

## 2Y-TZP 분말내 준안정 정방정상 입자의 전이도 및 상전이거동

김 환 · 이 중 국\*

서울대학교 무기재료공학과

\*조선대학교 재료공학과

### Transformability and Phase Transformation Behaviors of Metastable Tetragonal Phase in 2Y-TZP Powder.

Hwan Kim and Jong-Kook Lee\*

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

\*Department of Materials Engineering, Chosun University, Kwang-Ju 501-759

**초 록** 2mol%의 이트리아로 안정화된 정방정상 지르코니아 분말을 800°C부터 1500°C까지 온도별로 열처리하여 분말내 입자크기 및 입자간에 존재하는 구속력을 변화시킨 다음, 정방정상의 전이도 및 안정화효과가 무열상전이, 응력유기상전이, 등온상전이에 미치는 영향을 고찰하였다. 그 결과 Y-TZP 분말내 정방정상의 전이도는 고용체의 양이 일정할 경우 열처리온도의 변화에 따른 입자크기와 입자간에 존재하는 구속력의 크기에 의존하였는데 열처리온도가 증가함에 따라 전이도가 점차 증가하여 1300°C로 열처리한 분말에서 최대값을 보였다. 그러나 1300°C 이상으로 열처리한 분말에서는 열처리온도가 증가함에 따라 구속효과의 증가에 따라 전이도가 점차로 감소하였다. 전이도가 큰 분말에서는 정방정상이 무열상전이, 응력유기상전이, 등온상전이를 쉽게 일으켜 단사정상으로 전이하였다.

**Abstract** In 2Y-TZP powders calcined at temperature range of 800°C to 1500°C, the effect of stabilization and the transformability of tetragonal phase on the tetragonal to monoclinic transformation have been investigated. The transformability of tetragonal phase in calcined powders shows maximum at the calcination temperature of 1300°C. This result is explained by a combined effect of the increase of particle size and of constrained force among the particles with increasing the calcination temperature. The amount of transformed monoclinic phase with calcination temperature after quenching in liquid nitrogen, stress induction and isothermal aging at 250°C is also explained by the transformability of tetragonal phase determined by the sum of particle size effect and constraint effect.

### 1. 서 론

이트리아 안정화 정방정상 지르코니아 소결체(Y-TZP)가 고인성과 고강도를 가지는 것은 균열선단(crack tip)의 응력장 내에 존재하는 준안정상인 정방정상이 균열전파에너지를 흡수하여 단사정상으로 전이하는 응력유기상전이(stress induced phase transformation)를 나타내기 때문인 것으로 알려져 있다<sup>1-4)</sup>. 따라서 보다 높은 인성과 강도를 갖는 Y-TZP 소결체를 얻기 위해서는 적은 응력 하에서도

많은 양의 정방정상이 단사정상으로 전이하는 고전이도(high transformability)의 준안정 정방정상 지르코니아 소결체의 제조가 필수적이다<sup>5)</sup>. 지르코니아 세라믹스에서 고온상인 정방정상의 상온안정화는 고용체의 양이 일정할 경우 입자크기효과(particle size effect)와<sup>3)</sup> 기지상에 의한 구속효과(constrain effect)에 의하여 나타나는데<sup>4)</sup> 정방정상의 상온안정성이 감소할수록 전이도는 증가된다. Kobayashi 등<sup>6)</sup>은 Y-TZP를 150-300°C의 온도구간에서 aging할 경우 강도와 인성이 급격히 떨어지는

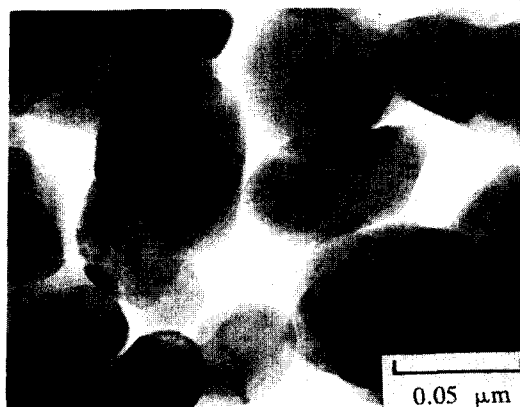
저온열화거동을 관찰한 바 있다. Y-TZP의 저온열화거동의 원인은 준안정상인 정방정상이 150-300°C의 온도영역에서 안정상인 단사정상으로 전이하고 이에 따른 부피팽창 및 미세균열이 발생하여 강도와 인성을 떨어뜨리기 때문인 것으로 알려져 있다<sup>7)-11)</sup>.

Y-TZP의 저온열화거동에 대한 기구로서는 응력부식이나<sup>11)</sup> Y(OH)<sub>3</sub> 형성등의 기구가<sup>9)</sup> 제시된 바 있으나 아직도 미진한 상태이다. 현재 저온열화의 방지를 위한 방법이 많이 연구되고 있으나 아직까지 큰 실효를 얻지 못하고 있는 실정이다. 저온열화를 방지하기 위한 효과적인 방법의 개발이 어려운 것은 파괴인성의 증가요인과 저온열화의 억제요인이 서로 배치되기 때문이다. 즉, 저온열화방지를 위한 방법은 대부분의 준안정상상태로 존재하는 정방정상의 안정성을 높이는 방법으로 소결체내의 입자크기를 작게하거나 고용체의 양을 증가시키는 방법이 주종을 이루고 있다. 그러나 이러한 방법들은 정방정상이 보다 더 안정한 상태로 유지되므로 응력유기상전이에 의한 인성강화효과를 감소시키게 된다.

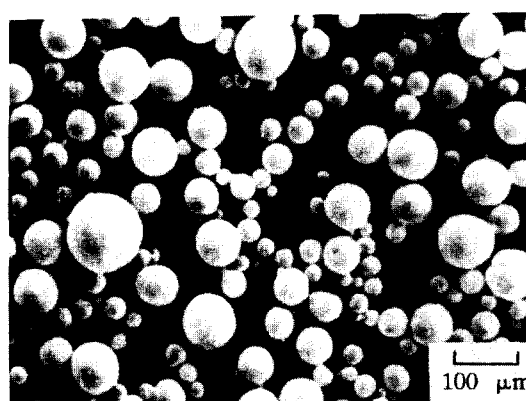
본 실험에서는 정방정상의 전이도가 다른 2Y-TZP 분말을 이용하여 응력유기에 의한 상전이거동과 저온열처리에 의한 등온상전이거동을 비교 고찰하고 이를 통하여 인성강화효과의 감소없이도 저온열화를 억제하는 가장 효과적인 방법을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 Tosoh Co.에서 분무열분해법으로 제조한 TZ-2Y 분말을 사용하였다. 이 분말은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 2mol% 함유하고 Fig. 1에서 보듯이 평균 결정립크기가 240 Å, 입자크기 0.3 μm, 과립크기가 50-70 μm인 구형의 분말이었다. 분말내 정방정상의 입자크기효과 및 구속효과의 크기를 변화시키기 위하여 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 800°C부터 1500°C까지 각각 1시간씩 열처리를 행하였다. 열처리를 행한 분말에서 정방정상의 전이도를 비교하기 위하여 각 분말들을 액체질소온도로 급냉시켜 무열상전이로 나타난 단사정상의 양을 XRD로 분석하였다. 응력유기에 의한 상전이는 분말들을 유리튜브에 넣고 초음파세척기에서 5시간동안 기계적인 응력을 가한 다음



(a)



(b)

Fig. 1. Starting powders prepared by Tosoh Co. : (a) crystallites (b) granules

XRD 분석을 행하여 전이된 단사정상의 양을 측정하여 고찰하였다. 또한 열처리한 각 분말들은 250°C의 튜브형 전기로에서 수증기 분위기로 20시간 aging 처리를 행하여 등온상전이를 고찰하였다. 전이된 단사정상 양은 XRD 분석 후 Garvie-Nicholson식<sup>12)</sup>에 의하여 정량분석을 하였으며 전이된 분말의 형상은 SEM과 TEM으로 관찰하였다.

## 3. 실험 결과

### 3. 1 열처리분말의 특성

각 온도에서 열처리한 분말은 XRD분석 결과 모두 준안정 정방정상으로 안정화되어 있었다. SEM 관찰 및 BET측정 결과 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 크기는 0.1 μm으로

부터 1.0 $\mu$ m까지 증가하였으며 반대로 비표면적은 약 17m<sup>2</sup>/g으로부터 약 0.1m<sup>2</sup>/g까지 크게 감소하였다<sup>13)</sup>. 1400 $^{\circ}$ C 이상으로 열처리한 분말에서는 비표면적이 급격히 감소하였는데 이는 입성장에 의한 영향보다는 과립내 입자간 소결(intra-granular sintering)이 일어나 입자간의 결합력이 증가하고 이로 인하여 입계면적이 크게 증가하였기 때문인 것으로 보인다.<sup>13-14)</sup>

**3. 2 과냉각에 의한 무열상전이(athermal phase transformation) 거동**

마르텐사이트 상전이에서 전이의 구동력으로 작용하는 화학자유에너지의 변화량은 전이 온도가 낮을수록 증가하게 된다.<sup>15)</sup> 따라서 상온에서 준안정상으로 존재하는 정방정상일지라도 보다 낮은 온도로 급냉시키게 되면 전이에 대한 구동력이 증가하여 마르텐사이트 전이가 일어나게 된다. 이러한 전이를 무열상전이라 하는데 무열상전이에 의하여 생성된 마르텐사이트 양은 전이시간에는 무관하며 전이 온도에만 의존하게 된다. Fig. 2에는 각 온도에서 열처리한 분말을 액체질소온도로 냉각시켜 XRD로 분석한 단사정상의 양을 나타내었다. 정방정상으로부터 무열상전이로 생성된 단사정상의 양은 1200 $^{\circ}$ C 및 1300 $^{\circ}$ C로 열처리

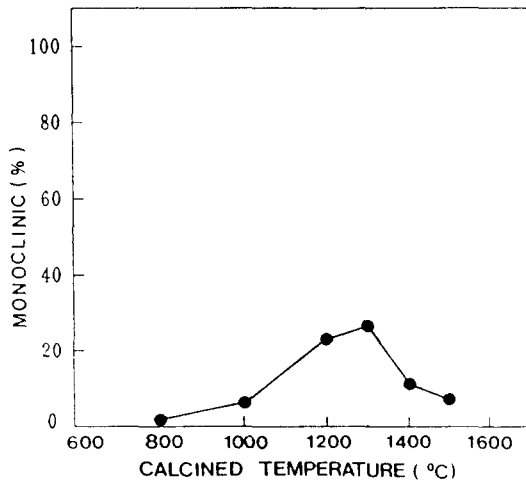


Fig. 2. The amounts of transformed monoclinic phase by supercooling quenched at liquid nitrogen temperature in calcined 2Y-TZP powders.

한 분말에서 22%와 26%로 나타난 반면에 800 $^{\circ}$ C, 1000 $^{\circ}$ C 및 1400 $^{\circ}$ C, 1500 $^{\circ}$ C로 열처리한 분말에서는 미량의 정방정상만이 단사정상으로 전이하였다. 따라서 정방정상의 전이도는 본 실험에서 열처리한 분말 중 1200 $^{\circ}$ C와 1300 $^{\circ}$ C에서 열처리한 분말에서 가장 크게 나타났으며 1000 $^{\circ}$ C 이하나 1400 $^{\circ}$ C 이상에서 열처리한 분말에서는 정방정상의 전이도가 낮은 것으로 나타났다.

**3. 3 응력유기에 의한 상전이 거동**

Fig. 3과 Fig. 4는 열처리한 분말들을 초음

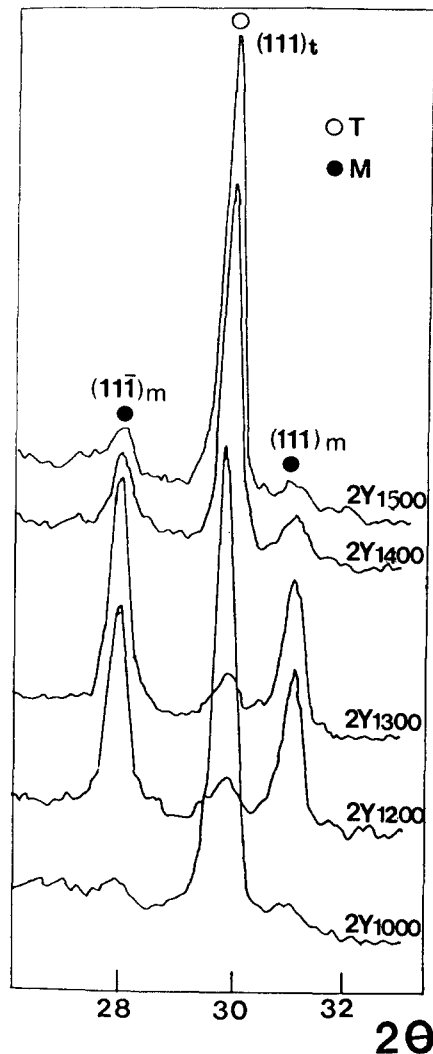


Fig. 3. The amount of transformed monoclinic phase in calcined 2Y-TZP powders when treated in ultrasonic cleaner for 5h.

파세척기에 넣고 5시간 동안 기계적인 응력을 가한 후 분석한 2Y-TZP 분말의 XRD pattern 및 단사정상의 양을 나타낸 그림이다. 전이도가 큰 1300°C 열처리 분말의 경우에는 남아있던 정방정상의 90% 이상이 단사정상으로 전이하였으나 전이도가 낮은 800°C, 1000°C 및 1500°C로 열처리한 분말의 경우에

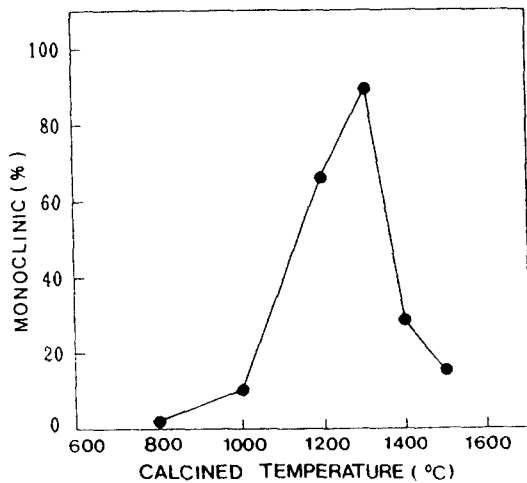


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of calcined 2Y-TZP powders when treated in ultrasonic cleaner for 5h.

는 응력유기시에도 대부분이 정방정상으로 유지되었다. 응력유기상전이의 경우 전체적으로 전이된 단사정상의 양은 무열상전이로 전이된 양보다 크지만 열처리온도의 변화에 따른 전이거동을 살펴보면 전이도가 높은 분말에서 상전이가 많이 일어나고 전이도가 낮은 분말에서는 정방정상이 응력유기에도 안정한 상태로 존재하였다. 소결체에서는 전이시 큰 변형에너지 때문에 단사정상의 (11 $\bar{1}$ ) peak가 주로 나타나는데<sup>3)</sup> 비하여 Fig. 4에서는 단사정상(11 $\bar{1}$ )와 (111) peak가 모두 나타났는데 이는 분말의 경우 전이에 대한 변형에너지가 소결체에서 보다 작아 모든 면이 고르게 발달하였기 때문인 것으로 보인다.

### 3. 4 저온 aging에 따른 등온상전이거동

각 온도에서 열처리를 행한 분말을 250°C에서 20시간 열처리한 다음 등온상전이로 전이된 단사정상의 양을 XRD로 분석하여 Fig. 5에 나타내었다. 800°C, 1000°C로 열처리한 분말에서는 상전이가 거의 일어나지 않았으나 열처리온도가 증가함에 따라 점차 증가하여 1300°C로 열처리한 분말에서 가장 많은 정방정상이 단사정상으로 전이되었으며 그 이상으로 열처리한 분말에서는 전이된 단사정상의 양이 점차 감소하였다. 이러한 경향은 열처리온도의 증가에 따른 전이도의 변화와 일치하는 것으로, 특히 1300°C로 열처리한 분말에서는 95% 이상의 정방정상이, 1200°C로 열처리한 분말에서는 80% 이상의 정방정상이 단사정상으로 전이되었음을 알 수 있었다.

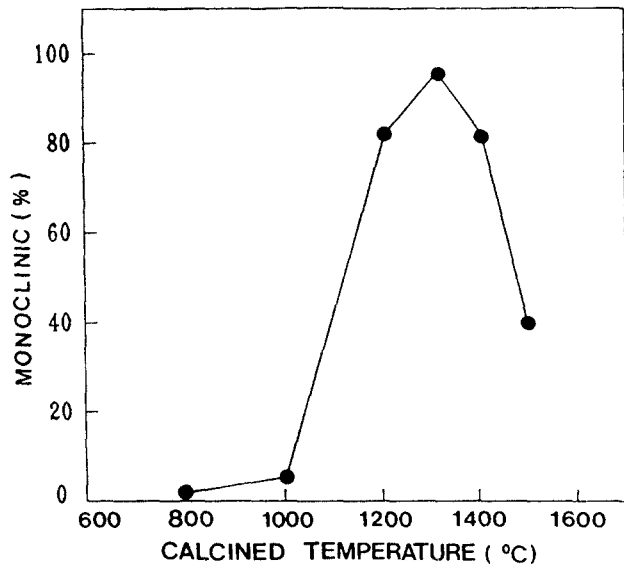


Fig. 5. The amounts of transformed monoclinic phase in calcined 2Y-TZP powders by aging at 250°C for 20h in water vapor.

### 3. 5 전이된 단사정상 분말의 형상

무열상전이 및 응력유기상전이에 의해 생성된 단사정상 분말의 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 입자표면에는 전이시 수반되는 부피팽

창으로 인하여 많은 미세균열들이 존재하였다. Fig. 7 및 Fig. 8은 등온상전이로 전이된 단사정상 분말의 SEM과 TEM 사진으로 무열상전이 및 응력유기상전리로 생성된 분말과같이 과립표면에 미세한 균열들이 형성되어 있

었으며 입자내부에도 다량의 쌍정계면(twin boundary)들과 미세균열들이 존재하였다. 이러한 쌍정과 균열들은 전이시 부피팽창에 따른 변형에너지를 감소시키기 위하여 나타난다.<sup>16)</sup>

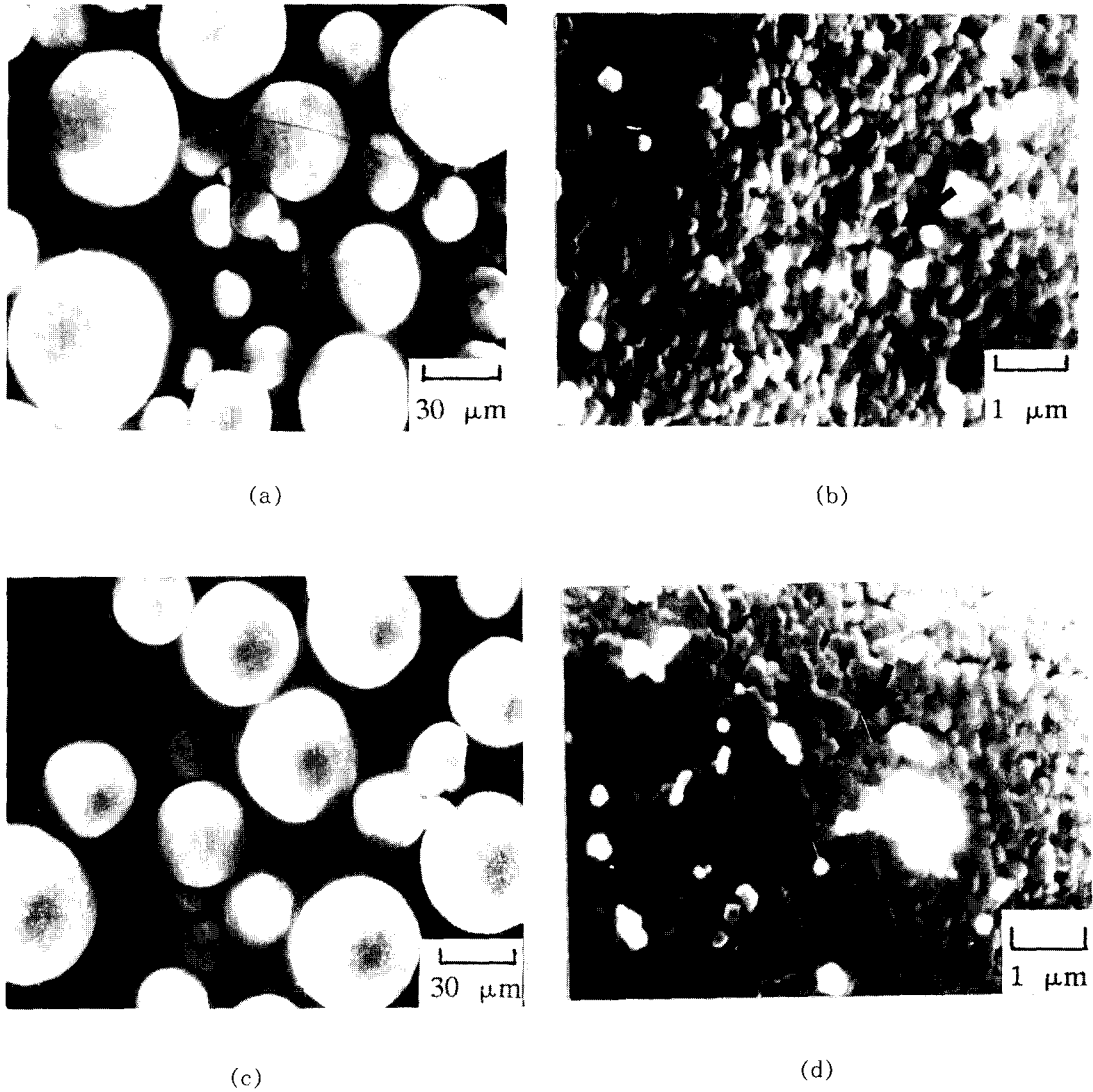
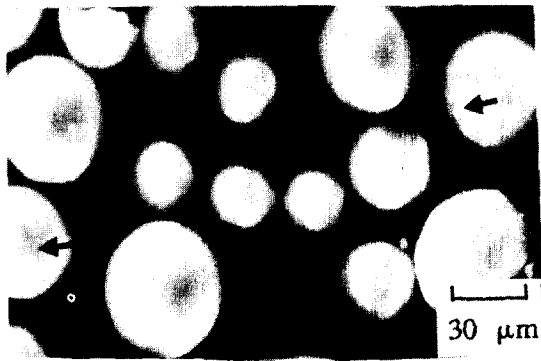
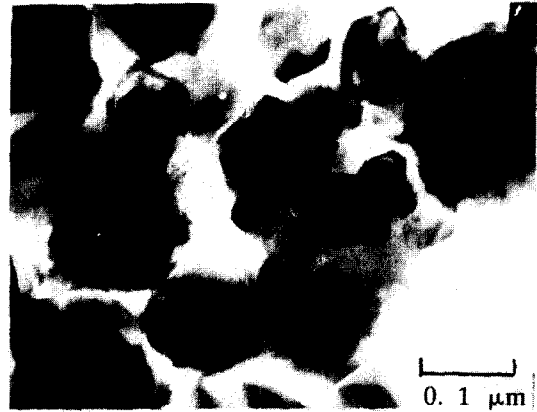


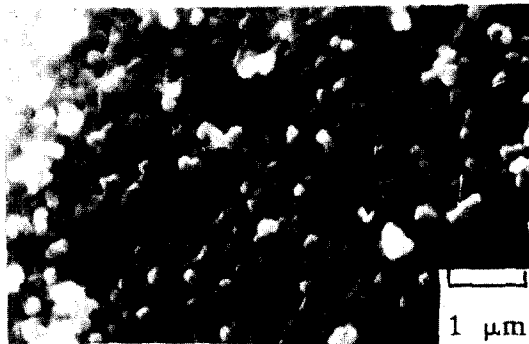
Fig. 6. SEM photographs of crack formation on granule surface in 2Y-TZP Powders calcined at 1200°C : (a), (b) quenched at liquid nitrogen temperature for 1h and (c), (d) treated ultrasonic cleaner for 5h.



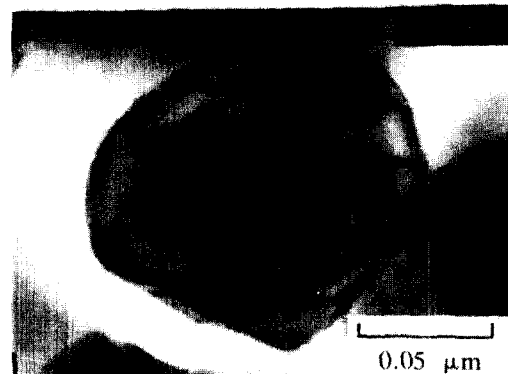
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 7. SEM photographs of crack on granule surface in 2Y-TZP powders calcined at 1200°C when aged at 250°C for 20h in water vapor.

Fig. 8. TEM photographs of 2Y-TZP powders calcined at 1200°C when aged at 250°C for 20h in water vapor; (a) transformed monoclinic particles and (b) twin boundaries.

#### 4. 고 찰

##### 4. 1 열처리온도에 따른 정방정상의 전이도

정방정상의 전이도는 정방정상의 열역학적 안정성과 밀접한 관련이 있다. Garvie<sup>3)</sup>는 기지상에 구속되어 있는 정방정상 지르코니아 입자의 안정성을 다음과 같이 나타내었다. 즉, 정방정상 → 단사정상 전이시 총 자유에너지  $\Delta G_{t-m}$ 은

$\Delta G_{t-m} = \Delta G_{t-m}^c + \Delta G_{t-m}^s + \Delta G_{t-m}^e$ 로 나타낼 수 있다. 여기서  $\Delta G_{t-m}^c$ ,  $\Delta G_{t-m}^s$ ,  $\Delta G_{t-m}^e$ 는 각각 상전이시 발생하는 화학자유에너지의 변화, 변형에너지의 변화, 표면에너지의 변화를 나타낸다. 화학자유에너지의 변화  $\Delta G_{t-m}^c$ 는 상

전이에 대한 구동력으로 음의 값을 갖는데 동일한 조성 및 압력 하에서는 마르텐사이트 시작온도( $M_s$ )와 전이가 일어나는 온도 차이에 비례한다<sup>15)</sup>. 변형에너지의 변화  $\Delta G_{t-m}^s$ 는 전이시 체적팽창과 응력발생으로 인하여 항상 양의 값을 가지며 그 크기는 열팽창 이방성에 의한 잔류응력 등에 의하여 영향을 받는다.<sup>4)</sup> 표면에너지의 변화  $\Delta G_{t-m}^e$ 는 전이시 부피팽창 및 균열과 쌍정의 생성 등, 새로운 표면의 형성에 의하여 발생하는 에너지 변화로써 지르코니아계에서는 정방정상 → 단사정상 전이시 부피가 팽창하므로 양의 값을 가지며 입자가 작을 수록 그 값이 크게되어 전이를 억제하게 된다.<sup>3)</sup> 따라서 정방정상의 안정성은  $\Delta G_{t-m}^c$ 이

작고  $\Delta G^{se}_{t-m}$ , 및  $\Delta G^s_{t-m}$ 이 클수록 증가하며 반대로 전이도는  $\Delta G^c_{t-m}$ 이 크고  $\Delta G^{se}_{t-m}$ , 및  $\Delta G^s_{t-m}$ 이 작을 수록 커지게 된다.

본 실험에서 열처리하여 얻은 분말은 상온에서 정방정상으로 존재하므로 전이에 대한 자유에너지  $\Delta G_{t-m}$  또한 상온에서 양의 값을 갖게 되는데 이것은  $\Delta G^c_{t-m}$ 보다  $\Delta G^{se}_{t-m}$ 와  $\Delta G^s_{t-m}$ 을 합한 값이 더 크기 때문이다. 만약에 전이온도를 상온보다 낮출 경우 상전이의 억제력으로 작용하는  $\Delta G^{se}_{t-m}$ 과  $\Delta G^s_{t-m}$ 은 거의 일정한데 비하여 상전이의 구동력이 되는 화학자유에너지인  $\Delta G_{t-m}$ 은 점차 증가하게 되어 이 값이  $\Delta G^{se}_{t-m}$ 와  $\Delta G^s_{t-m}$ 을 합한 값보다 크게 되는 온도 이하에서는 무열상전이(athermal phase transformation)가 일어나게 된다. 이러한 무열상전이는 고용체의 양과 전이온도가 일정한 상태에서 분말내 각 입자의  $\Delta G^c_{t-m}$ 와  $\Delta G^s_{t-m}$ 의 크기에 의존하여 나타나므로 전이된 단사정상의 양은 분말의 입자크기와 입자간에 존재하는 구속력에 의존하게 된다. 따라서 상온에서 존재하는 각 분말내 정방정상의 전이도는 과냉각시 전이한 단사정상의 양에 비례하게 된다. 각 온도에서 열처리한 정방정상 분말을 액체질소온도로 과냉각시킨 다음 무열상전리로 전이된 단사정상의 양을 측정하여 상대적인 정방정상 전이도를 비교한 Fig. 2에서 보듯이 각 분말에 나타난 정방정상의 전이도는 1300°C에서 열처리한 분말에서 가장 크고 열처리온도가 이보다 높거나 낮을 경우에는 감소하였는데 이러한 결과는 다음과 같이 설명될 수 있다.

일반적으로 높은 온도에서 분말을 열처리하면 분말간의 상호작용에 의하여 입자가 성장하고 입자간에 부분적인 소결이 진행되어 입자간의 결합력은 증대하게 된다. 이러한 현상은 열처리한 분말을 SEM에 의한 입자크기 측정과 BET에 의한 비표면적 측정하므로써 관찰할 수 있다<sup>13)</sup>. 따라서 열처리온도가 증가함에 따라 입자가 성장하기 때문에 정방정상의 안정화 요소인  $\Delta G^s_{t-m}$ 에 의한 입자크기 효과는 감소하고 반대로 입자간의 부분적인 소결로 인한 결합력의 증가로  $\Delta G^{se}_{t-m}$ 가 커지기 때문에 구속효과는 증가하게 된다. 열처리온도와 안정화 효과와의 관계를 Fig. 9와 같이 도식적으로 나타내면 열처리온도에 따른 전이

도의 변화를 좀더 쉽게 설명할 수 있다, 열처리온도가 증가하면 입자크기효과는 온도에 비례하고 감소하고, 반대로 구속효과는 그림에서 보듯이 증가하게 된다. 정방정상의 안정성은 두효과의 합에 의존하므로 열처리온도가 증가함에 따라 입자크기 효과의 급격한 감소에 의해 점차로 감소하다가 임계온도에서 최소값을 갖게 된다. 따라서 이 임계온도 이하에서 열처리한 분말에서는 입자크기 효과에 비하여 구속효과의 크기가 상대적으로 작기 때문에 입자크기효과가 정방정상의 안정화에 주로 기여하게 된다. 반대로 임계온도 이상에서 열처리한 분말에서는 입자크기효과가 감소하는데 반하여 구속효과가 입자가 소결로 급격히 증가하므로 정방정상은 주로 구속효과에 의하여 안정화 된다. 한편 정방정상의 전이도는 안정화 효과에 역으로 비례하므로<sup>17)</sup> 열처리온도가 임계온도보다 낮거나 높을 경우에는 전이도가 작고 반면에 그 중간에 온도에서는 Fig. 9에서와 같이 최대값을 나타내게 된다.

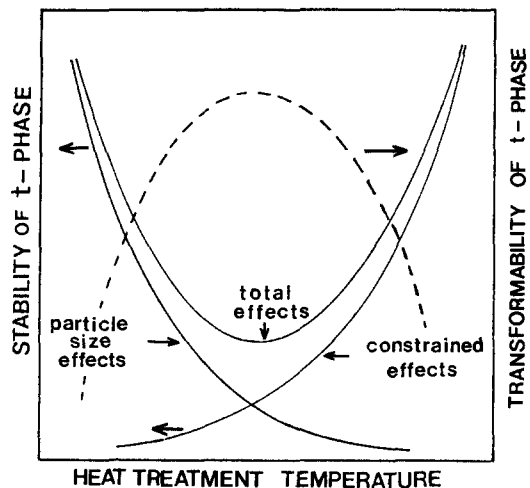


Fig. 9. Schematic diagram showing tetragonal stability and transformability in 2Y-TZP powders with increasing heat treatment temperature.

#### 4. 2 응력유기상전이에 의한 인성강화와 저온 열화거동

앞의 실험결과에서와 같이 응력유기에 의한 상전이 및 등온상전이는 전이도가 큰 분말에서 활발히 일어남을 알 수 있다. 지르코니아

계 세라믹스에서 응력유기상전이에 의한 인성 증진은 소결체내에서 파괴가 진행될때 균열선단의 응력장내에 있는 준안정상의 정방정 지르코니아 입자가 단사정상으로 전이하면서 균열의 전파에너지를 흡수하기 때문에 발현되는 효과로써 파괴인성은 기지상의 영률과 ( $|\Delta G_{i-m}^*| - \Delta G_{i-m}^{**}$ )의 크기에 비례한다.<sup>16)</sup> 따라서 전이도가 클수록 응력유기상전이에 의한 인성증진 효과는 증가하게 된다. Fig. 4는 이러한 결과를 잘 보여주는 그림으로 전이도가 큰 1300°C 열처리분말의 경우 응력유기에 의해 대부분의 정방정상이 단사정으로 전이하였으나 전이도가 낮은 분말에서는 응력유기에도 불구하고 정방정상으로 유지되었다. 이러한 거동은 800°C, 1000°C로 열처리한 분말의 경우 작은 입자크기로 인하여 전이시 발생하는 표면에너지의 변화량이 크게되므로 응력유기에도 비교적 안정한 상태로 존재하기 때문인 것으로 판단되며 1500°C로 열처리한 분말인 경우에는 열처리시 입자간에 일부 소결이 진행되어 전이시 변형에너지가 크게되므로 응력유기에서도 비교적 안정한 상태로 존재하는 것으로 믿어진다.

한편 Y-TZP계 세라믹스의 고온 응용성을 크게 제한하는 요소인 저온열화거동은 150-300°C에서 일어나는 등온상전이에 의하여 진행된다.<sup>7-11)</sup> Fig. 6에서 보듯이 Y-TZP의 등온상전이는 전이도가 큰 분말에서 빨리 일어나며, 입자크기효과로 안정화된 분말에서 보다는 구속효과에 의하여 안정화된 분말에서 전이가 잘 일어나는데 이러한 결과로 미루어 등온상전이거동이 전이에 관련되는 세가지 에너지(화학자유에너지, 변형에너지, 표면에너지)중에서 구속효과와 연관된 것이 변형에너지항이므로 변형에너지의 변화가 등온상전이 거동과 가장 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다. 등온상전이시 변형에너지의 변화는 구속효과의 감소에 의하여 나타나는 것으로 보인다<sup>13)</sup>. 즉, 입계간의 구속효과에 의하여 정방정상의 상온 안정화가 이루어진 분말에서는 H<sub>2</sub>O 등 불순물의 흡착과 입계에서의 응력완화로 인하여 구속효과의 감소가 일어나고 이에 따라 상전이에 대한 변형에너지의 크기가 감소하게 된다.<sup>16)</sup> 그러므로 초기의 열역학적 에너지 상태인  $\Delta G_{i-m}^* < \Delta G_{i-m}^{**} + \Delta G_{i-m}^*$ 에서 aging시

$\Delta G_{i-m}^* > \Delta G_{i-m}^{**} + \Delta G_{i-m}^*$ 인 상태로 점차 변하게 되어 정방정상에서 단사정상으로 등온상전을 일으키게 된다. 고온(1400°C이상)에서 열처리한 분말은 입자크기가 커 전이의 구동력은 크지만 반면에 구속효과가 증대되어 전이시 큰 변형에너지를 수반하므로<sup>4)</sup> 상전이 속도는 느려지게 된다. 그러나 aging시간이 길게 되면 그 속도는 늦을지라도 대부분의 정방정상은 단사정상으로 점차 전이하게 된다.<sup>13)</sup> 수증기 분위기에서 aging할 경우 등온상전이 속도가 빨라지는 것도 H<sub>2</sub>O의 흡착에 의해 계면에서의 응력완화가 보다 용이하게 이루어지기 때문에 나타나는 것으로 이해될 수 있다.<sup>6), 11)</sup>

그러므로 등온상전이에 의한 저온열화거동을 억제하기 위해서는 전이도를 작게하는 방법, 즉 고용체의 양을 증진시켜 상전이에 대한 구동력을 감소시키거나 입자크기를 작게하는 방법을 사용할 수 있다.<sup>16, 19-20)</sup>. 그러나 이러한 방법은 Y-TZP의 열안정성은 향상시킬 수 있지만 정방정상의 전이도가 낮아 응력유기상전이에 의한 인성증진효과도 크게 떨어지게 되므로 인성이 크면서도 열안정성이 향상된 Y-TZP의 제조에는 부적절하다. 또 다른 방법으로는 등온상전이를 가속시키는 것으로 알려져 있는 H<sub>2</sub>O와 Y-TZP와의 표면반응을 차단하는 방법으로 Y-TZP 표면을 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 CeO<sub>2</sub> 등으로 코팅하는 방법이 있으나<sup>21-22)</sup> 이러한 방법은 확산에 의한 H<sub>2</sub>O 침투를 제어할 수 없을 뿐만 아니라 마르텐사이트 변태는 온도변화에 의한 열응력의 집중에 의해서도 진행되므로 그 효과가 적을 것으로 판단된다. 이외에도 기지상에 영률이 큰 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등을 첨가시켜 변형에너지를 증가시키는 방법<sup>23)</sup> 있으나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양이 적을 경우 그 효과가 작으며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양이 많을 경우 인성증진효과가 감소하게 된다. 인성증진효과를 떨어뜨리지 않고 열안정성을 향상시킬 수 있는 효과적인 방법으로 전이도가 큰 Y-TZP입자의 입계에 영률이 큰 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 석출시키는 방법을 제시 할수 있다. Y-TZP 입자의 전이도가 클지라도 입계에 영률이 큰 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 존재할 경우 전이에 대한 변형에너지가 크게 증대되므로 열안정성이 증대될 뿐만 아니라 입자들을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 둘러싸고 있으므로 H<sub>2</sub>O와의 반응을 차단할 수 있다. 반면에 전이도가 큰 지르코니아 입자가 입계



내부에 존재하므로 균열전파시 쉽게 응력유기 상전이가 일어날 것으로 예상된다.

#### 4. 결 론

Y-TZP분말의 전이도 및 등온상전이거동을 관찰한 결과 정방정상의 전이도는 입자크기효과와 구속효과의 크기에 의존하였다. 전이도가 큰 분말은 과냉각에 의한 무열상전이, 응력유기상전이, 저온 aging에 의한 등온상전이 등이 모두 빨리 진행되었다. 주로 입자크기효과에 의하여 정방정상으로 안정화 된 분말은 과냉각, 기계적 응력, 저온 aging 등 상전이가 유기될 수 있는 모든 조건에서 비교적 안정한 분말이었으나 구속효과에 의하여 주로 안정화 된 분말은 저온 aging시 대부분의 정방정상이 단사정상으로 등온상전이하였다. 전이된 단사정상 입자의 표면에는 전이시 부피 팽창에 따른 많은 미세균열들과 변형에너지를 줄이기 위하여 형성된 쌍정들이 생성되었다. 또한 고인성 Y-TZP 세라믹스를 고온에서 응용하기 위해서는 인성증진효과와의 감소없이 150-300°C에서 일어나는 등온상전이를 억제하여야 하는데 이러한 방법으로는 입계에 영률이 큰 물질을 첨가하는 방법이 가장 타당할 것으로 사료된다.

#### 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<sub>2</sub> 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. Cadoaff and B. R. Rossing, "Stabilization of Tetragonal Phase in Polycrystalline Zirconia", *J. Mater. Sci.*, **12**, 2421-2426(1977)
6. K. Kobayashi, H. Kuwajima and M. Masaki, "Phase Change and Mechanical Properties of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Electrolyte after Aging", *Solid State Ionics*, **3/4**, 489-495 (1981)
7. M. Watanabe, S. Iio, and I. Fukuura, "Aging Behavior of Y-TZP", p 391-98 in *Advances in Ceramics*, v. 12. Science and Technology of Zirconia II. Edited by N. Claussen, M. Ruhle, and A. H. Heuer. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
8. T. Sato and M. Shimada, "Transformation of Yttria Doped Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Polycrystals by Annealing in Water", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(6) 356-59 (1985).
9. F. F. Lange, G. L. Dunlop and B. I. Davis, "Degradation during Aging of Transformation Toughened ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Materials at 250°C", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 237-40 (1986).
10. San Yuan Chen and Hong Yang Lu, "Sintering of 3mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TZP and Its Fracture after Ageing Treatment", *J. Mater. Sci.*, **23**, 1195-1200(1988).
11. 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).
12. R. C. Garvie and P. S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(6), 303-305 (1972).
13. Lee Jong Kook and Kim Hwan, "The Isothermal Phase Transformation by Low Temperature Aging in Y-TZP Powders", *J. Korea Ceram. Soc.*, **27**(8), 971-978 (1990)
14. K. Haberkro, "Characteristics and Sintering Behavior of Zirconia Ultrafine Powders", *Ceram. Inter.*, **5**(4), 148-154 (1979)

15. L. Kaufman and M. Cohen, "Thermodynamics and Kinetics of Martensitic Transformations", p 165-247 in Progress in Metal Physics. Edited by B. Chalmers and R. King.
16. F. F. Lange, "Transformation Toughening Part 1 : Size Effects Associated with the Thermodynamics of Constrained Transformations", J. Mater. Sci., **17**, 225-234 (1982).
17. H. Schubert and G. Petzow, "Microstructural Investigation on the Stability Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia", p 21-28 in Advances in Ceramics, vol. 24A, Science and Technology of Zirconia III, Edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yamagida, American Ceramic Society, Westerville, 1988.
18. Lee Jong Kook and Kim Hwan, "The Change of Microstructures by Low Temperature Aging in Y-TZP", J. Korean Ceram. Soc., **27(6)**, 735-740 (1990)
19. M. Yoshimura, "Phase Stability of Zirconia", Amer. Ceram. Bull., **67(12)**, 1950-1955 (1988)
20. 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", p 28-37 in Advance in Ceramics, vol. 24A, Science and Technology of Zirconia III, Edited by Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, American Ceramic Society, Westerville, 1988.
21. H. Schubert, N. Claussen and M. Ruhle, "Surface Stabilization of Y-TZP", Proc. Brit. Ceram. Soc., **34**, 157-161 (1984)
22. T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo and M. Shimada, "Improvement of Thermal Stability of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Doping CeO<sub>2</sub> on the Surface", J. Mater. Sci., **5**, 1140-1142 (1982)
23. K. Tsukuma and M. Shimada, "Thermal Stability of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partially Stabilized Zirconia(Y-TZP) and Y-PSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites", J. Mater. Sci. Letters, **4(7)**, 857-861 (1987)