

칼시아 안정화 정방정 지르코니아(Ca-TZP)의 소결 및 등온상전이 거동

곽효섭, 백용혁, 이종국*

전남대학교 무기재료공학과, 광주, 500-757

*조선대학교 재료공학과, 광주, 501-759

Sintering and Isothermal Phase Transformation of Calcia Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals

H. S. Kwak, Y. H. Baik and J. K. Lee*

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Chon-Nam National University, Kwangju, 500-757, KOREA

*Dept. of Mater. Eng., Chosun University, Kwangju, 501-759, KOREA

요 약

수열반응법으로 합성한 칼시아 안정화 지르코니아 분말을 1200°C~1400°C의 온도에서 소결시켜 Ca-TZP 세라믹스를 제조한 후 소결체의 물성과 250°C에서의 등온 상전이 거동을 고찰하였다. 그 결과 소결밀도가 약 97%이고 평균 입자크기가 0.1~0.25 μm 인 미세한 구조의 정방정상 지르코니아 다결정체(Ca-TZP) 세라믹스를 제조할 수 있었다. 이러한 Ca-TZP 세라믹스는 종래의 Y-TZP 세라믹스에 비하여 열안정성이 매우 우수하였다.

ABSTRACT

Calcia stabilized zirconia polycrystal(Ca-TZP) powders synthesized by hydrothermal treatment was sintered at a temperature range of 1200°C to 1400°C, and investigated the properties of sintered body and the behaviors of isothermal phase transformation. The sintered bodies of Ca-TZP were shown the density of about 97% and the average mean tetragonal grain size of about 0.1~0.25 μm . Also, Ca-TZP specimen was more stable during aging at 250°C than that of Y-TZP ceramics.

1. 서 론

지르코니아 세라믹스가 고인성과 고강도를

가지는 것은 균열선단(crack tip)의 응력장내에 존재하는 준안정상인 정방정상이 균열전파 에너지를 흡수하여 단사정상으로 전이하는 응력

유기 상전이(stress induced phase transformation)를 나타내기 때문인 것으로 알려져 있다[1, 3]. 따라서 보다 높은 인성과 강도를 갖는 지르코니아 소결체를 얻기 위해서는 적은 응력하에서도 많은 양의 정방정상이 단사정상으로 전이하는 고 전이도(high transformability)의 준안정 정방정상 지르코니아 소결체의 제조가 필수적이다[4]. 일반적으로 상온에서 준안정상으로 존재하는 정방정상의 전이도는 안정화제로 첨가되는 고용 산화물의 종류, 입자크기, 입자간에 상호작용하는 구속력(constrained force)의 크기 등에 주로 의존하는 것으로 알려져 있다[2-3]. 고인성의 지르코니아 세라믹스는 현재 이트리아 안정화 정방정 지르코니아 다결정체(Y-TZP)와 세리아 안정화 정방정상 지르코니아 다결정체(Ce-TZP)가 널리 알려져 있으나 이들 재료는 희토류 원소를 사용하기 때문에 값이 비쌀 뿐만 아니라 150°C ~ 300°C에서 심하게 열화되는 단점을 가지고 있다[5-6].

칼시아로 안정화된 지르코니아 소결체는 상온에서 준안정상으로 존재하기 위한 임계 입자크기가 매우 작기 때문에 현재까지는 대부분 부분 안정화 지르코니아(Ca-PSZ)형태로 제조되어 왔다[7]. 그러나 수열법 등 고도의 분말 제조공정의 발달에 힘입어 초미립 정방정상 지르코니아 분말의 제조가 이루어짐에 따라[8-9] 보다 낮은 온도에서 소결하므로써 이전에는 제조할 수 없었던 칼시아 안정화 정방정상 지르코니아 다결정체(Ca-TZP)의 제조가 가능하게 되었다[10]. 따라서 소결체 전체가 정방정상으로 존재하는 칼시아 안정화 지르코니아 다결정체를 제조할 경우 Y-TZP나 Ce-TZP에 비하여 값이 저렴할 뿐만 아니라 작은 임계 입자크기로 인하여 고 전이도(high transformability)의 지르코니아 소결체를 얻을 수 있기 때문에 다른 지르코니아 소결체에 비하여 고강도와 고인성을 나타낼 것으로 예상된다.

본 연구에서는 수열법으로 제조한 칼시아 안

정화 정방정 지르코니아 분말을 이용하여 Ca-TZP 소결체를 제조한 다음 그 물성을 측정하였으며 아울러 저온 열처리시 다른 지르코니아 소결체에서 나타나는 등온 상전이 거동을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 출발원료로 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Junsei Co.; chemical pure)와 $CaCl_2$ (Junsei Co.; chemical pure)를 사용하였다. Ca-TZP 내에서 CaO의 양이 5.0mol%, 7.5mol%, 10mol%가 되도록 $CaCl_2$ 를 칭량한 다음 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와 함께 증류수에 각각 녹여 0.2mol 농도의 용액을 제조하였다. 이 용액에 1N NaOH 용액을 가하여 중화 공침법으로 Gel 상태의 공침물을 얻은후 증류수와 에탄올로 Cl^- 이온과 Na^+ 이온을 완전히 세척한 다음, autoclave에 넣고 240°C의 온도 및 36Mpa의 압력하에서 5시간 동안 수열반응 시켰다. 반응 후 다시 증류수와 에탄올로 세척한 후 100°C에서 건조하였으며, 마노유발에서 최종적으로 분쇄하여 상온에서 준안정상으로 존재하는 정방정상 분말을 얻었다. 1차 성형체는 Ca-TZP 분말을 원주형 몰드에 넣고 1Mpa의 압력으로 1축 가압을 행하여 얻었으며 이 성형체를 250Mpa의 압력으로 정수압 성형을 행하였다. 소결은 전기로 중에서 행하였는데, 소결온도는 1200°C부터 1400°C까지 순차적으로 행하였으며 소결시간은 2시간으로 하였다. 소결 후 소결체의 밀도를 측정하였으며 상분석 및 미세구조를 XRD 및 SEM으로 분석하였다. 소결시편의 표면을 연마한 다음 autoclave 속에 넣고 저온 aging을 행하여 Ca-TZP 세라믹스의 저온 열화거동을 고찰하였다. Aging 온도는 열화가 가장 활발히 진행되는 것으로 알려져 있는[5-6] 250°C에서 행하였으며 이때 autoclave내 압력은 40Mpa로 고정시켰다. Aging 후 시편 표면에서 나타난 정방정 → 단사정상의 등온상전이 거동을 고찰하기 위

하여 XRD분석을 행한 후 Garvie-Nicholson 방법[11]으로 단사정상양을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말의 특성

수열반응으로 합성한 분말을 XRD 분석에 의해 상분석을 행한 결과 CaO의 첨가량에 상관없이 모든 분말에서 대부분의 지르코니아 분말상이 정방정상으로 상온 안정화 되었으나 CaO의 함량이 적은 5.0mol% CaO 첨가한 분말에서는 7~8%의 단사정상이 존재하였다. 이러한 단사정상은 수열반응이 비교적 저온에서 진행되기 때문에 국부적으로 CaO의 고용량이 적은 입자가 생성되어 나타난 것으로 판단된다. 지르코니아의 안정화제로 첨가되는 산화물 중에서 CaO의 경우 MgO, Y₂O₃, CeO₂등의 산화물에 포함된 양이온에 비하여 Ca²⁺이온은 Zr⁴⁺이온에 대한 반경의 비가 비교적 크기 때문에 (Ca²⁺이온은 1.12Å이고 Zr⁴⁺이온의 반경은 0.84Å임) 고용이 어려운 것으로 알려져 있다 [12]. 또한 Ca²⁺이온이 Zr⁴⁺이온 자리에 치환되어 고용된 경우에도 원자반경의 차이에 따른 부피팽창이 크게되므로 쉽게 안정상인 단사정상으로 전이하게 된다. 이에 따라 Ca-TZP의 경우 정방정상의 상온 안정화를 위하여 요구되는 입자의 임계크기가 다른 분말들에 비하여 작기 때문에 일반적인 분말 제조방법으로는 Ca-TZP 분말의 제조가 어려운 것으로 알려져 있다[4]. Fig. 1에는 수열반응으로 제조한 Ca-TZP 분말의 형상을 보여주는 TEM사진으로 입자크기가 4~5nm로 매우 미세하며 입자형상도 비교적 구형을 띠고 있다. 또한 응집입자 크기가 크고 형상은 복잡하나 입자간 경계선이 뚜렷이 보이는 것으로 보아 응집력은 비교적 약한 것으로 판단된다. 이러한 분말은 Y₂O₃를 안정화제로 하여 수열법으로 제조한 Y-TZP 분말과 매우 유사한 특징을 보였다[8].

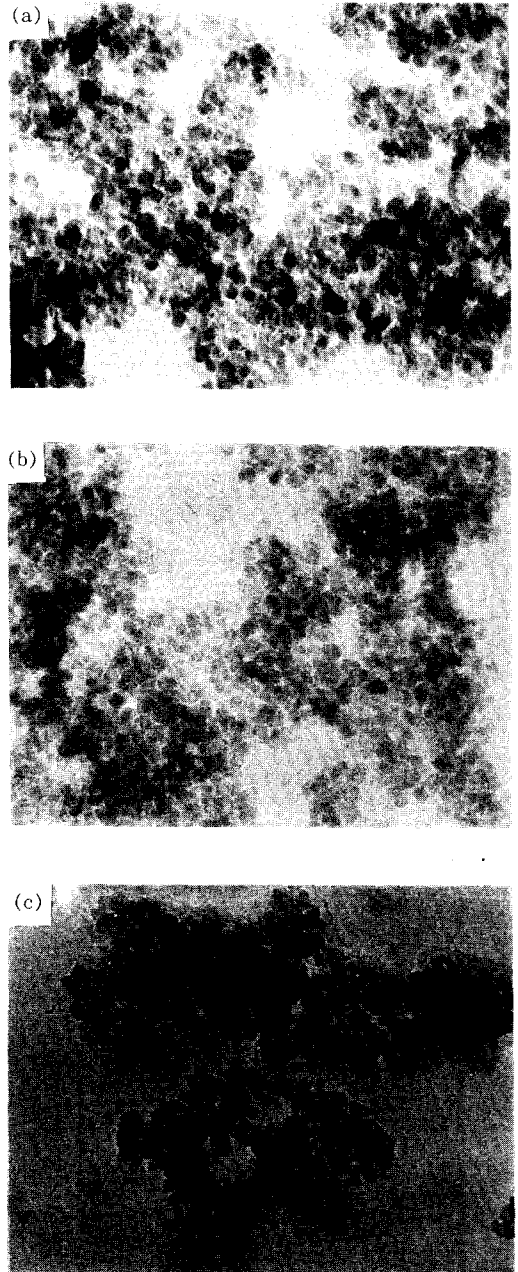


Fig. 1. TEM micrographs of Ca-TZP powder prepared by hydrothermal treatment at 240°C with a CaO addition of (a) 5mol%, (b) 7.5mol%, and (c) 10mol%, respectively.

3.2. 소결체의 특성

수열반응법으로 제조한 Ca-TZP분말를 이용, 1200°C부터 1400°C까지의 온도범위에서 소결한 시편의 표면을 상분석한 XRD peak를 CaO 함량에 따라 Fig. 2, Fig. 3 그리고 Fig. 4에 각각 나타내었다. 1250°C까지는 CaO함량에 관계없이 모두 정방정상으로 존재하였다. 그러나 5mol% CaO를 첨가한 시편을 1300°C이상으로 소결한 경우에는 Fig. 2 및 Table 1에 나타난 바와 같이 대부분의 정방정상이 단사정상으로 전이하였다. 이와는 달리 7.5mol% 및 10mol% CaO 첨가 시편의 경우, Fig. 3, Fig. 4 및 Table 1에서 보는 바와 같이 1300°C로 소결한 시편에서는 대부분의 상이 정방정상으로 존재하였으며 반면에 1400°C로 소결한 시편에서는 약 50%이상의 정방정상이 단사정상으로 전이하였다. 7.5mol% CaO 첨가 시편에서보다 10mol% CaO 첨가 시편에서 단사정상이 빨리 나타나는 것은 좀 더 자세히 후술하겠지만 CaO 편석에 따른 입방정상 생성과 큰 연관이 있는 것으로 판단된다. Y-TZP나 Ce-TZP와는 달리 비교적 낮은 온도로 소결한 시편에서도 단사정상이 많이 생성되는 이유는 앞에서 서술한 바와 같이 Y^{3+} 나 Ce^{4+} 에 비하여 Ca^{2+}/Zr^{4+} 의 비가 크기 때문이다[12]. 즉, 반경이 큰 Ca^{2+} 이온이 반경이 작은 Zr^{4+} 이온을 치환 고용됨에 따라 격자간에 뒤틀림(distortion)이 발생되므로 격자 내부에 응력이 존재하게 되고 이로 인하여 준안정상인 정방정 지르코니아 입자는 안정상인 단사정상으로 전이하려는 경향이 커지게 된다. 따라서 Ca-TZP의 경우 정방정상의 상온 안정화를 위하여 요구되는 입자의 임계크기가 다른 TZP세라믹스에 비하여 작게 되며, Ca-TZP세라믹스의 제조를 위해서는 매우 작은 입자크기의 정방정상 분말제조 및 낮은 소결온도가 요구된다[12]. 그러므로 하소공정을 생략할 수 있는 수열반응법이 Ca-TZP 세라믹스 제조에는 가장 적절한 방법으로 판단된다. 제조방법상의 난점에도 불구하고 일단 Ca-

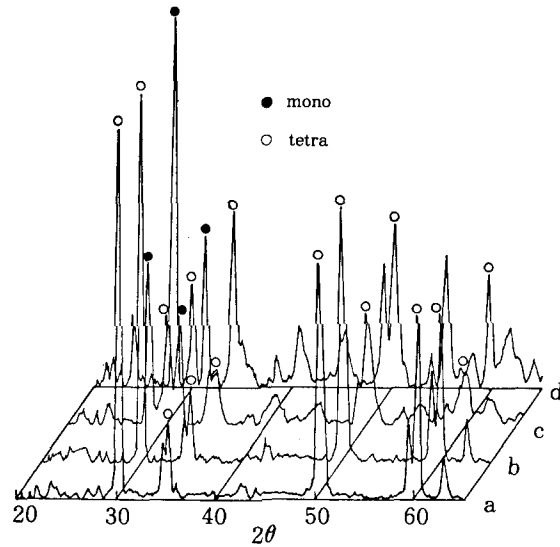


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Ca-TZP specimen with a CaO addition of 5mol% as sintered at (a) 1200°C, (b) 1250°C, (c) 1300°C, and (d) 1400°C, respectively.

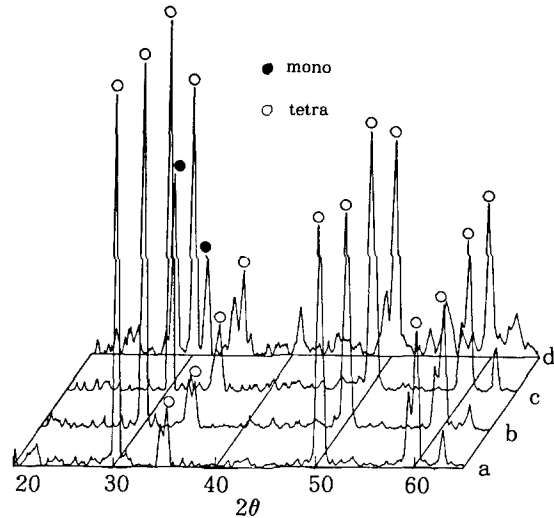


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ca-TZP specimen with a CaO addition of 7.5 mol% as sintered at (a) 1200°C, (b) 125°C, (c) 1300°C, and (d) 1400°C, respectively.

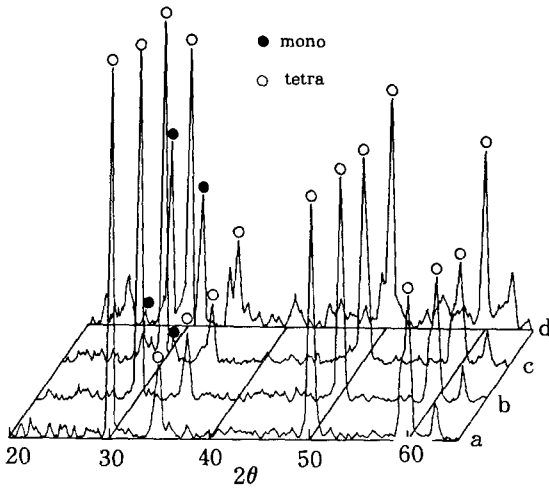


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Ca-TZP specimen with a CaO addition of 10mol% as sintered at (a)1200°C, (b)1250°C, (c)1300°C, and (d)1400°C, respectively.

Table 1. The amounts of monoclinic phase with the variation of sintering temperature and the addition of CaO content

Temp CaO Mol%	1200°C	1250°C	1300°C	1400°C
5%	0	0	71.15	86.61
7.5%	0	0	0	51.35
10%	0	0	15.76	53.21

TZP 세라믹스를 제조할 경우 응력 유리 상전이에 따른 인성강화 효과가 매우 클것으로 기대된다. 즉, Ca-TZP내 정방정상 입자는 입자크기가 소결 중 거의 일정한 입자크기에 근접하게 도달되므로 쉽게 단사정상으로 전이하려는 경향을 가지게 된다. 때문에 소결 시편내 균열전파시 작은 응력 유리에도 전이가 일어나게 되므로 전이에 미치는 응력장의 범위가 커지게 되고 이에 따라 균열 전파시 한꺼번에 많은 양

의 정방정상이 균열 전파에너지를 흡수하면서 단사정상으로 변하게 되므로 응력 유기에 의한 인성강화 효과도 그만큼 커지게 된다.

Fig. 5에는 CaO의 첨가량 및 소결온도에 따른 소결밀도의 변화를, Fig. 6에는 7.5mol% CaO 첨가 시편의 미세조직을 보여주는 SEM사진을 나타내었다. 1250°C 이상으로 소결한 시편의 경우 약 97% 상대밀도를 나타내었으며 7.5mol% CaO 첨가 시편에서 가장 높은 소결밀도를 나타내었다. 또한 7.5mol% 및 10mol% CaO첨가 시편의 경우 소결온도가 1250°C로부터 1400°C까지 증가하였음에도 밀도의 변화는 보이지 않으나 미세조직은 Fig. 6과 같이 커다란 변화를 나타내었다. 즉, 7.5mol% CaO첨가 시편의 경우 1250°C소결 시편에서는 약 0.1 μ m의 미세하고 균일한 입자들로 구성되어 있으나 1400°C 소결 시편에서는 정방정상과 단사정상으로 판단되는 약 0.25 μ m의 작은 입자와 입방정상 입자로 판단되는 1.5 μ m 크기의 큰 입자로 구성되어 있다. 이러한 미세구조의 변화는 소결온도가 증가함에 따라 CaO의 입계편석 (grain boundary segregation)이 심해지고[13] 이에따라 입계에너지가 낮은 계면을 갖는 입자가 나타나 다른 입자들에 비해 더 빨리 성장하기 때문에 나타난 것으로 보인다. 보통 큰 크기의 입자내에는 작은 크기의 입자에 비하여 CaO 함유량이 많으며 이에따라 상도 입방정으로 존재하는 것으로 알려져 있으며 소결온도가 높거나 장시간 소결할 경우 입자크기의 이성분분포(bimodal distribution) 경향이 더욱 증가하는 것으로 보고되고 있다[14]. 따라서 Fig. 5에서 7.5mol% 및 10mol% CaO첨가 시편의 경우 1250°C이상의 소결온도에서 온도 증가에 따른 밀도변화가 작게 나타난 결과와 7.5mol% CaO 첨가 시편에 비하여 10mol% CaO 첨가 시편의 소결밀도가 낮게 나타난 것은 이와 같은 상변화에 따른 밀도 감소가 나타나고 이러한 경향이 10mol% CaO 첨가 시편에서 더 두드러지기 때문인 것으로 판단된다.

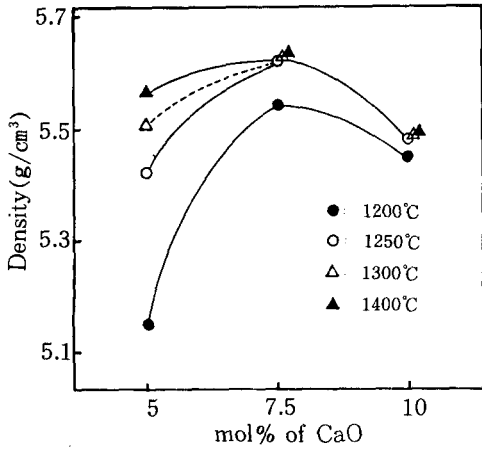


Fig. 5. Density variation with an addition of CaO content in Ca-TZP specimens.

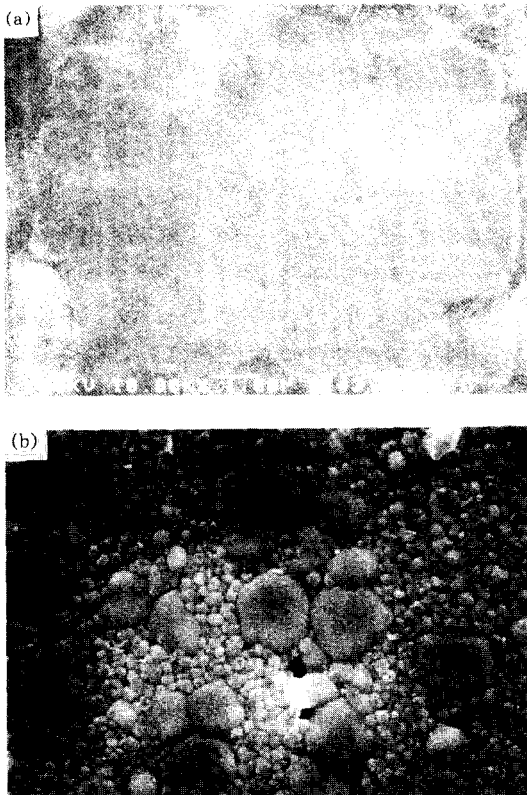


Fig. 6. SEM micrographs of Ca-TZP specimen with a CaO addition of 7.5 mol% as sintered at (a) 1250°C and (b) 1400°C, respectively.

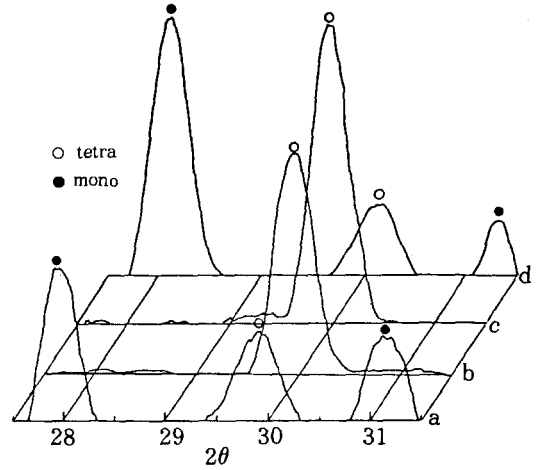


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Ca-TZP specimens with a CaO addition of (a) 5 mol%, (b) 7.5mol%, (c) 10mol%, and (d) 3Y-TZP specimen. Specimen sintered at 1250°C for 2 hrs and after aged at 250°C for 70 hrs.

3.3. 250°C에서의 등온 상전이 거동

Ca-TZP 세라믹스의 열안정성을 알아보기 위하여 1250°C 소결시편을 250°C의 autoclave내에서 70시간 열처리 후 XRD로 상분석한 결과를 Fig. 7에 Y-TZP세라믹스와 비교하여 나타내었다. 5mol% CaO 첨가 시편의 경우 열처리 후 약 70%의 정방정상이 단사정상으로 전이하여 3Y-TZP 세라믹스와 비슷한 경향을 나타내었으나 7.5mol% 및 10mol% CaO 첨가 시편의 경우에는 모든 정방정상이 안정한 상태로 유지되었다. 일반적으로 저온 aging에 의하여 나타나는 정방정 지르코니아의 등온 상전이 거동은 준안정상인 정방정상의 열적 불안정성에 의하여 발생하는데 이는 주로 aging시 입계에서의 응력완화에 따른 변형에너지의 감소에 의하여 나타나게 된다[15]. 또한 aging시 수증기가 존재하게 되면 H₂O의 입계확산으로 입계에서의 응력완화와 변형에너지의 감소가 더욱 촉진되므로 상전이가 더욱 용이하게 진행된다

[16]. 한편 지르코니아의 등온 상전이 거동은 정방정상의 상온 안정화 효과에 의존하는 것으로 알려져 있다[17]. 즉, 안정화 효과가 클수록 등온 상전이가 억제되는데, 예를 들면, 안정화제의 고용량이 클수록(상전이 구동력의 감소 효과), 입자크기가 작을수록(상전이에 대한 표면에너지 변화의 증가), 입자간 구속력 (constrained force between the particles)이 클수록(상전이에 대한 변형에너지 변화의 증가) 등온 상전이 거동은 억제된다[2-3]. 그러므로 7.5mol% 및 10mol% CaO 첨가 시편에 비하여 5mol% CaO첨가 시편에서 정방정상의 대부분이 단사정상으로 등온 상전이된 Fig. 7의 결과는 안정화제 고용량의 증가에 따른 상전이 구동력의 변화에 의하여 나타난 것으로 판단된다. 이러한 시편의 열적 안정성은 Fig. 7에서 보는 바와 같이 3Y-TZP 세라믹스에 비하여 우수한 것으로 사료된다.

4. 결 론

수열반응법으로 합성한 칼시아 안정화 지르코니아 분말을 1200°C~1400°C의 온도에서 소결시켜 Ca-TZP 세라믹스를 제조한 다음 소결체의 물성과 250°C에서의 등온 상전이 거동을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 240°C에서 수열합성법으로 Ca-TZP 세라믹스를 제조한 결과 평균입경 크기가 약 4~5nm인 미세한 구형의 정방정상 분말을 제조할 수 있었다.
- 2) 1250°C로 소결한 시편에서는 CaO의 첨가량에 관계없이 모두 정방정상으로 안정화되었다. 5mol% CaO 첨가 시편의 경우 1300°C 이상의 온도로 소결시 70% 이상의 단사정상이 생성되었으며 7.5mol% 및 10mol%의 CaO를 첨가한 시편에서는 1400°C에서 소결할 경우 약 50%의 단사정상이 생성되었다.
- 3) 1250°C로 소결한 시편에서는 평균 입자

크기가 약 0.1 μ m로 매우 미세하였으나 1400°C로 소결한 시편은 약 0.25 μ m되는 대부분의 정방정상과 평균크기가 약 1.5 μ m되는 소량의 입방정상이 혼재하였다.

- 4) 250°C의 수증기 분위기에서 저온 열처리를 행한 결과 7.5mol% 및 10mol%의 CaO를 첨가한 시편에서는 Y-TZP 세라믹스에 비하여 등온 상전이 거동이 현저히 감소하였다.

참 고 문 헌

- [1] R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe, Nature, 258(1975), 703
- [2] R. C. Garvie, J. Phys. Chem., 69(1965), 1238
- [3] A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven and M. Ruhle, J. Am. Ceram. Soc., 65 (1982), 642
- [4] N. Claussen, 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) p. 325
- [5] M. Watanabe, S. Iio, and I. Fukuura, 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) p. 391
- [6] T. Sato and M. Shimada, J. Am. Ceram. Soc., 68(1985), 356
- [7] R. H. J. Hannink, K. A. Johnston, R. T. Pascoe, and R. C. Garvie, in Advances in Ceramics V. 3. Science and Technology of Zirconia. Edited by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, (American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981) p.116
- [8] W. Pyda, K. Haberkö, and M. M. Bucko,

- J. Am. Ceram. Soc., 74(1991), 2622
- [9] E. Tani, M. Yoshimura and S. Somiya, J. Am. Ceram. Soc., 66(1983) p.11
- [10] W. Pyda, and K. Haberkö, Ceram. Inter., 13(1987), 113
- [11] R. C. Garvie and P. S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc., 67(1972), 303
- [12] M. Ruhle and A. H. Heuer, 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) p. 14
- [13] B. C. H. Steele J. Drennan, R. K. Slotwinski, and E. P. Butler, in Advances in Ceramics v. 3. Science and Technology of Zirconia. Edited by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, (American Ceramic Society, Columbus, OH. 1981) p. 286
- [14] C. E. Knapp, K. E. Mannwiller and D. B. Arvidson, in Advances in Ceramics v. 24A. Science and Technology of Zirconia III. Edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Hanagida, (American Ceramic Society, Columbus, OH, 1986) p. 365
- [15] Lee Jong Kook and Kim Hwan, J. Korean Ceram. Soc., 27(1990), 735
- [16] M. Yoshimura, Yogyo Kyokaishi, 96 (1988), 265
- [17] Lee Jong Kook and Kim Hwan, J. Korean Ceram. Soc., 27(1990), 971