

^{18}O 을 함유하는 Y-TZP의 저온열화거동

김 병 국

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

(1996년 1월 15일 접수)

Low Temperature Degradation Behavior of ^{18}O -Containing Y-TZP

Byung-Kook Kim

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

(Received January 15, 1996)

요 약

산소포논(phonon)이 Yttria안정화 정방정 지르코니아 소결체(Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals, Y-TZP)의 저온열화에 큰 영향을 미치는 사실을 실험적으로 밝혔다. Y-TZP의 저온열화(정방정 \rightarrow 단사정 상전이) 현상은 Y-TZP의 ^{16}O 을 ^{18}O 으로 치환함으로써 급격히 저하되었다. 이는 ^{16}O 이 보다 무거운 ^{18}O 으로 치환됨에 따라 임계변위 이상에서 산소원자가 존재할 확률이 감소하는 데 기인하는 것으로 설명하였다.

ABSTRACT

It was experimentally identified, for the first time, that oxygen phonons play an important role in the low temperature degradation (tetragonal \rightarrow monoclinic phase transformation) of yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP). The degradation accompanied by immersing the samples in the boiling water were markedly reduced by substituting of ^{18}O for ^{16}O in Y-TZP. This was attributed to the heavier mass of ^{18}O which leads to the smaller probability to find oxygen atoms beyond certain critical displacements.

Key words : Y-TZP, low temperature degradation, Martensitic transformation, Phonon, Isotopic exchange technique, Raman spectra

1. 서 론

Yttria안정화 정방정 지르코니아 소결체(Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals, Y-TZP)는 높은 파괴강도와 파괴인성으로 수많은 연구의 대상이 되어 왔다. 이러한 우수한 기계적 성질은 Y-TZP내부에서 crack이 전파되어 갈 때 crack선단 부근의 준안정상인 정방정상에서 안정상인 단사정상으로 비가역적 $t \rightarrow m$ (tetragonal phase \rightarrow monoclinic phase) 상전이가 일어남으로써 crack전파 에너지를 흡수한다는 상전이강화(transformation toughening)에 기인한다.¹⁾ 하지만 이러한 Y-TZP를 100-400°C의 저온에서 열처리하면 특히 수분의 존재 하에서 $t \rightarrow m$ 상전이에 따른 microcrack에 의해 기계적 성질이 급격히 저하한다(low temperature degradation, 저온열화).²⁾ Y-TZP에서의 $t \rightarrow m$ 상전이는 이와 같은 양면성을 지닌다.

Y-TZP에서의 $t \rightarrow m$ 상전이는 마텐사이트상전이가

다.³⁾ 마텐사이트상전이는 first order이고 displacive인 무확산구조변화로 정의되며⁴⁾ 그 kinetics는 핵생성에 의해 결정된다.^{5,6)} Y-TZP에서의 $t \rightarrow m$ 마텐사이트상전이의 핵생성기구에 대해서는 방대한 연구가 이루어져 있다.⁶⁻¹⁰⁾ Clapp¹¹⁾은 마텐사이트상전이가 모격자 특정지역의 strain으로부터 야기된 elastic instability에 의해 발생되며 이 특정지역의 격자진동, 즉 포논(phonon)이 핵생성과정에서 중요한 역할을 한다고 보고하였다. 그는 이러한 마텐사이트상전이의 우선적 핵생성위치를 localized soft mode (LSM) center라고 명명하였다. Heuer와 Rühle¹⁰⁾는 Y-TZP에서 stress집중을 받는 입계와 입자구석(grain corner)에서 우선적으로 핵생성이 일어나는 현상을 투과전자현미경으로 밝혀냄으로써 Clapp이 제안했던 LSM기구를 실험적으로 입증하였다.

이와 같이 LSM기구가 Y-TZP에서의 $t \rightarrow m$ 마텐사이트상전이의 진정한 핵생성기구라면 구성원자들의 격자진동 또는 포논에 의해서도 핵생성이 영향을 받을 것

으로 사료되지만 지금까지 이에 대한 보고는 없었다. 따라서 본고에서는 ^{16}O 과 원자량은 물론 원자진동의 진폭 및 주파수가 다른 ^{18}O 을 함유하는 Y-TZP의 저온열화거동을 조사함으로써 밝혀진 $t \rightarrow m$ 마텐사이트상전이에 미치는 격자진동의 영향에 대해 보고하고자 한다. 얻어진 실험결과는 원자진동을 양자역학적으로 취급하여 반정량적으로 해석하였다.

2. 실험방법

2 mole% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 분말(TZ-2Y, Tosoh, Tokyo, Japan)을 출발물질로 사용하였다. 3×10^7 Pa의 압력으로 일축가압 성형한 후 1.3×10^8 Pa의 압력으로 정수압 성형하였다. 300°C/hr 의 승온·냉각속도로 1500°C 공기 중에서 24시간 소결하고 9, 3, 1, $0.5 \mu\text{m}$ diamond paste로 순차적으로 연마하였다.

^{18}O 을 함유하는 Y-TZP(^{18}O -Y-TZP)를 제조하기 위하여 연마한 시편을 200 torr의 $4.8\% \text{ }^{16}\text{O}_2\text{-}95.2\% \text{ }^{18}\text{O}_2$ 혼합가스 중에서 1000°C , 24시간 열처리하였다. ^{16}O 을 함유하는 Y-TZP(^{16}O -Y-TZP)를 제조하기 위하여 역시 연마한 시편을 200 torr의 $100\% \text{ }^{16}\text{O}_2$ 가스 중에서 1000°C , 24시간 열처리하였다. ^{16}O - ^{18}O 교환반응의 실험 절차 및 장치는 전보에 자세히 기술되어 있다.¹²⁻¹⁴⁾

^{16}O -Y-TZP와 ^{18}O -Y-TZP를 끓는 물에 0-32 시간 담금으로써(끓는 물 처리) $t \rightarrow m$ 상전이가 일어나게 한 후 라만분광법으로 상분석하였다. 라만스펙트럼은 triple polychromator와 1024 channel intensified photodiode array detector로 구성된 Dilor XY Raman spectrometer로 측정하였다. 여기광원으로는 Ar ion laser (514.53 nm)를 사용하였으며 노광시간은 1초, 적산회수는 20회이었다.

3. 결 과

Fig. 1은 0-32시간 끓는 물 처리한 ^{16}O - 및 ^{18}O -Y-TZP의 라만스펙트럼이다. 끓는 물 처리하지 않은 경우 $100\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ 에서 여섯 개의 라만밴드를 갖는 전형적인 정방정 지르코니아의 라만스펙트럼을 관찰할 수 있다.¹³⁾ 하지만 끓는 물 처리시간이 증가함에 따라 단사정 지르코니아 라만스펙트럼의 가장 큰 특징인 180 및 190 cm^{-1} 에서 두 개의 라만밴드가 나타나고 그 강도도 증가한다. 이로부터 끓는 물 처리시간이 증가함에 따라 Y-TZP에서의 $t \rightarrow m$ 상전이가 촉진된다는 사실을 알 수 있다.

^{16}O -Y-TZP의 라만스펙트럼을 주목하면 $120\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 정방정 지르코니아의 라만밴드가 2개($260, 150$

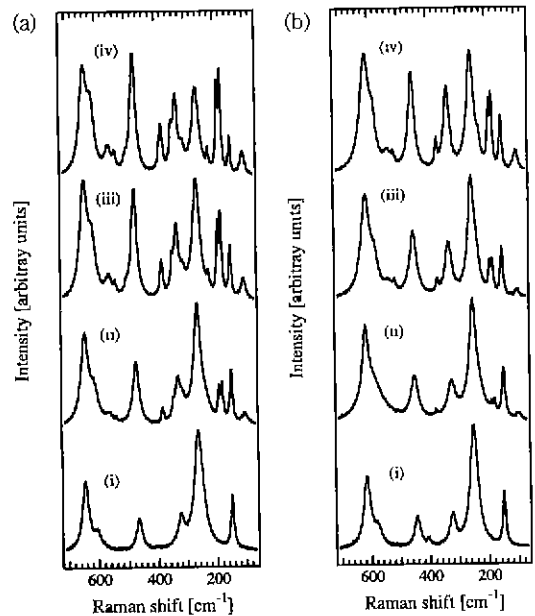


Fig. 1. Raman spectra of the ^{16}O - (a) and the ^{18}O -Y-TZP (b) immersed in boiling water for 0h (i), 8h (ii), 16h (iii), and 32h (iv).

cm^{-1}), 단사정 지르코니아의 라만밴드가 3개($220, 190, 180 \text{ cm}^{-1}$) 관찰됨을 알 수 있다. ^{18}O -Y-TZP의 라만스펙트럼도 260 cm^{-1} 의 라만밴드가 ^{16}O - ^{18}O 치환에 의하여 250 cm^{-1} 로 이동한 것을 제외하고는 ^{16}O -Y-TZP의 라만스펙트럼과 동일하다. 따라서 정방정/단사정 2상 Y-TZP의 라만밴드 적분강도를 비교함으로써 상분석을 행할 수 있다. 본 실험에서 얻어진 라만스펙트럼을 비선형 최소자승법을 이용하여 Lorentz 곡선으로 fitting하여¹⁴⁾ 적분강도를 계산한 후 단사정분율(monoclinic fractions, f_m)을 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$f_m = \frac{I_m^{180} + I_m^{190}}{I_m^{150} + I_c^{260-250} + I_m^{180} + I_m^{190}} \times 100[\%]$$

여기서 I_m^{180} , I_m^{190} , I_m^{150} , $I_c^{260-250}$ 은 각 라만밴드의 적분강도이다. 아래첨자는 그 라만밴드가 속하는 상을 의미하며 위첨자는 각각의 라만밴드의 라만시프트 값이다. 이와 같이 계산된 단사정분율은 절대 값은 아니지만 상대적인 단사정분율의 변화를 알 수 있는 유용한 지표가 될 수 있다.

Fig. 2는 ^{16}O - 및 ^{18}O -Y-TZP에서의 단사정분율의 끓는 물 처리시간 의존성이다. 끓는 물 처리시간이 동일할 때 ^{16}O -Y-TZP의 단사정분율은 ^{18}O -Y-TZP의 단사정분율보다 항상 큰 값을 갖는다. 끓는 물 처리에 의하여

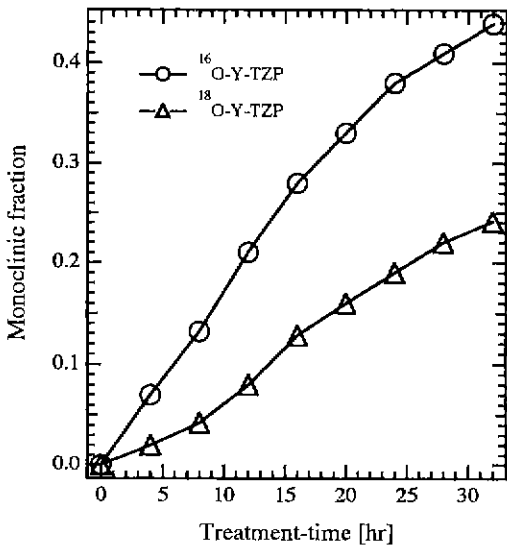


Fig. 2. Monoclinic fractions in the ¹⁶O- and the ¹⁸O-Y-TZPs after the treatments in boiling-water.

¹⁸O-Y-TZP보다 ¹⁶O-Y-TZP가 더 빠른 속도로 단사정 지르코니아로 상전이가 일어남을 알 수 있다. 다시 말해서 Y-TZP에서의 저온열화현상은 ¹⁶O을 ¹⁸O으로 치환함에 의하여 감소한다.

4. 고 찰

마텐사이트 상전이가 일어나려면 원자들은 격자진동 또는 포논(phonon)에 의해 평형위치로부터 이탈하지 않으면 안된다. 이 때 중요한 것은 포논의 진폭이나 주 파수보다는 어떤 임계변위(critical displacement)를 넘어선 곳에서의 원자의 존재확률이다. 단순화를 위하여 고정된 zirconium 원자에 붙어 조화진동을 하고있는 산소원자를 모델로 생각한다. 이와 같은 모델은 zirconium의 원자량(91.2)이 산소의 원자량(16.0 또는 18.0)보다 5배 이상 크기 때문에 좋은 근사라고 할 수 있다. 실제 Bi₂Sr₂Ca₁₁Y_{0.2}Cu₄O_{8+δ}에서의 Cu (63.5)-O (16.0) 또는 Bi (209.0)-O (16.0) 결합을 고정된 무거운 금속원자에 붙어 진동하는 가벼운 산소원자의 결합으로 모델화할 수 있었다.¹⁵⁾ 이 때, 산소원자의 존재확률은 다음과 같은 파동함수의 제곱으로 표현된다.¹⁶⁾

$$\Psi_0(q) = (\alpha/\pi)^{1/4} \exp(-\alpha q^2/2)$$

$$\Psi_1(q) = (\alpha/\pi)^{1/4} (2\alpha)^{1/2} q \exp(-\alpha q^2/2)$$

$$\Psi_2(q) = (\alpha/\pi)^{1/4} (1/\sqrt{2}) (2\alpha q^2 - 1) q \exp(-\alpha q^2/2)$$

여기서 Ψ_0 = 기저진동상태의 파동함수

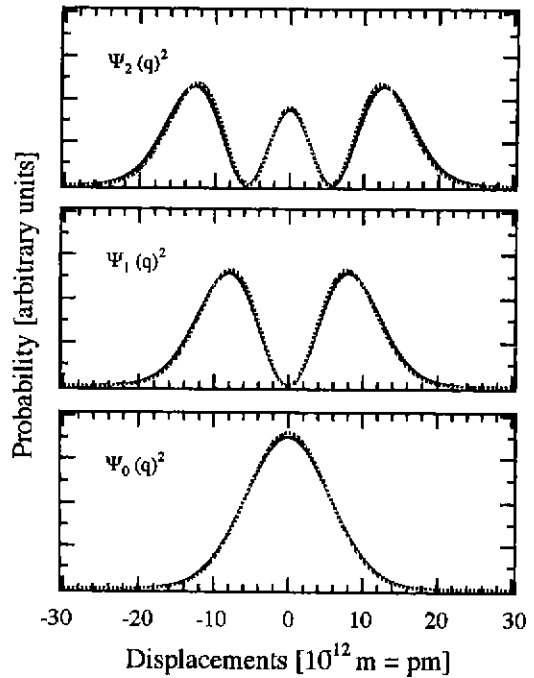


Fig. 3. Plot of the probability to find the oxygen atom versus the displacement from the equilibrium position in the model of Zr-¹⁶O and Zr-¹⁸O. Solid lines are for the Zr-¹⁶O and dotted lines are for the Zr-¹⁸O. The force constant (k) was assumed to be 10² N/m.

Ψ_1, Ψ_2 = 일차 및 이차 여기진동상태의 파동함수

$$\alpha = 2\pi \frac{\sqrt{k\mu}}{h}$$

h = Planck 상수

k = 구성원자 1과 2간의 힘의 상수

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \text{ 구성원자 1과 2간의 유효질량}$$

m_1, m_2 = 구성원자 1과 2의 질량

q = 원자들의 평형상태로부터의 변위이다.

Fig. 3은 Zr-¹⁶O와 Zr-¹⁸O 결합에서 산소원자의 평형 위치로부터의 변위에 따른 존재확률의 변화이다. 힘의 상수(k)는 Zr-O신축진동에 대해 약 400 cm⁻¹의 라만시프트 값을 갖는 10² N/m (1 mdyn/Å)로 가정하였다. 질량 m이 증가할수록 임계변위(예를 들어 20×10⁻¹² m = 20 pm)를 넘어 산소원자가 존재할 확률은 감소한다. 이 존재확률($\Psi_n(q)^2$)은 α에, 따라서 힘의 상수(k)와 질량(m)에 의존한다. Zr-¹⁸O결합에 대한 힘의 상수는 Zr-¹⁶O결합에 대한 힘의 상수와 크게 다르지 않으므로 존재확률은 질량(m)에 의해 결정된다.

이와 같이 Y-TZP에서 ^{16}O 을 ^{18}O 으로 치환함에 따른 $t \rightarrow m$ 상전이의 저하는 ^{16}O 보다 무거운 ^{18}O 의 치환에 의한 임계변위 이상에서의 산소원자 존재확률 감소에 의한 것으로 해석된다. 비록 실제 Y-TZP에서의 $t \rightarrow m$ 상전이에 대한 정량적 취급이 이와 같이 단순하지는 않겠지만, 이러한 양자역학적 고찰은 최소한 일부는 본 실험에서 얻어진 실험결과를 설명해 준다.

5. 결 론

^{16}O 을 ^{18}O 으로 치환함으로써 Y-TZP의 저온열화현상은 급격히 감소되었다. 이는 임계변위를 넘어서 산소원자의 존재확률의 감소로 설명하였다. 격자진동 또는 포논은 Y-TZP에서의 저온열화현상에 있어서 중요한 역할을 한다.

REFERENCES

- G.M. Wolten, "Diffusionless Phase Transformation in Zirconia and Hafnia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(9), 418-422 (1963).
- R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, "Ceramic, Steel?," *Nature (London)*, **258**, 703-704 (1975).
- K. Kobayashi, H. Kuwajima and T. Masaki, "Phase Change and Mechanical Properties of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Solid Electrolyte after Aging," *Solid State Ionics*, **3/4**, 489-493 (1981).
- M. Cohen and C.M. Wayman, *Metallurgical Treatises*; pp.445. Metallurgical Society AIME, Warrendale, PA, 1981.
- N.N. Thadhani and M. Meyers, "Kinetics of Isothermal Martensitic Transformation," *Prog. Mater. Sci.*, **30**(1), 1-37 (1986).
- M. R R hle and A.H. Heuer, "Phase Transformations in ZrO_2 -Containing Ceramics: II, The Martensitic Reaction in $t\text{-ZrO}_2$ "; pp 14-32 in *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II. Edited by N. Claussen, M. R le, and A.H. Heuer. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
- I.-W. Chen and Y. H Chiao, "Martensitic Nucleation in ZrO_2 ," *Acta Metall.*, **31**(10), 1627-1638 (1983).
- G. B. Olson and M Cohen, "Perspective on Martensitic Nucleation," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **11**, 1-30 (1981).
- S. Burke and R.C. Garvie, "Soft Phonon Modes and the Monoclinic-Tetragonal Phase Transformations in Zirconia and Hafnia," *J. Mater. Sci.*, **12**(7), 1487-1490 (1977).
- A.H. Heuer and M. R hle, "On the Nucleation of the Martensitic Transformation in Zirconia (ZrO_2)," *Acta Metall.*, **33**(12), 2101-2112 (1985).
- P.C. Clapp, "Localized Soft Mode Theory for Martensitic Transformations," *Phys. Stat. Solidi (b)*, **57**(2), 561-569 (1973).
- B.-K. Kim, S. J Park and H. Hamaguchi, "Determination of the Oxygen Self-Diffusion Coefficients in Y_2O_3 -Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals by Raman Spectrometric Monitoring of the ^{16}O - ^{18}O Exchange Reaction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(8), 2119-2122 (1993).
- B.-K. Kim, S. J. Park and H. Hamaguchi, "Raman Spectrometric Determination of the Oxygen Self-Diffusion Coefficients in Oxides," *J. Am Ceram. Soc.*, **77**(10), 2648-2652 (1994).
- W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*; pp. 517-565. Cambridge University Press. Cambridge, 1988.
- B.-K. Kim, M. Kakihana, M. Yashima, M. Yoshimura, S. J. Park and H. Hamaguchi, "Raman Spectroscopic Evidence of the Site-Selective Isotopic Substitution of Oxygen in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8.8}$ and Mode Assignment of Oxygen Vibrations," *Phys. Rev. B*, **49**(21), 15388-15391 (1994).
- I. Nakagawa, *Shindou Bunkougaku* (in Japanese); pp. 5-18 Gakkai Shuppan Center, Tokyo, 1987.