

Y-TZP에서 표면 처리에 따른 저온열화 거동의 직접적 관찰

정태주* · 김혜성^a

국립안동대학교 신소재공학부, 의료·바이오소재연구센터,
^a국립부산대학교 나노소재공학과

Direct Observation on the Low Temperature Degradation Due to Surface Treatment in Y-TZP

Tai-Joo Chung* and Hye-Sung Kim^a

School of Materials Science and Engineering, Center of Biomedical Materials and Biotechnology,
Andong National University, Andong, Kyungbuk 760-749, Korea

^aDepartment of Nanomaterials Engineering, College of Nanoscience & Nanotechnology,
Pusan National University, Miryang, Kyongnam 627-706, Korea

(Received March 24, 2010, Revised April 20, 2010, Accepted May 3, 2010)

Abstract Low temperature degradation behavior in yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystal (Y-TZP) ceramics was microscopically observed from the phase contrast between monoclinic surface and tetragonal matrix. The degradation behavior was dependent on the surface treatment of sintered Y-TZP, even if the sintering history is same. In the mirror polished specimen, the monoclinic layer appeared in a uniform thickness from the surface. On the contrary, for the specimen with coarse scratch, the thickness of degraded surface was more than double especially from the coarse scratch. Since the scratch results in local deformation, the residual stress should be induced around the scratch. With the transformation from tetragonal to monoclinic, the volume expansion exerts a stress on a neighboring grains and promotes a successive phase transformation. Such a autocatalytic effect can be triggered from the part of coarse scratch.

Keywords : Zirconia, Degradation, Tetragonal, Monoclinic, Autocatalytic effect

1. 서 론

Y-TZP(Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal)는 통상 입자가 1 μm 이하인 정방정으로 구성되어 있는데, 응력유기 상전이(stress-induced phase transformation)로 정방정이 단사정으로 상전이하며 강도 및 인성을 증진시키는 전이강화 세라믹스(transformation toughened ceramics)이다. 이는 세라믹스의 취성 개선을 위한 효과적 방법으로 많은 연구가 진행되어 왔다[1]. 또한 이온 전도성이 뛰어난 이트리아 안정화 지르코니아는 산소센서 및 연료전지 등 그 응용성이 매우 다양하다[2-3]. 하지만 Y-

TZP는 100°~400°C에서 열처리할 경우 자발적으로 정방정에서 단사정으로의 상전이가 일어나며 많은 균열이 발생하여 기계적 성질이 급격히 저하되는 단점이 있다. 이런 현상을 저온 열화거동(low temperature degradation)이라 하며 이로 인해 다양한 응용성에 많은 제한을 받고 있다[4-5]. 이러한 열화거동은 수분이나 산, 염기 등의 용액이 존재할 때 가속되며, 반면 수분이 배제된 진공이나 건조질소, 이산화탄소 등의 비활성 기체 분위기에서는 지체된다[6-7]. 또한 열화 거동의 원인인 상전이는 소결체의 입자크기가 작을수록 억제되고, Y_2O_3 의 고용량이 증가할수록 지체되며, 표면부터 진행되는 특징을 갖는다[7].

*Corresponding Author : [Tel : +82-54-820-5886; E-mail : tjchung@andong.ac.kr]

저온 열화거동에 대한 기구는 명확히 밝혀지지 않았지만 이를 억제하기 위해서는 Y-TZP에 안정화제 산화물을 고용시키는 방법, 입자크기를 작게 하는 방법, 알루미늄 등 고탄성 물질을 혼합하는 방법 등이 보고되었다[8-10]. 그러나 이와 같이 시편 전체의 열화를 억제하는 방법은 응력유기 상전이에 의한 인성 증진효과도 동시에 감소시키는 단점이 있다. 한편 표면부터 열화가 발생하는 것을 고려하여 정방정 지르코니아 표면에 보호층을 형성하여 열화를 억제하는 방법이 제안되었다[4, 6, 11, 12]. 이는 Y-TZP 내부를 원래의 소결체와 같이 유지할 수 있어 내부의 기계적 성질을 보전할 수 있는 장점이 있는 것으로 판단된다. 이로는 Al_2O_3 를 CVD(Chemical Vapor Deposition) 코팅하는 것과 연마 후 재열처리하여 표면부를 미세한 입자로 재결정화시키는 방법이 있다[6, 11]. 그러나 CVD 코팅 경우는 많은 비용이 들고, 표면 연마법은 단순한 형상에만 응용이 가능한 단점이 있을 것이다. 또한 표면부의 안정화제 양을 증가시켜 정방정 지르코니아 표면을 입방정으로 대체하면 열화를 억제할 수 있는데, 그 예로 Y-TZP 성형체를 Y_2O_3 등 안정화제 산화물 분말에 묻고 소결하는 방법이 보고된 바 있다[4, 12]. 이 경우에는 표면에 기공을 많이 함유한 큰 입자로 구성된 입방정 층이 형성되므로 기계적 성질이 저하될 것으로 생각된다.

지르코니아는 양이온 외에 질소가 고용되어도 안정화될 수 있는데[13-17], 이를 이용하여 치밀한 입방정 지르코니아를 표면에 형성하여 강도의 저하를 줄이며 저온 열화를 억제할 수 있는 효율적인 방법이 보고된 바 있다[14]. 하지만 이 방법은 600°C 이상의 고온에서는 적용하기 어렵고, 심미적 측면이 중요한 치과재료에 사용이 제한될 것으로 예견된다. 따라서 본 연구에서는 표면 처리 상태에 따라 저온 열화 현상이 발생하는 양상을 직접적으로 관찰하여 이로부터 저온열화 단점을 최소화할 수 있는 방법을 제안하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 분말은 지르코니아에 안정화제로 Y_2O_3 가 3 mol% 첨가된 TZ-3Y(Tosoh Co., Japan) 분말로서, 이들의 평균 입자크기는 0.3 μm , 분말의 비표면적은 약 16 m^2/g 이었다.

TZ-3Y 원료분말을 15 MPa 압력으로 1차 성형하고 이를 다시 약 150 MPa의 압력으로 3분간 정수압 성형하여 상대밀도가 45% 이상인 성형체를 얻었다. 이러한 성형체는 대개 1400~1500°C 소결온도에서 치밀화되지만, 상전이가 잘 발생할 수 있는 큰 입자를 가진 소결체를 제조하기 위하여 5°C/min로 승온하여 1600°C에서 3시간 소결한 후 10°C/min로 냉각하였다. 소결체 표면에 일정한 방향성을 갖는 scratch를 만들기 위하여 만능연삭기를 사용하여 일정한 방향으로 연삭하였다. 이때 200번과 800번 다이아몬드 휠을 사용하여 연삭하였는데, 200번으로 연삭한 후 800번으로 연삭할 때는 90° 회전하여 수직 방향으로 연삭하였다. 이는 연삭흔 간의 상호작용을 줄이기 위함이었다. 또한 800번 휠을 이용해 연삭할 때는 일부는 표면을 완전히 경면처리하기 위하여 충분히 연삭하였으며, 일부는 연삭량을 적게 하여 일부 거친 scratch가 표면에 잔류하도록 조정하여 두 종류의 시편을 제조하였다. 이러한 방향성 있는 연삭 후, 6 μm , 1 μm 다이아몬드 연마제로 미세 연마하였으며, 미세 연마 후에도 일부 방향성있는 거친 scratch는 잔류하도록 조정하였다.

미세 연마한 시편을 공기 중에서 1400°C 2시간 열부식하여 주사전자현미경으로 미세조직을 관찰하였다. 여기서 각 시편 당 1000개 이상의 입자에 대해서 단선분석 방법으로 측정된 평균크기에 1.5배를 곱하여 평균입자 크기를 구하였다[18]. 또한 표면에 잔류하는 거친 scratch가 시편에 미치는 영향을 파악하기 위해 경면 처리된 시편과 잔류 scratch가 존재하는 시편에 대해 4점 곡강도를 비교하였다. 곡강도 시편은 미국 MIL-STD 1942 규격에 따라 1.5×2.0×25 mm의 크기로 가공하였으며, Instron(model 4467, Instron Co., USA)을 사용하여, 하중속도는 0.5 mm/min, span 간격은 20 mm로, 같은 실험 조건의 시편에 대해 5회 측정하여 4점 곡강도 값을 얻었다. 이때 잔류 scratch는 곡강도 시험에서 인장응력이 가해지는 면에 존재하도록 하였으며 그 방향은 응력 방향과 수직이 되게 하였다.

소결 후와 저온 열처리 후의 결정상 변화를 확인하기 위해 X-선 회절기(CN2013, Rigaku, Japan)의 $Cu K_{\alpha}$ 선을 사용하여 X-선 회절분석하였다. 이때 가속 전압은 40 kV, 전류는 25 mA이었다. 회절분석을 2 θ =20°~80°에서 행하였는데, 단사정량은 2 θ =27°~33°에

서 step scanning mode로 0.02° step, 5초의 조건으로 상세히 분석하여 정방정 혹은 입방정의 (111) 강도와 단사정의 (111), (11 $\bar{1}$) 강도로부터 정량 분석하였다. 이때 구한 적분강도에 Garvie-Nicholson식을 [19] 보정한 Toraya등의[20] 식을 적용하여 단사정량의 부피분율을 정량 분석하였는데, 그 식은 다음과 같다.

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_{i,c}(111) + I_m(11\bar{1})} \quad (1)$$

$$V_m(\%) = \left[\frac{1.311X_m}{1 + 0.311X_m} \right] \times 100 \quad (2)$$

여기서, $I_{i,c}(111)$, $I_m(111)$, $I_m(11\bar{1})$ 은 각각 정방정 혹은 입방정의 (111)면, 단사정의 (111), (11 $\bar{1}$)면의 적분 강도를 의미하며, X_m 과 V_m 은 이로부터 구한 시편 내의 단사정 입자들의 몰분율 및 부피 상분율을 나타낸다. 또한 200°C에서 100시간 저온 열처리한 시편을 수직 절단 후 이를 1 μm 다이아몬드 연마제와 0.05 μm 실리카로 미세 연마하여 광학 현미경으로 표면 부분을 관찰하였다. 이로부터 표면 상태에 따른 저온 열화 거동의 변화 양상을 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 원료 분말 성형체를 1600°C에서 3시간 소결하여 얻은 3Y-TZP 시편을 미세 연마한 후 공기 중에서 1400°C에서 2시간 열부식하여 관찰한 미세 조직 사진이다. 이때 상대밀도는 99% 이상으로 완전히 치밀화된 상태이었으며, 평균입자 크기는 약 1 μm 정도이었다.

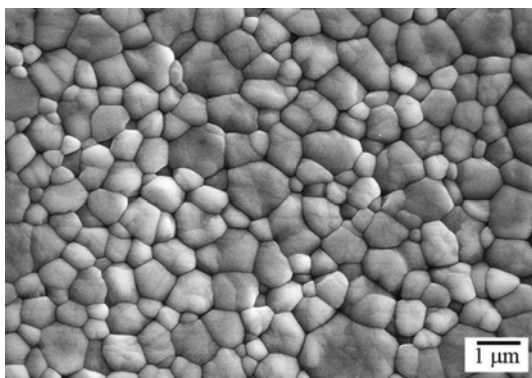


Fig. 1. Microstructure of the 3Y-TZP specimen sintered at 1600°C for 3h in air.

소결체의 결정상을 확인하기 위하여 미세 연마한 표면에 대해 2θ=20°~80°에서 X-선 회절 분석하였다. 회절 패턴 중 27°~37° 부근의 X-선 회절 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 1600°C에서 3시간 소결하여도 소결체에 단사정 상이 거의 생성되지 않았음을 그림 2(a)로부터 알 수 있었다. 또한 그림 2(a)의 34°~36° 부근에 생성되는 (002), (200) 회절 피크와 72°~76° 부근의 (004), (400) 회절 패턴을 비교 분석한 결과 1600°C에서 3시간 소결하여 얻은 3Y-TZP 시편은 대부분이 정방정 상이지만 입방정이 일부 혼합되어 있음을 확인할 수 있었다. 그림 2(b)에 3Y-TZP 소결체를 200°C에서 20시간 저온 열처리한 후의 X-선 회절 분석 결과를 함께 나타내었는데, 이 경우에는 소결체 표면부에 20시간만 저온 열처리하여도 상당량의 단사정이 생성되어 있음을 관찰할 수 있었다. 이때 구한 적분강도를 Garvie-Nicholson식을 [19] 보정한 Toraya등의[20] 식에 적용하여 단사정량의 부피분율을 정량 분석한 결과 65%로 나타났다. 저온 열처리 시간을 100시간으로 증가시켜도 그림 2(b)의 X-선 회절 패턴은 유사하였으며, 단사정량도 70% 정도로 큰 변화는 없었다.

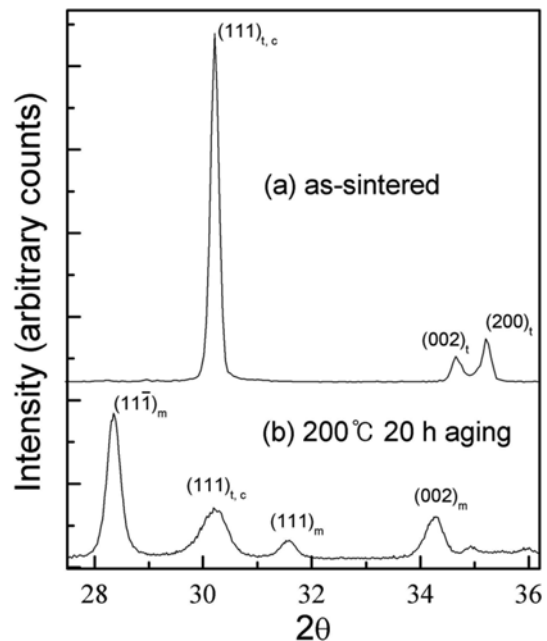


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the surface of 3Y specimens sintered at 1600°C for 3h (a) before and (b) after low temperature aging at 200°C for 20h.

표면 상태에 따른 저온 열화 거동을 관찰하기 위해 소결체 표면에 일정한 방향성을 갖는 scratch를 실험방법에서 설명한 바와 같이 의도적으로 제조하였다. 이를 통해 표면이 완전 경면 처리된 시편과 경면 처리되었지만 일부 굽은 scratch가 표면에 존재하는 시편, 두 종류의 시편을 제조하였다. 이러한 시편에 대해 4점 곡강도 값을 비교하였다. 경면 처리한 시편의 경우는 762 ± 36 MPa로 나타났으나, 거친 scratch가 표면에 존재하는 시편은 320 ± 25 MPa로 강도 값이 표면에 의도적인 결함이 없는 경우의 50%도 되지 않았다. 이는 표면에 존재하는 scratch가 비교적 큰 결함으로 표면에 존재하며, 그 영향으로 인해 강도 값이 크게 저하되었음을 의미하는 것이다.

또한 이러한 두 가지 시편을 200°C 에서 100시간 공기 중 저온 열처리하여 각 시편의 저온 열화 거동을 관찰하고자 하였다. 이를 위해 저온 열화된 시편을 90° 로 절단한 후 미세 연마하여 광학현미경을 통

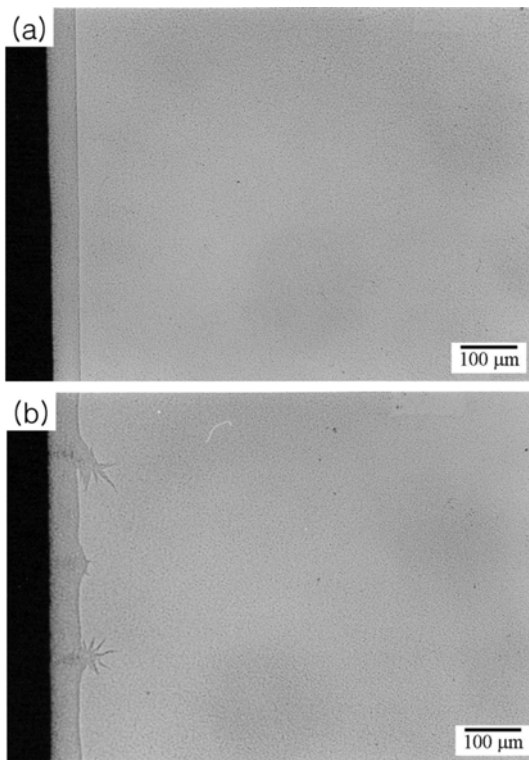


Fig. 3. Micrographs showing the surface region of the Y-TZP specimens sintered at 1600°C for 3h after low temperature aging at 200°C for 20h: (a) polished surface without scratch and (b) polished surface with coarse scratch.

해 미세조직을 관찰하여 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)는 표면이 완전 경면 처리된 시편의 열화 후 미세조직이고, (b)는 경면 처리되었지만 일부 굽은 scratch가 표면에 존재하는 시편의 미세조직이다. 표면부를 관찰한 미세조직 상의 대비로부터 열처리 전에는 없던 상의 출현을 식별할 수 있으며, 이는 저온 열처리 중 단사정으로 상전이가 발생한 부분으로 판단되었다. 이는 표면과 내부의 X-선 회절 분석 비교로부터 알 수 있었는데, 회절분석 결과 표면은 그림 2(b)와 유사한 양상으로 단사정이 생성되었지만, 내부는 그림 2(a)와 같은 양상으로 단사정이 생성되지 않았음을 확인할 수 있었다. 표면이 scratch 없이 완전 경면 처리된 그림 3(a)의 경우는 단사정이 표면에서 균일하게 형성되었음을 관찰할 수 있었다. 200°C 에서 100시간 공기 중 저온 열처리할 경우 약 $50 \mu\text{m}$ 정도의 상전이 층이 발생하였음을 확인할 수 있었다. 표면이 완전 경면 처리되었지만 일부 굽은 scratch가 표면에 존재하는 시편인 그림 3(b)의 경우는 표면이 완전 경면 처리된 (a)와 달리, 부분적으로 상전이가 2배 이상의 깊이까지 진행되었음을 관찰할 수 있었다. 이는 굽은 scratch가 존재하는 부근에서 상전이가 보다 활발하게 발생하여 나타난 현상으로 판단된다.

표면에 존재하는 scratch 부분에서 상전이가 활발하게 발생하는 것은 scratch 주위에 있는 잔류응력이 상전이 활성화 에너지를 낮춘 결과로 판단된다. 즉, 잔류응력이 존재하는 부위의 정방정 입자는 내부 응력에너지를 의해 에너지 상태가 높아져 상전이가 쉽게 일어날 수 있을 것으로 판단된다. 정방정 지르코니아가 단사정으로 상전이할 경우 3~5%의 부피 팽창을 수반하는데, 이러한 부피팽창은 인접한 입자에 응력을 가할 수 있어 지속적인 변태를 유발할 수 있다. 이를 자기 촉매 작용(autocatalytic effect)이라 한다[17, 21]. 이와 같은 이유로 인해 scratch 부근에서 상전이가 보다 활발하게 일어날 수 있었던 것으로 판단된다. scratch 부근의 상전이 형상이 스파이크와 같이 발산한 형태를 나타내는데, 이는 다른 입자 보다 일찍 상전이가 시작된 부분에서 자기촉매작용에 의해 주변 부분으로 상전이가 확장되며 나타난 결과로 생각된다. 즉 scratch 주변의 일부 입자가 단사정으로 상전이하며 이웃 입자에 응력을 가할 때 상전이에 필요한 전단응력을 크게 받을 수 있는 인접입자가 변태될 것으로 판단되는데, 이러한 현상이 상전이 깊이

가 커질수록 상전이 입자가 줄어 그 영향이 축소되며 스파이크 형태로 나타난 것으로 생각된다.

본 실험 결과로부터 동일한 소결체에서도 표면 상태에 따라 저온 열화 거동이 다르게 나타남을 알 수 있었다. 완전 경면 처리된 표면을 갖는 경우 저온 열화 거동을 최소화할 수 있으며, 표면에 굽은 scratch가 존재하면 열화 거동이 그 부근에서 2배 이상 빠르게 나타남을 확인할 수 있었다. 이는 정방정 지르코니아 소결체를 응용할 때 표면 상태를 가능한 경면처리하거나 미세한 연삭흔만이 남도록 처리하는 것이 보다 안전하게 지르코니아 세라믹스를 응용할 수 있음을 의미하는 것이다. 즉 제품을 제조할 때 거친 scratch가 존재하지 않도록 주의 깊게 가공하는 것이 제품의 응용성을 높이는데 중요한 역할을 할 것으로 예견된다.

4. 결 론

Y-TZP 세라믹스의 저온열화 거동을 미세조직 변화를 통하여 직접적으로 관찰할 수 있었다. 이는 저온 열처리 후에 단사정이 생성되면 광학현미경 상에서 단사정의 contrast가 정방정과 다르게 나타나는 점으로부터 확인할 수 있었다. 동일한 소결체에서도 표면 상태에 따라 저온 열화 거동이 다르게 나타남을 알 수 있었다. 완전 경면 처리된 표면을 갖는 소결체에서는 저온 열처리시 단사정이 표면으로부터 균일한 두께를 가지며 형성되었다. 하지만, 표면에 굽은 scratch가 존재하는 소결체에서는 열화 거동이 scratch 부근에서 2배 이상 빠르게 나타남을 확인할 수 있었다. 이는 scratch 부근에 형성된 잔류응력이 정방정에서 단사정으로의 상전이를 촉진하며, 또한 이러한 상전이에 의해 발생하는 부피 팽창이 인접한 입자에 응력을 가하여 지속적인 변태를 유발하는 자기 촉매 작용에 의해 나타난 현상으로 판단되었다. 이러한 현상으로부터 정방정 지르코니아 소결체를 응용할 때 표면 상태를 가능한 경면처리하거나 미세한 연삭흔만이 남도록 처리하는 것이 보다 안전하게 지르코니아 세라믹스를 응용할 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 안동대학교 국제학술교류보조

금에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] W. R. Cannon: Treatise on Materials Science and Technology, **29** (1989) 195.
- [2] S. H. Chu and M. A. Seitz: J. Solid State Chem., **23** (1978) 297.
- [3] A. P. Santos, R. Z. Domingues and M. Kleitz: J. Euro. Ceram. Soc., **18** (1998) 1571.
- [4] N. Claussen: Science and Technology of Zirconia II, N. Claussen, M. Rühle, and A. H. Heuer (Ed.), Advances in Ceramics, Vol. 12 American Ceramic Society, Columbus, OH. (1984) 325.
- [5] I. Nettleship and R. Stevens: Int. J. High Technology Ceramics, **3** (1987) 1.
- [6] S. Lio, M. Watanabe, K. Kuroda, H. Saka and T. Imura: Science and Technology of Zirconia III, S. Somiya, N. Yamamoto, and H. Hanagita (Ed.), Advances in Ceramics, Vol. 24A American Ceramic Society, Westerville, OH. (1988) 49.
- [7] T. Sato and M. Shimada: J. Am. Ceram. Soc., **68** (1985) 356.
- [8] T. Sato and M. Shimada: J. Mater. Sci., **20** (1985) 3988.
- [9] T. Arai, T. Yamamoto and K. Tsuji: Science and Technology of Zirconia III, S. Somiya, N. Yamamoto, and H. Hanagita (Ed.), Advances in Ceramics, Vol. 24A American Ceramic Society, Westerville, OH. (1988) 517.
- [10] T. Sato and M. Shimada: J. Am. Ceram. Soc., **67** (1984) c-212.
- [11] P. J. Whalen, F. Reidinger and R. F. Antrim: J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989) 319.
- [12] H. Schubert, N. Claussen and M. Rühle: Proc. Br. Ceram. Soc., **34** (1984) 157.
- [13] N. Claussen, R. Wagner, L. J. Gauckler and G. Petzow: J. Am. Ceram. Soc., **61** (1978) 369.
- [14] T.-J. Chung, H. Song, G.-H. Kim and D.-Y. Kim: J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997) 2607.
- [15] T.-J. Chung, J.-S. Lee, D.-Y. Kim and H. Song: J. Am. Ceram. Soc., **82** (1999) 3193.
- [16] T.-J. Chung, J.-S. Lee, D.-Y. Kim G.-H. Kim, and H. Song: J. Am. Ceram. Soc., **84** (2001) 172.
- [17] T.-J. Chung, S.-S. Ahn, E.-W. Song, K.-S. Oh, J.-S. Lee and Y.-S. Kim: J. Kor. Powder Metall. Inst., **13** (2006) 360 (Korean).
- [18] J.-H. Han and D.-Y. Kim: Acta Metall. Mater., **43** (1995) 3185.
- [19] R. C. Garvie and P. S. Nicholson: J. Am. Ceram., **55** (1972) 303.

- [20] H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya: J. Am. Ceram. Soc., **67** (1984) c119.
- [21] M. Rühle, N. Claussen and A. H. Heuer: Science and Technology of Zirconia II, N. Claussen, M. Rühle, and A. H. Heuer (Ed.), Advances in Ceramics, Vol. 12 American Ceramic Society, Columbus, OH. (1984) 352.