

Ta₂O₅ 첨가가 3 mol% Y-TZP의 저온열화에 미치는 영향

김대준 · 최두진*

한국과학기술연구원 유전체세라믹스연구소

*연세대학교 세라믹공학과

(1992년 4월 6일 접수)

Effect of Ta₂O₅ Alloying on Low Temperature Degradation of 3 mol% Y-TZP

Dae-Joon Kim and Doo-Jin Choi*

Dielectric Materials Lab., KIST

*Dept. of Ceramic Engr., Yonsei Univ.

(Received April 6, 1992)

요 약

3 mol% Y₂O₃를 첨가하여 안정화시킨 정방정 지르코니아 다결정체(3Y-TZP)에 Ta₂O₅의 첨가는 265°C에서의 열처리 동안 t-ZrO₂로부터 m-ZrO₂(t→m)로의 상전이량을 증가시켜 저온열화를 촉진시켰으며 이것은 3Y-TZP의 인성증가에 대한 Ta₂O₅의 첨가효과와 일치하였다. Y-TZP의 저온열화기구는 t-ZrO₂ 격자가 저온열처리에 이완되어 (Y_{Zr}'V_O') 쌍이 [111] 격자방향으로 재배열함에 따른 미세변형이 격자의 불안정화를 가져와 t→m 상전이에 관련된 nucleation barrier의 크기를 낮춤으로 저온열화가 일어난다고 제안되었다. 이렇게 하여 저온 열처리에 의해 생성된 m-ZrO₂의 양은 t→m 상전이에 관련된 화학적 에너지 변화, ΔG₀,가 큰 조성, 즉 3Y-TZP 안에 Ta₂O₅ 양이 증가할수록 많아진다.

ABSTRACT

Ta₂O₅ alloying into 3 mol% Y₂O₃-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals (3Y-TZP) increased the degradation during aging at 265°C and the fracture toughness; both are determined by the amount of transformed m-ZrO₂. It was proposed that the mechanism underlying the t→m transformation when aged at low temperatures is attributed to the reorientation of (Z_{Zr}'V_O') complexes parallel to [111] lattice direction, which is accompanied by a relaxation of TZP lattice during annealing at low temperature. A small strain which results from the reorientation gives rise to a localized mechanical instability, thus lowering the nucleation barrier so that the t→m phase transformation (degradation) proceeds. The amount of transformed m-ZrO₂ during aging becomes greater as the chemical free energy change related to the transformation, ΔG₀, increases with increasing the Ta₂O₅ alloying content.

1. 서 론

상압상온에서 단사정(m) 결정구조를 가지는 순수한 지르코니아(ZrO₂)는 1150°C 이상에서 정방정(L) 구조로 안정화하며, 2370°C 부터 용융점인 2680°C 사이에서는 입방정(c) 결정구조를 가진다. 냉각시 950°C에서 약 5% 부피팽창을 동반하면서 m-ZrO₂로 상전이하는 t-ZrO₂나, 보다 고온상인 c-ZrO₂는 Y₂O₃와 같은 안정화제의 첨가에

의해 상온에서 안정화되는데 t-ZrO₂ 단일상의 경우 약 2~3 mol% Y₂O₃, 그리고 c-ZrO₂ 단일상의 경우는 8 mol% 이상의 Y₂O₃ 첨가가 필요하다¹⁾.

Y₂O₃를 첨가하여 안정화시킨 정방정 지르코니아 다결정체(Y-TZP)는 실온에서 높은 인성과 강도를 가지고 있어서 중요한 구조용 세라믹스 중 하나로 주목받아 왔다. 그러나 Y-TZP는 구조용 재료로서의 응용에 제약은 받는데, 그 이유들 중 가장 대표적인 것이 Y-TZP를 비

교적 저온(100~400°C)에서 열처리할 때에 t→m 상전이로 인한 미세균열들로 인해 심각한 강도의 저하가 일어나는 저온열화현상이다²³⁾. Y-TZP⁴⁾ 뿐만 아니라 Ce-TZP⁵⁾에서도 저온열화는 일어나며 이 현상에 관한 많은 개관들⁶⁻¹⁰⁾을 쉽게 접할 수 있지만 t-ZrO₂의 저온 열화 기구는 아직도 명확하게 규명되지 않고 있다. 그럼에도 불구하고 H₂O로 말미암아 저온열화가 가속화되는 기구에 대한 제안들은 보고되고 있다^{8,11)}. 이들은 H₂O가 Y³⁺와 반응하여 Y(OH)₃를 형성하므로 t-ZrO₂ 내부에서의 안정화제 결핍에 의해 t→m 상전이가 쉽게 일어나거나 시편 표면에 화학흡착된 H₂O가 Zr-OH 또는 Y-OH들을 형성하여 t→m 상전이에 관련된 변형에너지를 감소시킴으로써 저온열화가 가속화된다고 설명하고 있다⁸⁻¹¹⁾. 일반적으로 알려진 바에 의하면 저온열화는 안정화제의 양이 적을수록, 입자크기가 클수록 쉽게 일어나며, 건조한 분위기보다는 습할수록 촉진된다. 이러한 저온열화는 시료표면에서부터 시작하여 시간이 지날수록 시편내부로 이동한다. 물론 저온열화를 방지하기 위해서는 Y₂O₃같은 안정화제의 양을 증가시키거나 입자크기를 작게 하면 가능하나 이러한 접근방법들은 t→m 상전이 온도(M_s)를 낮추는 결과를 초래하므로 t→m 상전이가 어렵게 되며 따라서 TZP의 인성은 떨어지게 된다.

소량의 Ta₂O₅나 Nb₂O₅가 Y-TZP에 첨가되면 그 인성은 2~3배 증가한다고 보고되었다¹²⁾. 이러한 첨가제들에 의한 인성증가는 t-ZrO₂ 결정구조변화와 관련되어 있으며, 5가 산화물의 첨가량이 증가할수록 정방구조의 c축과 a축의 비(c/a)가 커지고 c/a비에 비례하여 M_s 및 m→t 상전이 온도(A_s)가 올라가기 때문이라고 설명되었다. Y₂O₃를 포함하는 lanthanide계 산화물들의 첨가량이 증가할수록 c/a의 비와 M_s 및 A_s는 동시에 낮춰지기 때문에 이러한 산화물들을 t-ZrO₂의 안정화제라고 하는 것과는 달리 Ta₂O₅나 Nb₂O₅는 불안정화제라고 제안되었다¹²⁾. 위에 언급한 것처럼 안정화제량이 저온열화에 미치는 영향은 잘 보고되고 있으나, Ta₂O₅와 같은 불안정화제의 첨가에 의한 영향은 보고된 바가 없다. 본고의 목적은 불안정화제인 Ta₂O₅의 첨가가 3 mol% Y₂O₃에 의해 안정화된 t-ZrO₂(3Y-TZP)의 인성에 미치는 영향과 저온열화시에 생성된 m-ZrO₂의 양에 미치는 영향을 비교하여 t-ZrO₂ 고용체들의 저온열화기구를 제안하고자 하는 것이다.

2. 실험방법

시편제조에 사용된 분말은 Zr(SO₄)₂·4H₂O와 Y(NO₃)₃

·6H₂O를 각각 증류수에 녹인 용액과 TaCl₅를 absolute ethyl alcohol에 녹인 용액을 혼합하여 암모니아수에 공침시킴으로써 얻었는데 자세한 분말준비과정은 다른 보문들^{12,13)}에서 찾아볼 수 있다. 분말의 조성은 3Y-TZP에 Ta₂O₅ 양을 0, 0.5, 1.0, 1.5 mol%씩 각각 첨가하여 변화시켰다. 제조된 분말은 plate 형태로 170 MPa의 isostatic presser에서 성형한 후 1500°C에서 1시간 소결하였다. 소결한 plate는 2.5 mm×3.0 mm×30 mm로 절단한 뒤 1 μm 다이아몬드 paste로 마지막 표면처리를 하였다.

시편의 인성은 두가지 방법에 의해서 결정하였다. 첫 번째는 Vickers indenter를 이용하여 10 kg부터 50 kg의 하중을 가해서 생긴 indent 길이와 crack 길이를 측정하여 경도와 인성을 결정하였으며 경도는 하중과 indent 길이의 plot의 기울기로부터 다음 식에 의하여 결정하였다¹⁴⁾.

$$P = H \cdot 2a^2 \quad (1)$$

여기서 P는 하중, H는 경도, 그리고 a는 Vickers indent의 대각선 길이의 1/2이다.

인성은 Anstis 등¹⁵⁾이 제안한 다음 식을 이용하여 결정하였다.

$$K_I = 0.016(E/H)^{1/2}(P/c^{3/2}) \quad (2)$$

여기서 E는 t-ZrO₂의 Young's modulus로 207 MPa¹⁶⁾, H와 P는 식 (1)에서와 같으며, c는 Vickers indent의 모서리에서부터 양쪽으로 뻗어나온 crack 길이의 1/2이다. 두 번째는 Cook과 Lawn¹⁷⁾이 제안한 modified indentation 방법을 사용하여 인성을 결정하였는데, 실험방법은 다음과 같다. 4-point bend 시편에서 인장응력을 받는 표면에 15 kg의 하중으로 3개의 Vickers indent가 10 mm inner span안에 들어오도록 준비하였는데 각 indent로부터의 crack이 서로 겹치지 않게 충분한 거리를 두었다. outer span의 길이는 20 mm였다. crosshead 속도를 0.5 mm/min로 하여 파괴응력 σ_m를 결정하고 3개의 indent 중 시편이 파괴에 이르지 않게 한 2개의 indent로부터 인장 응력의 직각방향으로 성장한 crack 길이를 재어 평균 값을 c_m으로 하고 다음 식 (3)으로부터 인성을 결정하였다.

$$K_I = 2.02 \sigma_m c_m^{1/2} - 0.68 \quad (3)$$

인성실험과 별도로 준비한 시편들을 공기 중 265°C에서 420시간 동안 열처리한 후에 t→m 상전이량을 X-ray 회절(XRD) 분석을 해서 Garvie와 Nicholson¹⁸⁾이 제안한 식으로 결정하였다. 각 peak intensity는 XRD pattern에서 각 peak가 차지하는 면적으로부터 계산하였다.

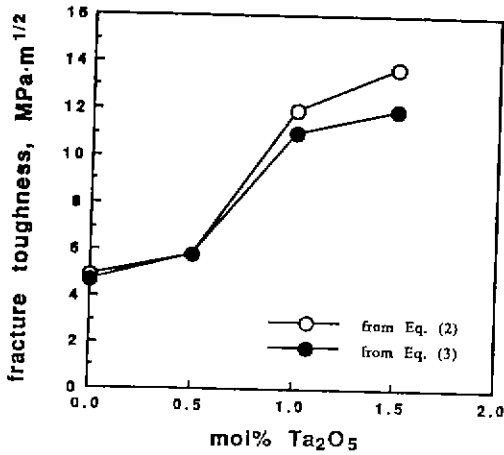


Fig. 1. Effect of Ta₂O₅ alloying on fracture toughness of 3 mol% Y-TZP. Fracture toughness was determined by indentation (Eq. 2) and modified indentation (Eq. 3) techniques.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 Ta₂O₅의 첨가가 3Y-TZP의 인성에 미치는 영향을 보였다. indentation이나 modified indentation 방법 모두가 Ta₂O₅의 첨가량이 증가할수록 3Y-TZP의 인성이 증가함을 보이고 있다. 두 방법에 의해 결정된 인성값은 Ta₂O₅를 0.5 mol%까지 첨가하여 준비한 시편들의 경우 동일했으나, Ta₂O₅ 양이 1.0 mol% 이상이었을 때는 indentation에 의해 결정된 인성값이 modified indentation에 의한 값보다 약 10% 정도 높았다. 이것은 Fig. 2에 보인 것처럼 indentation에 의해 결정된 인성값이 정확하기 위해서는 $c \geq 2a$ 의 조건¹⁵⁾을 만족해야 하나 1.0 mol%와 1.5 mol%의 Ta₂O₅를 첨가한 3Y-TZP의 경우, 이런 조건을 따르지 않았음을 알 수 있다. 따라서 이러한 경우 indentation에 의해 결정된 인성값은 실제값보다 높게 결정된다. Fig. 3에 나타낸 Ta₂O₅의 첨가량에 따른 파괴단면에서의 m-ZrO₂의 증가추세는 Fig. 1에서의 인성의 증가경향과 동일하므로 Ta₂O₅에 의한 3Y-TZP의 인성증가기구는 응력유기변태(stress-induced transformation) 강화임을 알 수 있다. Fig. 4에서는 Ta₂O₅의 첨가에 의한 미세구조의 변화를 보였는데 Ta₂O₅를 첨가하지 않은 경우 c-ZrO₂로 보이는 큰 입자들이 관찰되나 Ta₂O₅ 첨가에 따라 미세구조는 균일성을 보인다. 이것은 3 mol% Y-TZP 조성이 큰 입자를 갖는 c-ZrO₂를 minor phase로 가지며 Ta₂O₅ 첨가가 c-ZrO₂를 불안정하게 하여 t-ZrO₂상이 안정화되기 때문이다¹³⁾. Ta₂O₅가 첨가된 3Y-TZP의 입도는 첨가량을 증가해도 커지지 않으므로 Ta₂O₅의

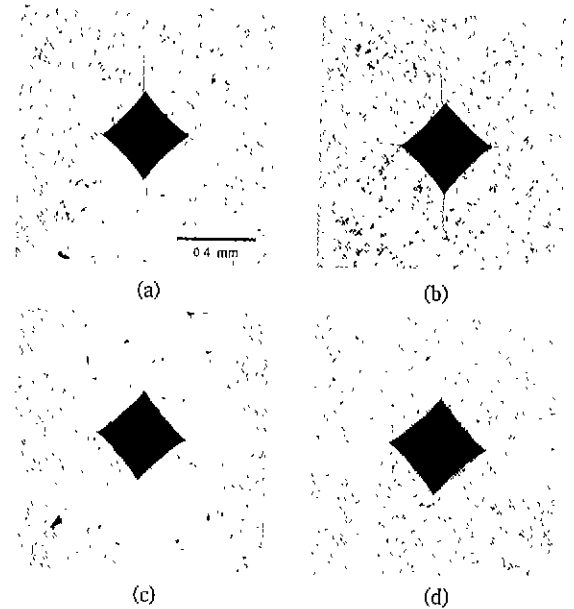


Fig. 2. Crack propagation in 3 mol% Y-TZP with addition of (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, and (d) 1.5 mol% Ta₂O₅. Vickers indents were obtained by load of 30 Kg.

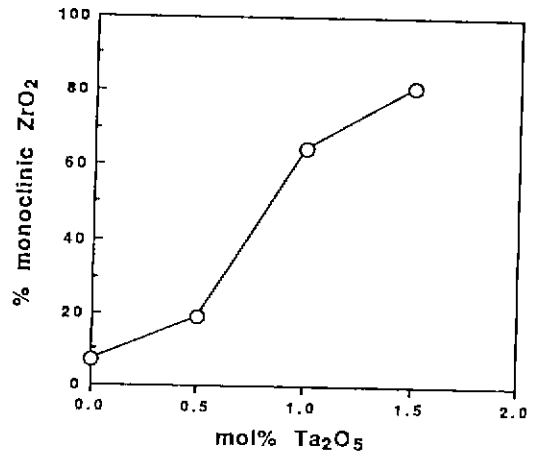


Fig. 3. Effect of Ta₂O₅ alloying on t→m phase transformation on fracture surface of 3 mol% Y-TZP.

첨가에 의한 인성의 증가는 미세구조와 관련이 없음을 알 수 있다. 일반적으로 입도가 클수록 t-ZrO₂의 인성은 높은 값을 보인다.

3 mol% Y-TZP와 Ta₂O₅가 첨가된 시편들을 265°C에서 420시간 동안 공기중에서 열처리하여 얻은 XRD pattern을 Fig. 5에 보였다. Fig. 6은 Fig. 5로부터 계산해서

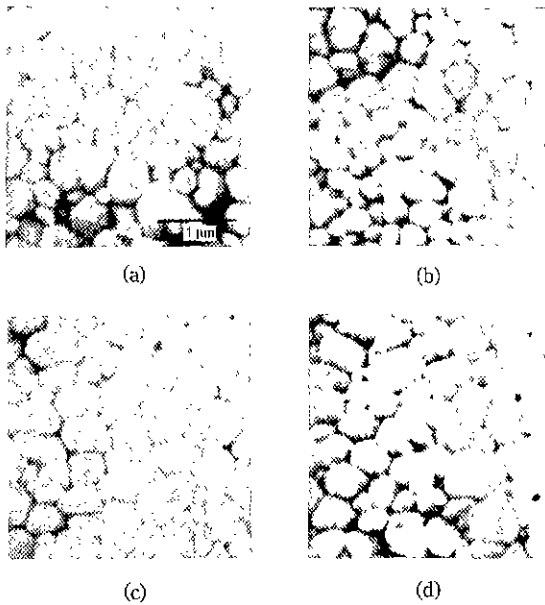


Fig. 4. SEM micrographs of 3 mol% Y-TZP with addition of (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, and (d) 1.5 mol% Ta₂O₅ after sintering at 1500°C for 1 h.

얻은 m-ZrO₂ 양이 Ta₂O₅의 첨가량에 따라 증가함을 보여주고 있다. 이러한 증가추세는 Fig. 1과 Fig. 3에 보인 Ta₂O₅의 첨가에 의한 인성증가 및 파괴단면에서 생성된 m-ZrO₂의 증가경향과 일치함을 알 수 있다. 이것은 저온열화를 수반하는 t→m 상전이 기구가 응력유기 t→m 상전이 기구와 유사함을 암시하고 있다. 따라서 저온열화기구를 이해하기 위해서는 t→m 상전이에 관련된 열역학적 변화를 고찰할 필요가 있다.

t→m 상전이는 이에 따른 자유에너지변화가 음의 값을 가지면 자발적으로 진행되어 m-ZrO₂가 안정한 상이 되는데 일반적으로 상온에서 안정화된 t-ZrO₂는 열역학적으로는 m-ZrO₂에 비해 불안정하나 t→m 상전이가 m-ZrO₂의 핵생성(nucleation)에 의해 결정되기 때문에¹⁹⁻²²⁾ 운동학적(kinetics) 측면에서 안정하게 되어 상온에서 준안정한 상이라고 불리운다. 즉, t→m 상전이에 따른 자유에너지의 변화 ΔG는 식 (4)로 나타낼 수 있다.

$$\Delta G = \Delta G_0 + \Delta U_{se} \quad (4)$$

여기서 ΔG₀는 t→m 상전이에 따른 화학적 자유에너지(chemical free energy)의 변화이며 ΔU_{se}는 t→m 상전이에 관련된 변형에너지변화이다. ΔG₀는 일반적으로 t→m 상전이를 위한 화학적 구동력(chemical driving force)이라고도 불리우며 ZrO₂의 첨가제의 양과 종류 및

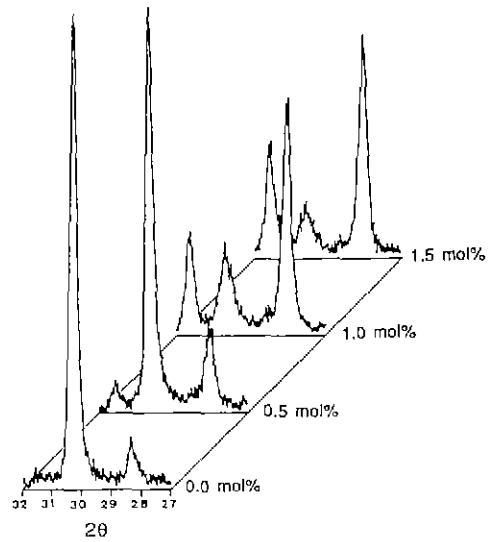


Fig. 5. XRD patterns of 3 mol% Y-TZP with addition of (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, and (d) 1.5 mol% Ta₂O₅ after annealing at 265°C for 420 h in air.

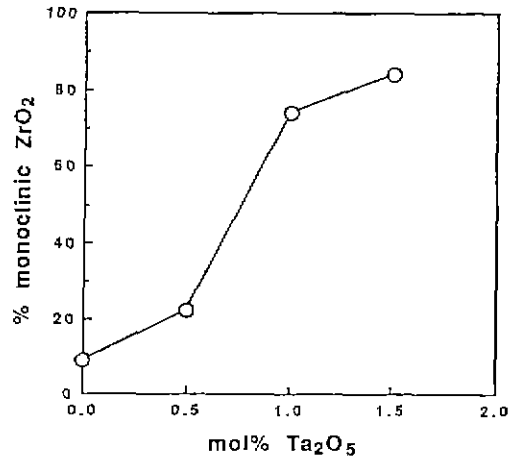


Fig. 6. Effect of Ta₂O₅ alloying on t→m phase transformation of 3 mol% Y-TZP after annealing at 265°C for 420 h in air.

온도에 의해 결정되고 그 크기는 다음 식 (5)에 의해 개략적으로 알 수 있다^{23,21)}.

$$\Delta G_0 \approx \Delta S(T_0 - T) \quad (5)$$

ΔS는 t→m 상전이에 따른 entropy 변화로²⁵⁾ t→m 상전이의 경우 음의 값을 가지며 T₀는 응력이 관련되어 있지 않은 평형온도로 다음과 같이 결정된다.

$$T_0 = (A_3 + M_3) / 2 \quad (6)$$

여기서 A_3 와 M_3 는 t-ZrO₂ 입자가 무한대 크기일 때의 값들이다.

한편 ΔU_{sc} 는 상전이하는 t-ZrO₂ 자체 뿐만 아니라 주위의 기지(matrix)에 관련된 변형에너지로 일반적으로 식 (7)로 표시된다.

$$\Delta U_{sc} = \Delta U_{sc}^i + \Delta U_{sc}^r \quad (7)$$

여기서 ΔU_{sc}^i 는 t→m 상전이가 일어날 때 따르는 변형 에너지를 나타내며²⁶⁾ ΔU_{sc}^r 은 잔존변형에너지로서 ΔU_{sc}^i 와는 반대의 의미를 지니면서 t-ZrO₂와 matrix의 열팽창불일치 또는 t-ZrO₂의 이방성열팽창에 의해 존재한다고 알려져 있다^{7,21)}. 즉, ΔU_{sc}^i 는 t→m 상전이를 어렵게 하는 반면에 ΔU_{sc}^r 는 그것을 용이하게 하는 변형에너지이며 ΔU_{sc}^i 는 첨가제의 양에 따라서 크게 변하지 않는 것으로 알려져 있다²⁶⁾. t→m 상전이에 관련된 변형은 부피팽창에 의한 변형과 전단변형이 있는데 이 가운데 전단변형이 큰 몫을 차지한다^{27,28)}.

상온에서 열역학적으로는 불안정하지만 운동학적으로 안정한 t-ZrO₂의 상안정성은 m-ZrO₂ 생성에 대한 nucleation barrier, ΔG^* , 또는 활성화에너지의 크기에 의해 결정되는데 다음 식 (8)로 나타낸다^{7,21)}.

$$\Delta G^* \approx 1 / (\Delta G_0)^3 \quad (8)$$

즉, 식 (6)에서의 A_3 와 M_3 가 첨가제에 의해 올라가는가, 올라가지 않는가에 따라 식 (5)의 ΔG_0 가 결정되며 동시에 ΔG^* 의 크기가 정해진다.

H₂O가 Y-TZP의 저온열화에 미치는 영향은 서론에서 언급한 바 시편표면에 Zr-OH 또는 Y-OH가 형성됨에 따라 식 (7)에서의 ΔU_{sc}^i 가 작아져 m-ZrO₂로의 상전이가 일어난다고 제안된 바 있다^{8,11)}. 최근에는 Wang과 Stevens가²⁹⁾ 공기중에서 Y-TZP의 저온열처리에 의해 생성된 m-ZrO₂의 texture에 관한 보고에서, 저온열화를 일으키게 하는 t→m 상전이는 시편표면에서 전단변형 에너지가 제거되어 일어나는 것이라고 제안하였다. 그러나 이러한 제안들은 Y₂O₃의 첨가량이나 입자크기가 각 열처리온도에서 일어나는 저온열화의 정도에 미치는 영향을 설명하기는 어렵다. 이들의 영향을 보문들로부터^{4,30,31)} Fig. 7에 요약하였다.

Fig. 7은 Y₂O₃의 양이 많을수록, 그리고 입자크기가 작을수록 저온열처리에 생성된 m-ZrO₂의 양이 적음을 보여준다. 또한, 저온열처리온도를 점차 올릴 때에 t→m 상전이가 시작되는 온도하한선 T₀는 Y₂O₃의 양이나 입자크기에 관계없이 거의 일정한 온도(약 100°C)이지만,

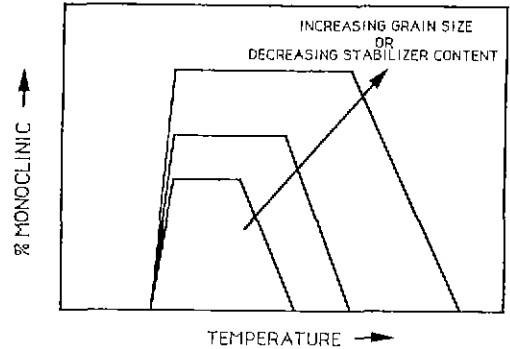


Fig. 7. Schematic illustrating observed aging behaviors for Y and Ce-TZPs for different stabilizer contents and grain sizes.

장시간 열처리에도 불구하고 더이상 t→m 상전이가 일어나지 않는 온도상한선 T₁는 Y₂O₃의 양이 적을수록, 그리고 입자크기가 클수록 올라감을 알 수 있다. Y₂O₃의 첨가량에 따른 T₁는 쉽게 식 (5)와 (6)으로부터 설명할 수 있다. 즉, Y₂O₃의 양이 적을수록 T₀는 올라가므로 Y₂O₃가 적게 함유된 t-ZrO₂가 t→m 상전이를 위해 필요한 화학적 구동력 ΔG_0 를 얻는 온도 T₁(식 (5)에서의 T와 동일함)는 Y₂O₃가 상대적으로 많이 포함된 t-ZrO₂가 상전이가기 위하여 필요한 ΔG_0 를 얻을 수 있는 T₁보다 높다. Fig. 7은 이러한 Y₂O₃의 양과 T₁의 관계를 보여주고 있다. Ta₂O₅와 마찬가지로 불안정화제인 Nb₂O₅의 첨가가 3Y-TZP의 저온열화에 미치는 연구에서도³²⁾ Fig. 7에서와 같이 Nb₂O₅의 증가는 T₁를 높게 하나 T₀는 약 80°C에서 변하지 않았으며 3Y-TZP의 저온열화를 가속시켰다.

한편, 이방성열팽창에 따른 식 (6)에서의 잔존응력 ΔU_{sc}^r 은 입자크기가 크면 커지기 때문에³³⁾ t→m 상전이에 따르는 식 (4)에서의 ΔG 가 입자크기에 관계없이 같은 값을 가지려면 큰 입자를 가진 t-ZrO₂의 ΔG_0 는 입자크기가 상대적으로 작은 t-ZrO₂의 ΔG_0 보다 작아야 한다. 그러므로 Y₂O₃의 양에 의해 정해지는 식 (5)에서의 T₀로부터 큰 입자를 가진 t-ZrO₂가 작은 입자의 t-ZrO₂보다 작은 ΔG_0 를 가지기 위해서는 T, 즉 T₁가 올라가야 한다. 이러한 입자크기에 따른 저온열화 종결온도 T₁와의 관계를 Fig. 7에서 보여주고 있다.

이와 같은 T₁의 안정화제량이나 입자크기에 따른 영향이 T₀에도 똑같이 적용되어야 함에도 불구하고 Fig. 7에서 보이는 것처럼 T₀가 첨가제의 양이나 입자크기에 무관하게 일정한 값을 가짐은 T₀가 열역학적 변수에 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 더욱이 저온열화를 가

저온에서 $t \rightarrow m$ 상전이량은 주어진 온도에서 열처리시간이 길어질수록 많아지며 열역학적으로 결정되어지는 최대의 m -ZrO₂ 양에 이르러서는 시간에 관계없이 일정한 최대치를 보인다⁶⁾. 이와 같이 $t \rightarrow m$ 상전이량이 열처리시간에 의존한다는 사실과 T_s 가 첨가제의 양이나 입자크기에 관계없이 일정한 값을 가진다는 사실은 T_s 가 열역학에 의해 결정되어지는 것이 아니라 $t \rightarrow m$ 상전이에 관련된 운동학에 의해 지배됨을 암시한다. 따라서 운동학적 관점에서 첨가량이나 입자크기에 무관하게 일정한 T_s 에서 저온열화가 일어나는 기구를 다음과 같이 제안한다.

형석구조를 갖는 산화물들 즉, ZrO₂, CeO₂, ThO₂에 2가 또는 3가를 갖는 양이온의 산화물을 첨가제로 하여 입방정 결정구조의 고용체들을 만들었을 때에 이들은 높은 이온전도성을 나타낸다³⁴⁾. 일반적으로 이들 고용체 안에서 host cation보다 낮은 산화수를 갖는 양이온의 첨가에 따른 전하보정을 위해 생성되는 산소이온공격자(oxygen ion vacancy)는 비교적 낮은 온도에서 첨가 양이온과 결합하여 쌍을 이루어 [111] 격자방향으로 배열되어 존재한다³⁵⁾. 이러한 양이온-공격자쌍이 전기적 과탄성적(elastic)인 쌍극자(dipole)로 작용하여 전기장 또는 탄성장하에서 재배열하므로 유전적(dielectric)과 비탄성적(anelastic) 이완(relaxation)현상을 일으킨다.

3Y-TZP의 내부마찰(internal friction)에 관한 연구들은 온³⁶⁻³⁸⁾ 100°~400°C 사이에서의 비탄성적 이완은 Y₂O₃의 첨가에 의해 생성된 산소공격자들이 이 온도범위에서 Zr⁴⁺이온을 치환한 Y³⁺이온, 즉 Y_{Zr}['] 주위를 넘나들므로 (Y_{Zr}[']V_O['])['] 쌍들이 [111] 격자방향으로 재배열되기 때문에 일어난다고 보고하고 있다^{37,38)} 이 온도범위는 저온 열화현상이 일어나는 범위와 일치하므로 (Y_{Zr}[']V_O['])['] 쌍의 재배열과 저온열화를 동반하는 $t \rightarrow m$ 상전이는 서로 관련이 있으며, 특히 Fig. 7에서 일정한 값의 T_s 는 위에서 언급한 대로 상전이에 따르는 운동학이 (Y_{Zr}[']V_O['])['] 쌍의 재배열과 관계가 있음을 유추할 수 있다.

$t \rightarrow m$ 상전이의 운동학은 m -ZrO₂의 핵생성에 의해서 좌우되며 이 핵생성은 가해진 응력에 의존하여(stress-induced) 일어난다고 알려져 있다^{8,19-22)}. TZP 안에서 이러한 응력은 t -ZrO₂의 이방성 열팽창에 의해서 일어나며 이 응력은 grain의 널카로운 모서리에 응집되어 더 큰 값을 가진다. 이 응력이 식 (8)에서의 nucleation barrier, ΔG^* , 크기를 낮추므로 m -ZrO₂의 핵생성을 용이하게 한다. 상온에서 안정한 t -ZrO₂는 이 ΔG^* 가 현저하기 때문에 준안정상으로 존재하며 이방성열팽창으로부터의 응력은 잔존응력으로 남아있어 ΔG^* 를 낮추는 또다른 인장성분의 응력이 가해질 때 합쳐져서 핵생성이 일어

나게 된다.

(Y_{Zr}[']V_O['])['] 쌍의 재배열에 의한 기계적이완과 저온열화의 유사성으로부터 Fig. 7의 일정한 T_s 값에 이르는 핵생성 모델을 다음과 같이 제안할 수 있다. 즉, 1400°C 이상의 소성온도에서 자유롭게 산재해 있던 Y_{Zr}[']과 V_O[']들은 상온으로 냉각함에 따라 현저해지는 이방성열팽창으로부터 오는 응력에 의하여 [111] 격자방향으로 정해진 배열을 한다. 이렇게 배열된 (Y_{Zr}[']V_O['])['] 쌍은 T_s 온도에서 장시간 열처리하는 동안에 격자이완에 의해 재배열된다. 전기장 안에서 이와 유사하게 인위적으로 dipole을 재배열하는 과정을 통하여 유전적 이완을 연구하는 기술을 thermally stimulated dipolarization current technique이라고 한다³³⁾. 이러한 재배열은 열처리 온도가 T_s 에 근사하게 낮을수록 그보다 더 낮은 온도에서 걸리는 시간보다 짧은 시간 안에 일어날 것이다. 저온에서 (Y_{Zr}[']V_O['])['] 쌍의 재배열은 국부적으로 격자안에 미세한 양의 변형을 유발하고 이 변형이 어떤 임계값에 이르면 격자는 기계적인 불안정성을 보여 핵생성을 일으키게 됨을 가정할 수 있다. 이런 미세한 양의 임계변형에 의한 m -ZrO₂의 핵생성과정을 "localized soft mode" 핵생성이라고 부른다²²⁾. 즉, 이러한 격자의 기계적 불안정성은 식 (8)에서의 ΔG^* 의 크기를 낮춤으로써 $t \rightarrow m$ 상전이를 가능케 하는데 이때의 온도가 Fig. 7에서의 T_s 가 된다. (Y_{Zr}[']V_O['])['] 쌍의 재배열에 의한 국부적인 변형의 크기가 임도크기나 첨가제의 양에 무관하므로 T_s 는 거의 일정한 값을 가진다고 제안할 수 있다.

Fig. 8은 이러한 제안을 뒷받침하고 있다. 3Y-TZP를 1500°C에서 5시간 동안 소결한 후 250°C에서 각각 다른 시간 동안 열처리하여 시료표면에 생긴 m -ZrO₂량과 t -ZrO₂(111) peak 위치의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. t -ZrO₂(111) peak 위치의 변화는 시료위에 얇게 입힌 Si 표준분말(SRM 640b)의 (111) peak 위치($2\theta = 28.442^\circ$)로부터 수정에 의해 결정하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 t -ZrO₂의 (111)면 간격, d_{111} ,은 열처리 시간이 증가함에 따라 감소하면서 변형을 형성하다가 d_{111} 이 2.598 Å보다 작은 어떤 임계값에서 기계적 불안정화가 일어나 이런 임계치보다 작은 d_{111} 을 가짐으로써 임계 변형 값보다 크게 변형된 t -ZrO₂ 입자들은 m -ZrO₂로 상전이한다. 이러한 d_{111} 의 감소는 위에 언급한 바와 같이 저온열처리시에 (Y_{Zr}[']V_O['])['] 쌍이 격자이완에 의해 [111] 격자방향으로 재배열하기 때문으로 설명할 수 있다.

Fig. 8에서 $t \rightarrow m$ 상전이는 250°C에서 약 9시간 열처리했을 때 일어나기 시작하여 약 10시간이 경과했을 때는 약 4%의 m -ZrO₂가 생성됨을 XRD pattern으로부터 알

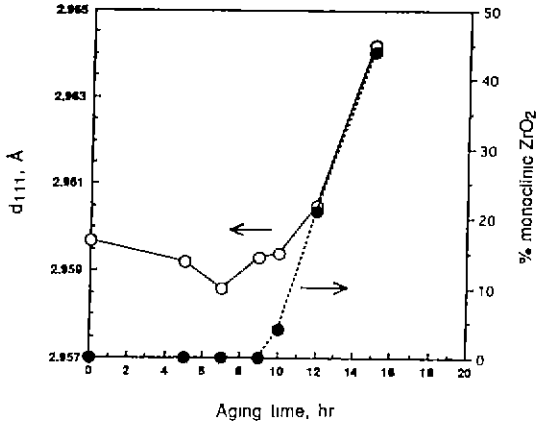


Fig. 8. Influence of aging time at 250°C on (111) lattice distance of 3Y-TZP and on t→m phase transformation. Specimens were prepared by sintering for 5 h at 1500°C.

수 있었다. d_{111} 가 임계값보다 작은 t-ZrO₂는 m-ZrO₂로 상전이하므로 전이하지 않은 t-ZrO₂ 입자들의 평균 d_{111} 값은 큰 값으로 관찰될 것이므로 Fig. 8에서 보는 바와 같이 열처리 시간이 15시간까지 늘어남에 따라 m-ZrO₂ 으로의 전이량은 커지며 동시에 전이하지 않은 t-ZrO₂의 d_{111} 값도 크게 관찰된다. 이러한 t-ZrO₂의 격자이완에 의한 t→m 상전이의 설명은 Al₂O₃가 첨가된 Y-TZP의 저온열화 현상에서 뒷받침 될 수 있다. 즉, Y-TZP의 저온열화는 Al₂O₃의 첨가량이 증가할수록 감소하는데³⁰⁾ 이것은 Y-TZP보다 Young's modulus가 큰 Al₂O₃가 저온열처리시의 t-ZrO₂ 격자이완을 저지하기 때문인 것으로 여겨진다. 한편 CeO₂가 첨가되어 안정화된 Ce-TZP는 Y-TZP에 비해 저온열화가 잘 일어나지 않는 것으로 보고되고 있는데³⁹⁾ 이것은 Ce-TZP안에는 산소공격자수가 Y-TZP에 비해 제한되어 있으므로 첨가제 양이온과 산소공격자 쌍의 존재 역시 제한되고 따라서 격자이완에 의한 이러한 쌍의 재배열이 없기 때문에 저온열화가 쉽지 않을 것이 예상된다.

4. 결 론

3 mol% Y-TZP에 Ta₂O₅의 첨가는 Y-TZP의 인성을 증가시켰으나 동시에 265°C에서의 저온열화를 촉진시켰으며 이때 Ta₂O₅ 첨가량에 따라 생성된 m-ZrO₂의 증가경향은 파괴단면에서의 증가경향과 일치하였다. t→m 상전이에 관련된 열역학적 고찰로부터 Y-TZP의 100~400°C 근처에서의 상전이는 이 온도범위에서 장시간

열처리하는 동안 일어나는 Y-TZP 고용체격자의 이완과 관련되어 있다. 100°C 근처에서의 저온열화의 시작은 격자이완에 따른 (Y_{Zr}'V_O)' 쌍의 [111] 격자방향으로 재배열로 인하여 생긴 미세한 변형이 국부적인 격자의 기계적 불안정화를 가져와 이것이 t→m 상전이에 관련된 nucleation barrier를 낮추기 때문에 일어난다. 한편 상한 온도 이상에서 t→m 상전이가 일어나지 않음은 전이에 관련된 화학적 자유에너지 변화, ΔG₀가 온도가 올라감에 따라 작아지기 때문이다. 일단 t→m 상전이가 시작되면 생성된 m-ZrO₂의 양은 ΔG₀가 큰 조성의 TZP일수록 많아지는데 3Y-TZP에 Ta₂O₅의 첨가량이 증가할수록 ΔG₀는 커진다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처의 연구비 지원(계정번호 E115 40)으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- H.G. Scott, "Phase Relationships in the Zirconia-Yttria System," *J. Mater. Sci.*, **10**, 1527-1535 (1975).
- T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo, and M. Shimada, "Improvement of Thermal Stability of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Doping CeO₂ on the Surface," *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 1140-1142 (1986).
- T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo, and M. Shimada, "Changes in Crystalline Phase and Microstructure on the Surface of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP) by Annealing in Humid Conditions," pp. 501-508 in *Advances in Ceramics Vol. 24A, Science and Technology of Zirconia III*. Edited by S. Somiya, N. Yamamoto, and H. Yanagida. The American Ceramic Society Inc., Ohio, 1988.
- T. Sato, S. Ohtaki, and M. Shimada, "Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air," *J. Mater. Sci.*, **20**, 1466-1470 (1985).
- T. Sato and M. Shimada, "Transformation of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Annealing in Water," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(11), 1382-1384 (1985).
- F.F. Lange, G.L. Dunlop and B.I. Davis, "Degradation During Aging of Transformation-Toughened ZrO₂-Y₂O₃ Materials at 250°," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 237-240 (1986).
- S. Schmauder and H. Schubert, "Significance of Internal Stresses for the Martensitic Transformation in

- Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals During Degradation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(7), 534-540 (1986).
8. M. Yoshimura, "Phase Stability of Zirconia," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(12), 1950-1955 (1988).
 9. E. Lilley, "Review of Low Temperature Degradation in Y-TZPs," pp. 387-407 in *Ceramic Transactions Vol. 10, Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics*. Edited by R. Tressler and M. McNallan, The American Ceramic Society Inc., Ohio, 1990.
 10. J.F. Jue, J. Chen, and A.V. Virkar, "Low-Temperature Aging of t'-Zirconia: The Role of Microstructure on Phase Stability," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1811-1820 (1991).
 11. T. Sato and M. Shimada, "Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Polycrystals by Annealing in Water," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(6), 356-359 (1985).
 12. D.-J. Kim, "Effect of Ta₂O₅, Nb₂O₅, and HfO₂ Alloying on the Transformability of Y₂O₃-Stabilized Tetragonal ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 115-120 (1990).
 13. D.-J. Kim and T.Y. Tien, "Phase Stability and Physical Properties of Cubic and Tetragonal ZrO₂ in the System ZrO₂-Y₂O₃-Ta₂O₅," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(12), 3061-3065 (1991).
 14. B.R. Lawn and D.B. Marshall, "Hardness, Toughness, and Brittleness: An Indentation Analysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(7-8), 347-350 (1979).
 15. G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, and D.B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(9), 533-538 (1981).
 16. D.R. Clarke, "Microstructure in Brittle Solids Resulting from Anisotropic Shape Changes," *Acta Metall.*, **28**, 913-924 (1980).
 17. R.F. Cook and B.R. Lawn, "A Modified Indentation Toughness Technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(11), C-200-C-201 (1983).
 18. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(6), 303-305 (1972).
 19. I.-W. Chen and Y.H. Chiao, "Martensitic Nucleation in ZrO₂," *Acta Metall.*, **31**(10), 1627-1638 (1983).
 20. I.-W. Chen and Y.H. Chiao, "Theory and Experiment of Martensitic Nucleation in ZrO₂ Containing Ceramics and Ferros Alloys," *Acta Metall.*, **33**(10), 1827-1845 (1985).
 21. A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven, and M. Ruhle, "Stability of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 642-650 (1982).
 22. A.H. Heuer and M. Ruhle, "On the Nucleation of the Martensitic Transformation in Zirconia(ZrO₂)," *Acta Metall.*, **33**(12), 2101-2112 (1985).
 23. A.G. Evans and R.M. Cannon, "Toughening of Brittle Solids by Martensitic Transformation," *Acta Metall.*, **34**(5), 761-800 (1986).
 24. M. Ruhle and A.H. Heuer, "Phase Transformations in ZrO₂-Containing Ceramics: II, The Martensitic Reaction in t-ZrO₂," pp. 14-32 in *Advances in Ceramics Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II*. Edited by N. Claussen, M. Ruhle, and A.H. Heuer, The American Ceramic Society Inc., Ohio, 1984.
 25. T.W. Coyle, W.S. Coblenz, and B.A. Bender, "Transformation Toughening in Large-Grain-Size CeO₂-Doped ZrO₂ Polycrystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(2), C-88-C-92 (1988).
 26. F.F. Lange, "Transformation Toughening Part 1 Size Effects Associated with Thermodynamics of Constrained Transformations," *J. Mater. Sci.*, **17**, 225-234 (1982).
 27. D.L. Porter, A.G. Evans, and A.H. Heuer, "Transformation-Toughening in Partially-Stabilized Zirconia (PSZ)," *Acta Metall.*, **27**, 1649-1654 (1979).
 28. W.M. Kriven, W.L. Fraser, and S.W. Kennedy, "The Martensite Crystallography of Tetragonal Zirconia," pp. 82-97 in *Advances in Ceramics Vol. 3*. Edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, The American Ceramic Society Inc., Ohio, 1981.
 29. J. Wang and R. Stevens, "Preferred ZrO₂(m) Transformation on the Aged Surface of TZP Ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 1195-1198 (1989).
 30. 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-C-213 (1984).
 31. S.Y. Chen and H.Y. Lu, "Low Temperature Aging Map for 3 mol% Y₂O₃-ZrO₂," *J. Mater. Sci.*, **24**,k 453-456 (1989).
 32. D.-J. Kim and H.J. Jung, "Low Temperature Degradation of Tetragonal Zirconia: Mechanism and Prevention," presented at the 5th International Conference on The Science and Technology of Zirconia, Aug. 16-21, 1992, Melbourne, Australia.
 33. S. Schmauder, W. Mader, and M. Ruhle, "Calculation of Strain Distributions in and around ZrO₂ Inclusions," pp. 251-255 in *Advances in Ceramics Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II*, Edited by N. Claussen M. Ruhle. and A.H. Heuer, The American Ceramic Society Inc., Ohio, 1984.
 34. T.H. Etsell and S.N. Flengas, "The Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes," *Chem. Rev.* **70**, 339-376 (1970)
 35. D.Y. Wang and A.S. Nowick, "Dielectric Relaxation in Yttria Doped Ceria Solid Solutions," *J. Phys. Chem.*

- Solids*, **44**, 639-646 (1983).
36. M. Shimada, K. Matsushita, S. Kuratani, T. Okamoto, and M. Koizumi, "Temperature Dependence of Young's Modulus and Internal Friction in Alumina, Silicon Nitride, and Partially Stabilized Zirconia Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(2), C-23-C-24 (1984).
37. S.M. Weller and H. Schubert, "Internal Friction, Dielectric Loss, and Ionic Conductivity of Tetragonal ZrO_2 -3% Y_2O_3 (Y-TZP)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(7), 573-577 (1986).
38. T. Ono, Y. Nurishi, M. Hashiba, and K. Tanahashi, "Temperature Dependence of Internal Friction in Al_2O_3 -3Y- ZrO_2 Composites," *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 569-570 (1989).
39. R.L. Matsumoto, "Aging Behavior of Ceria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, c-128-129 (1988).