

## 소결분위기가 이트리아 안정화 지르코니아 세라믹스의 미세구조 및 등온상전이에 미치는 효과

이종국·강현희·황 연\*·곽효섭\*\*·이우선\*\*\*

조선대학교 재료공학과

\*한국자원연구소 자원활용소재연구부

\*\*대불대학교 화학공학과

\*\*\*조선대학교 전기공학과

### Effects of Sintering Atmosphere on the Isothermal Phase Transformation in Yttria-stabilized Zirconia Ceramics

J.K. Lee, H.H. Kang, Y. Hwang\*, H.S. Kwak\*\* and W.S. Lee\*\*\*

Dept. of Materials Engineering, Chosun Univ.

\*Mineral Utilization and Mater.Div., Korea Institute of Geology, Mining and Mater.

\*\*Dept. of Chemical Engineering, Daebul Univ.

\*\*\*Dept. of Electrical Engineering, Chosun Univ.

(1997년 2월 6일 받음, 1997년 4월 2일 최종수정본 받음)

**초 록** 수소 및 산소분위기 하에서 2Y-TZP 및 3Y-TZP 세라믹스를 소결하여 각각 제조한 다음, 각 시편의 미세구조 및 250°C에서의 등온상전이 거동을 비교하여 고찰하였다. 그 결과 수소분위기에서 소결한 모든 시편의 표면에서는  $Zr^{4+}$  이온의 환원에 의해 산화분위기에서 소결한 시편에 비하여 색이 검게 변화하였으며, 장시간 소결시 시편 표면에 조대 입자의 생성 및 입계 이완이 관찰되었다. 이에 따라 수소분위기 하에서 장시간 소결된 시편의 경우 냉각시 상전이가 일어나 다량의 단상정상이 상온에서 존재하였다.

저온 ageing 동안 등온상전이 속도는 산소분위기에서 소결한 시편보다 수소분위기에서 소결한 시편에서 낮게 나타났으며, 이러한 경향은  $Y_2O_3$ 의 고용량이 크고, 입자크기가 적은 시편일수록 증가하였다. 또한 2Y-TZP 시편에서는 입자크기에 상관없이 대부분의 정방정상이 단상정상으로 빨리 등온상전이를 일으켰으나, 3Y-TZP 시편의 경우, 등온상전이는 입자크기가 증가함에 따라 상전이 속도도 증가하였다.

**Abstract** 2Y-TZP and 3Y-TZP ceramics were prepared by sintering at 1450°C for 0.5 to 20h in hydrogen and oxygen atmospheres. Specimens sintered in hydrogen atmosphere had the black color due to the reduction of  $Zr^{4+}$  to  $Zr^{3+}$  during sintering. Especially, the specimen sintered for a long time in hydrogen atmosphere, large grains and loosening at grain boundaries were observed on the surface, and therefore the monoclinic phase of 45~80% on the surface existed at room temperature, formed by transformation from the tetragonal phase during cooling.

During ageing, the rate of isothermal phase transformation of specimens sintered in hydrogen atmosphere is lower than that in oxygen atmosphere, which is due to the formation of vacancies by the reduction of  $Zr^{4+}$  ions and their contributions to the stabilization of tetragonal phase. The influence of sintering atmosphere on the isothermal phase transformation was higher in Y-TZP specimens with low transformability than those with high transformability.

In 2Y-TZP ceramics, the isothermal phase transformation from tetragonal to monoclinic rapidly occurred during ageing, irrespective of the grain size. But in the case of 3Y-TZP ceramics, their behaviours were greatly dependent on the grain size.

### 1. 서 론

세라믹스는 대부분 취성을 나타내기 때문에 신뢰도가 적다는 것이 가장 큰 단점으로 지적되고 있다. 따라서 세라믹스의 활용도를 높이기 위해서는 무엇보다도 인성증진에 의한 신뢰도의 향상이 필요하다. 이트리아 안정화 정방정상 지르코니아 소결체(yttria-stabilized zirconia polycrystals; 이하 Y-TZP라 칭함)는 세라믹스 중에서도 가장 큰 파괴

인성을 갖고 있는데, 이러한 특성은 상온에서 준안정상으로 존재하는 정방정상이 균열선단(crack tip)의 응력장 내에서 균열전파 에너지를 흡수하여 단상정상으로 전이하는 응력유기 상전이(stress induced phase transformation) 때문에 나타나는 것으로 알려져 있다<sup>1-4)</sup>. 따라서 보다 높은 인성과 강도를 갖는 Y-TZP 소결체를 얻기 위해서는 작은 응력 하에서도 많은 양의 정방정상이 단상정상으로 전이하는 고 전이도(high transformability)의 준안정 정방정상

지르코니아 입자를 갖는 소결체의 제조가 필수적이다<sup>5)</sup>.

지르코니아 세라믹스에서 고온상인 정방정상의 상온 안정화는 입자크기 효과(particle size effects)<sup>3)</sup>, 기지상에 의한 구속효과(constraint effects)<sup>4)</sup> 및 고용효과(alloying effects)<sup>5)</sup>에 의하여 나타나는데, 정방정상의 상온 안정성이 감소할수록 전이도는 증가하게 된다. 그러나 정방정상의 전이도가 증가할수록 열안정성(thermal stability)은 크게 감소하는 것으로 알려지고 있다<sup>6~13)</sup>. Kobayashi 등<sup>6)</sup>은 Y-TZP를 150~300°C의 온도구간에서 ageing할 경우 강도와 인성이 급격히 떨어지는 저온열화 거동을 관찰한 바 있는데, 이러한 현상의 원인은 준안정상인 정방정상이 150~300°C의 온도영역에서 안정상인 단사정상으로 등온상전이(isothermal phase transformation)를 일으키면서 부피팽창에 따른 미세균열을 발생시키기 때문인 것으로 알려져 있다<sup>7~11)</sup>. Y-TZP의 등온상전이 거동에 대한 기구로는 응력부식<sup>11)</sup>, Y(OH)<sub>3</sub> 형성<sup>9)</sup> 및 계면에서의 응력완화(stress relaxation)<sup>12,13)</sup> 등이 제시된 바 있으나, 이 중에서도 계면에서의 응력완화 기구가 타당성이 있는 것으로 알려지고 있다. 이 기구에 의하면, 저온 ageing시 계면에 수분 등의 흡착에 의해 계면 간에 응력완화가 일어나 정방정상의 구속효과가 감소하고, 이에 따라 준안정상인 정방정상의 안정화 효과가 감소하여 단사정상으로의 등온 상전이가 일어난다는 것이다.

현재까지 저온열화를 억제하기 위한 방법으로는 안정화제 첨가량을 증가시켜 상전이에 대한 구동력을 낮추는 방법<sup>14)</sup>, 영률이 큰 알루미늄 등을 첨가시켜 구속효과를 증가시키는 방법<sup>15,16)</sup>, 입자크기를 작게하여 입자크기 효과를 증가시키는 방법<sup>17)</sup> 및 표면 코팅 등을 통하여 수분과 정방정상과의 접촉을 억제하는 방법<sup>18)</sup> 등이 제시된 바 있다.

본 연구에서는 지르코니아 세라믹스의 소결 시 소결분위기가 소결체 내에 형성되는 산소공공(oxygen vacancy)의 양을 변화시킬 뿐만 아니라 이들이 정방정상의 안정성에 영향을 미치는 점에 착안하여<sup>9~23)</sup> 소결 분위기가 Y-TZP의 등온상전이 및 저온열화에 미치는 영향을 알아보려고 하였다. 이를 위하여 2Y-TZP 및 3Y-TZP 세라믹스를 수소분위기와 산소분위기에 소결시간을 달리하여 각각 제조한 다음, 이 시편들의 미세구조 및 등온상전이 거동을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 분말은 Tosoh Co.에서 제조한 TZ-2Y 및 TZ-3Y였는데, 이 분말은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 2mol% 및 3mol% 함유하고 있으며, 평균 결정립 크기가 240Å, 입자크기 0.3μm, 과립크기가 50~70μm인 구형의 분말이었다. 이 분말을 지름 13mm의 원주형 몰드에 넣고 10MPa의 압력으로 1차 성형한 다음, 200MPa의 압력으로 정수압 성형을 하였다. 튜브형 전기로를 이용하여 1450°C에서 수소기체와 산소기체를 각각 흘리면서 30분 부터 20시간까지 소결을 행하였는데, 승온은 300°C/h의 속도로 조절하였으며, 소결 후 노냉하였다. 제작된 시편을 SiC연마지 및 1μm

입도의 다이아몬드 paste에 연마한 후, SEM으로 미세구조 관찰 및 입도분석을 행하였으며, 아르키메데스 방법으로 밀도를 구하였다. 연마한 시편을 튜브형 전기로에 넣고 250°C에서 각각 열처리를 행하였는데, 튜브 내 분위기는 초음파 가슴기를 이용하여 수증기 분위기로 하였다. 열처리에 의하여 시편표면에서 전이된 단사정상의 양을 X-ray 회절 분석을 행하여 정량분석하였으며<sup>24)</sup>, 그 식은 다음과 같다.

$$m\% = \frac{I_m(111) + I_m(\overline{111})}{I_m(111) + I_r(111) + I_m(111)} * 100$$

여기서 m%은 전이된 단사정상의 백분율을 나타내고 I<sub>m</sub>(111) 및 I<sub>m</sub>( $\overline{111}$ )은 각각 X-ray peak에서 단사정상(111)면과 ( $\overline{111}$ )면의 적분강도를, I<sub>r</sub>(111)은 정방정상(111)면의 적분강도를 나타낸다.

## 3. 결과 및 고찰

### 소결체의 미세구조

산소분위기에 소결한 시편은 Y-TZP 색상인 옅은 갈색을 나타낸 반면에, 수소분위기에 소결한 시편은 검은 회색을 나타내었다. 이러한 색상 변화는 소결시 ZrO<sub>2</sub> 표면에서 산소를 잃음과 동시에 Zr<sup>4+</sup>가 Zr<sup>3+</sup>로 환원되어 전하보상에 따른 산소공공이 형성되기 때문인 것으로 알려져 있다<sup>25)</sup>. 이러한 공공들은 산소의 소실로 생성된 여분의 전자들을 포위하고 색 중심(color center)으로 작용하면서 검은 회색을 나타내게 된다.

소결한 시편의 밀도는 두 경우 모두 20시간 소결한 시편을 제외하고는 97% 이상의 고밀도를 나타내었으며, 특히 5, 10시간 소결한 시편에서 가장 높은 밀도를 나타내었다. 20시간 소결한 시편을 제외하고는 소결분위기에 따른 밀도나 입자크기의 변화가 보이지 않았는데, 산화분위기에 소결된 시편들의 소결시간에 따른 밀도 변화 및 입자크기 변화는 전고에 나타난 바와 같다<sup>26)</sup>. 한편 20시간 소결한 시편에서는 두 경우 모두 92% 이하의 낮은 밀도를 나타냈는데, 이러한 원인은 XRD 분석 결과 단사정상의 형성에 기인하였다. 즉, 수소 분위기에 20시간 소결한 2Y-TZP 및 3Y-TZP 시편의 경우, 표면에는 80% 및 45% 정도의 단사정상이 각각 형성되어 있었으며, 이러한 단사정상의 양은 시편의 내부로 갈수록 감소하였다. 시편의 표면과 내부간에 존재하는 단사정상의 양은 고용된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양과 소결분위기에 크게 의존하였는데, 연마된 표면을 X-ray로 회절 분석한 결과 20시간 소결한 2Y-TZP를 제외하고는 모두 정방정상을 나타내었다. 그러나 20시간 소결한 2Y-TZP는 내부에는 수소분위기로 소결한 시편의 경우, 약 70%의 단사정상이 존재하였고, 반면에 산소 분위기로 소결한 시편에서는 약 10%의 단사정상이 존재하였다.

2Y-TZP와 3Y-TZP간에 존재하는 단사정상의 양이 다른 것은 잘 알려진 바와 같이 정방정상의 안정화에 기여하는 고용효과의 차이 때문인데, 이러한 고용효과의 차이에 의해 상온에서 정방정상으로 존재하기 위한 임계 입자크기는 2Y-TZP의 경우 0.3μm이며 3Y-TZP의 경우 1μm라고

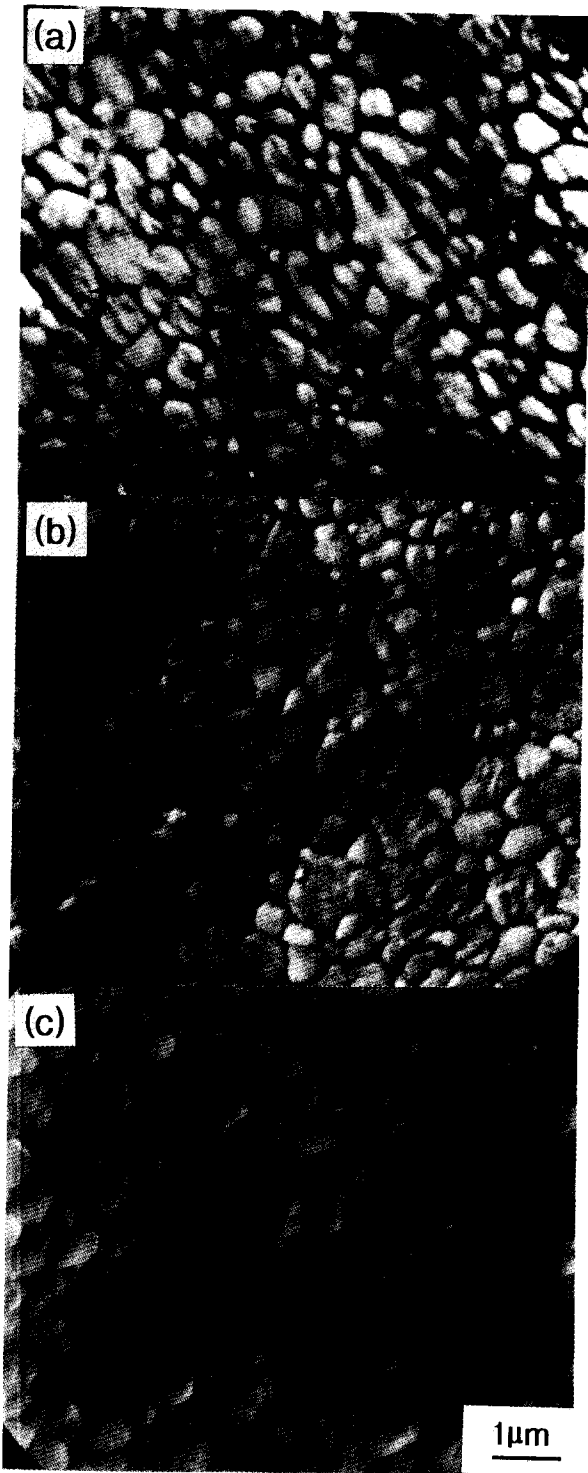


Fig. 1. Microstructure of 3Y-TZP specimen in the (a) specimen surface, (b) intermediate region, and (c) interior, which was sintered at 1450°C for 20h in hydrogen atmosphere.

보고된 바 있다<sup>3,27)</sup>. 그러나 이러한 크기는 소결밀도, 소결분위기, 조성 등 정방정상의 전이도에 관련된 인자에 의해 다소 변하게 된다.

수소분위기에서 장시간 소결한 시편의 경우, 시편 표면과 내부의 미세조직 간에는 입자크기와 형상, 입계의 크기와 형태에서 차이를 나타냈으나 산소분위기에서 소결한 Y-TZP 시편에서는 내부와 표면의 미세조직이 거의 동일하였

다. Fig. 1은 3Y-TZP를 수소분위기에서 20시간 소결한 시편의 SEM사진으로, 표면으로부터 내부 사이에 형성된 미세조직의 차이를 보여주고 있다. 사진에서 보듯이 표면부에는 불균일한 입자들이 넓은 입계를 가지면서 느슨한 조직을 이루고 있으나 내부에서는 비교적 균일한 입자들에 의하여 치밀한 조직을 구성하고 있었다. 따라서 표면부에 형성된 단사정상은 커다란 입자형성에 따른 안정화 효과의 감소와 치밀하지 못한 조직의 형성에 기인된 구속효과의 감소에 의해 냉각시 정방정상으로부터 전이된 것으로 판단된다. 또한 Fig. 1(a)에 화살표에 의하여 나타낸 큰 입자들을 자세히 살펴보면, 정방정상에서 단사정상으로 전이할 때 생성된 것으로 보이는 표면기복(surface upheaval)이 관찰되는데, 이러한 현상은 정방정 단일상이 존재하는 내부에서는 보이지 않고, 반면에 단사정상이 존재하는 시편의 표면부에서만 관찰되었다. 일반적으로 마르텐사이트 상전이에서 관찰되는 표면기복 현상은 전이시 발생하는 쌍정(twin)의 형성 때문에 나타나는데, 이러한 쌍정은 상전이에 대한 변형 에너지의 변화를 감소시키기 위하여 나타나는 것으로 알려져 있다<sup>28)</sup>.

연마된 표면의 SEM사진을 통하여 입자크기를 측정된 결과, 소결시간이 짧은 경우에는 2Y-TZP나 3Y-TZP 시편에서 비슷한 값을 보였으나 소결 시간이 길 수록 3Y-TZP 시편의 입자크기가 2Y-TZP의 경우보다 약간 크게 나타났다. 수소분위기에서 30분간 소결한 시편의 경우 약 0.5 $\mu$ m 크기의 평균 입자크기를 나타냈으며, 소결시간이 증가할 수록 그 크기는 점차 증가하여 5시간 소결한 시편의 경우에는 0.6 $\mu$ m을, 10시간 소결한 시편의 경우에는 0.73 $\mu$ m을, 그리고 20시간 소결한 시편에서는 2Y-TZP의 경우 1.10 $\mu$ m을, 3Y-TZP의 경우 1.13 $\mu$ m을 각각 나타내었다. 산소 분위기에서 소결한 시편의 입자크기는 10시간까지는 수소 분위기에서 소결한 시편과 거의 동일하였으나, 20시간 소결한 시편의 경우에는 약간 낮게 나타났다.

#### 저온 ageing에 따른 등온 상전이 거동

Y-TZP 시편을 250°C에서 열처리한 결과, 시편 내에 안정화되어 있었던 정방정상이 단사정상으로 전이하였다. Fig. 2는 수소분위기에서 소결한 2Y-TZP 시편에 있어서 저온 열처리 시 등온상전리로 전이된 단사정상의 양을 ageing 시간에 따라 나타낸 그림으로, 2Y-TZP의 경우 시편의 소결시간에 상관없이 ageing 초기에 빠른 속도로 상전이가 진행되는 것을 보여주고 있다. 그러나 이 그림을 자세히 살펴보면 정도의 차이는 비록 적으나 밀도가 높은 시편에서 상전이 속도가 낮으며, 반대로 밀도가 낮은 시편에서는 상전이 속도가 빠른 것을 알 수 있었다.

일반적으로 마르텐사이트 상전이 시, 그 속도나 전이량은 시편 내에 존재하는 입자의 크기와 고용체의 양, 그리고 소결밀도에 크게 의존하는 것으로 알려져 있는데<sup>2-4)</sup>, 그 이유는 이들 인자가 정방정→단사정 전이 시 나타나는 자유에너지, 즉 화학자유에너지, 표면에너지, 그리고 변형에너지와 밀접한 관련이 있기 때문이다. 즉, 입자크기는 전이 시

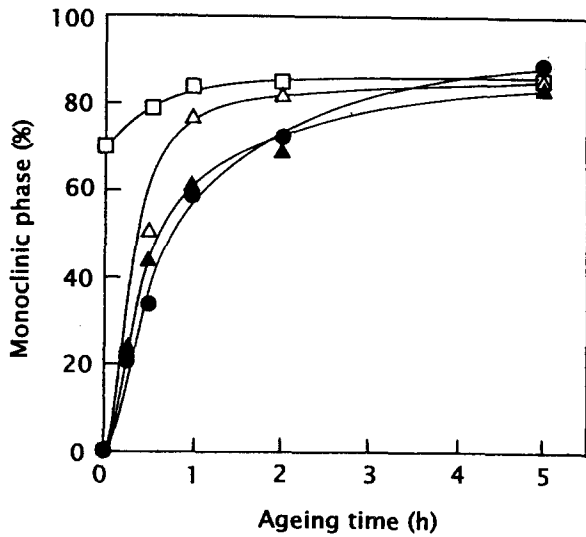


Fig. 2. Percentage of the transformed monoclinic phase during ageing at 250°C in 2Y-TZP. Specimens were sintered at 1450°C for (Δ) 0.5h, (●) 2h, (▲) 5h and (□) 20h, in hydrogen atmosphere.

표면에너지의 변화와 핵생성 사이트의 수와 관련되는데, 입자크기가 클수록 전이는 용이하게 일어나게 된다. 시편 내에 존재하는 고용체의 양은 상전이의 구동력으로 작용하는 화학 자유에너지의 변화와 연관이 있는데, 정방정상을 안정화 시키는 고용체의 양이 많아질수록 평형상태에서의 정방정 → 단사정 전이온도가 낮게 되어 안정성이 증가하게 되므로 상전이가 느리게 진행되고 전이량도 감소하게 된다. 소결체와 같이 이방성 입자가 서로 이웃하여 구속되어 있는 경우에는 전이 시 변형에너지가 크기 때문에 구속되어 있지 않은 경우에 비해서 상전이가 억제되며, 이에 따라 상전이 속도는 전이시 변형에너지의 크기를 변화시키는 소결밀도에 크게 의존하게 된다.

본 실험과 같이 고용체의 양이 정해지고, 구속력이 큰 소결체에서는 상전이 속도 및 전이량이 변형에너지의 크기에 민감한 영향을 받게 되는데, 특히, 낮은 온도에서 전이가 진행될 경우 이러한 영향은 더욱 크게 된다<sup>2-4)</sup>. 지르코니아의 정방정 → 단사정 상전이 시, 이러한 변형에너지의 변화는 체적팽창과 응력발생으로 인하여 항상 양의 값을 가지며, 그 크기는 소결밀도, 열팽창 이방성에 의한 잔류응력 등에 의존한다. 따라서 2Y-TZP의 경우, Fig. 2와 같이 상전이 속도가 입자크기에 상관없이 크게 나타난 것은 시편 내에 적은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고용량으로 인하여 상전이 구동력인 화학 자유에너지가 매우 커서 입자크기에 따른 표면에너지의 효과가 가시적으로 나타나지 못했기 때문이라 여겨진다.

Fig. 3에는 산소분위기로 소결한 2Y-TZP 시편의 등온 상전이 거동을 나타내었는데, 대체적으로 수소분위기에 소결한 시편과 비슷한 거동을 보여주고 있다. 2Y-TZP 시편에서 소결분위기에 상관없이 등온상전이 거동이 유사한 것은 위에서 서술하였듯이, 적은 양의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고용으로 인하여 소결분위기에서 유발된 정방정상의 안정화 인자(예를 들면 산소공공의 양)가 정방정상의 전이도에 큰 영향을 미

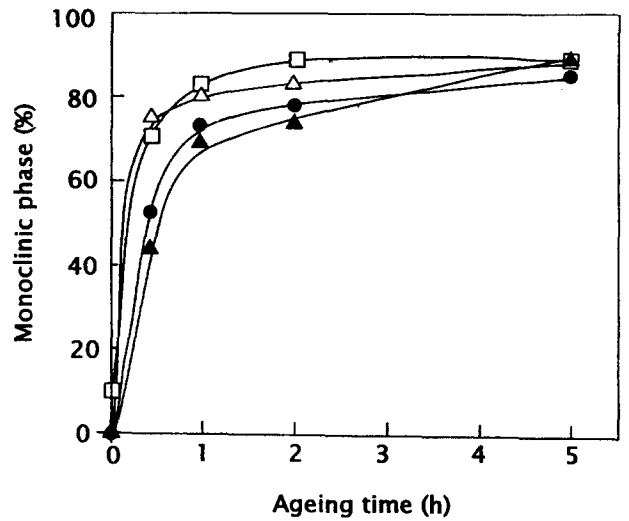


Fig. 3. Percentage of the transformed monoclinic phase during ageing at 250°C in 2Y-TZP. Specimens were sintered at 1450°C for (Δ) 0.5h, (●) 2h, (▲) 5h and (□) 20h, in oxygen atmosphere.

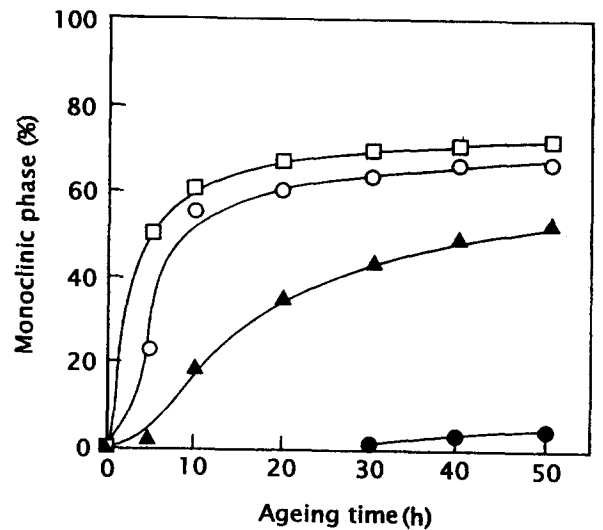


Fig. 4. Percentage of the transformed monoclinic phase with ageing at 250°C in 3Y-TZP. Specimens were sintered at 1450°C for (●) 2h, (▲) 5h, (○) 10h and (□) 20h, in hydrogen atmosphere.

치지 못하였기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4는 수소분위기로 소결된 3Y-TZP 시편에 있어서 저온 열처리시 등은 상전어로 전이된 단사정상의 양을 ageing 시간에 따라 도식한 그림으로, 3Y-TZP 시편의 경우 2Y-TZP와는 달리 상전이 속도가 느리고, 그 속도가 소결 밀도 보다는 시편 내 입자크기에 크게 의존함을 알 수 있었다. 그림에 나타난 것처럼 장시간 소결에 의하여 입자크기가 큰 시편에서 상전이가 빨리 진행되었으며, 입자크기가 작아질수록 열화조에서 정방정상이 보다 안정하게 존재하였다. 이와 같이 입자크기가 클수록 상전이가 빨리 일어나는 것은 입자크기 증가에 따른 정방정상의 안정성 감소 및 단사정상의 생성에 따른 미세균열의 증가를 들 수 있다.

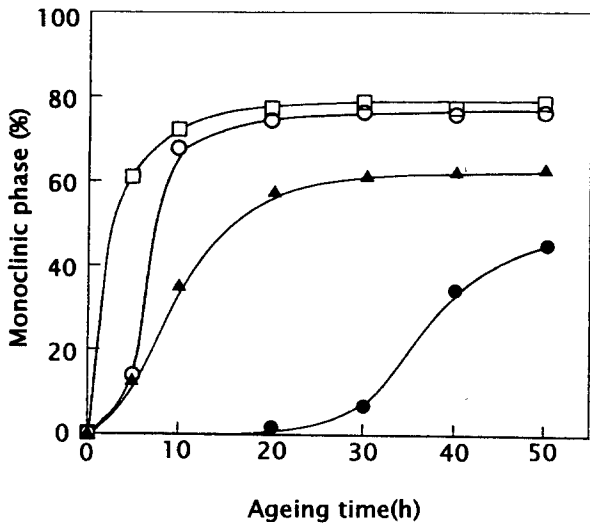


Fig. 5. The amount of the transformed monoclinic phase with ageing at 250°C in 3Y-TZP. Specimens were sintered at 1450°C for (●) 2h, (▲) 5h, (○) 10h and (□) 20h, in oxygen atmosphere.

정방정상의 안정성에 대한 입자크기 효과는 두 상간의 표면 에너지 차이에 기인되는 것과<sup>3)</sup> 높은 포텐셜을 갖는 핵생성 자리수의 차이에 기인되는 것<sup>4)</sup> 등 두가지 요인으로 구분할 수 있는데, 본 실험의 경우 입자크기가 약 0.5 $\mu$ m 이상이므로 표면에너지에 의한 요인 보다는 큰 입자의 경우 상전이에 대한 높은 포텐셜의 핵생성 자리수가 많은 요인에 의하여 상전이가 더 빨리 일어나는 것으로 판단된다. 마르텐사이트 전이는 일단 높은 포텐셜의 사이트에서 핵이 생성되면 급격한 속도로 입자 전체로 전파되는 핵생성 지배반응이며, 높은 포텐셜의 핵생성 사이트는 주로 응력 집중점이나 입계 등으로 알려지고 있다<sup>30)</sup>. 따라서 소결시간의 증가에 의하여 입자크기가 증가하게 되면 계면에 생성되는 내부응력도 커지게 되고, 이러한 응력 집중점은 입자크기가 클수록 증가하게 되므로 작은 입자에 비하여 큰 입자가 상대적으로 빨리 전이를 일으키게 된다. 특히 3Y-TZP의 경우  $Y_2O_3$  고용량이 많기 때문에 상전이에 대한 구동력이 적으며, 따라서 이러한 입자크기 효과가 상대적으로 전이속도에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 산소 분위기에서 소결한 3Y-TZP 시편의 등온 상전이 거동을 나타낸 그림으로, 수소분위기로 소결한 시편의 경우 보다 상전이 속도 및 전이된 단사정상의 양이 증가하였는데, 이러한 경향은 소결시간이 감소할수록 증가하였다. 산소분위기에서 소결된 시편보다 수소분위기에서 소결한 3Y-TZP 시편에서 ageing 시 등온 상전이가 억제된 것은 소결시 환원에 의해 더 많은 산소공공(oxygen vacancy)이 형성되기 때문인 것으로 판단되는데<sup>19-21)</sup>, 이러한 공공은 고용체의 첨가로 생성되는 산소공공과 마찬가지로 격자상수 중 a축과 c축의 비를 감소시켜 정방정상의 안정화에 기여하는 것으로 알려져 있다<sup>25)</sup>. 이러한 효과가 2Y-TZP 시편에서는 나타나지 않고 3Y-TZP 시편에서만 나타나는 것은 입자크기가 등온상전이에 미치는 효과처럼, 소결

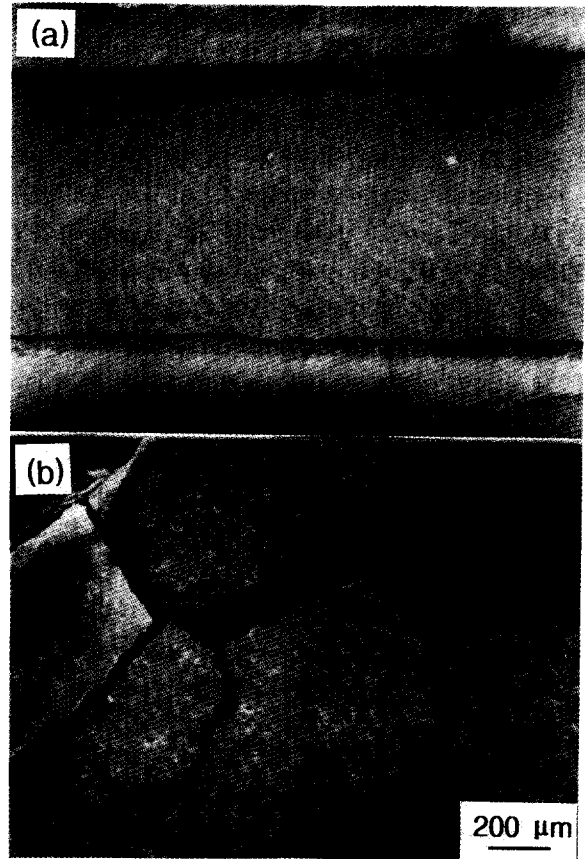


Fig. 6. Specimen surfaces of (a) 3Y-TZP specimen and (b) 2Y-TZP specimen after ageing at 250°C for 50h, in humid atmosphere. 3Y- and 2Y-TZP specimens were sintered at 1450°C for 5 and 2h in hydrogen atmosphere, respectively.

분위기 변화로 시편 내에 형성된 여분의 산소공공이 상전이 구동력인 화학자유에너지가 적은 시편에서 정방정상의 안정화에 대한 기여도가 상대적으로 커지기 때문인 것으로 사료되었다.

#### 저온 열처리에 따른 미세조직의 변화

Fig. 6(a)에는 수소분위기에서 5시간 소결한 3Y-TZP 시편을, Fig. 6(b)에는 2시간 소결한 2Y-TZP 시편을 250°C에서 50시간 동안 각각 열처리한 후, SEM으로 관찰된 시편의 수직단면과 표면을 각각 나타내었다. 표면으로부터 시작된 상전이가 내부로 진행됨에 따라 부피팽창에 따른 전단응력이 시편의 모서리에 걸리게 되고 이로 인하여 시편의 표면부 및 모서리에는 일단의 큰 균열이 나타나게 된다. 이와 같이 시편표면에 평행한 균열은 시편으로부터 약 50 $\mu$ m 아래에 형성되었으며, 장시간 ageing할 경우 시편 전체에 많은 균열이 발생하였다. 시편의 표면에는 ageing 초기에 미세균열(microcrack)만 생성되었으나 ageing 시간이 길어질수록 미세균열이 큰 균열(macrocraack)로 성장하였으며, 장시간 ageing할 경우 Fig. 6(b)와 같이 많은 수의 큰 균열이 생성되었다.

#### 4. 결 론

2mol% 및 3mol%의 이트리아로 안정화된 정방정상 지

르코니아 세라믹스를 수소분위기 및 산소분위기로 1450°C에서 30분부터 20시간까지 소결하여 250°C에서의 등온상전이 거동을 고찰한 결과, 수소분위기로 소결한 시편의 표면에서는 Zr이온의 환원으로 인하여 색이 검게 변화였으며, 특히 20시간 소결한 시편에서는 표면에 큰 입자의 생성 및 느슨한 조직의 형성으로 인하여 45-80%의 정방정상이 냉각시 단사정상으로 전이하였다. 저온 ageing시 2Y-TZP의 경우 입자크기에 상관없이 대부분의 정방정상이 짧은 시간 내에 모두 단사정상으로 등온 상전이를 일으켰는데, 이는  $Y_2O_3$ 의 고용량이 적어 상전이 구동력이 매우 크기 때문에 나타난 결과로 보인다. 그러나 3mol%의  $Y_2O_3$ 의 고용량으로 인하여 상전이 구동력이 줄어든 3Y-TZP의 경우 등온 상전이는 입자크기가 증가함에 따라 그 속도가 증가하였다. 수소분위기로 소결한 시편은 산소분위기로 소결한 시편에 비해 등온상전이가 억제되었으며, 이러한 경향은  $Y_2O_3$ 의 고용량이 크고, 입자크기가 적은 시편일수록 증가하였다. 등온상전이가 일어난 시편의 표면과 내부에는 전이시 부피팽창으로 인하여 많은 균열들이 발생하였고, 이로 인하여 기계적 성질이 크게 열화되는 것으로 사료되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1996년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- R.C. Garvie, J. Phys. Chem., 69, 1238 (1965).
- R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, Nature, 258, 703 (1975)
- F.F. Lange, J. Mater. Sci., 17, 225 (1982).
- A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven and M. Ruhle, J. Am. Ceram. Soc., 65, 642 (1982).
- T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cado aff and B.R. Rossing, J. Mater. Sci., 12, 2421 (1977)
- K. Kobayashi, H. Kuwajima and M. Masaki, Solid State Ionics, 3/4, 489 (1981)
- M. Watanabe, S. Iio, and I. Fukuura, p 391 in Adv. in Ceramics, v.12. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
- T. Sato and M. Shimada, J. Am. Ceram. Soc., 68 356 (1985).
- F.F. Lange, G.L. Dunlop and B.I. Davis, J. Am. Ceram. Soc., 69 237 (1986).
- San Yuan Chen and Hong Yang Lu, J. Mater. Sci., 23, 1195 (1988).
- M. Yoshimura, Yogyo Kyokaishi, 96, 265 (1988).
- T.T. Lepisto and T.A. Mantyla, Ceram. Eng. Sci. Proc., 10, 658 (1989)
- S. Schmauder and H. Schubert, J. Am. Ceram. Soc., 69, 534 (1986)
- C. Leach and N. Khan, J. Mater. Sci., 26, 2026 (1991)
- T. Sato, H. Fujishiro, T. Endo, M. Shimada., J. Mater. Sci., 22, 882 (1987)
- M. Hirano and H. Inada, J. Mater. Sci., 26, 5047 (1991)
- H.Y. Lu and S.Y. Chen, J. Am. Ceram. Soc., 70[8], 537 (1987)
- H. Schubert, N. Claussen and M. Ruhle, Proc. Brit. Ceram. Soc., 34, 157 (1984)
- W.C. Tripp and N.M. Tallan., J. Am. Ceram. Soc., 55, 66 (1972)
- M.J. Torralvo, J. Soria and M.A. Alario, Reactivity of Solid, ed. by K. Dyrek et al., pp. 512, Elsevier Sci. Pub. Co., Amstedam (1982)
- H. Tomaszewski, Ceram. Inter., 15, 141 (1989)
- Y.Cheng and D.P. Thompson, J. Am. Ceram. Soc., 74, 1135 (1991)
- Y. Cheng and D.P. Thompson, J. Am. Ceram. Soc., 76, 683 (1993)
- R.C. Garvie and P.S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc., 67, 303 (1972)
- R. Ruh and H.J. Garrett, J. Am. Ceram. Soc., 50, 257 (1967)
- J.K. Lee and H. Kim, J. Mater. Sci., 29, 136 (1994)
- F.F. Lange and D.J. Green, Adv. in Ceramics, 3, 217 (1981)
- N.N Thadhani and M. Meyers, Progress. Mater. Sci., 30, 1 (1986)
- C.A. Anderson and T.K. Gupta, Ceram. Eng. Sci. Proc., 10, 1158 (1989)
- L. Kaufman and M. Cohen, Progress Met.Phys. 165 (1958)