

## 입자크기와 열처리 분위기 변화에 따른 Y-TZP에서의 상안정성 변화

정태주\* · 안승수<sup>a</sup> · 송은화 · 오경식 · 이종숙<sup>b</sup> · 김영식  
안동대학교 신소재공학부, <sup>a</sup>한국야금(주), <sup>b</sup>전남대학교 신소재공학부

### Effect of Grain Size and Heat-treating Atmosphere on the Phase Stability of Y-TZP

Tai-Joo Chung\*, Seung-Su Ahn<sup>a</sup>, Eun-Wha Song, Kyung-Sik Oh,  
Jong-Sook Lee<sup>b</sup> and Young-Sik Kim

School of Materials Science and Engineering, Andong National University,  
Andong, Kyungbuk 760-749, Korea

<sup>a</sup>Division of Research and Development, Korloy Inc.

<sup>b</sup>School of Materials Science and Engineering, Chonnam National University,  
Gwangju 500-757, Korea

(Received September 25, 2006; Accepted October 14, 2006)

**Abstract** The phase stability of tetragonal phase in Y-TZP was investigated in terms of the distribution of grain sizes and heat-treating atmosphere. Y-TZP with various grain sizes were prepared using duration time at 1600°C as experimental parameter. Accumulated grain size distributions were built from the SEM micrographs and the amount of tetragonal phase were measured using XRD. Both results were compared to determine the critical grain size before and after heat-treatment in vacuum. The critical grain size drastically decreased compared with the small increase of average grain size due to the autocatalytic effect which critically affects the tetragonal to monoclinic phase transformation. After heat-treatment in reductive atmosphere critical grain size relatively increased due to the stabilization of tetragonal phase. The formation of oxygen vacancies during heat-treatment was ascribed to the increase of stability.

**Keywords** : Tetragonal phase, Critical grain size, Autocatalytic effect, Reductive atmosphere

### 1. 서 론

ZrO<sub>2</sub>에 2~3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 소결하면 정방정상이 상온에까지 유지되는 Y-TZP(Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals)가 얻어진다. 이때 Y-TZP는 응력유기 상전이(stress-induced phase transformation)로 인해 강도 및 인성이 증진되는 전이강화 세라믹스(transformation toughened ceramics)로 세라믹스의 취성을 개선할 수 있어 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>1-3)</sup> 이와 같은 응력 유기 상변태를 이용한 강화 세라믹스를 제조하기 위해서

는 상온에서 준안정상인 정방정상을 얻어야 하는데, 여기에는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량과 같은 화학 조성적 요소와 ZrO<sub>2</sub>의 입자 크기와 같은 미세 구조적 요소가 모두 중요한 것으로 알려져 있다. 가령 작은 입자는 표면에너지 차이 및 변형에너지 효과로 인해 정방정상으로 안정화될 수 있다. Y-TZP는 100~400°C에서 열처리할 경우 자발적으로 정방정에서 단사정으로의 상전이가 일어나며 많은 균열이 발생하여 기계적 성질이 급격히 저하되는 단점이 있다. 이런 현상을 저온 열화거동(low temperature degradation)이라 하며 이로 인해 구조재료로의 응용에 많은 제한을 받고 있다.<sup>1,3)</sup> 이로부터 지르

\*Corresponding Author : [Tel : +82-54-820-5886; E-mail : tjchung@andong.ac.kr]

코니아 세라믹스에서 정방정상의 안정화도가 이의 특성 구현 및 응용에 매우 중요함을 알 수 있다.

또한 양이온 외에 음이온 안정화제로 질소가 제안되었는데, 이로부터 질소 안정화 입방정 지르코니아를 얻을 수 있는 것으로 알려진 바 있다.<sup>4,9)</sup> 질소도 양이온 안정화제와 유사하게 지르코니아에 고용되면  $N^{3-}$ 이  $O^{2-}$ 를 치환하여 전기적 중성을 유지하기 위해 산소공공이 형성되어 나타나는 효과로 알려져 있다. 그러나 이러한 산소공공 형성 및 미세구조 변화가 정방정 지르코니아의 상안정성에 미치는 영향에 대한 연구는 다른 안정화제에 비해 부족한 상태로 이의 응용 가능성에 대한 연구도 중요할 것으로 판단된다. 또한 분위기를 이용한 안정화 방법은 소결시와 분위기만 다르기 때문에 기존 공정에 적용이 용이한 장점도 있을 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 안정화제인  $Y_2O_3$ 의 고용량은 2 mol%로 고정시킨 후 Y-TZP의 상안정성에 미치는 미세 조직 및 분위기의 영향을 알아보기 위하여, 소결 시간을 변수로 평균입자크기가 다른 소결체를 제조하였다. 또한 분위기를 달리하여 열처리하였으며, 이때 나타나는 입계입자크기의 변화 및 기계적 특성의 변화에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 사용한 분말은 지르코니아에 안정화제로  $Y_2O_3$ 가 2 mol% 첨가된 TZ-2Y(Tosoh Co., Japan) 분말로서, 이들의 평균 입자크기는 0.3  $\mu m$ , 결정립의 크기는 약 250  $\text{\AA}$ , 분말의 비표면적은 약 16  $m^2/g$ 이었다. Y-TZP는 주로  $Y_2O_3$ 가 3 mol% 첨가된 경우가 많은데, 본 실험에서는 입방정의 개입을 최소화하고 정방정과 단사정 사이의 상전이에 초점을 맞추기 위해 TZ-2Y 분말을 사용하였다.

TZ-2Y 원료분말을 12.7 mm 원통형 몰드에 15 MPa 압력으로 1차 성형하고 이를 다시 약 150 MPa의 압력으로 3분간 정수압 성형하여 상대밀도가 약 47%인 성형체를 얻었다. 이러한 성형체는 대개 1400~1500°C 소결온도에서 치밀화되지만, 상전이가 잘 발생할 수 있는 큰 입자를 가진 소결체를 제조하기 위하여 5°C/min로 승온하여 1600°C에서 1, 4, 16, 20 그리고 25h 소결한 후 10°C/min로 냉각하였다. 소결체 표면을 연삭한 후, 6  $\mu m$ , 1  $\mu m$  다이아몬

드 연마제로 미세 연마한 후 이를 공기 중에서 1400°C 2시간 열부식하여 주사전자현미경으로 미세 조직을 관찰하였다. 여기서 각 시편 당 1000개 이상의 입자에 대해 Schwarz-Saltikov 방법을<sup>10)</sup> 이용하여 입자크기 분포를 구하였다. 한편 XRD 분석 결과로부터 정방정상과 단사정상의 부피 비율을 얻어 앞서의 입자 크기 분포와 비교함으로써 정방정의 안정화에 필요한 최대 입자크기인 입계입자크기를 추정하였다. 이렇게 입계 입자크기를 비교하여 입자크기 변화에 따른 정방정상의 안정화도를 확인하고자 하였다.

소결 후 냉각 중 지르코니아의 결정상 변화를 확인하기 위해 X선 회절기(CN2013, Rigaku, Japan)의  $Cu K_{\alpha}$  선을 사용하여 X선 회절분석하였다. 이때 가속 전압은 40 kV, 전류는 25 mA이었다. 회절 분석을  $2\theta = 10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 에서 행하여 지르코니아의 다른 상의 생성 여부를 확인하였으며, 단사정량은  $2\theta = 27^{\circ} \sim 33^{\circ}$ 에서 step scanning mode로 0.02° step으로 5 sec의 조건으로 상세히 분석하여 정방정 혹은 입방정의 (111) 강도와 단사정의 (111), (11 $\bar{1}$ ) 강도로부터 정량 분석하였다. 이때 구한 적분강도를 Garvie-Nicholson식<sup>11)</sup> 보정한 Toraya등의<sup>12)</sup> 식에 적용하여 단사정량의 부피분율을 정량 분석하였다. 분위기에 따른 정방정 안정화도를 비교하기 위하여 X선 회절 분석한 동일한 소결체를 진공흑연로에서 1300°C, 1500°C에서 2시간 다시 열처리하였다. 이때 진공도는 약  $5 \times 10^{-3}$  mbar이었다. 또한  $2\theta = 72^{\circ} \sim 76^{\circ}$ 에서 0.02° step으로 10 sec 동안 상세히 회절분석하여 입방정의 {400} 강도와 정방정의 {400}, (004) 강도의 분리로부터 정방정과 입방정을 구별했다. 이때 X선 피크의 위치는 Si 표준 시료를 사용하여 보정하였다.

미세 연마한 시편에 대해 Vickers Indentation (1900-2000, Buehler, USA)을 5회 이상 측정하여 경도 및 파괴인성치를 얻었다. 이때 경도 및 인성 측정을 위한 하중은 294 N으로 하였다. 또한 하중속도는 100  $\mu m/sec$ 이고 하중시간은 15 초이었다. 파괴인성치( $K_{IC}$ )는 Vickers Indentation한 후 압흔(2a) 및 균열의 길이(2c)를 측정하여 Niihara등이<sup>13)</sup> 제안한 식을 이용하여 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 원료 분말 성형체를 1600°C에서 소결하

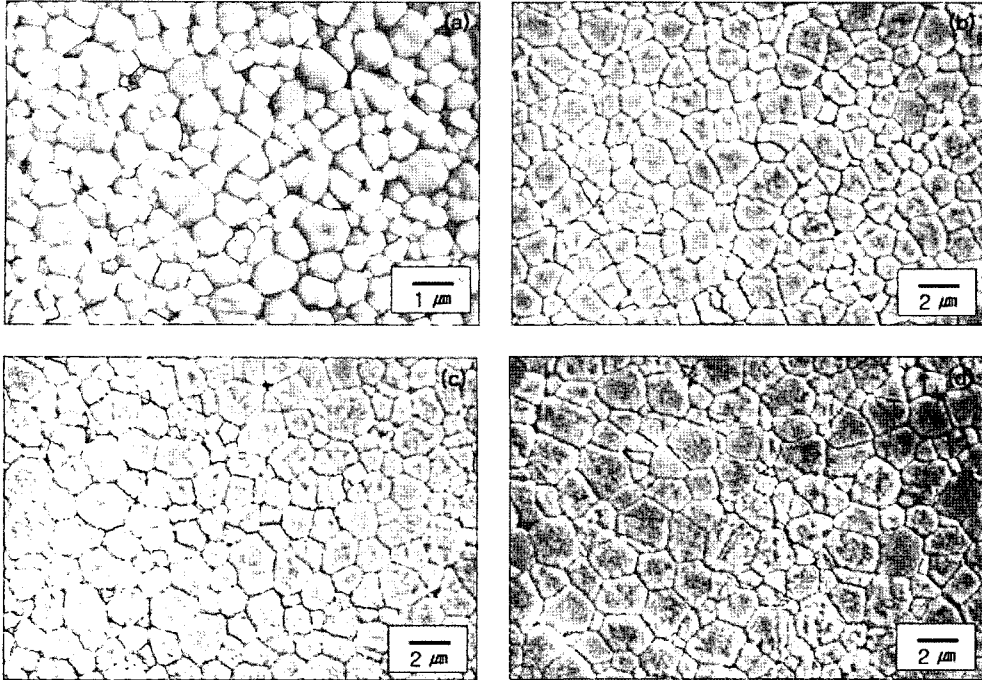


Fig. 1. Microstructures of the Y-TZP specimens sintered at 1600°C for (a) 1h, (b) 16h, (c) 20h, (d) 25h.

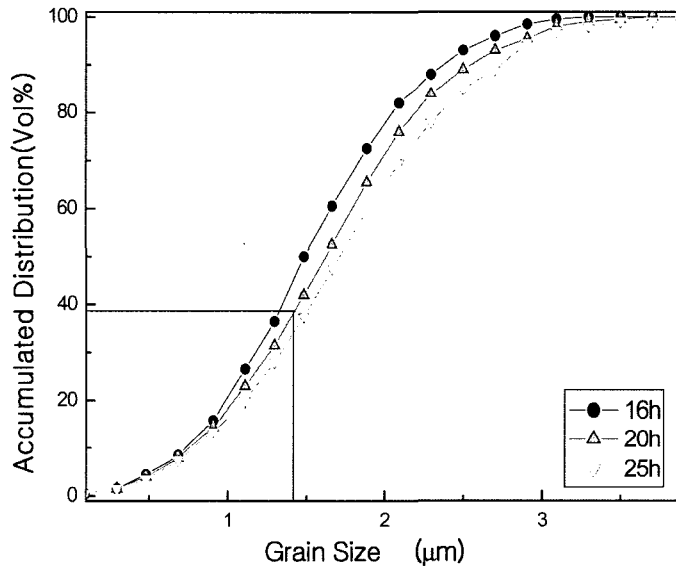


Fig. 2. Accumulated grain size distribution of the Y-TZP specimens sintered at 1600°C for various times.

여 얻은 2Y-TZP 시편의 미세조직 사진들이다. 이들은 완전히 치밀화한 상태로 소결시간이 연장됨에 따라 입성장이 일어남을 보여주고 있다. 그림 1(a)는 1600°C에서 1시간 소결한 시편의 미세조직으로 거의 모든 입자들이 유사한 입자크기를 가지며, 평균입자

크기는 약 0.94 μm 정도이었다. 그림 1(b), (c), (d)는 각각 1600°C에서 16, 20, 25시간 소결한 시편의 미세조직으로, 각 시편의 평균입자 크기는 16 시간 소결시편은 약 2.0 μm, 20 시간 소결시편은 2.15 μm, 25 시간 소결시편은 2.24 μm 정도로 점차 시간

에 따라 증가하였다. 2 μm 이상의 크기를 가지는 입자들의 경우 그림 1(a)에서는 찾아보기 어려우나 그림 1(b), (c), (d)와 같이 장시간 소결한 시편에서는 빈번히 관찰됨을 확인할 수 있다.

그림 2는 그림 1(b), (c), (d)의 미세 조직 사진으로부터 측정된 3차원적인 입자 크기의 누적 분포도로서 x축에는 입자 크기(grain size: μm)를 구간별로, y축에는 그러한 크기의 입자들이 시편 내에서 차지하는 누적 부피 분률(accumulated distribution: vol%)을 나타내었다. 그림 2를 통해 소결 시간이 길어질수록 1 μm 이하의 입자들이 차지하는 부피 분률이 낮아지고 2 μm 이상의 입자들의 부피 분률은 증가함을 확인할 수 있었다.

또한, 1600°C에서 소결시간을 달리하여 얻은 각 시편들을 XRD로 정량 분석하여 얻은 시편 내의 정방정상과 단사정상의 부피분률( $V_p$ ,  $V_m$ )을 표 1에 나타내었다. 이로부터 소결시간이 증가함에 따라 안정상인 단사정상의 양은 많아지고 준안정상인 정방정상의 양은 감소함을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 입자 크기가 커질수록 소결 후 냉각 중 단사정상으로서의 전이가 더 활발함을 확인할 수 있었다. 이들 시편에서 임계 입자 크기 이상의 입자들은 모두 단사정상으로서, 그 이하의 입자들은 모두 정방정상 상태라고 가정하고, 각 시편에서 구한 표 1의 정방정상 부피 상분률 값( $V_p$ )을 그림 2의 누적 분포 곡선에

Table 1. Volume fractions of the monoclinic and tetragonal phase in Y-TZP specimens sintered at 1600°C.

sintering time	1h	4h	16h	20h	25h
$V_m$ (vol%)	3	3	11	63	94
$V_t$ (vol%)	97	97	89	37	6

Table 2. Critical grain size of the Y-TZP specimens sintered at 1600°C.

sintering time	16h	20h	25h
$D_c$ (μm)	2.37	1.4	0.48

Table 3. Volume fractions of the tetragonal phase in Y-TZP specimens sintered at 1600°C for various time and heat-treated at 1300°C, 1500°C for 2h in vacuum.

sintering time	1h	4h	16h	20h	25h
$V_t$ (heat-treated at 1300°C)	>99	>99	94	52	25
$V_t$ (heat-treated at 1500°C)	>99	>99	98	89	31

적용하여 얻은 임계 입자 크기를 표 2에 나타내었다. 예를 들면, 20 시간 소결시편의 경우 정방정상의 부피 분률이 37%이므로 그림 2에서 이에 해당하는 입자 크기인 1.4 μm를 임계 입자크기로 결정한 결과이다. 이는 소결체내 입방정은 없는 것으로 가정하여 구한 결과인데,  $2\theta = 72^\circ \sim 76^\circ$ 에서의 (400), (004) X선 회절피크 실험으로부터 입방정 피크가 뚜렷이 존재하는 3Y-TZP와 달리, 실제로 2Y-TZP

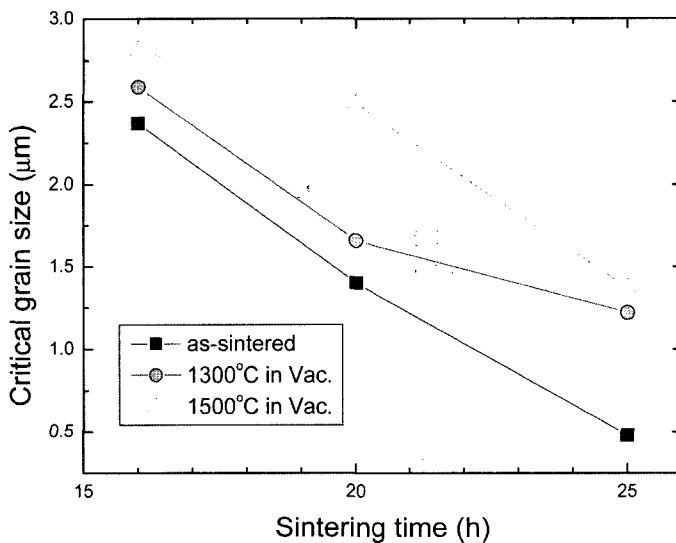


Fig. 3. Critical grain size of the Y-TZP specimens sintered at 1600°C before and after heat-treatment in vacuum.

에서는 입방정이 거의 존재하지 않음을 확인할 수 있었다.

표 3은 표 1의 XRD 분석 소결체를 진공에서 1300°C, 1500°C 2시간 열처리한 후 X-선 회절 분석을 재시행하여 얻은 정방정 상의 정량분석 결과이다. 진공 열처리 전과 비교할 때 월등히 많은 양의 정방정상이 존재함을 알 수 있다. 이로부터 표 2에서의 방법과 같이 진공 열처리 후 임계 입자크기를 구하여 그림 3에 나타내었다. 이때 열처리 온도는 통상의 열부식 조건과 같이 소결온도보다 100°C 이상 낮으므로, 진공열처리 전 후의 입자크기는 소결체와 동일한 것으로 가정하였다. 이로부터 열처리 후의 임계 입자 크기가 증가함을 확인할 수 있는데, 이는 표 3에서 알 수 있듯이 진공에서 열처리함에 따라 그리고 열처리 온도가 증가함에 따라 정방정상의 분율이 크게 증가한 결과에 기인된 것이다.

공기 중 소결체를 진공에서 열처리함에 따라 나타나는 기계적 성질의 변화를 알아 보기 위해 1600°C 4시간 소결체에 대해 30 kg 하중의 압침법으로 경도 및 파괴인성을 측정하여 표 4에 나타내었다. 경도 및 파괴인성 값 모두 진공열처리 후에 약간 상승하는 경향은 있으나 오차를 고려하면 실질적 변화는 없음을 알 수 있었다. 1600°C 4시간 소결체는 소결 후 단사정이 거의 생성되지 않는 조건으로, 파괴인성치는 정방정상의 전이도와 관계될 것으로 판단된다. 이로부터 진공열처리에 따른 정방정의 전이도에는 큰 변화가 없는 것으로 볼 수 있다. 이를 확인하기 위해 정방정상의 전이도 변화 요인 중 하나로 알려진 정방정도를<sup>14)</sup> 진공열처리 전후에 대해 XRD 회절 실험으로 측정하여 표 5에 나타내었다. 진공열처리에 따라 격자상수는 그 폭은 작지만 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 하지만 정방정도는 약간 증가하는 경향이 있으나 오차를 고려할 때 실질적 변화는 없는 것으로 판단된다. 이는 표 4의 기계적 특성 변화와도 일치하는 결과이다.

**Table 4. Vickers hardness and fracture toughness of the Y-TZP specimens sintered at 1600°C for 4h and heat-treated at 1300°C, 1500°C for 2h in vacuum.**

Heat-treatment	as-sintered	1300°C in vacuum	1500°C in vacuum
H <sub>v</sub> (GPa)	11.5 ± 0.3	11.8 ± 0.2	11.8 ± 0.3
K <sub>IC</sub> (MPa <sup>1/2</sup> )	11.7 ± 1.2	11.7 ± 1.0	12.6 ± 1.1

공기 중에서 소결하여 단사정을 가진 시편을 진공에서 열처리할 경우 소결 후 냉각 과정에서 발생한 미세균열이 있어 변형에너지의 효과가 억제될 것으로 예견된다. 그럼에도 불구하고 표 3을 보면 정방정상이 효과적으로 안정화됨을 알 수 있는데, 이는 진공 열처리 중 나타나는 지르코니아의 환원 효과에 의해 기인된 현상으로 판단된다. 즉, 환원 분위기에서는 공기 중에서도 산소공공이 많이 형성되어 고온 상인 정방정상의 안정화에 기여하게 된다. 이는 지르코니아에 질소를 고용하면 산소공공이 형성되어 입방정을 안정화시킬 수 있다는 연구들과도<sup>49)</sup> 일치하는 결과로 판단된다. 또한 이러한 산소공공의 형성은 표 5에서 측정한 진공열처리 후 나타난 격자상수의 감소 결과로부터도 확인할 수 있었다. 이로부터 통상적인 지르코니아의 소결온도인 1500°C이하의 온도에서 환원분위기에서 열처리할 경우 질소고용 없이도 산소공공이 형성되어 정방정상을 안정화시킬 수 있음을 알 수 있었다.

평균 입자 크기의 증가폭에 비해 임계 입자 크기의 감소폭은 매우 크다는 점을 표 2에서 관찰할 수 있다. 즉 소결시간에 따라 평균입자는 미세하게 증가하지만 정방정상 함량의 감소가 커 임계 입자 크기가 크게 감소하는 결과인데, 이는 상전이시 나타날 수 있는 자기 촉매 작용에 의한 현상으로 생각된다. 자기 촉매 작용은 한 입자가 상전이를 경우 이웃하는 다른 입자에도 응력을 가해 상전이를 촉진할 수 있는 현상을 일컫는다.<sup>15)</sup> 이로부터 평균입자 크기가

**Table 5. Lattice parameters and tetragonality of tetragonal phase in the Y-TZP specimens sintered at 1600°C for 1h and heat-treated at 1300°C, 1500°C for 2h in vacuum.**

Heat-treatment	a(Å)	c(Å)	c/a
as-sintered	5.0985 ± 0.0006	5.1821 ± 0.0004	1.0164
1300°C in vacuum	5.0974 ± 0.0001	5.1821 ± 0.0004	1.0166
1500°C in vacuum	5.0970 ± 0.0004	5.1814 ± 0.0011	1.0166

미세하게 증가하여 냉각 중 열역학적으로 자발적으로 전이하는 입자 수 증가가 미미하여도 이들이 이웃 입자에도 영향을 주어 변태를 촉진할 수 있으므로 임계입자크기는 상대적으로 크게 감소하는 현상으로 판단된다. 이를 역으로 고려하면, 어떤 효과로 정방정의 안정화도가 미세하게 증가하여도 소결체에서는 안정화에 큰 기여가 가능함을 의미하는 것으로 판단된다.

본 실험 결과로부터 1600°C에서 소결시간을 연장하여 평균 입자크기가 증가될 경우 소결 후 단사정량이 급격히 증가하지만, 이를 진공에서 열처리함으로써 정방정상을 안정화하고 단사정 생성을 크게 완화할 수 있음을 확인하였다. 또한 진공 열처리 전후의 기계적 특성 변화도 적음을 알 수 있었다. 이는 정방정 지르코니아 소결체를 환원 열처리할 경우 공기 중 소결체 보다 안전하게 구조용 재료로 응용할 수 있음을 의미하는 것이다. 이러한 열처리 분위기 변화는 안정화제의 도입 보다 실질적 응용가능성이 높을 것으로 기대된다. 실제로 내마공구로 사용되는 지르코니아 경우 소결 후 HIP 처리를 필요로 할 경우가 많은데, 환원 분위기에서 HIP처리함으로써 기계적 특성의 저하 없이 보다 안전한 사용을 도모할 수 있기 때문이다.

#### 4. 결 론

Y-TZP 세라믹스의 상전이시 상안정성에 미치는 미세조직의 영향을 알아보기 위하여 소결시간을 달리 한 시편을 제작하고 이들의 임계 입자 크기를 구하였다. 소결 시간에 따라 평균 입자 크기가 증가하여 보다 많은 정방정상 입자들이 단사정상으로 변태함을 알 수 있었다. 또한 평균 입자크기의 증가에 비해 임계 입자크기가 크게 감소하였다. 이는 평균 입자가 미세하게 증가하여 냉각 중 자발적으로 전이하는 입자 수가 조금만 증가하여도 이들은 이웃 입자의 변태를 촉진하는 자기 촉매작용을 일으키기 때문에 나타난 현상으로 판단된다. 이로부터 임계 입자크기가  $Y_2O_3$ 의 고용량과 같은 화학 조성적 요소뿐만 아니라 평균 입자크기와 같은 미세구조적인 요소에도 영향 받음을 알 수 있었다.

또한 동일한 소결체를 진공에서 열처리하면 공기 중 소결체 보다 많은 양의 정방정상이 안정화됨을 관

찰할 수 있었으며, 이에 따라 임계 입자크기가 크게 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 진공분위기 열처리 중 산소공공이 형성되어 고온상인 정방정을 안정화한 결과로 판단된다. 또한 진공열처리 전후의 기계적 특성치에는 큰 변화가 관찰되지 않았다. 이로부터 Y-TZP 소결체를 환원분위기에서 열처리 혹은 HIP 처리하면 공기 중 소결체 보다 안전하게 구조용 재료로 응용할 수 있음을 제안할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2004년도 안동대학교 특별학술연구지원 사업에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. W. R. Cannon: *Treatise on Materials Science and Technology* **29** (1989) 195.
2. F. F. Lange: *J. Mater. Sci.*, **17** (1982) 225.
3. I. Nettleship and R. Stevens: *Int. J. High Technology Ceramics*, **3** (1987) 1.
4. N. Claussen, R. Wagner, L. J. Gauckler, and G. Petzow: *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (1978) 369.
5. T.-J. Chung, H. Song, G.-H. Kim and D.-Y. Kim: *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 2607.
6. T.-J. Chung, J.-S. Lee, D.-Y. Kim and H. Song: *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) 3193.
7. T.-J. Chung, J.-S. Lee, D.-Y. Kim, G.-H. Kim, and H. Song: *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (2001) 172.
8. G. Deghenghi, T.-J. Chung, V. Sergo: *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** (2003) 169.
9. J.-S. Lee, J. Fleig, J. Maier, D.-Y. Kim, and T.-J. Chung: *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** (2005) 3067.
10. E. E. Underwood: *Quantitative Stereology*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading (1970).
11. R. C. Garvie and P. S. Nicholson: *J. Am. Ceram.*, **55** (1972) 303.
12. H. Toraya, M. Yoshimura, and S. Smiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984) c119.
13. K. Niihara, R. Morena, and D. P. H. Hasselmann: *J. Mater. Sci. Lett.*, **1** (1982) 13.
14. Y.-B. Cheng and D. P. Thompson: *J. Mater. Sci. Lett.*, **9** (1990) 24.
15. M. Rhle, N. Claussen, and A. H. Heuer: *Science and Technology of Zirconia II*, N. Claussen, M. Rhle, and A. H. Heuer (Ed.), *Advances in Ceramics*, Vol. 12 American Ceramic Society, Columbus, OH. (1984) 352.