

2.5Y-TZP의 안정성에 관한 연구

장성도·오경영*

한국과학기술연구원 기능요업연구소

*동산공과대학 무기재료공학과

(1989년 9월 7일 접수)

Thermal Stability of 2.5Y-TZP under Low-Temperature Aging

Sung Do Jang and Kyung Young Oh*

KIST, Functional Ceramics Lab.

*Dongshin Eng College, Dept. of Ceramic Eng.

(Received September 7, 1989)

요 약

2.5Y-TZP의 저온 열화현상 및 열안정성에 대하여 XRD, Raman spectra 및 미세구조의 분석으로 연구하였다. 공기중 200°C에서 20시간 동안 열처리 한 2.5Y-TZP의 열화는 t → m의 변태로 부터 생성된 균열에 의해서 TZP 표면에서 발견되었고 그 균열은 다결정체의 내부로 전파되었다. 균열주위의 ZrO₂ 입계 및 입자는 마치 확산용해되는 것과 같이 나타났다. 또 열화된 TZP를 1400°C에서 제가열 함에 따라 m → t 변태도 확인되었고 공기중의 수분이 열화의 주원인으로 생각되었다. 2.5Y-TZP의 열안정성은 TZP의 표면에 Y₂O₃ 농도의 증가 및 약 3w/o CeO₂의 첨가에 의해서 현저히 증진되었다.

ABSTRACT

The degradation phenomena and thermal stability of 2.5Y-TZP at low-temperature were studied by means of XRD, Raman spectra and microstructural analysis. The degradation of heat-treated 2.5Y-TZP at 200°C - 20hr in air was observed on the TZP surface, be caused by the cracks generated from t → m transformation, and the cracks was propagated inside the polycrystalline body. The ZrO₂ grain boundaries and grains near the crack were revealed as if these were diffused and dissolved. And it was also observed m → t transformation as the degraded TZP was refired at 1400°C, and it was thought to be the fact that the moisture in atmosphere during the aging process contributed to the degradation. The thermal stability of 2.5Y-TZP was improved dramatically with an addition of 3w/o CeO₂ or a provision of high Y₂O₃ concentration on the TZP surface.

1. 서 론

지르코니아 세라믹스는 Garvie¹⁾등에 의해 부분 안정화

지르코니아(PSZ)의 변태 강화기구가 발견된 이후 요업체의 강도와 인성의 향상을 위해 지르코니아를 함유하는 복합체에 이르기까지 많은 연구가 수행되고 있다.

변태 강화형 지르코니아(TTZ)는 상온에서 고강도, 고인성의 기계적 특성때문에 신소재로서 용도개발과 함께 실용화 되고 있다²⁾. 그러나 Y_2O_3 를 사용하여 부분 안정화시킨 정방정 지르코니아 다결정체(Y-TZP)의 파괴특성은 150~300°C의 저온부근에서 열처리(aging)하면 심한 강도의 저하 현상이 일어난다³⁾. 이 현상은 공기중 저온 열처리에 의해 Y-TZP의 표면으로부터 정방정상이 단사정상으로 변태되면서 수많은 균열이 생성되기 때문으로 알려져 있다.

본 연구는 2.5mol%의 Y_2O_3 가 첨가된 2.5Y-TZP의 공기중 저온 열처리에 의한 열화현상을 규명하고 열안정성의 증진을 위해 CeO_2 , Al_2O_3 및 Y_2O_3 가 미치는 영향을 조사한 결과이다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

본 연구에서 사용한 지르코니아 분말은 Zircar Product Inc.의 2.5mol% $Y_2O_3-ZrO_2$ 이며 소결된 TZP의 일화현상 억제제로 사용한 시약은 고순도급의 CeO_2 (Aldrich Chem. Co. Inc., 3N), Y_2O_3 (Rare Metallic Co. Ltd., 3N) 및 Al_2O_3 (Baikowski Int. Corp., CR 15AS2)이다.

CeO_2 와 Al_2O_3 는 지르코니아 원료와 일정 비율로 조합한 후 teflon 볼밀 속에서 메틸알콜과 함께 지르코니아 분말을 사용하여 각각 6시간씩 분쇄, 혼합한 후 건조 분말을 얻었다. 건조된 분말은 350kg/cm²의 압력으로 35×8×4 mm 크기로 가압 성형하였다. 또 열화 억제제로 Y_2O_3 를 사용한 경우는 알콜 속에 약 30w/o로 현탁시킨 슬립을 위에서 얻은 건조 지르코니아 시편(green compact) 표면에 도포하거나 1600°C에서 2시간 동안 소결한 TZP의 표면에 Y_2O_3 슬립을 적하시켜 알콜을 건조시킨 후 재소성하여 농도차이에 의한 Y_2O_3 의 doping을 통하여 표면층만 안정화시켰다. 이때 여분의 Y_2O_3 는 자연 박리되며 제거되었다.

각각 제조된 시편은 전기로에서 1400~1600°C의 온도로 일정시간 동안 소결 후 상온까지 냉각시켜 최종 TZP 시편으로 제조 후 다시 200~350°C로 승온 후 100시간 동안 공기중에서 열처리하여 열화 변태현상 및 억제효과를 조사하였다.

2.2. 특성조사

소결된 시편의 밀드는 Tsukuma⁴⁾등의 연구결과인 2.5Y-TZP의 이론밀도에 대하여 본 연구 시편의 geometric

density의 백분율로 구하였다.

소결시편의 결정상과 변태된 단사정상의 확인은 소결시편과 일정온도에서 장시간 동안 열처리한 후 각각의 시편에 대하여 X-선 회절분석법으로 조사하였다. 회절상에서 55~62(2θ) 범위에서는 정방정상과 입방정상의 확인을 위하여 사용하였고 27~33(2θ)에서는 Garvie 법⁵⁾에 의해 변태된 단사정 지르코니아의 양을 정량하였다.

소결된 시편의 표면과 파단면 및 열처리 전후의 시편에

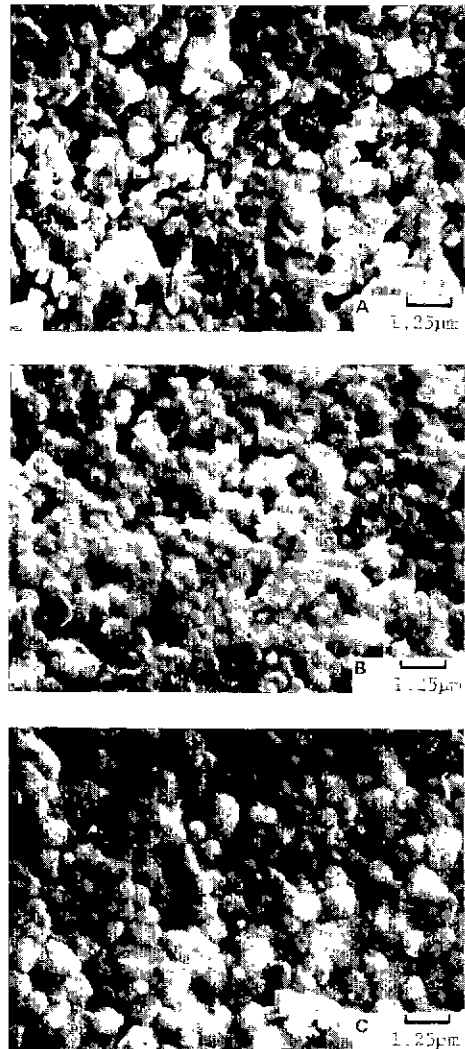


Fig. 1. Scanning electron micrographs of as-sintered surface of 2.5Y-ZrO₂ ceramics fired at (A) 1400°C (B) 1500°C and (C) 1600°C for 2hr, respectively.

대해 주사형 전자현미경을 사용하여 미세구조를 관찰하였으며 지르코니아의 평균입경은 임의의 위치에서 결선방법으로 측정하였다. 또 변태된 TZP의 표면과 내부의 지르코니아 상의 확인은 Ar-Laser microprobe(514.5nm) Raman spectroscopy*를 사용하여 얻은 Raman spectra로 조사 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 2.5Y-TZP의 소결 및 열처리 특성

본 연구에서 사용한 지르코니아 분말이 2.5Y-ZrO₂이므로 ZrO₂-Y₂O₃의 상태도^{6,7)}로부터 예상한 대로 본 연구의 소결 범위에서 정방정상으로 존재하는 TZP를 얻었

다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 1600°C에서 소결한 2.5Y-TZP의 소결도는 99.3%이며 입경은 0.9μm이었다. 또 1400°C의 1500°C에서 각각 소결한 A, B의 SEM으로부터 입경은 0.4, 0.6μm이며 소결도는 각각 96%와 96.8%이었다. 열화 개선을 위한 실험에는 1600°C에서 2시간 소결한 C의 시편에 대하여 고찰하였다.

Fig. 2는 1600°C, 2시간 소결한 시편(Fig. 1-C)에 대하여 200°C의 공기중에서 100시간 까지 각각 열처리 하여 변태된 단사정상의 양을 도시한 것이다. 본 실험 결과로부터 약 20시간 내에 약 80%의 정방정상이 단사정상으로 변태되었고 열처리 시간이 연장되어도 그 이상의 변태가 진전되지 않고 거의 평형상태에 도달함을 확인하였다. 또 열처리 한 후의 변태된 TZP의 표면은 육안으로도 확인할 수 있을 정도의 균열이 관찰되었다.

Sato⁸⁾의 연구 결과에서도 약 50시간정도 열처리했을때 평형 상태의 변태에 도달한다고 보고된 바 있다 이는 TZP 표면의 지르코니아 입경과 안정화제의 종류의 양에

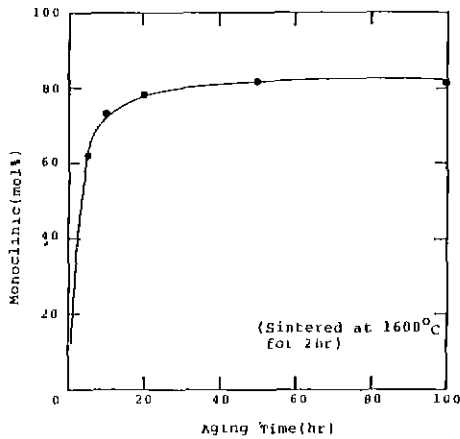


Fig.2. Tetragonal-to-monoclinic transformation of 2.5Y-TZP after aging in air at 200°C with aging period.

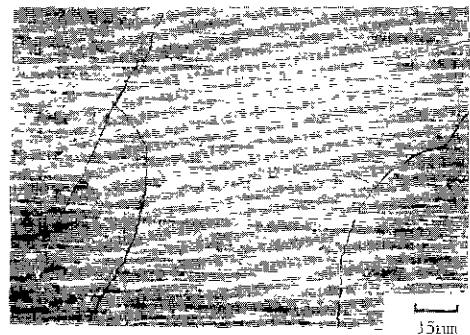


Fig.3. Surface of 2.5Y-TZP after aging at 200°C for 2hr in air.

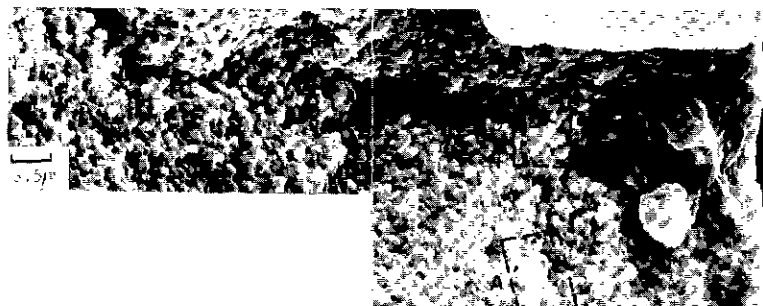


Fig.4. Scanning electron micrograph of transformed surface layer and microcrack in 2.5Y-TZP by aging at 200°C for 100hr in air.(Note Fig.5 for A and B area.)

*J-Y Optical Sys./Int. SA, Inc. model u-1000

따라 다르지만 본 연구에서는 0.9 μm 의 입경으로 구성된 2.5Y-TZP인 경우 약 20시간 내에 정방정상의 martensite 평형 변태현상을 확인할 수 있었다.

3.2. 열화기구의 고찰

Fig. 3은 1600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 소결한 후 제조된 2.5Y-TZP를 공기중 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20시간 동안 열처리한 시편의 표면사진이다. 공기중의 열처리에 의해 생성된 이 균열은 지르코니아 요업체에 치명적인 강도저하를 유발하며 또 Fig. 4의 관찰 결과로 부터 TZP 내부까지 균열이 진행되어 있음을 확인하였다. 또 TZP 표면의 지르코니아 입자는 공기중에서 열처리 함에 따라 지르코니아 개개의 입자와 입계가 부분적 용해 또는 확산되어 있는 것처럼 보이고 마치 액상소결에서 볼 수 있는 파괴양상을 띠고 있다. 이상과 같은 현상은 공기중의 물분자가 200~300 $^{\circ}\text{C}$ 진후의 저온에서 정방정 지르코니아가 [Zr-OH]나 안정화제로 사용한 Y_2O_3 의 양이온이 [Y-OH]의 형성과 함께 열화된다는 Sato⁸⁻¹²⁾나 Lange¹³⁾의 주장과 같이 지르코니아가 아마도 양이온이 OH와의 화학적 결합에 의해 단사정상으로 전이에 의한 것으로 사료되었다.

본 연구에서는 이러한 표면 및 균열주변에서 관찰된 용해-확산층에 대하여 FT-IR(ATR), Raman spectra, EDAX 및 TG 분석으로도 OH의 존재를 확인하지 못하였다. Shigematsu¹⁴⁾의 연구보고를 참고하면 이처럼 변태된 시료를 TG/DSC 결과로 부터 약 0.2%의 중량감소가 일어나기 때문에 변태의 주 원인이 공기중의 OH와 반응하여 변태한다고 주장하고 있다. 또 Fig. 4의 균열주위와 균열로 부터 약 10 μm 거리에 위치한 지르코니아의 입자에 대하여 확대 조사한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 A 위치의 지르코니아 입자는 고상반응에 의해 생성되어 전형적인 TZP의 다결정체 파단면조직을 보여주고 있으나 B 위치의 입자는 TZP 표면에서 부터 열처리에 의한 변태와 함께 균열이 확장되면서 공기중의 수분과 계속적인 반응으로 생성된 부분용해-확산층의 존재를 확인할 수 있었다 Nakajima¹⁵⁾등의 연구에서도 이 결정 내부는 변태가 일어나지 않았음을 지적하고 t \rightarrow m 변태는 열처리 초기단계에서 활발히 진행되는 것으로 추정하면서 이때 생성된 것은 비정질일거라고 주장한 바 있다.

본 연구에서도 이와 같은 결과는 TZP 표면과 균열주변에서 OH와 반응에 의한 것으로 추정하며 Fig. 6의 X-

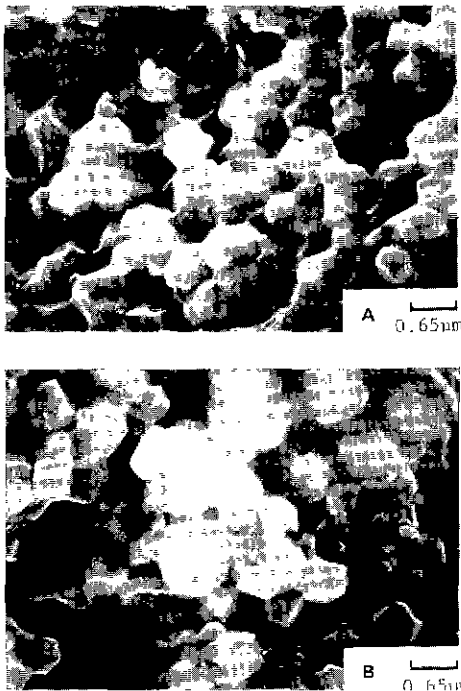


Fig. 5. Scanning electron micrographs of zirconia grains of (A) unaffected zone and (B) near the crack site.

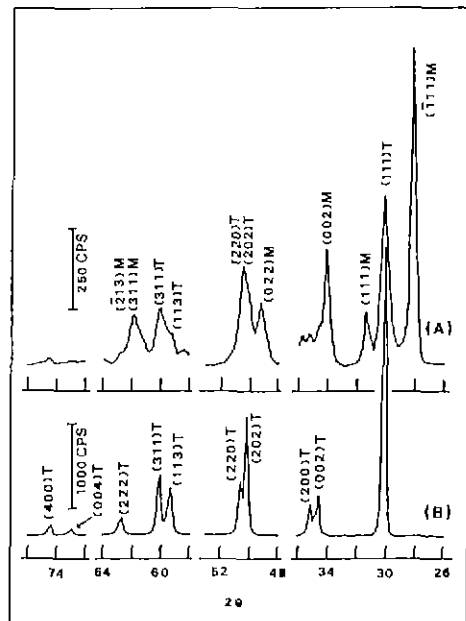


Fig. 6. X-ray diffraction patterns showing monoclinic-to-tetragonal reversible transformation by (B) re-firing (1400 $^{\circ}\text{C}$ -3hr) of (A) aged 2.5Y-TZP at 200 $^{\circ}\text{C}$ for 100hr in air.

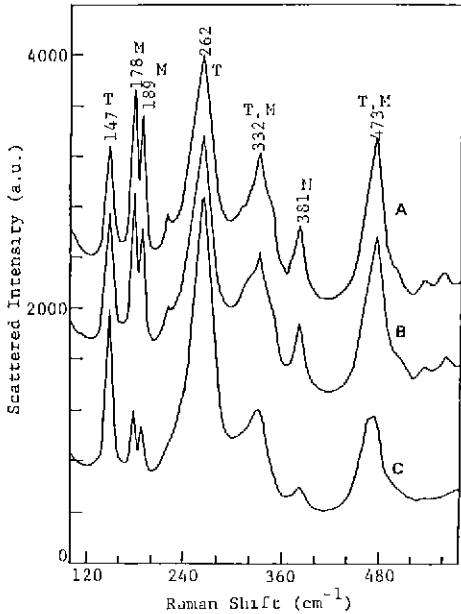


Fig.7. Raman spectra of 2.5Y-TZP obtained from the position located at (A) transformed surface tip, (B) 0.5mm depth and (C) 1mm depth from the aged (200°C for 100hr) surface after sintering at 1600°C for 2hr.

선 회절분석 결과에서와 같이 단사정상으로 변태되어 미세균열이 생성된 시료를 1400°C에서 3시간 동안 재 가열하면 가역적으로 정방정상으로 변태하는 사실로부터 위의 추정을 뒷받침하였다. 그러나 이때 중량의 감소는 TG 측정장치의 감도 한계 밖에 있는 것으로 생각되어 측정할 수 없었다. 또 표면에 있던 균열도 완전 제거되지는 않았다.

Fig. 7에 도시한 microprobe에 의한 Raman spectra의 분석 결과 $t \rightarrow m$ 변태는 시료표면으로부터 내부로 확산함을 보여주고 있다. 단사정상의 178, 189 cm^{-1} band와 정방정상의 147, 262 cm^{-1} band의 상대적 비교로부터 열처리 된 TZP 표면에서 내부로 들어갈수록 단사정상에 해당되는 band의 intensity는 상대적으로 정방정상의 intensity에 비해 감소됨을 확인할 수 있었다.

3.3. 2.5Y-TZP의 열화억제

3.3.1 CeO_2 의 첨가효과

Y-TZP의 열화현상 억제방법 중 중요한 이론은 정방정에서 단사정상으로의 변태에 대한 화학적 자유에너지의 변화를 크게하여 억제시킬 수 있다고 보고되어 있다¹⁶⁾. 즉

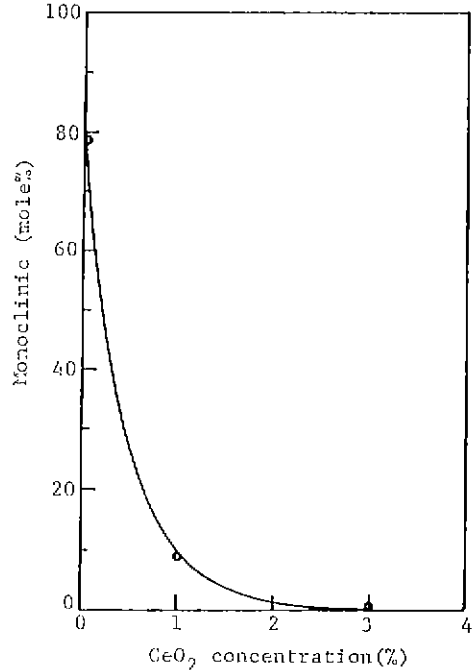


Fig.8. Relationship between the concentration of doped CeO_2 and the amount of transformed monoclinic phase for 2.5mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{CeO}_2$ ceramics after aging at 200°C in air for 20hr.

이 값을 증가시키기 위해서는 지르코니아에 안정화제를 고용시키므로써 변태를 억제시킬 수 있다. 본 연구는 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 의 상태도¹⁶⁾로부터 $t \rightarrow m$ 변태의 온도가 ZrO_2 와 다른 산화물과의 2성분계에 비교하여 훨씬 낮기 때문에 2.5Y-ZrO₂분말에 CeO_2 를 첨가하므로써 TZP의 열화방지에 효과적일 것으로 가정하여 본 실험을 수행하였다. Fig. 8은 CeO_2 의 첨가에 대한 2.5Y-TZP의 변태 경향을 나타낸 것이다. Sato^{11,12)}의 연구결과에서도 잘 나타난 바와 같이 본 실험조건 내에서는 3w/o의 CeO_2 만 첨가하여도 현저하게 저온 열처리에 의한 martensite 변태를 억제시킬 수 있었다. 즉 200°C에서 20시간 열처리 했을 경우는 완전 억제되었다. 그러나 열처리 시간을 100시간 유지한 후의 결과는 약 0.5%만 단사정상으로 변태되었다.

3.3.2. Al_2O_3 의 분산효과

상온에서 TZP로 존재하는 정방정 지르코니아의 단사정상으로의 변태를 구속할 수 있는 방법은 알루미늄과 같이 지르코니아에 비교하여 탄성계수가 큰 이차상을 분산

시키는 것이다. 즉 이 힘은 부피팽창을 동반하는 martensite 전이를 억제하여 최종적으로 저온열화에 의한 강도저하를 막을 수 있다. 그러나 본 연구의 $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$ 계에서 20w/o 이상의 Al_2O_3 가 분산되어야만 변태억제효과가 있음이 확인되었다. 즉 이보다 적은량의 알루미늄이 이차상이 분산되면 변태에 의해 일어나는 부피팽창을 억제시킬 수 있는 구속력이 부족하여 단사정상으로 변태의 양이 증가하고, 역으로 부피팽창의 역방향에 대한 구속력이 증가되어야만 변태에 대한 억제효과가 있었다. 따라서 본 연구의 결과와 지금까지의 보문⁸⁻¹²⁾을 참고하면 알루미늄을 2.5Y-TZP 내부에 분산시켜 완전 상민태를 억제할 수는 없을 것으로 사료된다.

3.3.3. 2.5Y-TZP 표면에 Y_2O_3 doping 효과

여기에서는 전술한 바 있는 안정화제의 첨가에 의한 화학적 자유에너지의 제어와 이차상의 분산방법에 의한 지르코니아의 변태구속을 동시에 만족시킬 수 있게 하는 실험이다. 즉 이 방법은 2.5Y-TZP 소결시편의 표면 또는 2.5Y-ZrO₂의 미소성 성형체의 표면에 Y_2O_3 를 coating시켜 압축응력이 TZP 표면에 발생시켜 정방정 지르코니아의 구속력을 증진시키거나 또 일부는 TZP 소결체 표면에 Y_2O_3 의 농도가 증가되어 입방정 지르코니아가 형성되도록하여 저온 변태 열화현상을 억제하도록 하였다.

그 구체적인 결과는 Table 1에 나타내었다. 즉 Y_2O_3 의 doping을 한 Y-TZP 소결체를 약 20시간 까지 공기중 200°C에서 열처리 했을 경우 약 2% 정도의 단사정 변태가 일어나 doping 전에 비하여 현저히 열화억제 효과가 있음을 알 수 있었다. 이는 Y_2O_3 가 doping된 후 TZP 표면에 입방정과 정방정상이 공존하게 되므로 열처리 후 정방정상만이 변태되었음을 X선 회절분석으로 확인하였다. 또 72시간 열처리 했을 경우는 전술의 열화기구 고찰에서 언급한 바와 같이 TZP 표면에서 부터 내부로 martensite 변태에 의한 열화가 일어나게 되므로 약 1:3의 비율로 공

존되는 정방정과 입방정상 중에서 정방정만이 변태가 일어나 약 26% 정도가 열화되었다고 사료된다. 즉 2.5Y-TZP가 상온에서 완전정방정 상태에서 저온 열처리에 의해 약 80mol%가 단사정으로 열화되는 것에 비교하여 Y_2O_3 를 TZP 표면에 doping시켜 입방정 지르코니아 층을 균일하게 형성시킬 수 있다면 공기중의 수증기와 반응을 차단시키며 Y-TZP의 열간 기계적 특성에 제 결함을 해결할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결론

2.5Y-TZP 소결체의 공기중 저온 열처리에 의한 열화기구 및 그 억제방법에 대한 연구의 결론은 다음과 같다.

- 1) 2.5Y-TZP는 공기중에서 200°C로 열처리 했을 때 정방정 지르코니아가 단사정으로 변태하면서 TZP의 표면에 미세균열이 발생되었고 변태된 단사정상은 20시간 이내에 약 80mol%로 평형상태에 도달하였다.
- 2) 발생된 균열은 TZP 표면에서 부터 내부로 진행되었고 재 가열했을 때 변태된 단사정상이 다시 정방정상으로 변화됨에 따라 Y-TZP의 가역적 전이현상이 확인되었다.
- 3) 가역적인 전이현상과 변태된 TZP의 표면층 미세구조로부터 Y-TZP의 열화현상은 공기중의 OH와 TZP가 반응하여 지르코니아 표면에서 부터 내부로 부분용해-확산층을 생성시키면서 진행된다고 사료되었다.
- 4) CeO₂의 첨가에 의한 2.5Y-TZP의 안정화 실험에서는 약 3w/o 만 첨가되어도 TZP의 열화현상이 200°C-100시간 공기중 열처리 조건에서 0.5%이하로 현저히 억제되었다.
- 5) 2.5Y-TZP의 열화억제를 위해 이차상으로 Al_2O_3 의 분산방법과 TZP의 표면에 Y_2O_3 의 doping에 의한 입방정 지르코니아를 형성시켜 열화를 억제하는 방법중 후자의 경우가 보다 더 효과적임을 확인하였다.

[후 기]

본 연구의 Raman spectra 분석에 도움을 주신 N.Y. College of Ceramics 의 이상원 조교에게 감사드립니다.

REFERENCES

1. R.C. Garvie, et al., "Ceramic Steel", *Nature*

Table 1. Transformed Monoclinic ZrO₂ Contents by Aging at 200°C in Air after Y₂O₃ Coating at 1500°C-2hrs on Sintered and Green Compact-ed Surface.

Y ₂ O ₃ coating on 2.5mol% Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	Monoclinic Phase(mol%)	
	20hrs aging	72hrs aging
on sintered TZP surface	1.9	26.0
on green compacted surface	2.1	

- (London) 258, 703~704 (1975).
2. E.P. Butler, "Transformation-Toughened Zirconia Ceramics", *Mat. Sci. Tech.*, 1, 417~32 (1985).
 3. M. Watanabe, et al., "Aging Behavior of Y-TZP", 391~398, in "Advances in Ceramics", Science Technology of Zirconia II, *Am. Ceram. Soc.*, Vol. 12, (1984).
 4. K. Tsukuma, et al., "Thermal and Mechanical Properties of Y_2O_3 -Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals", *ibid.*, 382~390.
 5. R.C. Garvie, et al., "Phase Analysis in Zirconia System", *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 (6) 303~305 (1972).
 6. C. Pascual, et al., "Subsolidus Phase Equilibria and Ordering in the System $ZrO_2-Y_2O_3$ ", *ibid.*, 66 (1) 23~27 (1983).
 7. V.S. Stubican, et al., "Phase Equilibria and Ordering in the System $ZrO_2-Y_2O_3$ ", *ibid.*, 61 (1-2) 17~21 (1978).
 8. T. Sato, et al., "Transformation of Ytria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air", *J. Mat. Sci.*, 20, 1466~1470 (1985).
 9. T. Sato, et al., "Improvement of Thermal Stability of Y-TZP", *Zirconia Ceramics (Japan)* 9, 47~61.
 10. T. Sato, et al., "Transformation of Ytria-doped Tetragonal ZrO_2 Polycrystals by Annealing in Water", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (6) 356~59 (1985).
 11. T. Sato, et al., "Control of the Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation of Ytria-doped Tetragonal ZrO_2 Polycrystals by Annealing in Water", *Brit. Ceram. Soc. Proc.* (Special Ceramics 8). No. 37, 151~158 Oct. (1986).
 12. T. Sato, et al., "Crystalline Phase Change in Ytria-Partially-Stabilized Zirconia by Low-Temperature Annealing", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (10) C212~C213 (1984).
 13. F.F. Lange, et al., "Degradation during Aging of Transformation-Toughened $ZrO_2-Y_2O_3$ Materials at 250°C", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (3) 237~240 (1986).
 14. T. Shigematsu, et al., "Effect of Water on the Phase Transition of Tetragonal Zirconia with Ytria Powder during the Low Temperature Aging", *Zirconia Ceramics (Japan)* 9, 63~71.
 15. K. Nakajima, et al., "The Low Temperature Degradation of Y-PSZ in Air and in Aqueous Solutions", *ibid.*, 27~35.
 16. F.F. Lange, "Transformation Toughening, Part 5, Effect of Temperature and Alloy on Fracture Toughness", *J. Mat. Sci.*, 17, 255~262, (1982).
 17. T. Sato, et al., "Transformation of Ceria-doped Tetragonal Zirconia Polycrystal by Annealing in Water", *Ceram. Bull.*, 64 (10) 1382~1384 (1985).