

Y₂O₃와 Nb₂O₅가 첨가된 ZrO₂의 상 안정성 및 물리적 성질

이득용 · 김대준* · 조경식* · 장주웅**

대림전문대학 금속재료과

*KIST 세라믹스부

**연세대학교 세라믹공학과

(1991년 7월 11일 접수)

Phase Stability and Physical Properties of ZrO₂ doped with Y₂O₃ and Nb₂O₅

Deuk Yong Lee, Dae-Joon Kim*, Kyeong-Sik Cho* and Ju-Woong Jang**

Dept. of Metallurgical and Materials Eng., Daelim College of Technology

*Ceramics Division, Korea Institute of Science and Technology

**Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received April 1, 1997)

요 약

입성장 제어없이 정방정 지르코니아의 파괴인성과 상 안정성을 증진시키기 위해 Y₂O₃와 Nb₂O₅가 첨가된 정방정 지르코니아를 상압소결방법으로 제조하였다. 지르코니아 복합체는 상 안정성이 뛰어난 조성에 상변화가 우수한 조성을 중량비로 혼합 합성하였다. 상변화가 우수한 조성을 15 wt% 첨가한 복합체와 동일한 단일조성의 경우 공기중에서 1550°C 10시간 소결후 9 MPam^{1/2}의 파괴인성값과 220°C에서 1000°C까지 100시간이상 aging을 한 뒤에도 우수한 저온 및 고온 상 안정성이 관찰되었다. 복합체와 상응하는 단일조성은 90.24 mol% ZrO₂-5.31 mol% Y₂O₃-4.75 mol% Nb₂O₅이었다. 조직관찰 결과 결정립은 소결시간에 따라 증가하였으며 미세균열이나 twinning은 발견되지 않았다.

ABSTRACT

Tetragonal zirconia polycrystals (TZPs) doped with Y₂O₃ and Nb₂O₅ were prepared by the conventional sintering to enhance fracture toughness and phase stability of TZPs without controlling the grain size. TZP composites were obtained by adding the transformable TZP to the non-transformable TZP in wt%. The monolithic tetragonal ZrO₂, same as the composite composition containing 15 wt% transformable TZP, sintered at 1550°C for 10h in air, exhibited the fracture toughness of 9 MPam^{1/2} and no low- and high-temperature degradation at temperatures in the range of 220 to 1000°C for 100h in air. The corresponding single composition was 90.24 mol% ZrO₂-5.31 mol% Y₂O₃-4.75 mol% Nb₂O₅. The microstructure observation revealed that the t-ZrO₂ grains grew gradually with sintering time and no microcracking and twinning were observed.

Key words : Tetragonal ZrO₂ polycrystal (TZP), Non-transformable TZP, Transformable TZP, Composite, Monolithic, Low-Temperature Phase Stability

1. 서 론

Y₂O₃ 안정화 지르코니아 (Y-TZP)는 뛰어난 기계적 성질에도 불구하고 100-400°C의 온도에서 일어나는 정방정 상에서 단사정 상으로의 상변태에 의해 야기되는 저온열화 현상으로 사용에 제약이 되어왔다.^{1,2)} 이러한 문제점은 결정립 성장을 억제하거나 첨가제의 양의 증가 또는 제2의 첨가제(TiO₂, CeO₂)^{3,4)}등을 첨가하면 해

결되지만 저온 상변태가 억제되는 대신 응력 유기 상변태 (stress-induced phase transformation)의 감소로 인성은 감소하는 문제점이 있었다.

1500°C 온도의 ZrO₂-Y₂O₃-Ta₂O₅ 삼성분계에서 Y₂O₃와 Ta₂O₅의 똑같은 몰비의 혼합 즉, YTaO₄의 조성이 15-22 mol%안에서 상변태가 발생되지 않는 (non-transformable) TZP가 존재하며 YTaO₄ 조성이 11 mol%까지 정방정에서 단사정으로 상변태 온도를 감소

시킨다고 발표되었다.⁵⁾ 실험결과 non-transformable TZP는 85 mol%ZrO₂-8 mol%Y₂O₃-7 mol%Ta₂O₅, 80 mol%ZrO₂-10 mol%Y₂O₃-10 mol%Ta₂O₅, 78 mol%ZrO₂-11 mol%Y₂O₃-11 mol%Ta₂O₅에 둘러싸인 삼각형 조성영역안에서만 존재한다는 것이 관찰되었다.⁶⁾ Ta₂O₅ 첨가 경우와 마찬가지로 ZrO₂-Y₂O₃-Nb₂O₅ 삼성분계에서도 5가의 산화물을 첨가한다면 c/a ratio (tetragonality)를 증가시켜 1.5 mol% Nb₂O₅를 3 mol%Y₂O₃-TZP(3Y-TZP)에 첨가한 3Y-1.5Nb-TZP를 1500°C에서 1시간 소결 시 11 MPam^{1/2}의 파괴인성값을 보였으며 220°C 100시간 저온열화 결과 정방정에서 단사정으로 96%의 상변화가 일어났다⁷⁾. 그러므로, 안정화제인 Y₂O₃와 transformability가 좋은 5가의 산화물(Nb₂O₅)의 적절한 혼합(YNbO₄)은 상 안정성 및 우수한 인성값을 상호 보완하는데 영향을 줄 것이라는 관심을 가지기 시작하였다.

본 연구에서는 ZrO₂-Y₂O₃-Nb₂O₅ 삼성분계에서 상변화가 잘 일어나지 않는 TZP의 조성영역을 찾아내어 이 조성에 상변화가 우수한 3Y-1.5Nb-TZP를 중량비로 혼합하여 입성장의 제약없이, 기존의 소성공정만을 통하여 저온 상 안정성을 유지하면서 응력 유지 상변태로 인한 우수한 파괴인성값을 갖는 복합체를 찾고자 하였다. 또한, 제조된 복합체의 상 안정성과 물리적 성질을 조사하고자 3Y-1.5Nb-TZP의 하소온도를 변화시킨 복합체와 복합체와 최종조성이 동일한 단일조성의 TZP를 제조하였다. 실험변수로는 소성온도, 소성시간, 3Y-1.5Nb-TZP의 양등을 변화시키면서 복합체의 기계적, 물리적 특성등을 검토하였다.

2. 실험방법

ZrO₂(Tosoh Inc., Tokyo, Japan), 3Y-TZP(Tosoh Inc., Tokyo, Japan), Y₂O₃ (Aldrich사제, 순도 99.99%), Nb₂O₅(Aldrich사제, 순도 99.9%)를 출발물질로 사용하고 혼합된 분체를 폴리에틸렌 병에 지르코니아 불과 함께 에탄올을 매체로 하여 24시간동안 습식 혼합하였다. 건조된 혼합 원료분말을 1100°C에서 4시간 하소한 다음 attrition mill을 이용하여 지르코니아 불과 에탄올을 매체로 하여 1시간동안 분쇄하였다. wet sieving(#325) 후 건조된 분말은 100메쉬 체에서 채조립하여 과립을 얻었으며 1차 성형 후 138 MPa의 압력으로 정수압 성형하여 직경 12 mm, 두께 10 mm가 되는 원판형 성형체를 제조하였다. 원판형 성형체를 platinum foil 위에 위치하고 1500°C에서 20 h까지 상 평형이 이루어지도록 소결한 후 X-ray 회절분석을 하여 상분석을 하였고, 조성별 상분석 결과는 저자중 한사람의 논문⁸⁾에 발표되었다. 상

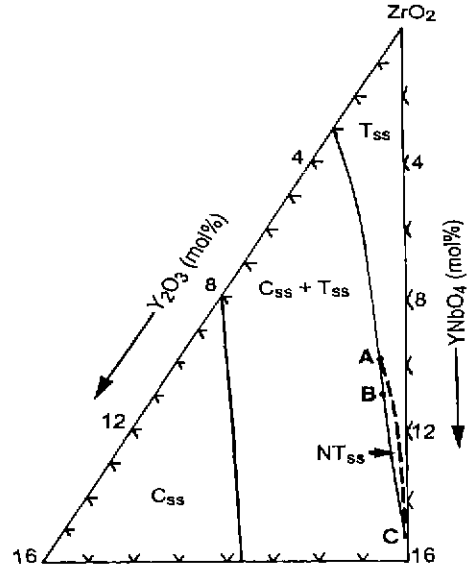


Fig. 1. Part of the simplified ternary phase diagram for the system Y₂O₃-Nb₂O₅-ZrO₂ at 1500°C. T_{ss}, C_{ss}, and NT_{ss} are tetragonal-ZrO₂, cubic-ZrO₂, and non-transformable tetragonal-ZrO₂, solid solution, respectively. A, B, C indicate 90 mol%ZrO₂-5.5 mol%Y₂O₃-4.5Nb₂O₅, 89 mol%ZrO₂-6 mol%Y₂O₃-5 mol%Nb₂O₅ and 85 mol%ZrO₂-7.5 mol%Y₂O₃-7.5Nb₂O₅, respectively.

분석결과, 정방정 상만 유지하는 소결체들을 220°C에서 1000시간까지 열처리를 하여 다시 X-ray 회절분석을 행 하였다. 본 실험에서 열처리 후에도 정방정 상만을 유지하는 이러한 조성들을 non-transformable TZP라 하였다(Fig. 1).

Non-transformable TZP는 정방정에서 단사정으로 상변태가 어려워 파괴인성값의 저하를 가져오므로 이를 보완하고자 상 변태가 우수한 3Y-1.5Nb-TZP분말을 중량비로 혼합하여 24시간동안 습식 혼합하여 복합체를 제조하였다. 복합체내의 non-transformable TZP의 안정성을 조사하고자 3Y-1.5Nb-TZP분말을 1450°C에서 2h 하소한 복합체와 복합체의 조성과 동일한 단일조성의 TZP도 제조하였다. 체조립된 성형체는 6°C/min의 속도로 900°C까지 승온시킨 후 3°C/min의 속도로 각 소결온도까지 승온한 다음 2시간에서 최대 15시간까지 유지시킨 후 로냉하였다. 소결온도는 1450°C에서 1650°C까지 변화시켰다. Y₂O₃만이 첨가된 TZP는 로냉시 가능한 상변태를 방지하기 위해서 400°C 이상에서 시편을 꺼냈다.

복합체의 저온 및 고온 열화 시험은 220°C에서 1000°C까지 각각의 온도에서 100 시간동안 유지시킨 후

X-ray 회절분석을 이용하여 상분석을 하였으며, 단사정과 입방정의 상분율은 참고문헌⁹⁾에 의거 계산하였다. 또한 이론밀도는 X-ray 회절분석을 이용하여 격자상수를 측정하고 몰비를 고려하여 계산되어졌다. 24×24×4 mm 판형태의 소결체는 Maruto cutter기를 이용하여 3×4×24 mm의 크기로 절단한 후, 가공중에 발생할 지모를 상변태를 제거하기 위해 1200°C에서 1시간동안 annealing 하였다. 시편의 기계적 특성인 곡강도는 만능 시험기기(Instron사세, Model 4202)를 이용하여 0.5 mm/min의 속도로 3점 곡강도 실험을 하였으며, 파괴인성은 Vickers 미세경도기를 이용하여 원형소결체 표면에 하중 294 N의 조건으로 압흔한 후 균열의 길이를 측정하여 Evans와 Charles¹⁰⁾의 Indentation method로 1차 분석하고 2차로 bar시편의 경우 inner span (8 mm) 안에 같은 하중조건으로 3개의 indent를 일정간격으로 압흔하고 4점 곡강도(S)로 파단 후, 남아있는 2개의 indent중에서 균열이 진전된 indent의 critical crack length 반(Cm)을 측정하여 Cook와 Lawn¹¹⁾의 Dummy indentation 방법의 $K_c = 2.02 \times S \times Cm^{1/2} - 0.68$ 의 계산식을 이용하여 파괴인성(K_{IC})을 구하였다. 시편의 열적 특성인 열 전도도(k)는 원형 소결체(Φ20 mm, 두께 2 mm)의 양면을 0.04 μm까지 연마 후 열 확산도(α)를 측정하여 laser flash 방법¹²⁾의 식 $k = \alpha \times \rho \times C_p$ (α =열 확산도, ρ =겉보기밀도, C_p =heat capacity)에 대입하여 계산하였다.

소결체 시편의 겉보기 밀도는 아르키메데스 방법에 의하여 측정하였으며 미세구조는 소결시편의 표면을 자동연마기로 0.04 μm까지 표면 연마하고 소결온도보다 50°C 낮은 온도에서 12분 열 에칭 후 주사현미경(SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Non-transformable TZP(NT_{ss})는 결정립 크기나 저온열화 온도에 상관없이 Fig. 1에 도시된 바와 같이 90 mol%ZrO₂-5.5 mol%Y₂O₃-4.5 mol%Nb₂O₅, 89 mol%ZrO₂-6 mol%Y₂O₃-5 mol%Nb₂O₅, 85 mol%ZrO₂-7.5 mol%Y₂O₃-7.5 mol%Nb₂O₅에 둘러싸인 점선부분의 영역안에서만 존재하였다. NT_{ss} 영역안의 조성 5개 (90 mol%ZrO₂-5.5 mol%Y₂O₃-4.5 mol%Nb₂O₅, 89.75 mol%ZrO₂-5.5 mol%Y₂O₃-4.75 mol%Nb₂O₅, 89.5 mol%ZrO₂-5.75 mol%Y₂O₃-4.75 mol%Nb₂O₅, 89.25 mol%ZrO₂-5.75 mol%Y₂O₃-5.0 mol%Nb₂O₅, 88.25 mol%ZrO₂-6.0 mol%Y₂O₃-5.75 mol%Nb₂O₅)를 선택하여 3Y-1.5Nb-TZP를 중량비로 10-25%까지 5% 간격으로 혼합하였으나, 이중 non-transformable TZP 조성 2개 (A : 89.75

mol%ZrO₂-5.5 mol%Y₂O₃-4.75 mol%Nb₂O₅, B : 89.25 mol%ZrO₂-5.75 mol%Y₂O₃-5.0 mol%Nb₂O₅)에 3Y-1.5Nb-TZP를 20 wt%까지 혼합한 복합체(CA10~CA20, CB10~CB20)에서만 220°C 100 시간동안 저온열화 후에도 상 안정성이 관찰되었다. 저온열화가 발생한 복합체의 경우에는 이를 단일조성으로 환산하여 상태도에 위치하면 NT_{ss}영역에서 많이 벗어난 T_{ss}영역에 위치하였으며, 저온열화가 발생하지않은 복합체들은 NT_{ss}영역 안이나 NT_{ss}와 T_{ss}의 경계선 근처에 존재하였다. 즉, 저온열화가 발생한 복합체는 NT_{ss}에 의한 격자의 제어보다는 transformable TZP에 의한 상 변태의 효과가 우수하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 여기서 복합체라고는 하지만 엄밀히 말해서 같은종류의 산화물을 중량비로 혼합한 것은 복합체라기보다는 mixture에 가깝기 때문에 Al₂O₃와 같이 고용되지 않는 산화물 첨가와 같은 큰 효과는 기대하기 힘들다고 추정되었다.

소성온도는 1450°C~1650°C까지 변화시켰는데 각각의 온도에서 2시간씩 소결한 결과, 1550°C에서 소결시 소결밀도가 우수하였으며 3Y-1.5Nb-TZP 첨가량이 20 wt%까지 단사정이 발견되지 않았으나, 1600°C에서 2시간 소결한 경우에는 3Y-1.5Nb-TZP를 15 wt% 혼합한 소결체부터 단사정이 관찰되었으며, 소결온도가 1650°C인 경우에는 단사정의 양이 크게 증가하기 시작하였다. 따라서, 본 실험의 소결온도는 1550°C로 상 변화가 우수한 TZP의 첨가비율은 20 wt%까지로 결정하였다.

1550°C에서 15시간까지 소결한 소결체 시편들의 겉보기 밀도값들은 전부 이론밀도값의 98%이상이었다. 소결체의 X-ray 회절분석결과 전부 정방정의 상만을 유지하였으나, 1550°C에서 2시간 소결한 3Y-TZP와 1500°C에서 1시간 소결한 3Y-1.5Nb-TZP등은 220°C 100 시간동안 저온열화 후 정방정에서 단사정상으로의 급격한 상변화가 각각 74%, 96%씩 발생하였다. 3Y-TZP에서의 저온열화는 3가의 Y³⁺가 4가인 Zr⁴⁺를 치환하면서 발생한 전하결핍에 의해 생성된 산소공공의 확산 현상⁷⁻¹³⁾에 의하였지만, 3Y-1.5Nb-TZP의 경우 5가 Nb⁵⁺(0.074 nm)의 첨가로 인해 모든 상이 거의 전부(96%) 단사정으로 변한 것은 tetragonality로 인한 상변화의 구동력인 잔류응력의 증가가 영향을 미친 것으로 보고되었다.¹³⁻¹⁵⁾ 3Y-TZP와 3Y-1.5Nb-TZP 소결체의 파괴인성값은 Evans와 Charles¹⁰⁾의 indentation방법으로 측정결과 각각 4.7, 11 MPam^{1/2}이었다.

본 실험의 ZrO₂-Y₂O₃-Nb₂O₅ 삼성분계 조성 중에서 소결 후 일반적으로 정방정 상과 단사정 상(T_{ss})이 조사되었지만, 그중 결정립 크기나 저온열화 온도에 상관없이 정방정 상만을 유지하는 non-transformable TZP 조성(NT_{ss})이 Fig. 1에 도시된 바와 같이 관찰되었다. NT_{ss}

Table 1. M-ZrO₂ Content of Composites(CA10~CA20, CB10~CB20) and Monoliths(MA10~MA20, MB10~MB20) Sintered at 1550°C with Variable Times. A and B indicate 5.5 mol%Y₂O₃-4.75 mol%Nb₂O₅-89.75 mol% ZrO₂ and 5.75 mol%Y₂O₃-5.0 mol%Nb₂O₅-89.25 mol%ZrO₂. The last Two Digits Indicate wt% of 3Y-1.5 Nb-TZP.

Sample No.	Grain Size (μm) Sintering Time (h)			%m-ZrO ₂ after aging/fracture Sintering Time (h)		
	5	10	15	5	10	15
CA10	1.76	2.49	3.37	0/41	0/57	0/60
CA15	2.02	2.84	3.57	0/43	0/67	0/70
CA20	1.87	2.94	3.76	0/59	0/72	0/75
CB10	2.13	3.72	4.12	0/33	0/53	0/56
CB15	2.37	3.76	4.61	0/48	0/49	0/64
CB20	2.05	3.64	4.31	0/42	0/59	0/60
MA10	1.88	2.35	2.68	1/66	6/76	2/80
MA15	2.18	2.85	3.20	1/70	2/82	1/82
MA20	2.30	2.67	2.98	7/78	16/85	9/90
MB10	2.30	2.71	4.00	0/44	0/55	0/60
MB15	2.42	2.77	4.43	0/57	0/68	1/70
MB20	2.46	2.95	4.61	1/64	1/75	1/75

는 3가와 5가 성분의 mol비가 비슷한 특정 조성 영역안에서만 발생하였는데, 이는 Y₂O₃와 Nb₂O₅의 ordering에 의한 scheelite-like구조를 가진 정방정의 YNbO₄의 생성으로 charge compensation에 의해 산소공공이 생성되지 않으며 양이온들간의 치환에 의해 Zr에 의해 발생하는 내부응력을 제거하므로써 저온열화를 억제하였다.¹⁶⁾ 일반적으로 안정화제의 양이 증가할수록 입방정 상의 생성으로 상 안정성이 이루어졌으나, 3가와 5가의 co-doping 양이 증가되면 ZrO₂와 비슷한 정방정구조의 YNbO₄의 생성에 의해 격자의 안정성이 이루어져 저온열화가 발생하지 않는 것으로 추정되었다.

두 non-transformable TZP 조성 A, B에 3Y-1.5Nb-TZP를 20 wt%까지 첨가한 복합체(CA10~CA20, CB10~CB20)의 경우, 1550°C 10시간 소결 및 저온열화 후 정방정 상을 유지하였으나 Table 1에서 보는 바와 같이 꼭강도 실험 후 파단면에서 단사정 상이 50%이상 발생하였으나, 단사정 상은 1200°C에서 1시간 annealing 후에는 다시 100% 정방정으로 변화하였다(reversible transformation). 이는 본 연구에서 기대하였던 파괴인성값을 증진시키는데 필요한 transformation toughening의 대표적인 응력 유기(stress-induced) 상변태의 예이었다.

복합체의 경우, non-transformable TZP가 안정된 matrix로써 격자의 이완을 제어하여 상변화를 억제하는데 큰 역할을 한다고 추정하였다. 위 matrix의 안정성을 확인하기 위해서 상변화가 큰 3Y-1.5Nb-TZP를 1100°C 대신 1450°C에서 하소하여 제조한 복합체(DA10~DA20, DB10~DB20)에서는 저온열화 후 단사정 상

이 관찰되었다. 복합체 CB15와 DB15를 1550°C에서 5시간 소결후 결정립 크기는 각각 2.37, 2.74 μm 이었고, 하소온도가 높은 복합체(DB15)에서만 저온열화후 2%의 단사정 상이 관찰되었다. 이는 높은 하소온도로 인하여 3Y-1.5Nb-TZP의 particle size가 증가하여 상변화의 구동력인 잔류응력의 증가를 초래하여 상변화가 발생된 것으로 추정되었다. 즉, transformability가 좋은 3Y-1.5Nb-TZP의 효과가 증대되면서 matrix의 안정성을 저해하는 것으로 복합체의 상 안정성은 matrix인 non-transformable TZP의 안정성에 의존한다고 추정되었다.

같은 종류의 산화물간의 혼합이 과연 복합체의 역할을 하는가를 조사하기 위하여 복합체(CA10~CA20, CB10~CB20)의 최종조성과 동일한 단일조성(monolith)의 소결체(MA10~MA20, MB10~MB20)를 제작하여 저온열화 후 단사정 상을 측정하였는데 이때에는 단사정 상이 관찰되었다(Table 1). 단일조성(MA10~MA20, MB10~MB20)의 경우는 NT_{III}영역안에 존재하는 MB10을 제외하고는 저온열화 현상이 발생하였는데 이는 삼성분계 상태도에서 NT_{III}밖인 T_{III}영역에 위치하였기 때문에 확인된 상태도와 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 복합체(CB15)와는 달리 단일조성(MB15)의 경우 1550°C에서 15시간 소결시 저온열화 후 단사정 상이 관찰되었다. 상기 조성을 X-ray 회절분석으로 격자 상수를 측정된 결과 a=5.1029±0.0004Å, c=5.2114±0.0014Å이었고, 이론밀도는 6.019±0.001 g/cm³이었다. 복합체와 단일조성은 최종조성이 같을지라도 복합체의 경우에는 matrix인 non-transformable TZP에 의해 정

Table 2. Mechanical Properties of Composite and Monolith after Sintering at 1550°C.

Sample No.	K _{1c} (MPam ^{1/2})/Sintering Time (h)			Strength (MPa)/Sintering Time (h)		
	5	10	15	5	10	15
CA10	5	6	10	419	388	343
CA15	5	6	8	393	377	363
CA20	5	7	8	406	407	340
CB10	5	5	8	427	412	375
CB15	5	6	8	492	450	416
CB20	5	6	8	496	475	452
MA10	7	6	6	446	421	363
MA15	7	10	9	453	417	380
MA20	8	10	6	450	351	294
MB10	7	6	7	536	521	503
MB15	7	9	8	544	541	471
MB20	8	7	8	505	490	369

방정 격자를 제어하여 상변태를 억제하는 것을 알 수 있었다. 하지만, 단일조성의 경우에는 homogenization이 일어나 상대도와 일치하는 성질을 나타냈으며 복합체와 같은 효과를 관찰할 수 없었다.

결정립의 크기(>1.5 μm)는 Table 1에서 보는 바와 같이 소결시간이 증가함에 따라 증가하였다. Table 2의 각 복합체들의 곡강도값은 소결시간이 증가함에 따라 감소하였다. 파괴인성은 소결시간에 따라 일반적으로 증가하였으나, 몇 개의 경우(MA15, MA20, MB15)에는 소결시간이 10시간이었을 때 최대값을 보였다. 단일조성 MB15가 파괴인성이 9 MPam^{1/2}, 곡강도는 541 MPa를 보여 본 연구에서 최적의 조성으로 관찰되었다. 상온에서 1000°C까지 각 온도에서 100시간씩 aging을 하여도 Fig. 2에서처럼 곡강도는 상온값보다 20%정도 감소를 보였지만 뛰어난 상 안정성 및 기계적 성질을 유지하였다. 이 곡강도값은 flaw tolerant 12 mol% Ce-TZP(350 MPa)¹⁶⁾보다 높은 값이었다.

열적 성질인 열전도도는 Fig. 3에서 보는 바와 같이

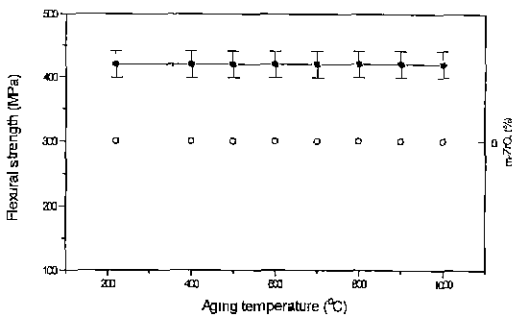


Fig. 2. Flexural strength and m-ZrO₂ content of monolith(MB15) after aging at each temperature for 100 h

온도에 따라 증가하였다. 상온에서 단일조성의 열 전도도값(0.027 W/cmK)은 3Y-TZP(0.031 W/cmK)보다 낮은 값을 보였으며 온도가 증가할수록 두 경우 모두 열 전도도의 값이 증가하였다. 일반적으로 열 전도도는 phonon의 이동에 의해서 전달되는데 상온에서의 phonon scattering은 격자내에 존재하는 결함(impurity, interstitial, vacancy, dislocation등)의 영향을 받는데 3Y-TZP의 경우 앞에서 언급한 바와 같이 산소공공의 수(point defect scattering) 증가로 영향을 받지만 단일 조성(MB15)의 경우 적절한 Nb⁵⁺의 첨가로 상온에서

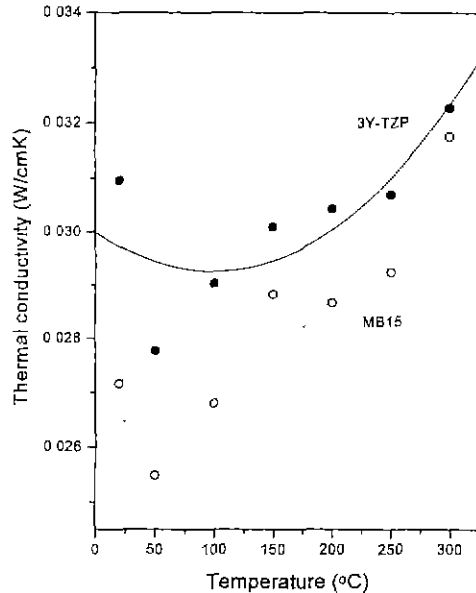


Fig. 3. Thermal conductivity of monolith (MB15) and 3Y-TZP sintered at 1550°C for 10 h in air.

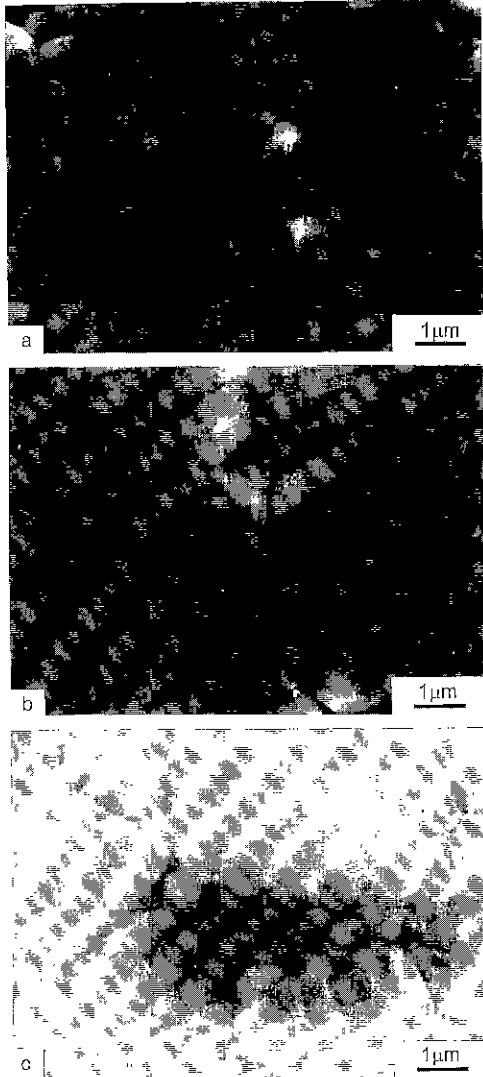


Fig. 4. Scanning electron micrographs of CB15 sintered at 1550°C : for (a) 5h ; (b) 10h ; (c) 15h.

charge compensation¹⁷⁾이 이루어져 산소공공의 수등점 결합의 감소로 작은 열 전도도값을 갖는 co-doping 효과로 추정되었다. 소결체 시편의 표면은 0.04 μm까지 폴리싱 후 1500°C에서 12분간 열 예칭 후 SEM¹⁸⁾을 이용하여 관찰한 결과 Fig. 4에서처럼 소결시간에 따라 결정립이 지속적으로 증가하였고 복합체 결정립의 크기가 Table 1에서 보는 바와 같이 단일조성의 결정립 크기보다 일반적으로 약간 크다는 것 이외에는 조직학적인 면에서는 차이점이 없었다. 모든 경우 똑같이 파단면의 단사정 양은 소결시간이 길수록, 결정립이 커질수록 증가

요업학회지

하였는데 이는 입내파괴층에 생긴 미세구조의 damage에 기인할 것이라 추정되었다. 미세구조에서 미세균열이나 twinning등은 관찰되지 않았다.

4. 결 론

ZrO₂-Y₂O₃-Nb₂O₅ 삼성분계안에서 상 안정성이 우수한 non-transformable TZP에 transformability가 우수한 3Y-1.5Nb-TZP를 중량비로 첨가하여 상 안정성 및 파괴인성값이 우수한 복합체를 제조하였다. 복합체의 상 안정성은 non-transformable TZP가 안정된 matrix로써 격자를 제어하여 상변화를 억제하는 것으로 추정되었으며, 상용한 조성을 가진 단일조성은 3가와 5가의 비슷한 몰비의 혼합으로 조직내부에서 산소공공의 수 및 내부응력의 감소등으로 인한 co-doping효과가 상당히 효과적이었다.

상 안정성 및 기계적 성질이 최적의 조성은 89.25 mol%ZrO₂-5.75 mol% Y₂O₃-5.0 mol%Nb₂O₅에 3Y-1.5 Nb-TZP를 15 wt%를 혼합한 복합체와 상용한 단일조성(MB15)으로 90.24 mol%ZrO₂-5.31 mol%Y₂O₃-4.75 mol%Nb₂O₅이었다. 기계적 성질인 강도값과 인성값은 각각 541 MPa, 9 MPam^{1/2}이었다. 본 실험에서 ZrO₂에 3가와 5가인 Y₂O₃와 Nb₂O₅의 적절한 첨가는 상 안정성 및 파괴인성을 증가시키는데 뛰어난 역할을 하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처 특정연구사업(국제공동 연구과제 : U-01830) 지원에 의해서 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Chen and H. Lu, "Sintering of 3 mol%Y₂O₃-TZP and its fracture after ageing treatment," *J. Mater. Sci.*, **23**, 1195-1200 (1988).
2. H. Lu and S. Chen, "Low-temperature aging of t-ZrO₂ polycrystals with 3mol%Y₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(8) 537-41 (1987).
3. M.M.R. Boutz, A.J.A. Winnubst, B.Van Langerak, R. J.M.Olde Scholtenhuis, K. Kreuwel, A.J. Burggraaf, "The effect of ceria co-doping on chemical stability and fracture toughness of Y-TZP", *J. Mater. Sci.*, **30**, 1854-1862 (1995).
4. 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 III* edited by G.L. Messing, S. Hirano and H.

- Hausner, American Ceramic Society, OH, 1990.
5. D.-J. Kim and T.-Y. Tien, "Phase stability and physical properties of cubic and tetragonal ZrO₂ in the system ZrO₂-Y₂O₃-Ta₂O₅," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(12), 3061-65 (1991)
 6. D.Y. Lee and D.-J. Kim, "Phase diagram of the ZrO₂-YNbO₄/YTaO₄ system," to be published.
 7. D.-J. Kim, H.-J. Jung and D.-H. Cho, "Phase transformation of Y₂O₃ and Nb₂O₅ doped tetragonal zirconia during low temperature aging in air," *Solid State Ionics*, **80**, 67-73 (1995).
 8. J.-W. Jang, "Effect of Nb₂O₅ on low temperature degradation of Y-TZP ceramics," Master thesis, Yonsei University, 1993.
 9. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase analysis in zirconia system," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(6), 303-5 (1983).
 10. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture toughness determinations by indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371-372 (1976).
 11. R.F. Cook and B.R. Lawn, "A modified indentation toughness technique", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(11), C 200-1 (1983).
 12. K. Hirao, K. Watari, M.E. Brito, M. Toriyama and S. Kanzaki, "High thermal conductivity in silicon nitride with anisotropic microstructure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(9), 2485-88 (1996).
 13. D.-J. Kim, "Influence of aging environment on low temperature degradation of tetragonal zirconia alloys," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **17**(7), 897-900 (1997).
 14. D.-J. Kim and J.-W. Jang, "Phase stability of Y-TZP doped with M₂O₃," to be published.
 15. D.-J. Kim, "Effect of Ta₂O₅, Nb₂O₅ and HfO₂ alloying on the transformability of stabilized tetragonal ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 115-20 (1990).
 16. M.J. Readey and C.L. McCallen, "Microstructure, flaw tolerance and reliability of Ce-TZP and Y-TZP ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(10), 2769-76 (1995).
 17. P. Li, I. Chen and J.E. Penner-Hahn, "Effect of dopants on zirconia stabilization-an X-ray absorption study. III, charge-compensating dopants," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(5), 1289-95 (1994).
 18. M.J. Mendelson, "Average grain size in polycrystalline ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(8), 443-6 (1969).