

알코옥시드 가수분해법으로 합성한 이트리아 안정화 지르코니아 분말의 상안정성 및 등온상전이 특성

李鍾局 · 金永淨* · 金 煥**

조선대학교 재료공학과

*선문대학교 재료공학과

**서울대학교 재료공학부

(1996년 3월 4일 접수)

Phase Stability and Isothermal Phase Transformation of the Yttria-Stabilized Zirconia Powder Prepared from Alkoxide Hydrolysis

Jong-Kook Lee, Young-Jeong Kim* and Hwan Kim**

Dept. of Mater. Eng., Chosun Univ., Kwang-ju, 501-759

*Dept. of Mater. Eng., Sunmoon Univ., Asan, 336-840

**Dept. of Mater. Eng., Seoul Nat'l Univ., Seoul, 151-742

(Received March 4, 1996)

요 약

Zr(i-OC₃H₇)₄로부터 가수분해법으로 Y-TZP 분말을 제조한 다음, 하소온도를 달리하여 정방정상의 상온 안정화와 250°C에서의 등온상전이 거동을 고찰하였다. 그 결과, 정방정상 지르코니아 입자의 상온 안정화 효과는 하소온도가 낮을 수록, 고용된 Y₂O₃의 양이 클 수록 증가하였다. 또한 250°C에서 aging 하면서 Y-TZP 분말의 등온상전이를 관찰한 결과, 입자크기 효과 및 고용효과에 의해 상온 안정화된 정방정상 지르코니아 입자에서는 aging 시 등온상전이가 일어나지 않고, 반면에 구속효과에 의하여 상온 안정화된 정방정상 입자에서는 등온상전이가 활발히 진행되었다. 등온상전리로 생성된 단사정상 입자의 내부에는 많은 쌍정과 미세균열들이 존재하였는데 이는 상전이시 변형에너지를 감소시키기 위한 것으로 사료되었다.

ABSTRACT

Phase stability and isothermal phase transformation during aging at 250°C were investigated in yttria stabilized zirconia powders prepared from hydrolysis of zirconium isopropoxide. The stability of tetragonal phase at room temperature in zirconia powder was decreased with calcination temperature, but increased with the addition of yttria content. During aging at 250°C in humid atmosphere, isothermal phase transformation occurred in tetragonal zirconia powder stabilized by constraint effect, not by alloying effect and grain size effect. Many twins and microcrackings were found in transformed monoclinic zirconia particles.

Key words: Y-TZP powders, Alkoxide hydrolysis, Phase stability, Isothermal phase transformation, Stabilized effects

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 있다¹⁻⁴. 응력유기

상전이란 시편 내에 균열이 전파될때 균열선단 응력장(crack tip stress field) 내의 정방정상 입자들이 균열전파 에너지를 흡수하여 단사정상으로 전이하는 상전이로서 균열 전파에너지의 흡수, 미세균열의 생성, 표면 압축응력 생성 등에 의해 인성이 증진되는 효과를 갖는다. 따라서 보다 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)⁶⁾와⁷⁾ 지지상에 의한 구속효과(constraint effect)⁸⁾, 안정화제 첨가에 의한 고용효과(alloying effect)⁹⁾에 의해 나타나는데, 정방정상의 상온 안정성이 감소할 수록 전이도(transformability)는 증가하게 된다.

그러나 Kobayashi⁷⁾ 등이 Y-TZP의 저온 열화거동(degradation behavior at low temperature)을 발견한 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 aging 할 경우 강도와 인성이 급격히 떨어지는 현상으로서 그 원인은 준안정상인 정방정상이 150~300°C의 온도영역에서 안정상인 단사정상으로 전이하고 이에 따른 부피팽창 및 미세균열의 발생으로 강도와 인성이 떨어지는 현상을 말한다⁸⁻¹²⁾.

Y-TZP의 저온열화 거동에 대한 기구로서는 응력부식(stress corrosion)이나⁹⁾¹²⁾ Y(OH)₃ 형성¹⁰⁾ 등 몇몇 기구가 제시된 바 있지만 실험적인 증거가 불충분하였다. 최근의 연구결과에서는¹¹⁻¹⁸⁾ Y-TZP의 저온열화 기구로서 준안정상에서 나타나는 열적 불안정성과 이에 따른 등온 마르텐사이트 상전이가 제시되었다. 이 보고서들에 의하면, 저온 aging 시 Y-TZP의 열적 불안정성은 계면에서의 응력완화에 의한 구속효과의 감소에 의하여 일어나고, 이로 인하여 준안정 정방상 지르코니아 입자의 안정화 효과가 감소하기 때문에 정방정상으로부터 단사정상으로의 등온상전이가 일어난다는 것이다.

본 연구에서는 Y-TZP의 전이도 및 정방정 → 단사정의 등온상전이를 결정하는 세가지 중요한 변수, 즉, 화학적 에너지와 관련된 Y₂O₃의 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 알아보고자 하였다. 이를 위하여 Y₂O₃의 고용량을 달리하여 알콕시드 가수분해법으로 Y-TZP 미세분말을 제조하였으며, 각 온도 별로 하소하여 입자 크기와 입자간 응집력(cohesive force)을 변화시킨 다음, 250°C에서 열처리하면서 정방정 → 단사정의 등온상전이 거동을 고찰하였다.

2. 실험방법

알콕시드 가수분해법으로 Y-TZP 분말을 제조하기 위하여 금속 유기 화합물인 Zr(i-OC₃H₇)₄(Aldrich, 99.9%)와 Y(NO₃)₃·6H₂O(Aldrich, 99.9%)를 출발 원료로 하였다. Zr(i-OC₃H₇)₄와 Y(NO₃)₃·6H₂O를 iso-propanol에 녹여 각각 0.2M 농도의 용액을 제조한 다음, 하소 후 Y₂O₃의 양이 각각 0, 1, 2, 3 mol%가 되도록 칭량하여 두 용액을 혼합하였다. 상온의 H₂O 증기 하에서 48시간 동안 가수분해 시킨 다음 100°C에서 건조하여 비정질 지르코니아 분말을 제조하였으며, 제조된 비정질상의 각 분말을 800°C부터 1300°C까지 하소시켜 결정화를 유도하였다. 각 분말에 있어서 첨가된 Y₂O₃의 양과 하소온도를 Table 1에 나타내었다. 하소된 분말은 XRD 분석을 행하여 상온에서의 결정화를 확인하였고, 단사정상과 정방정상의 상대적인 양은 Garvie-Nicholson 식으로 계산하였는데¹⁹⁾ 그 식은 아래와 같다.

$$\text{monoclinic \%} = \frac{\text{Im}(111) + \text{Im}(1\bar{1}\bar{1})}{\text{Im}(111) + \text{It}(111) + \text{Im}(1\bar{1}\bar{1})} \times 100$$

monoclinic %; 전이된 단사정상의 양(%)
 Im(111); 단사정상 (111)면의 적분강도
 Im(1 $\bar{1}\bar{1}$); 단사정상 (1 $\bar{1}\bar{1}$)면의 적분강도
 It(111); 정방정상 (111)면의 적분강도

Table 1. Yttria Content and Calcination Temperature of Y-TZP Powder Prepared from Alkoxide Hydrolysis

| specimen | mol% of yttria | calcination (°C) temperature |
|----------|----------------|------------------------------|
| Z800 | 0 | 800 |
| Z1000 | 0 | 1000 |
| Z1200 | 0 | 1200 |
| Z1300 | 0 | 1300 |
| 1YZ800 | 1 | 800 |
| 1YZ1000 | 1 | 1000 |
| 1YZ1200 | 1 | 1200 |
| 1YZ1300 | 1 | 1300 |
| 2YZ800 | 2 | 800 |
| 2YZ1000 | 2 | 1000 |
| 2YZ1200 | 2 | 1200 |
| 2YZ1300 | 2 | 1300 |
| 3YZ800 | 3 | 800 |
| 3YZ1000 | 3 | 1000 |
| 3YZ1200 | 3 | 1200 |
| 3YZ1300 | 3 | 1300 |

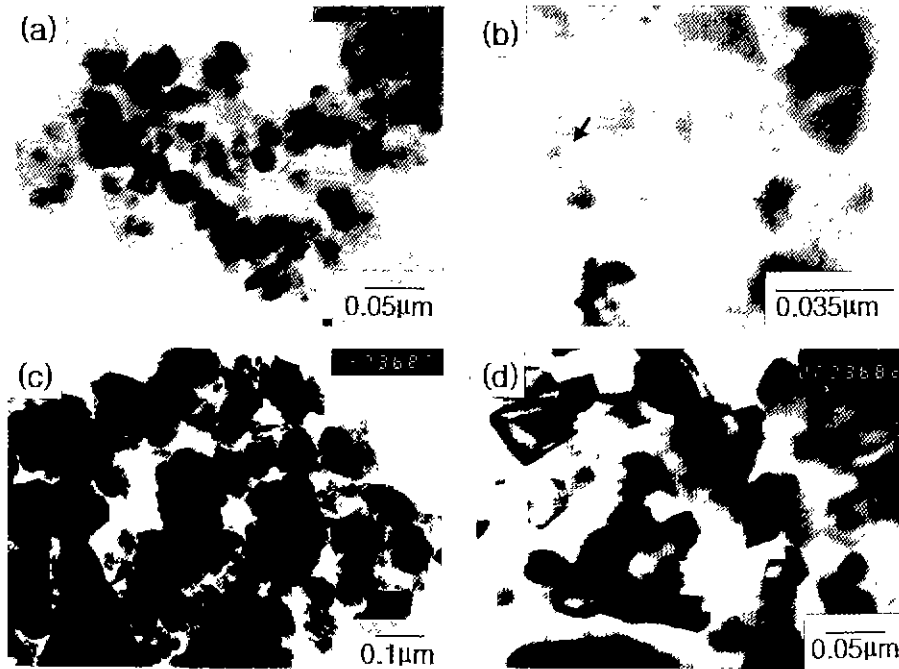


Fig. 1. Transmission electron micrographs of (a), (b) Z800, and (c), (d) 2YZ1000 powders prepared from alkoxide hydrolysis.

하소한 각 분말들을 튜브형 전기로에서 aging 처리를 행하며 등온상전이를 고찰하였는데, 이때 노의 온도는 250°C로 고정하고 분위기는 H₂O 분위기로 유지하였다. 열처리 시 전이된 단사정상의 양은 XRD 분석 후 정량 분석을 행하여 구였으며, 하소한 분말과 전이된 분말을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하여 분말 내 입자형상의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Y-TZP 분말의 입자형상 및 상온 안정화

Fig. 1은 알코옥시드 가수분해법으로 제조한 분말을 TEM으로 관찰한 결과로, 사진에서 보듯이, 800°C로 하소한 분말의 경우(Fig. 1의 (a)와 (b)) 약 250 Å 정도 크기의 미립자 분말이 제조되었으며, 분말제조 과정 중에서 응집이 일어났음을 보여주고 있다. 그러나 입자간 경계가 뚜렷하고 입자 사이에 기공들이 다수 발견되는 것으로 미루어 이 온도에서 하소한 분말의 경우, 응집력은 그리 크지 않을 것으로 판단된다. 또한 화살표가 나타낸 입자 내부에서는 많은 쌍정계면이 관찰되었는데, 이는 냉각시 전이된 약 30%의 단사정상 입자들인 것으로 판단된다. 반면에 1200°C로 하소한 분말의 경우(Fig. 1의 (c)와 (d)),

입자크기가 약 500 Å 내외로 성장하였으며 입자간에 매우 강한 응집이 형성된 것을 알 수 있었다. 일반적으로 미립자가 응집된 분말에서는 하소시 입자간에 결합력이 형성되어 응집력이 매우 강하게 되며, 이보다 하소온도가 더 증가하게 되면 응집입자 내 소결(intra-agglomerates sintering)이 진행되어 응집입자 크기로 입자가 성장하게 된다²⁰⁾.

Table 2는 하소한 분말의 상을 정량분석한 결과로서, 알코옥시드 가수분해법으로 제조한 Y-TZP 분말의 경우 Y₂O₃의 고용량 및 하소온도에 따라 정방정상과 단사정상의 비가 변화하였다. 따라서 모든 입자가 준안정 정방정상상으로 상온 안정화된 분말을 얻기 위해서는 적당한 Y₂O₃의 고용량과 임계온도 이하에서의 하소가 요구되었다. 순수한 지르코니아 분말의 경우 Table 2에서 보듯이 완전히 결정화된 정방정상 분말을 얻기가 어려웠으며, 800°C로 하소한 분말에서만 약 68%의 정방정상 입자가 상온에서 안정화되었다. 반면에 1 mol%의 Y₂O₃를 고용한 지르코니아 분말에서는 800°C 및 1000°C로 하소하였을 경우에만 100% 및 79%가 각각 상온에서 안정화된 정방정상 입자를 나타냈으며, 그 이상의 온도에서는 단사정상으로 존재하였다. 또한 2 mol%의 Y₂O₃를 고용한 지르코니아 분말의 경우, 800°C 및 1000°C로 하소하였을

Table 2. 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 |

때에는 모든 입자가 상온에서 안정화된 반면에, 1200°C 및 1300°C로 하소하였을 때는 각각 75% 및 33% 만이 상온에서 정방정상으로 안정화되었다. 이와는 달리 3 mol%의 Y_2O_3 를 고용한 지르코니아 분말의 경우, 하소 온도의 증가에도 불구하고 모든 하소온도에서 100% 정방정상으로 상온 안정화되었다.

전체적인 상안정화 경향은 하소온도가 낮을 수록, 그리고 Y_2O_3 의 고용량이 클 수록 정방정상이 보다 안정화되었는데, 이는 상전이에 관련되는 세가지 에너지인 화학 자유에너지, 변형에너지, 표면에너지가 하소온도 및 Y_2O_3 의 고용량과 밀접한 관련을 갖기 때문인 것으로 이해할 수 있다¹⁻³⁾. 즉, Y_2O_3 가 많이 고용될 수록 열팽창계수 및 격자상수의 이방성을 감소시키기 때문에 정방정상과 단사정상 간의 전이에 따른 화학 자유에너지의 차이가 작아져 고온상인 정방정상의 상온 안정화가 보다 용이하게 이루어진다^{21,22)}. 또한 하소온도가 상대적으로 낮게 되면 분말 내 지르코니아의 입자크기가 작아지는데, 상전이 온도 근처에서는 정방정상의 표면에너지가 단사정상의 표면에너지보다 작으므로 입체크기 이하의 입자는 정방정상으로 존재하는 것이 단사정상으로 존재하는 것보다 안정하게 된다. Lange의 연구 결과에 의하면^{23,24)},

Y-TZP 소결체에서 상온에서 정방정상 지르코니아로 안정화되기 위한 임계 입자크기는 Y_2O_3 의 고용량에 따라 증가하는데 1 mol%인 경우 약 0.05 μm , 2 mol%인 경우 0.2 μm , 그리고 3 mol%인 경우 1 μm 의 임계 입자크기를 갖는 것으로 관찰되었다.

변형에너지와 관련된 구속효과는 입자주위에 외압(external pressure)이 존재할 경우 상전이 시 수반되는 부피팽창을 억제하기 때문에 나타나는데⁴⁾ 이러한 외압은 입자간 응집력이 클수록 증가하게 된다. 일반적으로 단일상의 다결정으로 이루어지는 소결체에서는 각각 다른 결정학적 방위를 가진 입자들이 서로에 대하여 비등방성(anisotropic)의 형태변화를 억제하기 때문에 상안정화가 용이하게 된다. 그러나 분말의 경우 입자간의 구속력이 소결체에 비해 비교적 적기 때문에 고용효과나 입자크기 효과에 비해 구속효과가 정방정상의 안정화에 주인자로 작용하지 않으며, 특히 Y_2O_3 의 양이 적은 800°C 하소분말의 경우, 하소온도가 낮기 때문에 구속효과의 상안정성에 대한 기여도가 입자크기 효과에 비해 적을 것으로 판단된다.

따라서 본 실험에서 제조한 분말의 경우, Y_2O_3 의 양이 적은 분말에서는 정방정 → 단사정 전이에 대한 화학적 자유에너지의 차이가 클 뿐만 아니라 입자크기 효과 및 구속효과에 의한 안정화 효과가 적어 고온으로 하소할 경우 냉각시 대부분 단사정으로 전이하였으며, 하소온도가 낮은 경우에만 정방정상으로 상온 안정화된 것을 알 수 있었다. 반면에 Y_2O_3 의 고용량이 많은 분말의 경우 전이에 대한 화학적 자유에너지의 차이가 적어 하소온도가 높아 큰 입자크기를 갖는 분말일지라도 대부분 정방정상으로 안정화 되었다. Y_2O_3 의 양이 고정된 계에서 하소온도에 따라 상온에서 안정화된 정방정상을 Table 2에서 살펴보면 하소온도가 증가할 수록 정방정상의 안정화가 감소하는데 특정온도에서는 정방정상 입자와 단사정상 입자가 혼재하는 것을 알 수 있다. 이러한 온도는 Y_2O_3 가 고정된 계에서 정방정상의 상온 안정화를 위한 임계 하소온도로서 이 온도이상에서 하소하여 냉각하면 단사정상 분말이 얻어지고 반대로 이 온도 이하에서 하소하여 냉각하면 정방정상 분말이 얻어지게 된다.

Table 2의 결과로 볼 때 이러한 임계온도는 본 연구의 실험조건에서 Y_2O_3 를 첨가하지 않은 순수 지르코니아 분말의 경우 약 800°C, 1 mol%의 Y_2O_3 를 첨가한 경우에는 약 1000°C, 2 mol% Y_2O_3 를 첨가한 경우에는 1200~1300°C, 그리고 3 mol%의 Y_2O_3 를 첨가한 경우에는 1300°C 이상의 온도로 추정된다. 결과적으로 임계 하소온도에서 열처리하여 얻어진 정방정상 분말은 안정화효

과(stabilization effect)가 가장 적은 고 전이도(high transformability)의 분말로 존재하게 된다. 이와는 달리 입체 하소온도 이하에서 열처리한 분말의 경우 미립자가 응집입자 크기로 성장하지 않으면서 응집입자 내부에서 치밀화가 진행되기 때문에 입자크기도 작고 입자 간에 존재하는 응집력도 커서 전이도가 적은 안정한 정방정상 분말로 존재하게 된다.

3.2. 저온 aging에 따른 Y-TZP 분말의 등온 상전이 거동

Fig. 2는 Y_2O_3 를 첨가하지 않은 지르코니아 분말을 수증기 분위기에서 $250^\circ C$ 로 aging시켜 등온상전이 거동을 관찰한 그림이다. 순수한 지르코니아를 $800^\circ C$ 로 하소한 분말의 경우 68%만이 정방정상으로 안정화되었으며, Fig. 1에서 보듯이, 입자간 응집력이 적고 입자가 매우 작은 크기를 갖는다. 따라서 정방정상의 안정화가 대부분 입자크기 효과에 의해 이루어진 것으로 보이는데, 정방정상과 단사정상이 혼재하는 것으로 미루어 분말은 정방정상의 상온 안정화를 위한 임계 입자크기에 근접한 입자크기를 갖는 것으로 판단된다. 이러한 분말은 외부에서의 조그만 자극(예를 들면 응력을 주거나 상온보다 온도를 낮추는 것 등)을 주어도 상전이가 일어날 수 있는 고 전이도의 정방정상 지르코니아 입자를 갖는다¹⁵⁾. 그러함에도 불구하고 이 분말의 정방정상은 aging 동안 등온상전이가 전혀 일어나지 않는 안정한 상태의 분말이었는데 이는 입자크기 효과에 의하여 안정화가 이루어진 정방정상 분말의 경우 등온상전이가 aging에 의해

서는 일어나지 않음을 의미한다.

분무열분해에 의해 제조된 2Y-TZP 분말의 연구결과에 의하면^{15,16)}, 지르코니아에서의 등온상전이 거동은 열역학적 에너지에 기인되기 보다는 동력학적인 에너지로 인하여 일어난다는 사실이 관찰되었다. 즉, 상전이 및 정방정상 상온 안정화에 관련된 제가지 에너지 중에서 열역학적인 에너지인 화학자유에너지, 표면에너지 보다는 동력학적 에너지와 관련된 변형에너지의 변화가 등온상전이 거동과 가장 밀접한 관련을 갖고 있음을 제시하였는데, 이러한 변형에너지의 변화는 구속효과의 감소에 의하여 나타나는 것으로 고찰되었다. 입계간의 응력으로 인한 구속효과에 의하여 정방정상의 상온 안정화가 이루어진 분말에서는 H_2O 등 불순물의 흡착과 시간의 경과에 따른 입계에서의 응력 완화로 인하여 구속효과의 감소가 일어나 상전이에 대한 변형에너지의 크기가 감소하게 된다. 이에 따라 등온상전이가 일어나기 전의 열역학적 에너지 상태, $\Delta G_{i \rightarrow m}^c < \Delta G_{i \rightarrow m}^{pc} + \Delta G_{i \rightarrow m}^s$ 에서 $\Delta G_{i \rightarrow m}^c > \Delta G_{i \rightarrow m}^{pc} + \Delta G_{i \rightarrow m}^s$ 인 상태로 점차 변하게 되어 등온상전이가 일어나게 된다. 여기서 $\Delta G_{i \rightarrow m}^c$, $\Delta G_{i \rightarrow m}^{pc}$, $\Delta G_{i \rightarrow m}^s$ 는 각각 상전이 시 발생하는 화학 자유에너지 변화, 변형에너지 변화, 표면에너지 변화를 나타낸다.

순수한 지르코니아 분말과는 달리 1 mol%의 Y_2O_3 를 고용한 분말에서는 정방정상과 단사정상이 혼재하는 분말에서만 등온상전이가 일어났으며(Fig. 3), 반면에 2 mol%와 3 mol%의 Y_2O_3 를 함유한 분말에서는 $1000^\circ C$

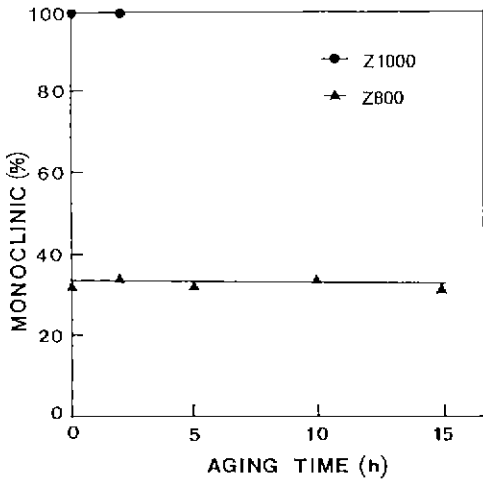


Fig. 2. Variation of monoclinic content with aging time at $250^\circ C$ in pure zirconia powders.

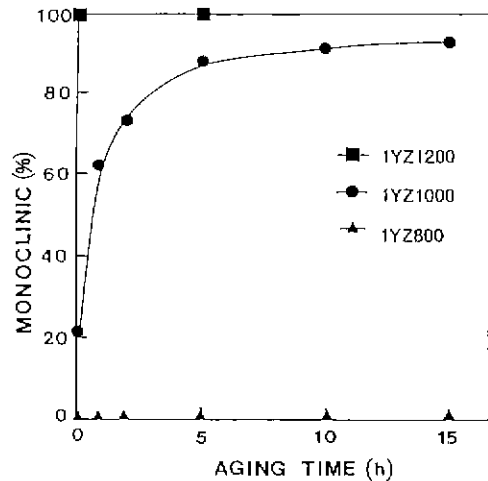


Fig. 3. Variation of monoclinic content with aging time at $250^\circ C$ in 1 mol% Y_2O_3 added zirconia powders.

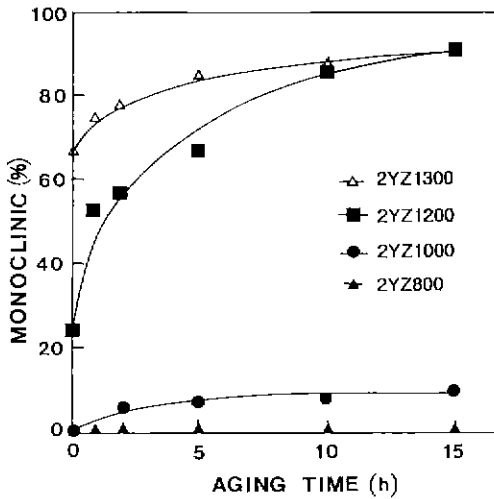


Fig. 4. Variation of monoclinic content with aging time at 250°C in 2 mol% Y_2O_3 added zirconia powders.

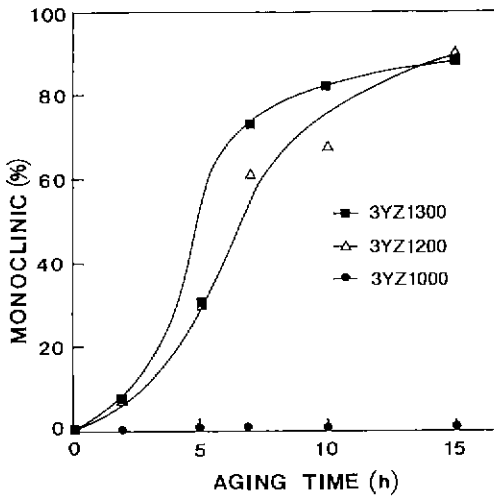


Fig. 5. Variation of monoclinic content with aging time at 250°C in 3 mol% Y_2O_3 added zirconia powders.

이상으로 하소한 분말에서 모두 등온상전이 관찰되었다(Figs. 4, 5). 전체적으로 알코옥사이드 가수분해에 의해 제조된 Y-TZP 분말에서는 1000°C 이상으로 하소한 후 정방정상으로 안정화된 입자에서만 aging시 등온상전이가 진행되었는데, 이것은 1000°C 이상으로 하소된 분말의 경우 구속효과가 정방정상의 상안정화에 기여하고 있음을 의미한다. 그러나 알코옥사이드 가수분해법으로 제조한 분말의 경우, 응집이 비교적 적은 분무열분해 분말과는 달리 하소온도가 높을수록 aging 시 등온상

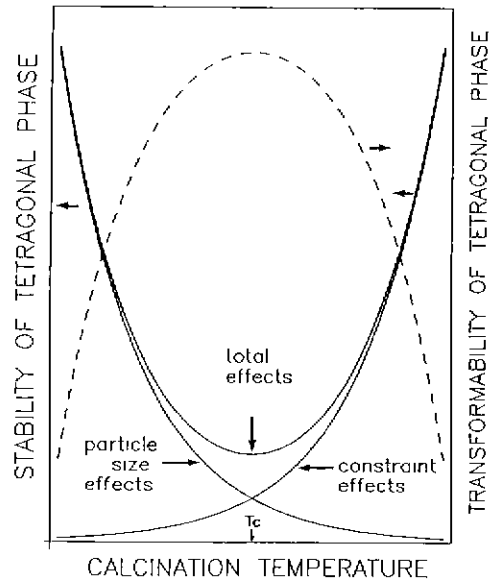


Fig. 6. Schematic diagram of phase stability and transformability with calcined temperature in stabilized tetragonal zirconia powders.

전이가 빨리 진행되는 것으로 미루어 정방정상의 전이도의 크기는 입자크기 효과(또는 하소온도)에 의존하는 것으로 판단된다^{15,16}.

일반적으로 하소온도에 따른 정방정상의 전이도는 Fig. 6과 같이 입자크기 효과와 구속효과에 의해 의존하게 되는데, 하소온도가 증가할수록 입성장 및 입자간 소결이 진행되고, 이에 따라 입자크기 효과는 감소하고 반대로 구속효과는 증가하게 된다. 정방정상의 전이도는 안정화 효과의 합에 반비례하므로 하소온도의 변화에 따른 전이도는 Fig. 6에서 보듯이 임계온도(T_c)까지는 증가하고, 그 이상에서는 점차 감소하게 된다. 그러나 본 실험에서 사용한 가수분해 분말의 경우와 같이, 일차 입자의 크기가 매우 작으면서도 응집이 심한 분말에서는 하소온도가 낮을 경우 입자크기가 작아 정방정상의 안정화 효과는 증가하나, 하소온도가 높을 경우에는 강한 응집 특성으로 인하여 빠른 속도의 입성장이 일어나므로 입자간에 존재하는 구속효과가 감소하여 정방정상의 전이도는 증가하게 된다.

3.3. 등온상전이 분말의 미세구조

Fig. 7은 250°C에서 15시간 aging한 분말의 TEM 사진으로 (a)는 1000°C로 하소한 1 mol%의 Y_2O_3 를 고용한 지르코니아 분말의 입자형상을, 그리고 (b)와 (c)에는 2 mol%와 3 mol%의 Y_2O_3 를 함유한 지르코니아 분말을

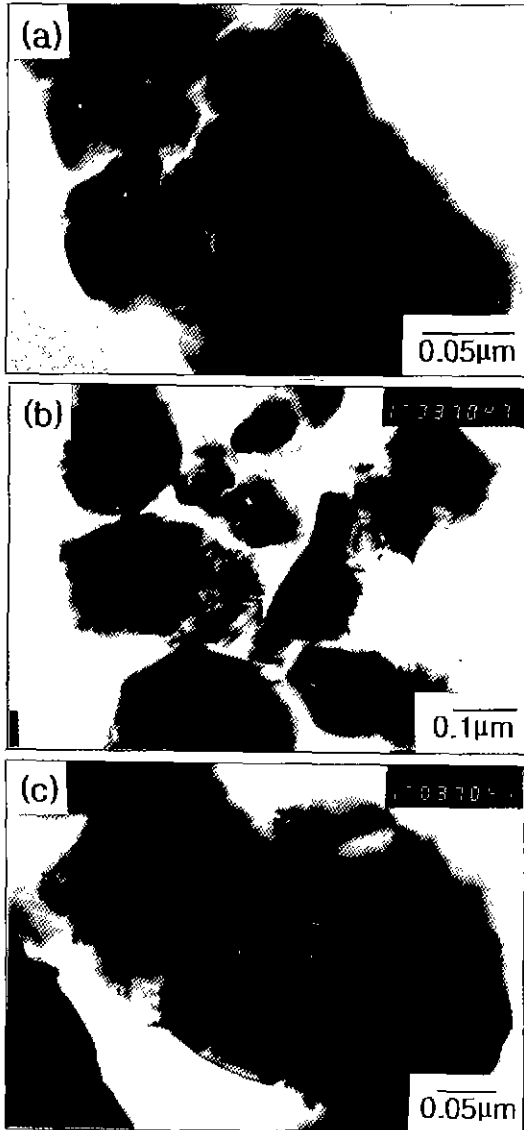


Fig. 7. Transmission electron micrographs of (a) 1YZ 1000, (b) 2YZ1200 and (c) 3YZ1300 powders aged at 250°C for 15 h in humid atmosphere.

각각 1200°C로 하소하여 얻은 분말의 입자형상을 나타내었다. 등온상전이가 일어난 분말의 내부에는 입자 내부에 많은 쌍정이 존재하였으며, 입자간 계면에는 미세균열들이 다수 관찰되었다(Fig. 7의 (a)와 (b)). 이러한 쌍정과 균열들은 마르텐사이트 상전이 시 흔히 관찰되는데, 이는 전이 시 부피팽창에 따른 변형에너지를 감

소시키기 위하여 나타난다^{23,24}). 또한 Fig. 7의 (b)와 (c)에서는 응집입자가 하소시 응집입자내 우선소결로 인하여 하나의 큰 입자로 성장한 형상과 더불어 매우 작은 미립자들이 치밀화된 상태로 존재하는 응집 입자들이 동시에 관찰되었다. 이와 같이 미립자가 강하게 응집된 부분은 하나의 큰 입자로 성장하기 위한 중간상태로 보이며, 이 경우 정방정상 입자는 구속효과가 매우 크기 때문에 안정할 것으로 사료된다.

4. 결 론

Zr-alkoxide로 부터 Y_2O_3 양을 달리하여 가수분해법으로 Y-TZP 분말을 제조한 다음, 각 온도별로 하소하여 정방정상의 상온 안정화와 250°C에서의 등온상전이 거동을 고찰한 결과, 정방정상 지르코니아 입자의 상온 안정화 효과는 하소온도가 낮을 수록, 고용된 Y_2O_3 의 양이 클 수록 증가하였다. 이러한 결과는 Y_2O_3 의 고용 증가에 따른 정방정상과 단사정상간의 화학 자유에너지 차이의 감소와 입자크기의 감소에 따른 표면에너지의 차이가 증가하였기 때문인 것으로 사료되었다. 알코옥사이드 가수분해법으로 얻은 Y-TZP 분말의 등온상전이 거동을 관찰한 결과, 1000°C 이하로 하소한 정방정상 지르코니아 분말에서는 aging 동안 등온상전이가 일어나지 않았으며, 반면에 1000°C 이상의 고온에서 하소한 정방정상 지르코니아 분말에서는 등온상전이가 활발하게 진행되었다. 이러한 거동은 저온 aging 시 계면에서의 응력완화에 의하여 준안정상인 정방정상이 안정상인 단사정상으로 등온상전이를 일으키기 때문인 것으로 고찰되었다. 결과적으로 열역학적 요인(입자크기 효과 및 고용효과)에 의해서만 상온 안정화된 정방정상 지르코니아 입자에서는 aging 시 등온상전이가 일어나지 않고, 반면에 동력학적인 요인(구속효과)의 기여에 의하여 상온 안정화된 정방정상 입자에서는 등온상전이가 활발히 진행되었다. 등온상전리로 생성된 단사정상 입자의 내부에는 많은 쌍정과 미세균열들이 존재하였는데 이는 상전이시 변형에너지를 감소시키기 위한 것으로 사료되었다.

감사의 글

이논문은 1995년도 조선대학교 학술연구비 지원 및 우수연구센터 기자재 활용에 의해 연구되었으며, 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, "Ceramic Steel?" *Nature*, **258**, 703-704 (1975)
2. T.K. Gupta, F.F. Lange and J.H. Bechtold, "Effect of Stress Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase," *J. Mater. Sci.*, **13**, 1464-1470 (1978).
3. R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," *J. Phys. Chem.*, **69**(4), 1238-1243 (1965).
4. A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven and M. Ruhle, "Stability of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 642-650 (1982).
5. T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadoff and B.R. Rossing, "Stabilization of Tetragonal Phase in Polycrystalline Zirconia," *J. Mater. Sci.*, **12**, 2421-2426 (1977).
6. H.G. Scott, "Phase Relationships in the Zirconia-Yttria System," *J. Mater. Sci.*, **10**(9), 1527-1535 (1975).
7. K. Kobayashi, H. Kuwajima and T. Massaki, "Phase Change and Mechanical Properties of ZrO_2 - Y_2O_3 Solid Electrolyte after Aging," *Solid State Ionics*, **3/4**, 489-495 (1981).
8. M. Watanabe, S. Iio and I. Fukuura, "Aging Behavior of Y-TZP," *Adv. Ceram.*, **12**, 391-398 (1984).
9. T. Sato and M. Shimada, "Transformation of Yttria Doped Tetragonal ZrO_2 Polycrystals by Annealing in Water," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(6), 356-59 (1985).
10. F.F. Lange, G.L. Dunlop, and B.I. Davis, "Degradation during Aging Transformation Toughened ZrO_2 - Y_2O_3 Materials at 250°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 237-40 (1986).
11. H.Y. Lu and S.Y. Chen, "Low Temperature Aging of t- ZrO_2 Polycrystals with 3 mol% Y_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 237-40 (1986).
12. M. Yoshimura, "The Effects of High Temperature and High Pressure Water on the Low Temperature Degradation Behavior of Y-TZP," *Yogyo Kyokaishi*, **96**(3), 265-270 (1988).
13. M. Schubert and G. Petzow, "Microstructural Investigation on the Stability Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia," *Adv. Ceram.*, **24A**, 21-28 (1988).
14. M. Yoshimura, "Phase Stability of Zirconia," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(12), 1950-1955 (1988).
15. J.K. Lee and H. Kim, "Isothermal Phase Transformation by Aging at 250°C in 2Y-TZP Powders," *Ceram. Inter.*, **19**(5), 339-346 (1993).
16. J.K. Lee and H. Kim, "Spontaneous Martensitic Transformation at Room Temperature in 2Y-TZP Powders," *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**(13), 976-978 (1993).
17. J.K. Lee and H. Kim, "Microstructural Development on the Isothermal Phase Transformation during Aging at 250°C in 2Y-TZP," *J. Mater. Sci.*, **29**(1), 136-140 (1994).
18. J.K. Lee and H. Kim, "Surface Crack Initiation in 2Y-TZP Ceramics by Low Temperature Aging," *Ceram. Inter.*, **20**(6), 413-418 (1994).
19. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(6), 303-305 (1972).
20. K. Haberko, "Characteristics and Sintering Behavior of Zirconia Ultrafine Powders," *Ceram. Inter.*, **5**(4), 148-154 (1979).
21. H. Toraya, "Effect of $YO_{1.5}$ Dopant on Unit Cell Parameter of ZrO_2 at Low Constants of $YO_{1.5}$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 662-664 (1989).
22. H. Schubert, "Anisotropic Thermal Expansion Coefficients of Y_2O_3 -Stabilized Tetragonal Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 270-271 (1986).
23. F.F. Lange and D.J. Green, "Effect of Inclusion Size on the retention of Tetragonal ZrO_2 : Theory and Experiments," *Adv. Ceram.*, **3**, 217-225 (1981).
24. F.F. Lange, "Transformation Toughening Part 1: Size Effects Associated with the Thermodynamics of Constrained Transformation," *J. Mater. Sci.*, **17**, 225-234 (1982).