

## CaO를 첨가한 2.5Y-TZP 세라믹스의 저온열화 거동

박정현 · 이한주 · 문성환 · 박한수\*

연세대학교 요업공학과

\*홍익공전 요업과

(1992년 3월 7일 접수)

### Low Temperature Degradation Behavior for CaO Doped 2.5Y-TZP Ceramics

J.H. Park, H.J. Lee, S.W. Moon and H.S. Park\*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

\*Dept. of Ceramic, Hongik Tech. College

(Received March 7, 1992)

#### 요 약

2.5Y-TZP 세라믹스의 저온열화 거동에 미치는 CaO의 첨가효과를 연구하기 위하여 상용 Y-TZP 분말에 CaO를 1 mol% 이내로 첨가하여  $Y_2O_3$ -CaO-ZrO<sub>2</sub>계 세라믹스를 제조하였다. 1500°C에서 1시간 소결한 경우 전 조성에서 정방정상을 나타내었다. CaO를 첨가한 2.5Y-TZP 소결체 표면의 미세구조를 관찰한 결과 CaO 첨가량이 증가할수록 결정립 크기는 감소하였다. 200°C에서의 저온 열처리 실험결과 CaO 첨가량 증가에 따라 표면에서의 정방정상으로부터 단사정상으로의 상전이량은 감소하였다. CaO의 첨가는 2.5Y-TZP의 파괴인성을 저하시키지 않고 저온열화에 대한 정방정상의 안정성을 증대하였다.

#### ABSTRACT

The effects of CaO addition on the low temperature degradation behavior of 2.5Y-TZP ceramics were investigated.  $Y_2O_3$ -CaO-ZrO<sub>2</sub> ceramics were prepared from the commercial Y-TZP powder added within 1 mol% of CaO. Fully tetragonal phase could be obtained at each composition under sintering condition of 1500°C for 1 hour. As the amount of CaO increased, grain size was decreased. From the result of heat treatment at 200°C, volume fraction of monoclinic phase formed on the surface of each specimen was decreased with higher CaO amount. Stability of tetragonal ZrO<sub>2</sub> phase for low temperature heat treatment was increased by CaO addition without the degradation of mechanical properties.

#### 1. 서 론

상온에서 준안정상인 정방정상을 포함하는 지르코니아 소결체의 파괴인성이 매우 높다고 발표된 이래<sup>1)</sup> TZP계 세라믹스의 소결특성 및 기계적 특성에 대한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다. 이 중에서 특히  $Y_2O_3$ 로 안정화시킨 지르코니아인 Y-TZP는 쉬임강도 값과 파괴인성 값 등의 기계적 성질이 매우 뛰어나<sup>2)</sup> 이미 실용화 단계에 있다. 그러나 Y-TZP를 200°C 부근의 저온에서 장시간 사용할 경우 기계적 물성이 크게 저하되어 사용에 큰 제약이 따른다. 이 현상은 이 온도 부근에서 Y-TZP

표면의 정방정상이 단사정상으로 전이하면서 많은 균열이 생성되기 때문이라고 알려져 있다<sup>3-6)</sup>. 이러한 저온 열화 현상을 억제하기 위한 방법으로는 표면을 비전이 상으로 코팅하거나<sup>9)</sup>, 안정화제를 첨가하는 등의 방법<sup>10)</sup>, 표면을 재결정화하는 방법<sup>11)</sup> 등이 있다. 저온 열화 억제를 위한 안정화제로는 CeO<sub>2</sub>, MgO, CaO 등이 보고<sup>10)</sup> 되었으며, 이 안정화제들이 정방정상의 화학자유에너지를 낮춤으로써 저온열화에 대한 저항성을 증가시키는 것으로 설명하고 있다. 그러나 이러한 안정화제들이 Y-TZP의 미세구조에 미치는 영향에 대하여는 보고되지 않고 있다 따라서 본 연구에서는 Y-TZP의 저온열화에

**Table 1.** Specification of 2.5Y-TZP Powder

Chemical composition (wt%)					Average particle size(μm)	Specific surface area(m <sup>2</sup> /g)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ig.loss		
4.14	0.077	0.077	0.006	0.5	0.2	23

**Table 2.** Chemical Composition of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O

Chemical composition (wt%)						
ASSAY	Cl	SO <sub>4</sub>	Heavy Metals	Fe	NH <sub>4</sub>	Mg and alkalies
98.0	0.005	0.01	0.001	0.0005	0.005	0.5

**Table 3.** Compositions and Designations of Material Systems

Designation	Composition (mol%)		
	CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
2.5Y-TZP	0.00	2.50	97.50
2.5Y, 0.2Ca-TZP	0.20	2.50	97.30
2.5Y, 0.4Ca-TZP	0.40	2.49	97.11
2.5Y, 0.6Ca-TZP	0.60	2.48	96.92
2.5Y, 1.0Ca-TZP	1.00	2.47	96.53

대한 저항성을 증진시키기 위한 방법으로 Ce-TZP에 대해 결정립 성장 억제효과가 크다고 보고된<sup>12)</sup> CaO를 선택하여 CaO의 첨가가 Y-TZP의 미세구조에 미치는 영향을 밝힘으로써 CaO의 첨가가 Y-TZP의 저온열화 현상에 미치는 영향을 설명하고자 한다.

**2. 실험방법**

**2.1. 시편 제조**

본 연구에서 사용한 Y-TZP 분말(TZ2.5Y, Toyo Soda, Japan)과 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(Wako Pure Chem., Japan)의 제반 특성을 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 2.5Y-TZP에 CaO의 몰 백분율이 0.2, 0.4, 0.6, 1.0이 되도록 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O를 첨가하였다. 본 연구에서 사용한 시편의 조성별 표기 방법은 Table 3과 같다. 각 조성의 혼합 분말을 증류수를 용매로 자력 교반기에서 습식 혼합한 후 가열하여 건조하였다. 건조 분말을 750°C에서 1시간 동안 하소한 후 80 mesh 체를 통과시켜 과립화하고, 이 과립 분말을 100 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 지름 10 mm의 원판 모양으로 일축 성형한 후, 180 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 정수압 성형하였다. 성형체는 Super Kanthal 발열체를 사용한 전기로에서 1500°C, 1시간 동안 소결한 후 로빙하였다.

**2.2. 상분석**

소결시편의 상분석을 위해 Cu-Kα radiation과 Ni filter를 사용한 X선 회절분석기(Rigaku, D-Max. 3, Japan)를 이용하여 30 KV-15 mA, scan speed 8°/min의 조건으로 상분석하였다.

소결체 표면의 정방정상의 분율은 단사정 (111), (11 $\bar{1}$ ) 피크와 정방정 (111) 피크의 적분강도로부터 Garvie와 Nicholson식<sup>13)</sup>의 보정식인 Toraya 등<sup>14)</sup>의 다음 식을 사용하여 계산하였다.

$$V_m = \frac{1.311X_m}{1 + 0.311X_m}$$

$$\text{여기서 } X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_l(111) + I_m(111) + I_m(11\bar{1})}$$

V<sub>m</sub> : 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 부피분율

I<sub>m</sub> : 단사정 ZrO<sub>2</sub> 피크의 적분강도

I<sub>l</sub> : 정방정 ZrO<sub>2</sub> 피크의 적분강도

XRD로 입방정상의 존재를 확인할 때 저각에서는 정방정상과 입방정상의 피크 분리가 잘 일어나지 않기 때문에 비교적 피크 분리가 뚜렷이 일어나는 72°~75° 범위에서의 입방정 (400)피크의 존재유무로 입방정상의 존재를 확인하였다.

**2.3. 미세구조 관찰**

소결체의 결정립 형상과 크기를 관찰하기 위하여 소결시편을 SiC 연마지로 연마한 후 diamond paste로 최종 연마하여 표면을 거울면으로 만들었다. 연마시편은 공기중 1400°C에서 45분 동안 열 에칭하여 주사전자현미경(Jeol, JSM 35-CF, Japan)으로 관찰하였다. 소결체의 결정립크기는 image analyzer(Model Q-520)를 사용하여 측정하였다.

**2.4. 저온열화 거동**

각 조성의 소결시편을 kanthal 발열체를 사용한 전기로에서 공기중, 100시간까지 열처리하였다. 열처리 온도는 공기중에서 열화가 가장 심하게 일어난다고 보고<sup>15)</sup>된 200°C로 고정하였다. CaO 첨가에 따라 Y-TZP 세라믹스의 표면에서 일어나는 상전이 정도 및 열화억제 효과를 XRD를 통한 상분석으로 조사하였다.

2.5. 기계적 성질

경도는 미세구조 관찰에서와 같이 거울면으로 연마한 시편을 Vickers Microhardness 시험기를 사용하여 20 Kg의 하중으로 15초간 압입하여 Lee와 Brun<sup>16)</sup>이 제안한 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$H=0.4636 \times (P/a^2)$$

여기서 H : 경도

P : 압입시의 하중

a : 압입에 의해 생성된 압흔의 반경

파괴인성의 측정은 Vickers Microhardness 시험기로 경도측정시와 같은 조건으로 하여 압입한 후 Nuhara<sup>17)</sup>가

제안한 다음 식으로 계산하였다.

$$\frac{K_{Ic}}{Ha^{1/2}} = 0.203(c/a)^{-1/2}$$

여기서  $K_{Ic}$  : 파괴인성

c : 압입 후의 균열의 길이

H : 경도

a : 압입에 의해 생성된 압흔의 반경

3. 결과 및 고찰

3.1. 상분석

XRD 분석 결과 전 조성에서 정방정상으로만 이루어진 TZP를 얻을 수 있었으며, 입방정  $ZrO_2$ 상과 단사정  $ZrO_2$ 상은 관찰되지 않았다.

3.2. 미세구조

Fig. 1에 1500°C에서 1시간 소결한 2.5Y, Ca-TZP 세라믹스의 표면 미세구조 사진을 나타내었다. 전 조성에서

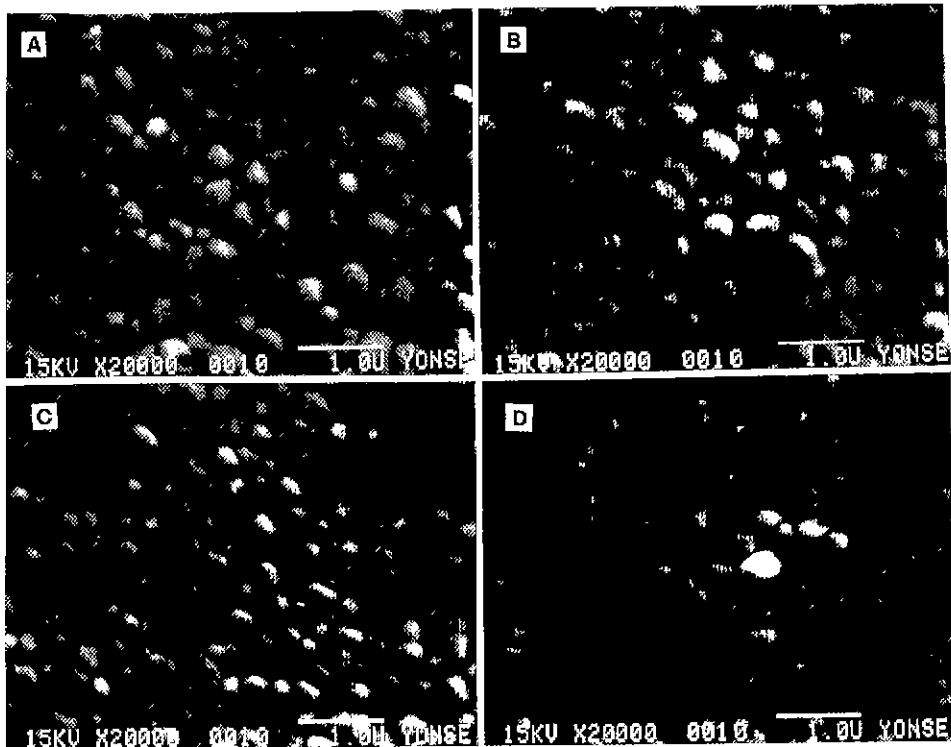


Fig. 1. SEM micrographs of (A) 2.5Y-TZP, (B) 2.5Y, 0.2Ca-TZP, (C) 2.5Y, 0.4Ca-TZP and (D) 2.5Y, 1.0Ca-TZP specimens sintered at 1500°C for 1h.

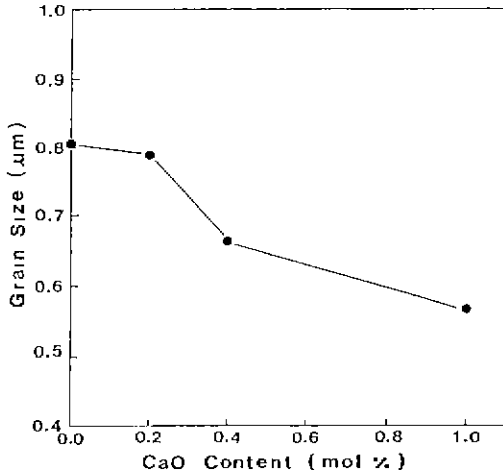


Fig. 2. Average grain size of 2.5Y, Ca-TZP specimens sintered at 1500°C for 1h.

치밀한 구조를 보이며, CaO 첨가량이 증가할수록 결정립 크기가 감소함을 알 수 있다.

CaO 첨가량 변화에 따른 Y-TZP 세라믹스의 평균 결정립 크기 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 0.4 mol%의 CaO 첨가에 의해 결정립 크기는 크게 감소하였으며 그 이상의 CaO 첨가시 1.0 mol%까지 결정립 크기가 서서히 감소함을 알 수 있다. TZP계 세라믹스에 있어서 Zr보다 저가의 양이온은 입계에 편석되는 경향이 있는 것으로 알려져 있다<sup>23)</sup>. 그러므로 본 연구에서는 Y-TZP의 입계에 calcium이 편석되어 입계이동도를 감소시켜 결정립 성장을 억제한 것으로 판단된다.

### 3.3. 저온 열화 거동

Fig. 3에 1500°C에서 1시간 소결한 2.5Y-TZP 및 소결 후 공기중 200°C에서 20시간 동안 열처리한 2.5Y-TZP와 2.5Y, 1.0Ca-TZP의 상분석 결과를 나타내었다. 정방정상으로만 이루어진 2.5Y-TZP를 공기중 200°C에서 20시간 동안 열처리한 결과 단사정 피크들이 발견되었다. 그러나 2.5Y, 1.0Ca-TZP는 20시간의 열처리 후에도 정방정상이 단사정상으로 전이하지 않았음을 알 수 있다. Fig. 4는 1500°C에서 1시간 소결한 각 조성의 2.5Y, Ca-TZP를 같은 조건으로 20시간 열처리한 후 XRD로 소결체 표면의 상전이량을 분석한 결과이다. 2.5Y-TZP의 경우 약 28%의 정방정상이 표면에서 단사정상으로 상전이하였음을 알 수 있다. CaO의 함량이 증가함에 따라 표면으로부터의 상전이량은 점차 감소하여 CaO가 1 mol% 첨가된 경우에는 상전이가 일어나지 않았다. Fig. 4에 나

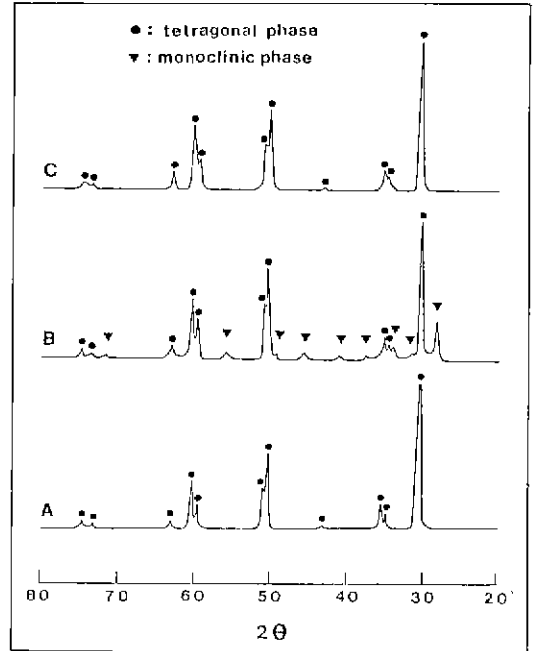


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (A) 2.5Y-TZP, (B) 2.5Y-TZP (annealed) and (C) 2.5Y, 1.0Ca-TZP (annealed) specimens sintered at 1500°C for 1h. Annealing was carried out at 200°C for 20h.

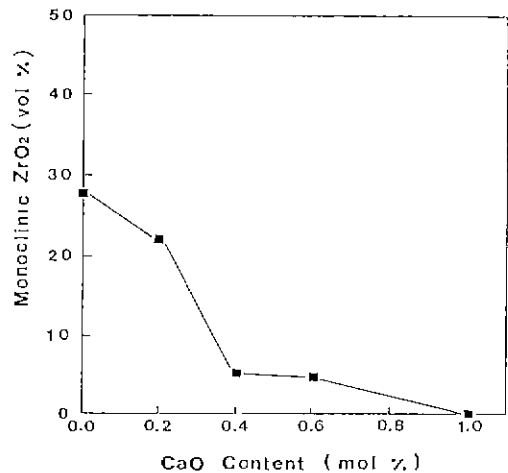


Fig. 4. Amount of monoclinic ZrO<sub>2</sub> phase formed on the surface of 2.5Y, Ca-TZP specimens sintered at 1500°C for 1h and annealed at 200°C for 20h.

타낸 CaO 첨가량에 따른 상전이 정도는 Fig. 2의 평균 결정립 크기의 변화와 그 경향이 비슷한 것으로 보아 상의 안정성이 결정립의 크기에 영향을 받을 수

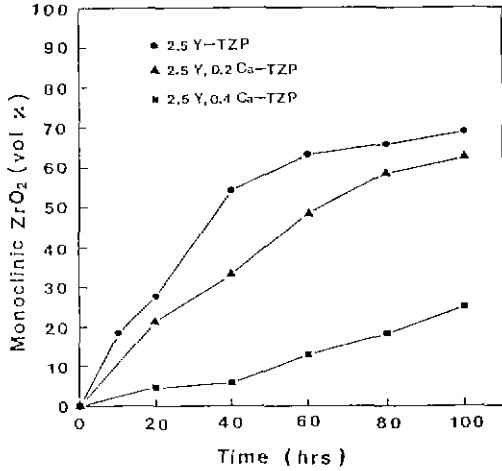


Fig. 5. Amount of monoclinic ZrO<sub>2</sub> phase formed on the surface of 2.5Y-TZP, 2.5Y, 0.2Ca-TZP and 2.5Y, 0.4Ca-TZP specimens sintered at 1500°C for 1h and annealed at 200°C for 20h.

있으며, 결정립의 크기가 작을수록 저온열화에 대한 저항성이 큼을 알 수 있다.

Fig. 5에는 1500°C에서 1시간 소결한 2.5Y-TZP, 2.5Y, 0.2CaO-TZP 및 2.5Y, 1.0Ca-TZP 소결체를 공기중, 200°C에서 100시간까지 열처리한 후, XRD로 분석한 표면의 상전이를 열처리 시간의 변화에 따라 나타내었다. 모든 조성의 시편에서 열처리 시간이 증가함에 따라 표면에서 단사정상으로 전이된 양은 증가하였으나 100시간의 열처리 결과를 볼 때 2.5Y-TZP가 약 69% 상전이한 것에 반해 2.5Y, 0.4Ca-TZP는 약 25%만이 상전이한 것이 알 수 있으며, 이는 CaO 첨가효과가 지속적으로 작용함을 나타낸다.

Y-TZP 소결체 정방정상이 단사정상으로 전이할 때 이러한 전이는 정방정상의 안정성에 의존하며, 개념적으로는 다음의 식이 성립할 때 전이가 일어난다고 생각할 수 있다<sup>10)</sup>.

$$\Delta G_c > \Delta U_{sc} + \Delta U_s$$

여기서  $\Delta G_c$ 는 정방정과 단사정의 화학자유에너지의 차이,  $\Delta U_{sc}$ 는 전이에 의해서 발생하는 에너지,  $\Delta U_s$ 는 정방정과 단사정의 표면에너지의 차이이다. 안정화제의 농도가 증가할수록  $\Delta G_c$ 는 작아지며, 입자크기가 감소할수록  $\Delta U_s$ 는 커지게 된다. 또한 구속력이 약한 표면에서는  $\Delta U_{sc}$ 가 작게 된다. 다시 말하면 안정화제의 농도가 커지고 입자크기가 감소할수록 그리고 소결체의 표면으로부터 멀수록 전이는 어려워진다.

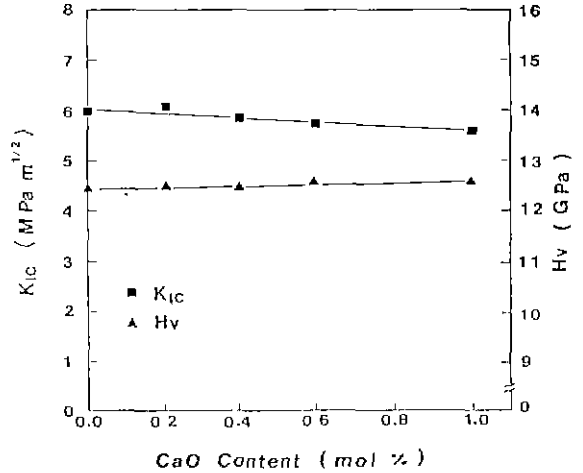


Fig. 6. Fracture toughness and Vickers hardness of 2.5 Y, Ca-TZP specimens sintered at 1500°C for 1h.

CaO의 첨가가 2.5Y-TZP의 저온열화에 대한 저항성을 높이는 이유는 CaO의 첨가가 정방정과 단사정 사이의 화학자유에너지 차이를 감소시키며, 결정립 크기를 작게 하여 표면에너지의 차이를 감소시켜 정방정상의 안정성을 증대시킨 결과로 판단된다.

### 3.4. 기계적 성질

CaO 첨가량에 따른 2.5Y, Ca-TZP의 파괴인성, K<sub>IC</sub> 및 경도, Hv값의 변화를 각각 Fig. 6에 나타내었다. CaO의 첨가량이 증가함에 따라 K<sub>IC</sub>값이 다소 감소하며, 반면 Hv값은 다소 증가함을 알 수 있으나 전반적으로 CaO의 첨가가 2.5Y-TZP의 기계적 물성에 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

## 4. 결 론

CaO를 2.5Y-TZP 분말에 1mol% 이내로 첨가하여 제조한 2.5Y, Ca-TZP 세라믹스의 입자성장거동 및 저온열화거동에 대하여 연구한 결과 본 연구 범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

2.5Y, Ca-TZP를 1500°C에서 1시간 소결한 경우 전 조성에서 정방정상을 나타내었다. 소결체 표면의 미세구조를 관찰한 결과 CaO 첨가량이 증가할수록 결정립 크기는 감소하였다. 200°C에서의 저온 열처리 실험결과, 첨가량 증가에 따라 표면에서의 정방정상으로부터 단사정상으로의 상전이는 감소하였으며 이는 CaO 첨가에 의해 고용효과와 결정립 크기 효과가 증대한 결과로 판단된다. CaO는 Y-TZP의 기계적인 물성을 저하시키지

않고 저온열화에 대한 저항성을 증대하였다.

## REFERENCES

1. R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, "Ceramic Steel?," *Nature*, **258**, 703-704 (1975).
2. T. Masaki, "Mechanical Properties of Toughened  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(8), 638-640 (1986).
3. 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).
4. T. Sato and M. Shimada, "Transformation of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Annealing in Water," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1382-1384 (1985).
5. 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**, 534-540 (1986).
6. T. Sato, I. Fukushima, T. Endo and M. Shimada, *Science of Ceramics*, **14**, 843-848 (1988).
7. K. Kobayashi, H. Kuwajima and T. Masaki, "Phase Change and Mechanical Properties of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  Solid Electrolyte After Aging," *Solid State Ionics*, **3/4**, 489-493 (1981).
8. Y. Murase and E. Kato, "Role of Water Vapor in Crystallite Growth and Tetragonal-Monoclinic Phase Transformation of  $ZrO_2$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(3), 196-200 (1983).
9. T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo and M. Shimada, "Improvement of Thermal Stability of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Doping  $CeO_2$  on the Surface," *J. Mater. Sci.*, **5**, 1140-1142 (1986).
10. T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo and M. Shimada, "Improvement to the Thermal Stability of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Alloying with Various Oxides," pp 29-48 in *Advances in Ceramics*. Vol 24, Ed. by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Hanagida, The American Ceramic Society, Westerville, OH (1988).
11. P.J. Whalen, F. Reidinger and R.F. Antrim, "Prevention of Low-Temperature Surface Transformation by Surface Recrystallization in Yttria-Doped Tetragonal Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(2), 319-321 (1989).
12. I.W. Chen and L.A. Xue, "Development of Superplastic Structural Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(9), 2585-2609 (1990).
13. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(6), 303-305 (1972).
14. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal  $ZrO_2$  System by X-ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(6), C-119-C-121 (1984).
15. T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo and M. Shimada, "Transformation of Yttria-Doped Tetragonal  $ZrO_2$  Polycrystals by Annealing under Controlled Humidity Conditions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(12), C-320-C-322 (1985).
16. Lee and Brun, *Cer. Sci. Eng. Proc.*, 863 (1983).
17. 新原皓一, 第21回 窯業基礎討論會講演集, 福岡, pp. 59 (1983).
18. A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, "The Aging Behavior of Ultrafine-grained Y-TZP in Hot Water," pp. 39-47 in *Advances in Ceramics*, Vol. 24, Ed. by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Hanagida, The American Ceramic Society, Inc. Westerville, OH, 1988.