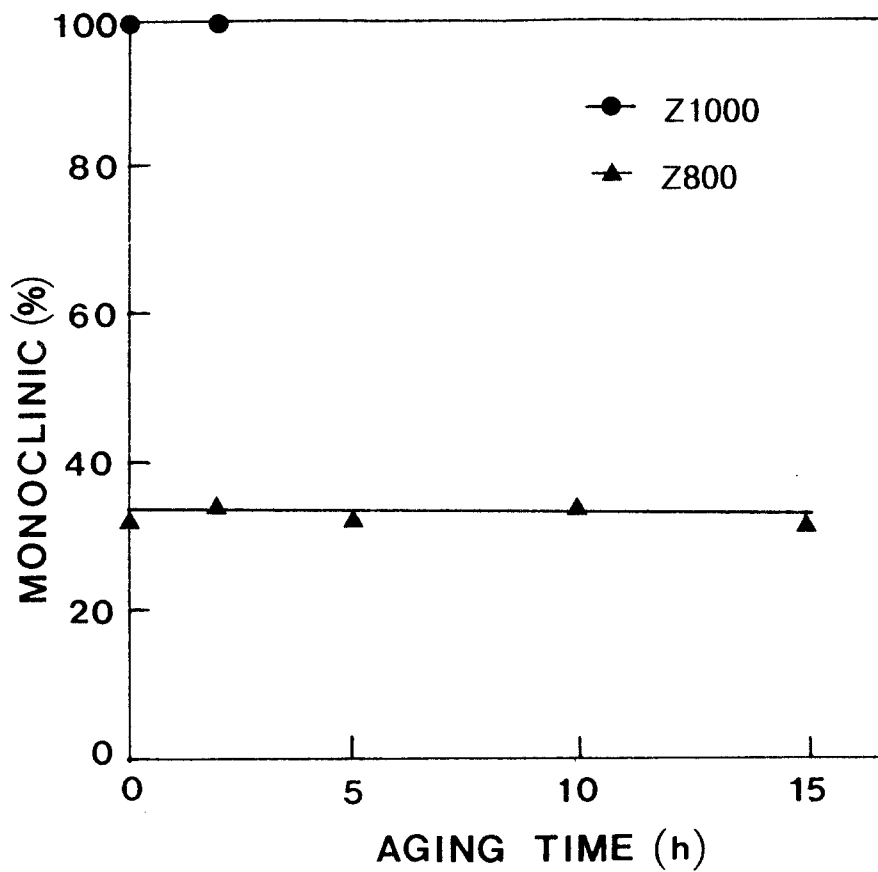


Fig.10 Monoclinic content transformed by the aging at 250°C as a function of aging time in pure zirconia powders. Zirconia powders were synthesized by alkoxide hydrolysis method and calcined at 800°C and 1000°C for 1h.

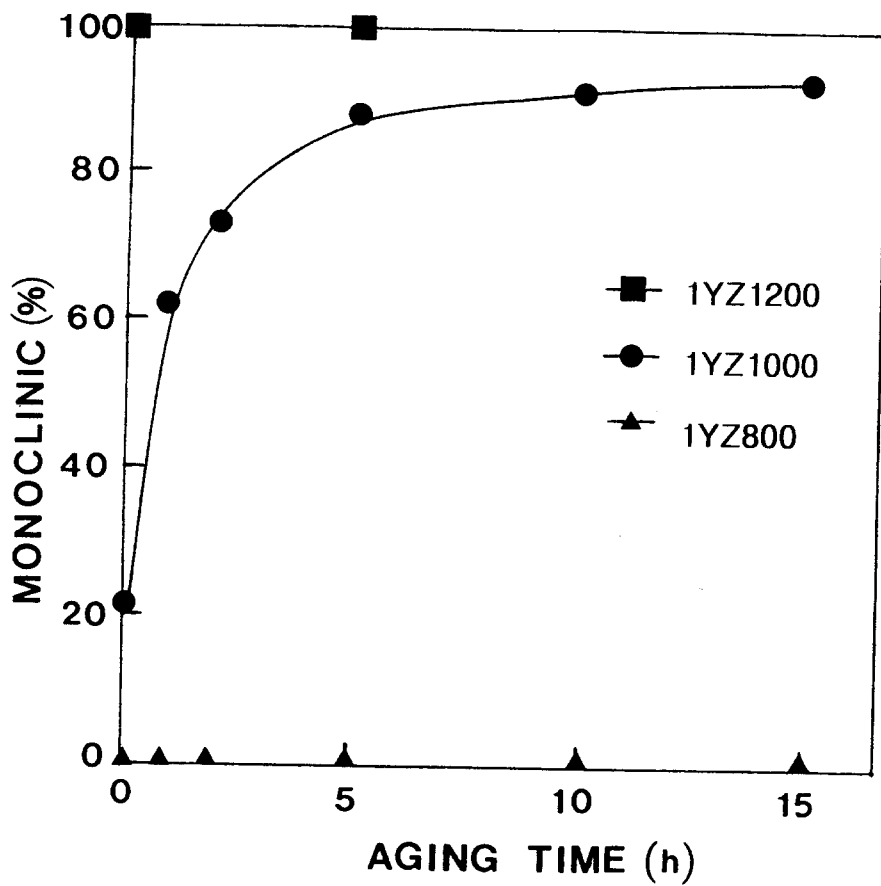


Fig.11 Monoclinic content transformed by the aging at 250°C as a function of aging time in 1 mol% yttria-added zirconia powders. Zirconia powders were synthesized by alkoxide hydrolysis method and calcined at 800,1000 and 1200°C for 1h.

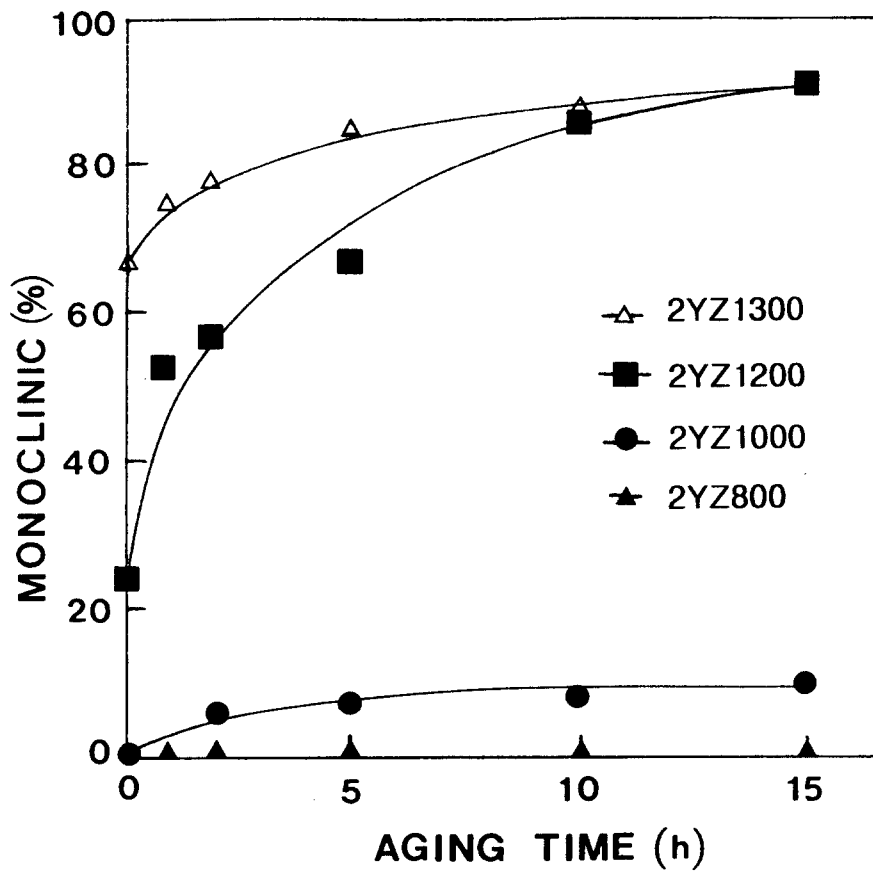


Fig.12 Monoclinic content transformed by the aging at 250°C as a function of aging time in 2 mol% yttria-added zirconia powders. Zirconia powders were synthesized by alkoxide hydrolysis method and calcined at temperature range of 800 to 1300°C for 1h.

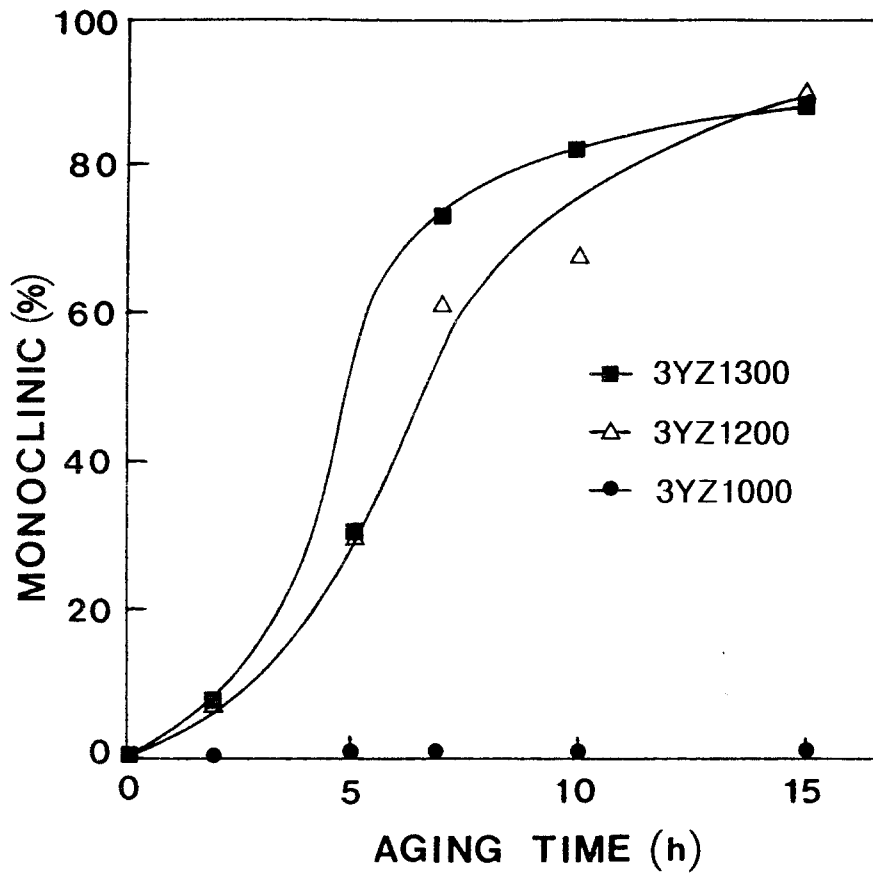


Fig.13 Monoclinic content transformed by the aging at 250°C as a function of aging time in 3 mol% yttria-added zirconia powders. Zirconia powders were synthesized by alkoxide hydrolysis method and calcined at temperature range of 1000 to 1300°C for 1h.