

전이금속산화물이 첨가된 Y-TZP 세라믹스의 상안정성 및 기계적특성

논문
12-9-5

Phase Stability and Mechanical Characteristics of Y-TZP Ceramics Doped with Transition Metal Oxides

박재성*, 정영수**, 남효덕***

(Jae-Sung Park*, Young-Soo Chung** and Hyo-Duk Nam***)

Abstract

The effect of addition of transition metal oxides on ZrO_2 -5.35wt% Y_2O_3 (Y_2O_3 -containing tetragonal zirconia polycrystals : Y-TZP) has been studied by investigating mechanical properties and phase stability of the sintered specimens. For the samples sintered at 1450°C for 2hrs in air, the phase transformation from tetragonal to monoclinic was observed. The ratio of monoclinic phase to tetragonal phase was changed by the addition of CoO , Fe_2O_3 and MnO_2 to 8.00 wt%. Fracture toughness increased with the increase of monoclinic to tetragonal phase ratio and was maximum at about 18%. On the other hand, hardness decreased with the increase of the ratio. When transition metals such as CoO , Fe_2O_3 or MnO_2 was added more than 1.5 wt%, the electrical conductivity of Y-TZP increased. But Al_2O_3 hardly affected the electrical conductivity of Y-TZP. The addition of CoO , Fe_2O_3 and MnO_2 into Y-TZP resulted in the more complex behavior of fracture toughness and hardness variation. The specimen with 1.5wt%- Fe_2O_3 , 3.0wt%- Al_2O_3 and 1.5wt%- CoO showed the monoclinic to tetragonal phase ratio of 18% and the highest toughness of 10.8 $MPa \cdot m^{1/2}$ and Vickers hardness of 1201 kgf/mm^2 . However, the toughness decreased above the ratio and macrocracks developed beyond the ratio of 25%.

Key Words(중요용어) : Transition metal, Zirconia, Y-TZP, Phase transformation, Fracture toughness, Vickers hardness

1. 서 론

지르코니아(zirconia)가 고온재료로 이용된 역사는 오래되었으며 기계적 특성에 있어서는 소성과정에서 상변화가 중요하다는 것도 이미 오래 전에 밝혀졌다^{1,2)}. 즉 고온에서 소성한 후 상온으로 냉각하는 과정에서 입방정 또는 정방정상에서 단사정상으로 변화하는 것을 억제하지 않으면 소결체가 깨어지기 때문

에 첨가물을 사용하여야 한다. 소결체가 깨어지는 이유는 정방정상에서 단사정상으로 상변태가 일어나는 과정에서 큰 부피팽창이 일어나고 이 때 응력이 생기기 때문이다. 이러한 파괴를 막기 위한 치환제로서 MgO , CaO , Y_2O_3 및 CeO_2 등을 고용시킨 부분안정화 지르코니아(partially stabilized zirconia, PSZ) 또는 정방정 지르코니아 다결정(tetragonal zirconia polycrystals, TZP)의 두 형태로 응용되고 있는데, 이러한 치환제를 안정화제라고 한다.

현재 상업적으로 가장 널리 사용되고 있는 것은 5.35wt%의 Y_2O_3 를 치환한 지르코니아(Y_2O_3 -containing tetragonal zirconia polycrystals : Y-TZP)인데, 이것은 강도가 크고 소결성이 우수할 뿐만 아니라 제조공정이 비교적 간단하여 구조용 재료로서 보다 보편적으로 사용되고 있다³⁻⁶⁾.

* : 영남대학교 대학원 전자공학과

** : 가야대학교 세라믹공학부

*** : 영남대학교 전기전자공학부

(경북 경산시 대동 214-1, Tel : 053-810-2493, Fax : 053-813-8230 E-mail : hdnam@ynuucc.yeungnam.ac.kr)

1999년 1월 15일 접수, 1999년 8월 16일 심사완료

이들 안정화제에 의해 억제된 소결체가 상온에서 기계적 충격과 같은 형태로 에너지를 받으면 국부적으로 상변태가 일어난다. 즉 크랙(crack)선단 부근의 준안정상인 정방정상(tetragonal phase)이 안정상인 단사정상(monoclinic phase)으로 비가역적인 상전이가 일어남으로써 크랙전파 에너지를 흡수하게 되는데, 이를 상전이 강화(transformation toughening)라 한다. 이때 정방정상에서 단사정상으로의 용력유기 상변태에 기인하여 강도와 파괴인성이 높게 된다³⁻⁵⁾.

구조용 재료로서의 지르코니아에 관한 지금까지의 연구의 초점은 보다 높은 파괴인성을 가지는 재료를 개발하고 파괴인성 증대를 위한 안정화기구를 규명하는 것에 모아졌었다. 그러나 최근에는 산업, 레저 등 다양한 특성이 요구되는 세라믹 제품을 얻기 위해 여러 가지 첨가물을 사용하게 되었으며, 첨가제의 종류와 소성조건에 따라 상변화와 물성변화 등의 보다 복잡한 거동을 규명할 필요가 생겼다. 이와 같이 Y-TZP에 첨가물의 첨가에 대한 몇몇 연구가 보고되고 있다. Y-TZP에 결정립 크기를 억제하는 첨가제로 TiO_2 , CeO_2 를 첨가하여 저온에서 상전이를 억제하는 대신 용력 유도 상전이가 어려워짐으로 인성은 감소한다는 보고^{10, 11)}가 있고, Y-TZP에 5가 산화물을 적당량 첨가시 용력 유도 상변태의 증진효과로 상온에서 인성 값이 증가한다는 보고도 있다¹²⁾. 또한 소결속진의 효과를 보이는 첨가물에 대해서는 CuO , MnO , MgO 등의 산화물의 첨가에 의해 치밀화를 보인 예가 있고¹³⁾ 또 SiO_2 , Al_2O_3 , 및 Fe_2O_3 등의 산화물의 첨가에 의해 치밀화를 보이고 이들은 불순물로도 작용하므로 이 첨가물이 입성장과 재료의 기계적, 전기적 성질에 미치는 영향에 대해서도 연구 보고가 되어왔다^{14, 15)}.

따라서 본 연구에서는 현재 안정화 지르코니아 중 상업적으로 가장 널리 사용되고 있는 Y-TZP를 선택하고 여기에 Al_2O_3 , MnO_2 , CoO 및 Fe_2O_3 산화물들을 각각 혹은 복합적으로 첨가하였을 때 이들이 상변화와 물성변화에 미치는 영향 등을 조사하였으며, 또 궁극적으로는 첨가제의 종류와 량 및 첨가방법에 따른 보다 우수한 재료를 개발하는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

2.1 원료 및 조합

주원료로서는 共立窯業原料(日本)의 Y-TZP를 사용하였는데, 화학적 조성 및 물성은 표 1과 같다. 각종 산화물 첨가에 따른 안정화 효과와 기계적 특성을 알아보기 위해서 첨가한 무기물로서는 Al_2O_3 , CoO ,

Fe_2O_3 및 MnO_2 등을 사용하였으며, 이들은 YAKURI사의 시약급 원료를 사용하였다. 유기첨가물로서 해교제는 SAN NOPCO KOREA사의 Cerasperse-5468CF를, 결합제는 동사의 HS-LUB1445를 사용하였다. 첨가물의 종류 및 량에 따라 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 한 종류의 첨가제를 사용하는 단일첨가방법과 및 여러 종류의 첨가제를 함께 사용하는 복합첨가방법을 택했다. 단일첨가방법에는 각 첨가물을 0wt%에서 8.0wt%까지 첨가량을 변화시키며 원료를 조합하였다. 또한 각 첨가물들을 복합적으로 첨가함으로써 첨가물간의 상호작용에 의한 효과를 조사하는 복합첨가법에는 적교배열 표에 의한 27종의 복합조성의 영향을 조사하였다.

표 1. Y-TZP의 화학적 조성 및 물성
Table 1. Chemical composition and physical property data for Y-TZP

Item		Value
Chemical composition	ZrO_2	94.28wt%
	Y_2O_3	5.35wt%
	SiO_2	<0.01wt%
	Al_2O_3	0.23wt%
	Fe_2O_3	<0.01wt%
	Ig.Loss	0.43wt%
Crystal size		251Å
Specific surface area		8.0m ² /g
Grain size		0.39µm

2.2 분말 제조

조합한 분말은 증류수와 지르코니아 불과 함께 분말의 분산성을 높이기 위해 Cerasperse 5468CF 분산제를 0.5wt% 첨가하여 plastic 용기에서 24시간동안 1차 습식혼합하였다. 혼합된 분말의 윤활성을 높이기 위해 HS-LUB 1445 윤활제 1wt%와 결합제를 첨가하여 4시간동안 2차 습식 혼합하였다. 혼합된 slurry를 80℃로 건조하여 마노유발을 이용하여 분쇄하고 80mesh체를 통과시켜 파쇄하였다.

2.3 성형 및 소결

파쇄 분말을 금형몰드에 주입하고 1ton/cm²의 압력으로 성형하였으며, 이때 시편의 크기는 15mm × 4

mat이었다. 성형된 시편은 3℃/min의 속도로 승온하여 전기로에 1450℃에서 2시간 유지시켜 소결한 후 로냉하였다.

2.4 소결특성 측정

소결이 끝난 시편을 매크로크랙 빈도(macrocrack probability), 소결체의 상분석, 밀도를 조사하였다. 소결체의 파손여부 즉 매크로크랙 빈도를 광학현미경으로 관찰하였고, 소결체의 결정상의 변화 거동은 각 2 시편의 표면을 X-선 회절분석기(Philips Co., PW 3020)로 확인하였다. 특히 정방정상이 단사정으로 바뀌는 정도를 구하기 위한 상전이비 mono/(tetra.+mono.)는 각 상의 peak 높이를 측정하여 계산하였다. 소결체의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 구하였다.

2.5 기계적 성질

각 조성의 시편을 SiC 분말(#800)을 사용하여 1차 연마한 후 SiC 연마지(#1200)로 2차 연마한 다음 최종적으로 0.1µm의 지엠프기를 가진 diamond paste로 최종 연마하였다. 경면 연마된 시편은 초음파 세척기로 세척한 후 경도 시험기(DVK-1, Matsuzawa사제)를 사용하여 하중 50kgf, loading time 10sec, loading speed 70µm/sec의 조건으로 압자 압인법에 의하여 Vickers경도를 측정하였다. 파괴인성(K_{1C})은 경도를 측정할 동일 시편을 압흔한 후 균열의 길이를 측정하여 Evans와 Charles의 Indentation method¹⁷⁾의 계산식에 의해 계산하였다.

$$K_{1C} = \frac{0.029P}{C^{3/2}}$$

K_{1C} : 파괴인성치(MPa · m^{1/2})

P : 하중(kgf)

C : 크랙의 길이(mm)

2.6 전기전도도

전기전도도를 측정하기위해 연마된 시편의 양면에 스크린 인쇄법으로 은전극(Hokuriku Toryo #SR #3070)을 칠한 후 800℃에서 10분간 어닐링 하였다. 측정은 2단자법으로 상온에서 vector impedance meter를 이용하여 측정하였으며, 전기전도도는 다음 식으로 구하였다.

$$\text{전기전도도} = L / (R \cdot A)$$

여기서, L[cm]은 시편의 두께이고 A[cm²]는 시편의 단면적을 나타내며, R[Ω]은 시편의 저항이다. 이때 측정주파수는 1kHz였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단일첨가에 따른 물성변화 및 안정화 효과

그림 1은 각 산화물들을 첨가하여 1450℃에서 2시간 소결한 시편의 XRD 상분석 결과를 나타낸 것이다. 정방정상(tetragonal phase)으로부터 단사정상(monoclinic phase)으로의 상변태를 비교하기 위해 2θ가 27°에서 33°사이의 부분만 표시하였다. Al₂O₃를 첨가한 경우에는 그 량을 8.0wt%까지 증가시켜도 XRD 피이크(peak)는 거의 변화가 없는 것

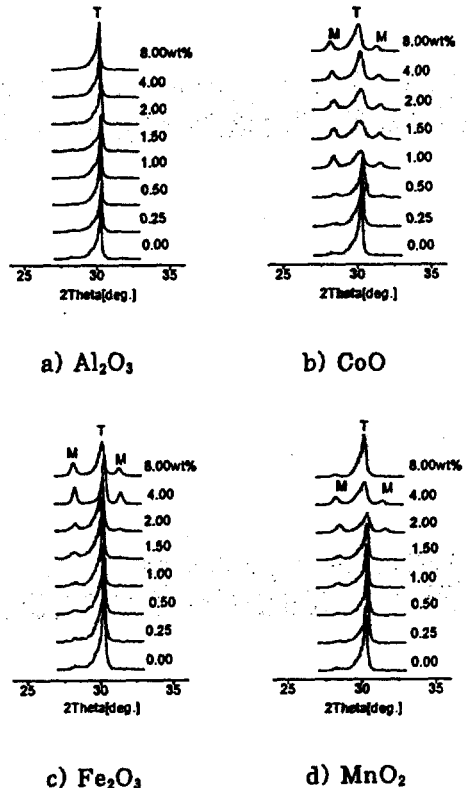


그림 1. 단일 첨가에 따른 X-선 회절도
Fig. 1. X-ray diffraction patterns for impurity addition

을 알 수 있었다. 즉 2θ가 30° 근방에서 정방정상만 나타날 뿐이고 단사정상은 거의 관찰되지 않았다. 이는 Al₂O₃가 첨가되더라도 안정화상태를 잘 유지한다는 것을 말한다. 그러나 CoO, Fe₂O₃, MnO₂를 첨가하였을 때에는 첨가량이 많아짐에 따라 단사정 피이크가 증가하였다. 특히 MnO₂를 첨가한 경우 첨가량이 증가함에 따라 단사정상이 증가하여 4wt% 첨가되었을 때 최대를 나타내었다가 8wt% 첨가되었을 때는 그 강도가 감소함을 볼 수 있다.

한편 표 2에는 X-선 회절 강도로부터 계산한 단일첨가량에 따른 상전이비(ratio of phase transformation)를 나타내었다. 여기서 상전이비 mono./((tetra.+mono.))가 커진다는 것은 탈안정화됨을 의미한다. 첨가물을 사용하지 않은 소결체의 경우 4.8%의 상전이비를 나타내었고, Al₂O₃의 첨가시 4.8~7.4% 정도의 대체로 낮은 상전이비를 나타내었다. CoO, Fe₂O₃ 및 MnO₂ 첨가시 첨가물이 증가함에 따라 상전이비가 증가하는 경향을 보였고, 특히 CoO가 1.5wt%, Fe₂O₃가 8wt%, MnO₂가 2wt% 첨가한 조성에서는 상전이비가 각각 38.3%, 29.0%, 28.6%라는 높은 값을 나타내었다. 그러나 CoO와 MnO₂가 각각 4wt% 이상 첨가되었을 때는 상전이비가 감소하였는데, 이것이 새로운 상의 출현 때문인지는 좀더 연구가 필요하리라 생각한다.

표 2. 단일첨가에 따른 상전이비 변화
Table 2. Ratio of mono./((tetra.+mono.)) phases by impurity addition.

Addit. Cont. (wt%)	Al ₂ O ₃	CoO	Fe ₂ O ₃	MnO ₂
0.00	4.8	4.8	4.8	4.8
0.25	7.4	8.3	7.4	6.5
0.50	4.8	9.9	6.5	5.7
1.00	4.8	14.5	9.0	11.5
1.50	7.4	38.3	10.7	13.8
2.00	5.7	32.0	16.0	28.6
4.00	4.8	26.0	27.5	28.0
8.00	5.7	28.0	29.0	8.3

그림 2는 단일첨가방법에 있어서 첨가량에 따른 각 소결체의 밀도를 첨가제 종류별로 나타낸 것이다. 그림에서 1450℃에서 2시간 소결한 순수 Y-TZP 소결

체의 밀도는 지금까지 알려진 값 6.05g/cm³에 도달하는 높은 값을 나타내었다. 그러나 전반적으로 볼 때 첨가제의 량이 증가함에 따라 밀도값이 감소하는 경향을 보였는데, 이는 표 2에서 볼 수 있는 바와 같이 첨가량이 증가함에 따라 상전이비의 상승 즉 상대적으로 밀도값이 낮은 단사정상의 생성에 기인한 것이다. 또한 첨가물들이 Zirconia 보다 낮은 밀도의 물질이므로 첨가량이 증가할수록 소결밀도를 저하시키는 것으로 추측된다. 특히 CoO와 MnO₂가 각각 1.5wt%, 2wt% 이상 첨가된 조성에서는 밀도가 크게 감소하는 것은 정방정에서 다량의 단사정으로 상전이 되었기 때문이라 해석된다. 한편 Al₂O₃를 첨가할 경우 첨가량의 증가에 따른 밀도의 감소 정도가 완만하였는데, 이는 Al₂O₃의 밀도가 상대적으로 낮기 때문이다.

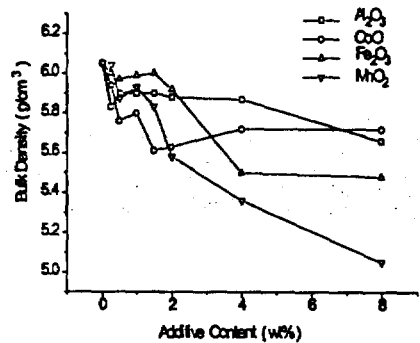


그림 2. 단일첨가에 따른 소결 시편의 밀도 변화
Fig. 2. Density variation of sintered specimens for impurity addition

표 3은 단일첨가의 경우 첨가량에 따른 소결체의 비커스경도(H_v) 및 파괴인성(K_{IC})값을 나타낸 것이다. 일반적으로 H_v값은 밀도와 상(phase)과 유관한 것으로 알려져 있는데¹⁰, 소결 밀도에 적은 영향을 미쳤던 Al₂O₃는 H_v 및 K_{IC}동 기계적 성질에도 거의 영향을 주지 않았다. 또 CoO, Fe₂O₃, MnO₂의 함량이 증가함에 따라 H_v 및 K_{IC} 값이 감소하는 열화현상을 보였는데, 특히 CoO와 MnO₂가 각각 2wt%와 4wt% 이상 첨가된 조성에서는 상전이비의 증가, 즉 탈안정화가 지나쳐서 소성시 다량의 매크로크랙이 발생하여 H_v 및 K_{IC}의 측정이 불가능하였다. 이 결과를 첨가제 량이 증가함에 따라 상전이비의 값이 증가한 표 2의 결과와 결부시켜 볼 때 상전이비의 증가에 따라 H_v값 역시 감소하였다.

표 3. 단일첨가에 따른 소결시편의 기계적 물성
Table 3. Mechanical properties of sintered specimens by impurity addition

Cont. (wt%)	Additive	Al ₂ O ₃	CoO	Fe ₂ O ₃	MnO ₂
		K _{IC}	H _V	K _{IC}	H _V
0.00	H _V	1229	1229	1229	1229
	K _{IC}	5.9	5.9	5.9	5.9
0.25	H _V	1177	1229	1244	1264
	K _{IC}	5.4	6.0	5.7	5.9
0.50	H _V	1259	1157	1226	1266
	K _{IC}	5.7	5.4	5.5	6.1
1.00	H _V	1234	1050	1232	1214
	K _{IC}	5.7	3.3	5.8	6.1
1.50	H _V	1258	1070	1194	1154
	K _{IC}	6.0	2.7	7.3	7.8
2.00	H _V	1278	-	1165	1032
	K _{IC}	5.9	-	7.9	4.6
4.00	H _V	1291	-	943	-
	K _{IC}	6.1	-	5.4	-
8.00	H _V	1290	-	889	-
	K _{IC}	5.6	-	5.6	-

H_V : kgf/mm², K_{IC} : m^{3/2}

그림 3과 그림 4는 각각 표 2의 첨가제 양에 따른 상전이비에 대한 K_{IC} 및 H_V의 변화를 첨가제의 종류별로 나타낸 것이다. 그림 3에서 볼 수 있는 바와 같

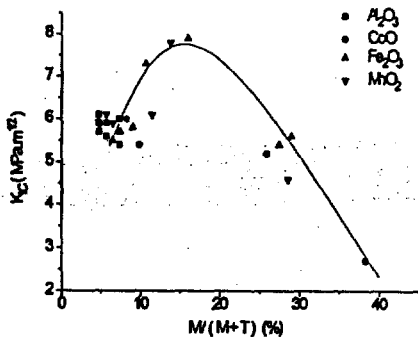


그림 3. 단일첨가에 따른 K_{IC}의 상전이비 의존성
Fig. 3. Dependency of K_{IC} value on mono./ (tetra.+mono.) peak ratio for impurity addition

이 첨가제의 종류에 관계없이 상전이비 증가에 따라 K_{IC} 값이 증가하다가 상전이비가 18~20% 사이에서 K_{IC} 값이 최대값을 나타내다가 상전이비가 38.3% 일 때 K_{IC}가 2.7m^{3/2}이라는 아주 낮은 값을 나타내었다. 여기서 낮은 상전이비 즉 단사정으로서의 변환 정도가 적을 때는 서론에서 밝힌 바와 같이 소결체내의 압축응력의 발생 또는 micro-crack toughening 기구에 의하여 인성이 증가한 것으로 추측되나, 상전이비가 더욱 증가하게 되면 부피 팽창으로 인하여 수많은 크랙이 발생하여 K_{IC} 값이 저하되었다고 설명된다. 그림 4에서 H_V 값은 상전이비의 증가에 의해 감소함을 확인할 수 있다.

그림 5은 Y-TZP의 전기전도도(Electrical conductivity)에 미치는 첨가물의 영향을 상온에서 조사하였다. 일반적으로 세라믹스는 넓은 범위에 걸친 전기전도도 특성을 가지고 있으며, 소량일지라도 전자나 정공이 있으면, 이들은 이온보다 이동도가 크기 때문에 전기전도도에 큰 영향을 미친다. 특히 전이 금속 산화물은 완전히 채워지지 않은 d 궤도와 f 궤도의 전자가 존재하며, 따라서 1cm²당 10²²~10²³개의 준 자유전자가 있는 것과 같은 결과가 되며, 결국 외부전계에 의해 이러한 전자들은 물질속을 이동하는 것으로 알려져 있다^{19, 20, 21}. 그림에서 보는 바와 같이 Al₂O₃의 경우 함량이 증가됨에 따라 전기전도도는 거의 변화가 없음을 알 수 있는데 이것은 고온에서 화학적으로 안정한 Al₂O₃가 분해반응을 일으키지 않으면서 Y-TZP의 입계에서 고유의 높은 저항값을 유지하기 때문이라 생각할 수 있다. 그리고 앞의 결과에서와 같이 상전이 거동과 유사한 결과로 해석 할 수

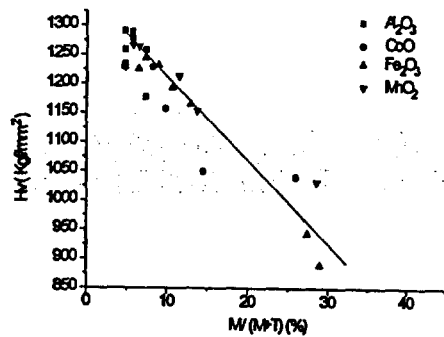


그림 4. 단일첨가에 따른 H_V의 상전이비 의존성
Fig. 4. Dependency of H_V value on mono./ (tetra.+mono.) peak ratio for impurity addition

있다. 그리고 CoO, Fe₂O₃, MnO₂의 경우는 첨가량이 1.5wt% 이상에서 전기전도도가 증가함을 볼 수 있는데, 이것은 Y-TZP 입체에 고용한계를 초과한 이들 첨가물들이 편석됨에 따라 입체를 통한 자유전자의 이동 또는 첨가물에 의한 결합농도의 증가로 carrier 이동의 용이함에 따른 전기전도도의 증가라고 추측 할 수 있다.

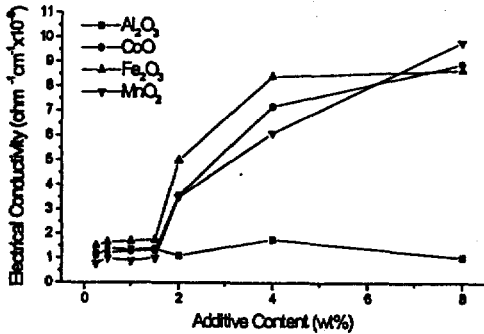


그림 5. 단일첨가에 따른 소결 시편의 전기전도도 변화

Fig. 5. Electrical conductivity variation of sintered specimens as impurity addition

3.2 복합첨가에 따른 물성변화 및 안정화 효과

지르코니아를 이용하여 원하는 특성의 제품을 만들 고자 첨가물을 각각 사용할 때 앞에서 확인한 바와 같이 Al₂O₃ 이외의 첨가물들은 첨가량에 따라 탈안정화 등을 일으켜 바람직하지 않은 결과를 보였다. 그러나 이들이 2가지 이상의 산화물들이 동시에 첨가되었을 때에는 상호작용에 의하여 그 효과가 다를 수 있기 때문에 이를 확인하기 위해서 여러 종류의 첨가제를 한꺼번에 사용하여 복합첨가효과를 조사하였다.

표 4는 복합첨가방법에 있어서 조성에 따른 소결체의 상전이비 그리고 기계적 물성을 분석한 결과를 요약한 것이다. 복합첨가방법에 있어서는 단일첨가방법에서와 같이 첨가량에 따른 K_{IC}와 H_V등의 기계적 특성의 규칙적인 변화를 찾아보기 어려우나, 특정한 조성에서 특성이 우수한 경우를 발견할 수 있었다. 복합첨가의 효과가 뚜렷한 가장 대표적인 예로 16번 시편의 Y-TZP+1.5wt%Fe₂O₃+3.0wt%Al₂O₃+1.25wt%CoO 조성을 들 수 있는데, 이 조

성에서는 상전이비가 18.0% 정도로 탈안정화가 진행되었으나 H_V값은 거의 저하하지 않으면서, 파괴인성이 거의 2배 가까이 증가하는 결과를 보였다.

표 4로부터 상전이비에 따른 K_{IC}와 H_V의 관계를 조사하였는데, 그림 6과 그림 7은 각각 복합 첨가시 상전이비에 따른 K_{IC} 및 H_V값의 변화를 나타낸 것이다. 단일 첨가시와 마찬가지로 상전이비 증가함에 따라 K_{IC}값이 증가하다가 상전이비가 18~20% 범위에서 최고점을 보이고 있다. 따라서 본 연구의 단일 첨가방법과 복합첨가방법 모두 K_{IC}값의 최대점은 상전이비가 18~20% 범위라는 흥미로운 결과를 얻을 수 있었다. 그림 7에서는 단일첨가의 경우와 마찬가

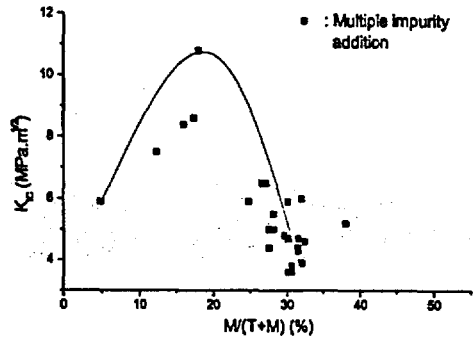


그림 6. 복합첨가에 따른 K_{IC}의 상전이비 의존성
Fig. 6. Dependency of K_{IC} value on mono./ (tetra.+mono.) peak ratio for multiple impurity addition

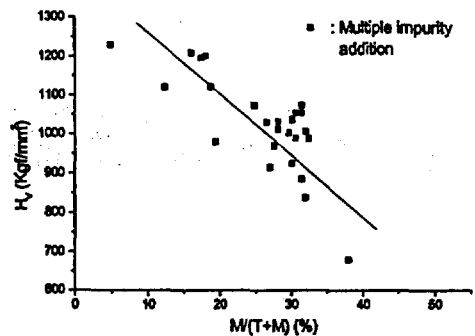


그림 7. 복합첨가에 따른 H_V의 상전이비 의존성
Fig. 7. Dependency of H_V value on mono./ (tetra.+mono.) peak ratio for multiple impurity addition

표 4. 복합조성의 상전이비와 기계적 물성변화.

Table 4. Mechanical properties and mono./ (tetra. + mono.) peak ratio by multiple impurity addition

No.	ZrO ₂ (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	MnO ₂ (wt%)	CoO (wt%)	m/(t.+m.) (%)	H _v (kgf/mm ²)	K _{1c} (MN · m ^{1/2})
1	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.8	1229	5.9
2	97.25	0.00	0.00	1.50	1.25	32.0	1007	3.9
3	94.50	0.00	0.00	3.00	2.50	19.4	980	5.5
4	97.25	0.00	1.50	0.00	1.25	16.0	1209	8.4
5	94.50	0.00	1.50	1.50	2.50	30.6	1055	3.6
6	95.50	0.00	1.50	3.00	0.00	30.6	991	3.8
7	94.50	0.00	3.00	0.00	2.50	18.7	1122	5.9
8	95.50	0.00	3.00	1.50	0.00	17.4	1197	8.6
9	92.75	0.00	3.00	3.00	1.25	24.8	1075	5.9
10	96.00	1.50	0.00	0.00	2.50	30.1	1037	5.9
11	97.00	1.50	0.00	1.50	0.00	30.1	926	3.6
12	94.25	1.50	0.00	3.00	1.25	27.5	654	5.0
13	97.00	1.50	1.50	0.00	0.00	12.3	1120	7.5
14	94.25	1.50	1.50	1.50	1.25	31.5	1075	4.7
15	91.50	1.50	1.50	3.00	2.50	27.5	970	4.4
16	94.25	1.50	3.00	0.00	1.25	18.0	1201	10.8
17	91.50	1.50	3.00	1.50	2.50	31.5	1055	4.3
18	92.50	1.50	3.00	3.00	0.00	29.6	1004	4.8
19	95.75	3.00	0.00	0.00	1.25	28.1	1013	5.5
20	93.00	3.00	0.00	1.50	2.50	27.5	681	5.2
21	94.00	3.00	0.00	3.00	0.00	32.0	839	6.0
22	93.00	3.00	1.50	0.00	2.50	28.1	1033	5.0
23	94.00	3.00	1.50	1.50	0.00	31.5	886	4.4
24	91.25	3.00	1.50	3.00	1.25	32.4	989	4.6
25	94.00	3.00	3.00	0.00	0.00	27.0	915	6.5
26	91.25	3.00	3.00	1.50	1.25	26.5	1031	6.5
27	88.50	3.00	3.00	3.00	2.50	30.1	1038	4.7

지로 상전이비가 증가함에 따라 H_v값이 감소할 알 수 있다.

그림 8은 상전이비에 대한 매크로크랙 빈도 (macrocrack probability)의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 매크로크랙 빈도는 전체 시편개수에 대한 소성시 매크로크랙이 발생한 시편개수를 백분율 (%)로 정의하였다. 그림 9에서 볼 수 있는 바와 같이 표 4의 27가지 조성중 8가지의 경우에만 매크로크

랙이 전혀 없는 소성체의 제조가 가능했다. 매크로크랙의 생성은 상전이비가 약 25%를 경계로 하여 그 이상일 때 발생되고 그 이하일 때에는 전혀 발생하지 않는 것으로 나타났다.

그림 6과 그림 8의 결과를 종합해 볼 때 상전이비 증가에 따른 K_{1c}의 변화는 20% 이하, 20~25%, 25% 이상 3단계로 나눌 수 있다. 상전이비가 18~20%까지는 약간의 단사정상의 출현으로 기계적 물

성 즉 K_{IC} 값이 증가하나 그 이상의 상전이비에서는 K_{IC} 가 저하됨을 알 수 있다. 그리고 상전이비가 25% 이상에서는 다량의 단사정상의 생성으로 인하여 부피팽창에 의한 매크로크랙이 발생하는 것으로 생각된다. 이 결과로부터 약간의 상전이비의 증가 즉 탈안정화가 다소 생기더라도 기계적 특성이 저하되지 않고 오히려 좋아지는 경우도 확인되었다.

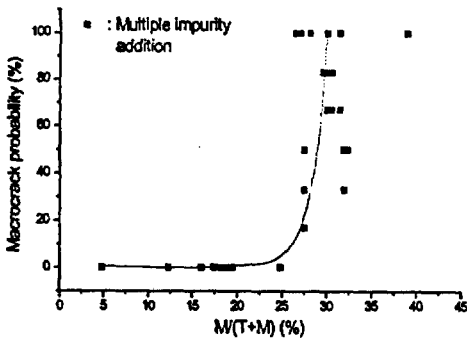


그림 8. 복합조성에 따른 크랙빈도의 상전이비 의존성

Fig. 8. Dependency of macrocrack probability value on mono./(tetra. + mono.) peak ratio for multiple impurity addition

4. 결 론

Y-TZP에 Al_2O_3 , CoO , Fe_2O_3 및 MnO_2 등을 각각 혹은 복합적으로 첨가하였을 때 이들 첨가제가 기계적 특성에 미치는 영향을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 금속산화물들을 각각 첨가하였을 때 Al_2O_3 는 물성에 거의 영향을 미치지 않았으나 천이금속인 CoO , Fe_2O_3 , MnO_2 등은 첨가량이 증가함에 따라 탈안정화 거동을 보였으며, 기계적인 성질에 큰 영향을 미쳤다.
- 2) 단일첨가시 첨가제의 종류에 관계없이 상전이비가 증가함에 따라 파괴인성(K_{IC})값이 증가하여 18~20% 범위일 때 최대가 되었다가 다시 감소하였다. 한편 경도(H_V)의 경우 상전이비가 증가함에 따라 그 값이 감소함을 알 수 있었다.
- 3) 전기전도도의 경우 CoO , Fe_2O_3 와 MnO_2 를 첨가하였을 때 그 함량이 1.5wt% 이상에서 급격히

증가하다가 4.0wt% 이상에서부터 완만하여 포화치에 이르렀고, Al_2O_3 첨가의 경우는 전도도에 큰 영향을 미치지 않았다.

- 4) 복합첨가시 각 첨가물들은 각각 첨가하였을 때와 다른 효과를 얻을 수 있었는데, 특히 Y-TZP+1.5wt% Fe_2O_3 +3.0wt% Al_2O_3 +1.25wt% CoO 조성에서 파괴인성(K_{IC})값이 $10.8\text{mm} \cdot \text{m}^{3/2}$, 경도(H_V)가 $1201\text{kgf}/\text{mm}^2$ 라는 높은 값을 얻을 수 있었다.
- 5) 복합첨가의 경우 역시 상전이비가 18~20% 범위에서 파괴인성(K_{IC})값이 최대였다가 다시 감소함을 보인 반면, 경도(H_V)값은 상전이비가 증가함에 따라 감소하였다. 또 상전이비와 소성시 매크로크랙과의 관계를 조사한 결과 일정한도 이내에서는 상전이비 증가 즉 탈안정화가 일어나더라도 반드시 기계적 물성이 나빠지지 않는다는 사실을 확인했으며, 상전이비가 25% 이상일 때 매크로크랙이 급격히 증가함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. E. C. Subbarao, *Zirconia an Overview*, pp. 1-24 in *Science and Technology of Zirconia*, edited by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981.
2. W. Pada and K. Haberko, "Zirconia Stabilized with a Mixture of the Rare Earth Oxides", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 10, pp. 453-459, 1992.
3. M. V. Swain and L. R. Rose, "Strength Limitation of Transformation Toughened Zirconia Alloys", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(7), pp. 511-518, 1986.
4. D. Michel, L. Mazerolles and M. Perezjorba, "Fracture of Metastable Tetragonal Zirconia Crystals", *J. Mater. Sci.*, 18, pp. 2618-2628, 1983.
5. 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, pp. 1464-1470, 1978.
6. M. Matsui, T. Soma and I. Oda, "Stress-Induced Transformation and Plastic Defor-

- mation for Y_2O_3 -Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(3), pp. 198-202, 1986.
7. A. G. Evans and A. H. Heuer, "Review Transformation Toughening in Ceramics Martensitic Transformation in Crack-Tip Stress Fields", *ibid.*, 60(5-6), pp. 241-248 1980.
 8. M. V. Swain, "Strength-Toughness Relationships for Transformation Toughened Ceramics", pp. 151-162 in *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 8, Ed. by R. C. Bradt, A. G. Evans, D. P. Hasselman and F. F. Lange, Plenum Press, New York and London, 1985.
 9. F. F. Lange, "Transformation Toughening - Part 3 Experimental Observations in the ZrO_2 - Y_2O_3 System", *J. Mat. Sci.*, 17, pp. 240-246, 1982.
 10. M. M. R. Boutz, A. J. A. Winnubst, B. Van. Langerak, R. J. M. Olde Scholtenhuis, K. Kreuvel, A. J. Burggraaf, "The effect of ceria co-doping on chemical stability and fracture toughness of Y-TZP", *J. Mater. Sci.*, 30, pp. 1854-1862, 1995.
 11. H. Hofmann, B. Michel, L. J. Gauckler and J. Allemann, "Effects of oxide additions on the stability of the tetragonal phase in TZP ceramics", pp. 961-970 in *Ceramic Transactions Vol. 12, Ceramic Powder Science* edited by G. L. Messing, S. Hirano and H. Hausner, American Ceramic Society, OH, 1990.
 12. D. Y. Lee, D. J. Kim and K. S. Cho, "High-Temperature Degradation of Hot-Pressed t- ZrO_2 Co-doped with Y_2O_3 and Nb_2O_5 ", *J. Kor. Ceram. Soc.*, 34(9), pp. 915-920, 1991.
 13. N. Kimura, H. Okamura and J. Morishta, *Extended Abstracts Zirconia 86*, Tokyo, p. 134, 1981.
 14. T. Sato and H. Shimada, "Crystalline Phase Change in Yttria-Partially-Stabilized Zirconia by Low-Temperature Annealing", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C212-C213, 1984.
 15. J. F. Shackelford and P. S. Nicholson, "Influence of SiO_2 on Sintered of Partially Stabilized Zirconia", *Ceramic Bulletin*, 53(12), pp. 865-867, 1974.
 16. M. Miyayama and H. Yanagina, "Effect of Al_2O_3 Addition on Resistivity and Microstructure of Yttria-Stabilized", *Ceramic Bulletin*, 65(4), pp. 660-664, 1985.
 17. A. G. Evans and B. R. Lawn, "Fracture toughness determinations by indentation", *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, pp. 371-372, 1976.
 18. J. H. Lee, Y. B. Lee, Y. W. Kim and H. C. Park, "Fabrication and Characteristics of Y-TZP/Ce-TZP Structural Ceramics", *J. Kor. Ceram. Soc.*, 33(10), pp. 1177-1185, 1996.
 19. D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker, Inc., New York, Chap. 2, 1982.
 20. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, , Chap. 12, 1976.
 21. W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, 번역판, 반도출판사, 서울, pp. 142-149, 1983.