

저온 열처리에 의한 Y-TZP 미세조직의 변화

이종국·김 환
서울대학교 무기재료공학과
(1990년 4월 25일 접수)

The Change of Microstructures by Low Temperature Aging in Y-TZP

Jong - Kook Lee and Hwan Kim

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

(Received April 25, 1990)

요 약

저온 열처리에 의한 Y-TZP의 상전이 및 이에 따른 균열의 생성거동을 고찰하였다. 저온 상전이 속도는 ZrO_2 에 고용되는 Y_2O_3 양과 입자크기에 크게 의존하였으며, 내부에 전파되는 상전이 거동은 소결체의 미세조직에 따라 그 양상을 달리하였다. 상전이는 표면이나 기공 근처에서 우선적으로 진행되었는데, 이러한 부위는 상전이 시 변형에너지의 변화가 작을 뿐만 아니라 상전이 촉매로 작용하는 H_2O 가 쉽게 확산될 수 있기 때문이었다.

ABSTRACT

The phase transformation of Y-TZP by low temperature aging treatments and its related behaviors of crack formation were investigated. The kinetics of phase transformation was greatly dependent on the amounts of Y_2O_3 , grain size and microstructures of sintered body. The phase transformation happened to start at specimen surface and near the pore in the first place, where the change of strain energy during the phase transformation was small and the water vapor that accelerated phase transformation easily diffused.

1. 서 론

Y-TZP는 고강도, 고인성 및 낮은 열전도율로 인하여 구조용 재료로서 각광을 받아 왔으나 200-300°C에서 강도가 급격히 떨어지는 저온 열화거동 때문에 고온영역에서의 활용이 크게 제한 받고 있다. Y-TZP의 저온 열화 거동은 200-300°C에서 aging 할 경우 준인정상인 정방정상이 안정상인 단사정상으로 상전이가 일어나고 이에 따른 부피팽창으로 인하여 미세균열이 발생하기 때문인 것으로 보고된 바 있으며, H_2O 가 상전이 시 촉매역할을 하

는 것으로 알려져 있다¹⁻⁵⁾. 현재까지 보고된 저온 열화현상의 기구로는 $\alpha-Y(OH)_3$ 의 형성⁶⁾, 응력 부식기구^{7,8)}, 기체와 고상간의 반응^{9,10)} 등 여러가지 모델이 제시되고 있으나 명확한 기구는 이해되지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 소결시간과 Y_2O_3 양을 변화시킨 Y-TZP 소결체를 제조하여 미세조직 변화에 따른 Y-TZP의 저온 상전이 거동 및 상전이 시 나타나는 조직의 변화 과정을 검토하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 평균 결정립 크기가 240 Å이고 응집입자 크기가 0.4 μm 이며 과립의 크기가 50-70 μm 인 TOSOH Co. 제조 TZ-2Y 및 TZ-3Y 분말을 사용하였다. 이 시료들을 원주형 몰드에 넣고 예비 성형한 다음 200MPa의 압력으로 정수압 성형하여 전기로를 이용, 1450°C에서 산소 분위기로 30분에서 20시간까지 각각 소결한 후 노냉하였다. 노냉한 시편의 표면을 연마한 후 250°C의 수증기 분위기에서 aging 하면서 시간에 따른 단사정상 양을 XRD로 측정하여 Garvie - Niholson¹¹⁾ 식으로 정량분석 하였으며 SEM으로 미세구조의 변화 및 균열의 생성과 전파과정을 관찰하였다

3. 결과 및 고찰

1450°C에서 소결한 Y-TZP 소결체의 밀도를 소결시간에 따라 Fig 1에 나타내었다. 2Y-TZP와 3Y-TZP 분말의 성형체를 각각 10시간, 5시간 소결했을 때 가장 밀도가 높게 나타났다. 소결시간이 짧은 경우에 밀도가 낮은 것은 미세구조를 관찰한 결과 과립입자 내에서의 우선 소결(preferred intragranulate-sintering)로 인하여 생성된 렌즈형기공(lenticular pore)이 짧은 소결시간으로 인하여 채 치밀화되지 못하여 그대로 남아있었기 때문이었는데 소결시간이 30분, 2시간인 시편의 표면에는 렌즈형 기공이 다수 존재하였다. 20시간 소결한 2Y-TZP 및 3Y-TZP 시편은 소결밀도가 매우 낮았는데, 이것은 SEM 및 XRD 분석결과 시편의 표면에 단사정상이 각각 40%와 20% 존재하고 이로 인한 부피팽창으로 미세균

열들이 생성되었기 때문이다.

그러나 표면부를 충분히 연마하여 분석한 결과 2Y-TZP 소결체의 내부는 약 10%의 단사정상이 존재하는 정방정상이었으며, 3Y-TZP의 경우에는 모두 정방정상으로 존재하였다. 장시간 소결 시 표면에 단사정상이 많이 생성된 것은 표면은 내부에 비하여 입자간 결합력이 약하며 자유표면(free surface)의 존재로 인하여 상전이에 대한 변형에너지(strain energy)가 작기 때문인 것으로 판단되었는데, 이에 따라 표면에서는 정방정상이 상온에서 안정화 될 수 있는 임계 입자크기가 작아지므로 냉각 시 전이된 단사정상 입자의 수가 내부에 비하여 많은 것으로 사료되었다.

연마면에서 측정한 소결시편의 평균 입자크기를 Fig.2에 나타내었다. 소결시간에 따라 약 0.45 μm에서 1.10 μm까지 증가하였으며, 이러한 경향은 2Y-TZP와 3Y-TZP에서 거의 비슷하였다.

2Y-TZP 및 3Y-TZP 소결체의 표면에서 aging 시간의 증가에 따라 전이된 단사정상의 양을 Fig.3에 나타내었다. 2Y-TZP 시편에서는 입자크기에 상관없이 열처리 초기에 상전이율이 매우 빠르게 일어나고 소결밀도가 큰 시편에서 상전이 속도가 약간 감소하는 경향을 보였으나 3Y-TZP 시편에서는 입자크기가 클 수록 상전이가 빠르게 일어났다. 마르텐사이트 전이에서는 입자크기와 고용체의 양 등에 의하여 상전이 속도 및 전이량이 달라지게 되는데 고용량이 적고 입자크기가 클 수록 준안정상의 전이가 능성(transformability)이 커지게 되어¹²⁾ 상전이가 빨리 일어나게 된다. 따라서 2Y-TZP의 경우 비교적 적은 Y₂

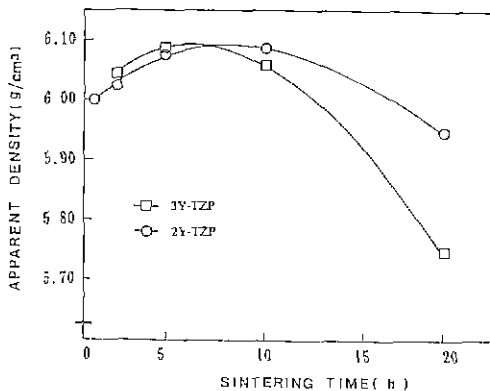


Fig.1. Variation of the apparent density with sintering time.

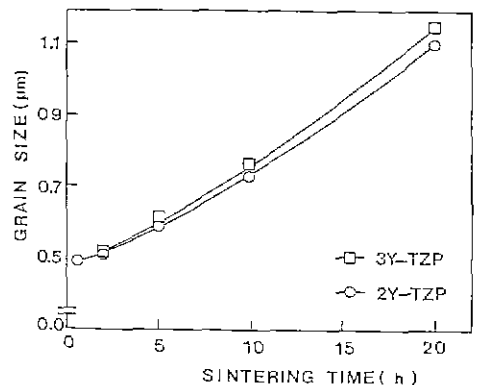
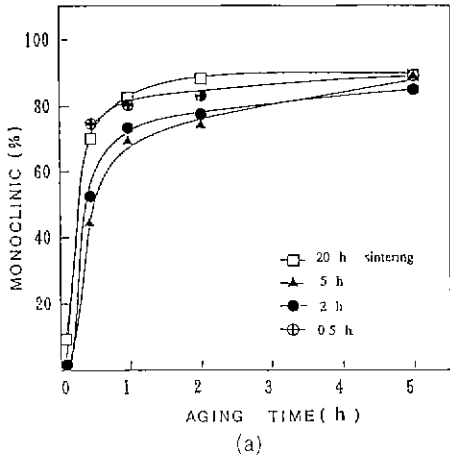
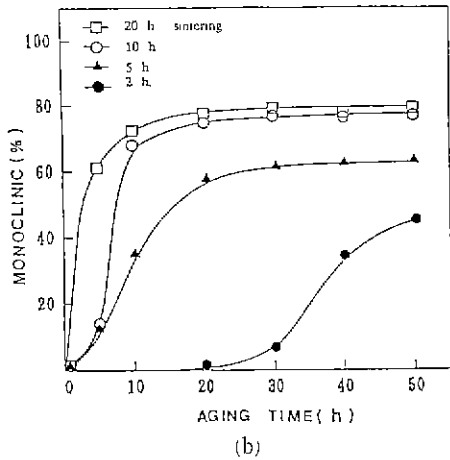


Fig.2. Variation of the grain size with sintering time. Specimens sintered at 1450°C



(a)



(b)

Fig.3. Increase of m-ZrO₂ fraction with aging time in (a) 2Y-TZP and (b) 3Y-TZP specimen.

O₂ 고용량으로 인하여 정방정상 → 단사정상 전이의 구동력이 되는 화학 자유에너지의 차이가 매우 크므로 입자크기의 의존성 없이 상전이가 빠르게 일어난 것으로 보이며, 반면에 3Y-TZP 경우 고용된 Y₂O₃의 양이 많기 때문에 상전이의 구동력이 감소되어 서서히 일어난 것으로 보인다. 3Y-TZP에서는 전이되는 단사정상의 양이 입자크기의 증가에 따른 표면에너지의 감소에 기인되기보다는 큰 입자일 수록 계면에 집중되는 응력의 증가 및 소결체 표면에 발생한 미세균열이 상전이를 촉진시키기 때문인 것으로 판단된다. 지르코니아의 마르텐사이트 전이에서는 계면에서의 응력 집중점이 핵생성 자리로 작용하기 때문에 계면에서의 응력집중이 클 수록 핵이 보다 쉽게 생성되는 것으로 알려져 있다¹³⁾.

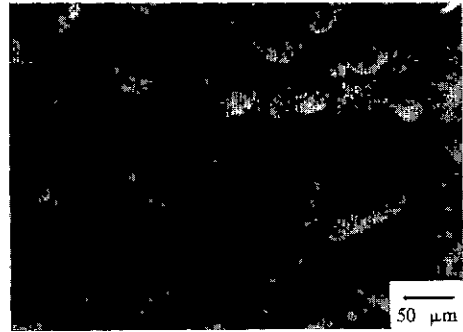


Fig.4. SEM micrograph showing surface upheaval caused by phase transformation due to low temperature aging in 3Y-TZP specimen aged for 2h.

2-3mol% Y₂O₃ 함유한 Y-TZP 시편은 저온 aging 할 경우 소결온도에 상관없이 모든 시편에서 표면부로부터 상전이가 일어나 점차 내부로 진행하였으나 그 형태는 소결체의 밀도나 입자크기, Y₂O₃ 고용량 등의 차이에 의하여 여러가지 형상 및 미세조직을 보여주었다.

5시간 소결한 시편을 2시간 aging 한 후 표면을 관찰한 결과 표면에는 Fig.4와 같은 등근 형상의 표면기복 현상 (surface upheaval phenomenon)이 일어났는데, 표면기복 현상은 입자들이 전이 시 변형에너지를 줄이기 위하여 부피팽창을 표면방향으로 일으키기 때문에 나타난다¹⁴⁾. 표면기복이 일어난 형상의 크기를 측정할 결과 약 30-50 μm 이었는데 이러한 크기는 분무건조된 Y-TZP 분말의 과립크기가 50-70 μm 정도이고 소결 시 부피 수축률을 감안할 때 소결된 과립입자의 크기로 판단된다.

이와같이 과립입자 단위로 전이가 진행되는 것은 과립간의 결합력과 과립 내부의 1차 입자간 결합력이 다르기 때문에 나타나는 현상으로 사료되었다. 즉, 1차 입자간에는 소결 초기부터 치밀화가 우선적으로 진행되어 과립내 입자들 사이의 결합력이 크게 되나 소결시간이 충분하지 못할 경우 과립간에는 치밀화가 덜 이루어져 과립 내부보다는 결합력이 떨어지게 된다. 결합력의 차이가 존재하는 소결체 내부에서 상전이가 일어날 때 결합력이 큰 부위(과립내부)에서의 상전이는 핵생성 potential이 높은 입자에서 시작되는데 이 입자의 전이에 의하여 생성되는 변형에너지 및 응력장에 의해 인접한 입자에서도 핵생성이 유발되어 전이가 일어나게 된다. 이와 같이 한 입자의 전이에 대한 영향으로 인접입자가 연쇄적으로 상전이를 일으키는 효과를 자기 촉매화 효과 (autocatalytic effect)^{15,16)}라 하

는데, 이는 마르텐사이트 상전이가 핵생성 지배반응이고 성장속도가 매우 빠르기 때문에 나타나는 현상이다. 따라서 자기축매화 효과에 의한 상전이 전파는 변형에너지 및 응력장을 어느정도 흡수하는 과립간 경계에서 멈추게 되므로 상전이에 의한 표면기복 현상이 과립 모양의 둥근 형상을 띠는 것으로 판단되었다.

이와는 달리 30분, 2시간 소결하여 밀도가 비교적 낮은 시편에서는 둥근형상의 표면기복현상이 관찰되지 않았는데 이는 내부에 존재하는 기공이 부피팽창을 흡수하기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 시편에서는 Fig.5의 (a)와 같이 상전이가 표면에 존재하는 계기공을 중심으로 진행되었다. 이와 같이 기공을 중심으로 방사선 형상의 상전이가 일어나는 것은 기공 주위에서는 자유표면(free surface)의 존재로 인하여 변형에너지가 작게 되므로 상전이가 쉽게 일어날 뿐만 아니라 기공을 통로로 하여 H₂O

의 확산이 용이하기 때문인 것으로 사료되었다.

한편 3Y-TZP를 10시간 소결한 시편에서는 상전이가 Fig.5의 (b)와 같이 표면부에서부터 내부로 일정하게 진행하였으며 상전이가 일어난 부위는 일어나지 않는 부위에 비하여 다공성의 조직을 나타내었다. 이러한 시편내의 준안정 정방정상은 소결체가 치밀하고 Y₂O₃를 3mol% 고용하고 있기 때문에 비교적 안정한 상태로 존재하게 된다. 그러므로 상전이는 전이 시 변형에너지가 작은 표면에서 우선적으로 일어나게 되며 상전이가 내부로 진행하기 위해서는 표면입자의 전이에 의한 균열이 발생하여 인접 내부입자에 자유표면을 생성하거나 H₂O의 흡착으로 변형에너지를 감소시켜야만 된다. 따라서 상전이는 표면으로부터 시작하여 점차적으로 내부로 진행되며 상전이 된 부위는 전이 시 발생하는 균열로 인하여 다공성의 조직을 나타내게 된다.

2Y-TZP를 10시간 소결한 경우에는 약 2시간 aging에 의하여 Fig.6과 같이 시편 전체가 갑작스런 균열을 일으키면서 파괴되는 양상을 보였다. 이러한 현상은 2Y-TZP를 10시간 소결한 시편의 경우 Y₂O₃를 2mol% 함유하여 전이에 대한 구동력이 되는 화학 자유에너지 차이가 클 뿐만 아니라 10시간 소결하여 비교적 치밀하게 소결되었으므로 자기축매화 효과가 단시간내에 급격히 작용하였기 때문에 일어난 것으로 생각되었다.

시편 전체가 연속적으로 자기축매화 효과에 의하여 상전이가 진행되기 위해서는 전이 시 발생하는 탄성변형에 의한 응력장이나 소성변형이 입계를 통과하여 인접입자의 핵생성을 유발시킬수 있을 정도로 상전이에 대한 구동력이 커야하고 입계가 응력이나 변형을 흡수하지 않을 정도

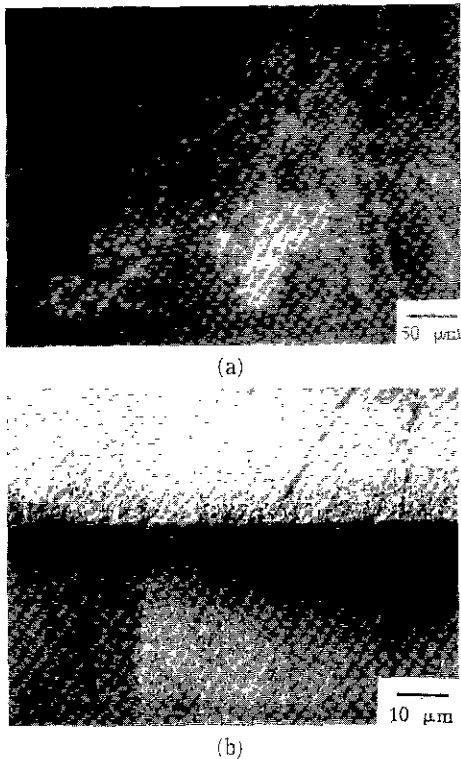


Fig. 5. Degraded surface layer of (a) 2Y-TZP specimen sintered for 0.5h, (b) 3Y-TZP specimen sintered for 10h aged at 250°C in water vapor. Specimen aged for (a) 5h, (b) 50h.



Fig. 6. Catastrophic failure by autocatalytic effects of 2Y-TZP sintered for 10h. Specimen aged for 2h.

로 치밀하게 소결되어야만 한다.

2Y-TZP를 20시간 소결한 시편에서는 Fig.4와는 달리 Fig.7처럼 입자단위로 상전이이 진행되었는데, 이는 소결체 조직이 균일하고 입자크기가 크며 정방정상 입자들 사이에 단사정상이 존재하기 때문인 것으로 판단되었다. 또한 Fig.7의 (a), (b)에서는 미세균열이 생성되어 커다란 균열로 성장하는 과정을 보여주고 있는데, Fig.7 (a)에서는 상전이에 따른 부피팽창으로 인하여 입자가 표면 밖으로 돌출되며 각 입자들의 입계에 미세균열이 생성

되어 있음을 알 수 있다. 상전이가 일어나 입자주위에 미세균열이 생성되면 주변의 입자들은 H_2O 와의 접촉 표면적이 커지게 될 뿐만 아니라 입자끼리의 구속력 (constrained force)이 크게 감소하기 때문에 상전이시 주된 에너지장벽(energy barrier)인 변형에너지의 양이 크게 줄어들게 되고 이에 따라 상전이는 Fig 7 (b)에서 보듯이 균열주위에서 우선적으로 일어나게 된다. 이로 인하여 균열주위에서는 기지상으로 부터 입자가 쉽게 분리되고 이들이 연결되면서 균열은 점차적으로 성장하여 내부로 진행되는 결과를 나타내었다.

Fig.7의 (c)는 균열의 선단에서 많은 미세균열과 입자가 기지상으로 부터 떨어져 나간 흔적을 보여주고 있다. 균열이 통과하지 않은 부위에서도 연마면에서는 볼 수 없었던 기공모양의 형상을 나타내었는데, 이는 상전이 때문에 입계의 결합력이 약화되어 입자가 소결체에서 떨어져 나간 흔적이기. 이와 같은 입자 이탈 흔적은 자유표면과의 접촉면적이 상대적으로 큰 사면체 모양의 입자에서 더욱 뚜렷하였다. 또한 사진에서처럼 둥근형상의 균열은 상전이 및 이로 인한 균열의 성장이 과립간 경계를 따라 우선적으로 일어나기 때문에 나타난 것으로 보이는데, 이와 같이 과립간 경계를 따라 균열이 성장하는 것은 소결체 내에 그 차이가 작을지라도 과립 내부와 과립간에는 입계의 결합력 차이가 존재하기 때문인 것으로 판단되었다. 즉 H_2O 가 결합력이 약한 과립의 경계를 따라 보다 쉽게 확산할 뿐만 아니라 변형에너지의 크기도 과립간 경계에서 작게 되므로 상전이가 쉽게 일어나 균열이 경계를 따라 전파된 것으로 사료되었다.

4. 결 론

Y-TZP 소결시편의 미세구조와 고용량에 따른 저온 열화거동을 연구한 결과 다음 결론을 얻었다.

1) 저온 상전이 속도는 ZrO_2 내 Y_2O_3 고용량과 입자크기에 의존하였으며 내부로 전파되는 상전이 거동은 소결체의 미세조직에 따라 그 양상을 달리하였다. 시편 표면에 기공이 존재할 경우 기공을 통한 H_2O 의 확산에 의하여 수지상으로 저온 상전이가 이루어진 반면 치밀한 소결체에는 표면으로부터 일정한 속도로 내부에 전파하였다.

2) 저온 상전이 된 부위는 입자의 부피팽창에 따른 입계내 미세균열로 인하여 입자간의 결합력이 약화된 조직을 나타내었다.

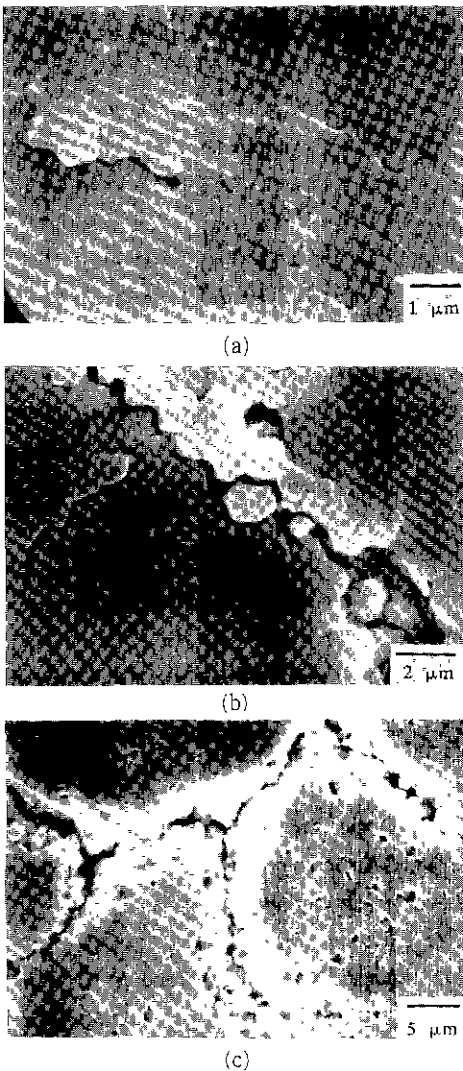


Fig.7. Crack growth on the specimen surface of 2Y-TZP sintered for 20h. Specimen aged for (a), (b) 5h, (c) 20h.

3) 적은 Y_2O_3 고용량 및 치밀한 조직을 갖는 10시간 소결한 시편에서는 aging 후 자기촉매화 효과 (autocatalytic effect)로 인하여 급격한 파괴 (catastrophic failure)를 나타내었다.

4) Y-TZP 저온 열화거동은 소결체의 미세조직에 따라 그 양상을 달리하였는데 상전이는 변형에너지가 적은 표면, 기공주위, 과립간 경계 등에서 우선적으로 진행되었다.

「감사의 말씀」

본 연구는 1988년도 문교부 신소재분야 학술연구 조성비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo and M. Shimada, "Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO_2 Polycrystals by Annealing under Controlled Humidity Conditions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (12) C-320-322 (1985).
2. M. Watanabe, S. Iio and I. Fukuura, "Ageing Behaviour of Y-TZP," in *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Eds N. Claussen, M. Ruhle and A.H. Heuer, Am Ceramic Society, 391-398 (1984).
3. 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**, 3988-3992 (1985).
4. T. Sato and S. Ohtaki and M. Shimada, "Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air," *J. Mater. Sci.*, **20**, 1466-1470 (1985).
5. T. Sato and M. Shimada, "Crystalline Phase Change in Yttria-Partially-Stabilized Zirconia by Low-Temperature Annealing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (10) C-212-C213 (1984).
6. F.F. Lange, G.L. Dunlop and B.I. Davis, "Degradation during Ageing of Transformation-Toughened ZrO_2 - Y_2O_3 Materials at 250°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (3) 237-240 (1986).
7. M. Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata, and S. Somiya, "Role of H_2O on the Degradation Process of Y-TZP," *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 465-467 (1987).
8. M. Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata and S. Somiya, "The Effects of High Temperature and High Pressure Water on the Low Temperature Degradation Behavior of Y-TZP," *J. Japan. Ceram. Soc.*, **96** (3) 265-270 (1988).
9. N. Natrita, S. Leng, T. Inada and K. Higashida, "Environmental Effect on Phase Stability in Y-TZP Ceramics," in *Sintering '87* Eds. S. Somiya, Elsevier Applied Science, 1130-1135 (1988).
10. T. Sato and M. Shimada, "Transformation of Yttria-doped Tetragonal ZrO_2 Polycrystals by Annealing in Water," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (6) 356-359 (1985).
11. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in ZrO_2 System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (6) 303-305 (1972).
12. H. Schubert and G. Petzow "Microstructure Investigation on the Stability of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia," in *Advances in Ceramics 24 B*, Ed. S. Somiya, American Ceramic Society 21-28 (1988).
13. A.H. Heuer and M. Ruhle, "On the Nucleation of the Martensitic Transformation in Zirconia (ZrO_2)," *Acta Metall.*, **33** (12), 2101-2112 (1985).
14. G.K. Bansal and A.H. Heuer, "On a Martensitic Phase Transformation in Zirconia (ZrO_2)-I. Metallographic Evidence," *Acta. Metall.*, **20**, 1281-1289 (1972).
15. Hong-Yang Lu, Hong-Y Lin and San-Yuan Chen, "Autocatalytic Effect and Microstructural Development during Ageing of 3 mol% Y_2O_3 -TZP," *Ceram. Inter.*, **13**, 207-214 (1987).
16. M. Ruhle, N. Claussen and A.H. Heuer, "Microstructural Studies of Y_2O_3 Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP)," in *Advances in Ceramics*, Vol., Eds. N. Claussen, M. Ruhle and A.H. Heuer, American Ceramic Society, 352-370 (1984).