

論文2002-39TE-4-3

천이금속산화물이 첨가된 YSZ 복합체의 제조 및 그 특성

(Fabrication and Its Characteristics of YSZ Composite with Added Transition Metal Oxides)

崔成雲*, 朴在星*

(Sung-Un Choi and Jae-Sung Park)

요약

금속산화물 Al_2O_3 , CoO , Fe_2O_3 및 MnO_2 를 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)에 첨가하여 전기적, 기계적 그리고 소결성에 미치는 영향을 연구하였다. 정방정에서 단사정으로의 상전이비가 각 첨가물을 8wt% 까지 첨가함에 따라 변화됨을 볼 수 있었고 소결 밀도는 첨가물 양이 증가함에 따라 감소하였다. 파괴인성은 상전이비가 약 18%에서 최대가 되었다. YSZ의 전기전도도는 CoO , Fe_2O_3 및 MnO_2 의 첨가량이 1.5 wt%까지 첨가될 때 증가하였다. 그러나 Al_2O_3 의 첨가는 YSZ의 전기전도도에 영향이 없었다. 복합첨가의 경우 파괴인성 및 경도에 다소 복잡한 경향을 보였는데, 복합조성 1.5wt%- Fe_2O_3 , 3.0wt%- Al_2O_3 , 그리고 1.5wt%- CoO 에서 상전이비가 18%, 파괴인성 $10.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이라는 최고의 값과 경도 1201 kgf/mm^2 값을 얻을 수 가 있었다.

Abstract

Electrical, mechanical and sinterability properties of yttria-stabilized zirconia doped with 5.35wt% Y_2O_3 (Y_2O_3 - containing stabilized zirconia : YSZ) were studied as a function of Al_2O_3 , CoO , Fe_2O_3 and MnO_2 addition. The ratio of monoclinic phase to tetragonal phase was changed by the addition of Al_2O_3 , CoO , Fe_2O_3 and MnO_2 to 8.00 wt% and sintered density decreased with increasing Al_2O_3 , CoO , Fe_2O_3 and MnO_2 addition. Fracture toughness increased with the increase of monoclinic to tetragonal phase ratio and was maximum at about 18%. When transition metals such as CoO , Fe_2O_3 or MnO_2 was added more than 1.5 wt%, the electrical conductivity of YSZ increased. But Al_2O_3 hardly affected the electrical conductivity of YSZ. The addition of Al_2O_3 , CoO , Fe_2O_3 and MnO_2 into YSZ resulted in the more complex behavior of fracture toughness and hardness variation and 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 $10.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ and Vickers hardness of 1201 kgf/mm^2 .

* 正會員, 嶺南理工大學 電子情報系列

(Div. of Electronics & Information Engineering, Yeungnam College of Science & Technology)

※ 본 논문은 2002년도 영남이공대학 연구조성비 지원에 의한 것임.

接受日字: 2002年10月24日, 수정완료일: 2002年12月5日

I. 서론

순수한 지르코니아(ZrO_2)는 상온에서 단사정이며, 1150°C 이상에서는 정방정 그리고 2400°C 이상에서는 입방정 3가지 결정구조를 갖고 있다.^[1] 즉 고온에서 소성한 후 상온으로 냉각하는 과정에서 입방정 또는 정

방정상에서 단사정상으로 변화하는 것을 억제하지 않으면 소결체가 깨어지기 때문에 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, Y₂O₃ 및 CeO₂ 등을 고용시킨 부분안정화 지르코니아(partially stabilized zirconia, PSZ) 또는 정방정 지르코니아(tetragonal zirconia polycrystals, TZP)의 두 형태로 응용되고 있는데, 이러한 치환제를 안정화제라고 한다.

현재 상업적으로 가장 널리 사용되고 있는 것은 5.35wt%의 Y₂O₃를 치환한 지르코니아(Y₂O₃-containing stabilized zirconia: YSZ)인데, 이것은 강도가 크고 소결성이 우수할 뿐만 아니라 제조공정이 비교적 간단하여 구조용 재료로서 보다 보편적으로 사용되고 있다.^[2] 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 크랙전과 에너지를 흡수하게 되는데, 이를 상전이 강화(transformation toughening)라 한다. 이때 정방정상에서 단사정상으로의 응력유기 상변태에 기인하여 강도와 파괴인성이 높게 된다.^[3]

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 YSZ에 첨가물의 첨가에 대한 몇몇 연구가 보고 되고 있는데, YSZ에 결정립 크기를 억제하는 첨가제로 TiO₂, CeO₂를 첨가하여 저온에서 상전이를 억제하는 대신 응력 유도 상전이가 어려워짐으로 인성은 감소한다는 보고^[4]가 있고, YSZ에 5가 산화물을 적당량 첨가시 응력 유도 상변태의 증진효과로 상온에서 인성값이 증가한다는 보고도 있다.^[5] 또한 소결 촉진의 효과를 보이는 첨가물에 대해서는 CuO, MnO, MgO 등의 산화물의 첨가에 의해 치밀화를 보인 예가 있고^[6] 또 SiO₂, Al₂O₃, 및 Fe₂O₃ 등의 산화물의 첨가에 의해 치밀화를 보이고 이들은 불순물로도 작용하므로 이 첨가물이 입성장과 재료의 기계적, 전기적 성질에 미치는 영향에 대해서도 연구 보고가 되어왔다.^[7]

따라서 본 연구에서는 현재 안정화 zirconia 중 상업

적으로 가장 널리 사용되고 있는 YSZ에 천이금속산화물을 첨가한 복합체를 제조하여 이의 소결성, 기계적 특성 및 전기적 특성 변화를 조사하여 각종 전기전자 소자에 이용할 수 있는 기초 자료를 삼고자 하는데 그 목적을 두었다.

II. 실험 방법

본 연구에서는 YSZ에 각종 산화물에 따른 안정화 효과와 물성특성을 알아보기 위해서 Al₂O₃, CoO, Fe₂O₃ 및 MnO₂ 등을 첨가한 후 지르코니아 볼과 폴리에틸렌 용기를 사용해서 48시간 혼합시킨 다음 건조하였다. 이 때, 첨가물의 종류 및 량에 따라 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 한 종류의 첨가제를 사용하는 단일첨가방법과 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 직교배열표에 의한 27종으로 조성하였다. 이렇게 하여 제조된 분체를 ϕ 15mm의 원형 금형을 사용하여 1ton/cm²의 압력으로 성형을 하였다. 성형된 시편들은 발열체가 SiC인 전기로를 사용하여 1450°C에서 2시간 동안 공기분위기에서 가열하여 노냉시켜서 시편을 제조하였다. 시편의 특성 관찰 소결체의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 구하였고, 소결체의 결정상의 변화 거동은 각 시편의 표면을 X-선 회절분석기(Philips Co., PW 3020)로 확인한 후, 정방정상이 단사정상으로 바뀌는 정도를 구하기 위한 상전이비율 Garvie와 Nicholson^[8]에 의하여 보고된 방법을 사용하여 계산하였다.

각 조성의 시편을 SIC분말(#800)을 사용하여 연마한 후 SIC 연마지(#1200)로 연마한 다음 최종적으로 0.1 μ m의 지립크기를 가진 diamond paste로 연마하였다. 연마된 시편을 초음파 세척기로 세척한 후 Vickers 경도 측정기를 사용하여 10kg의 하중으로 압입하고 이때 발생한 균일의 길이를 측정하였다. 경도 측정시에는 균일이 발생하지 않는 조건에서 압흔의 half diagonal을 측정하기 위하여 1kg의 하중으로 압입하였다. 경도값은 Lee와 Brun^[9]에 의해 보고된 식을 사용하여 계산하였고, KIC는 Niihara^[10]의 식을 이용하여 계산하였다.

전기전도도를 측정하기 위해 연마된 시편의 양면에

스크린 인쇄법으로 은전극(Hokuriku Toryo #SR #3070)을 칠한 후 800°C에서 10분간 어닐링 하였다. 측정은 400°C부터 700°C까지의 온도 범위에서 먼저, 로내의 온도를 700°C로 올린 후 온도를 내리면서 측정하였고 또한 상온에서의 전기전도도 변화의 측정은 2단자법으로 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. 이 때 측정 주파수는 1KHz였다.

III. 결과 및 고찰

1. 단일첨가에 따른 물성변화 및 안정화 효과

<표 1>에는 X-선 회절 강도로부터 정방정상이 단사정으로 바뀌는 정도를 나타내는 단일 첨가량에 따른 상전이비(ratio of phase transformation)를 계산하여 나타내었다. 여기서 상전이비가 커진다는 것은 탈안정화됨을 의미한다. 첨가물을 사용하지 않은 소결체의 경우 48%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.

<그림 1>은 단일첨가방법에 있어서 첨가량에 따른 각 소결체의 밀도를 첨가제 종류별로 나타낸 것이다. 그림에서 1450°C에서 2시간 소결한 순수 YSZ 소결체의 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 1>에서 볼 수 있는 바와 같이 첨가량이 증가함에 따라 상전이비의 증대 즉 상대적으로 밀도값이 낮은 단사정상의 생성에 기인한 것이다.

또한 첨가물들이 YSZ 보다 낮은 밀도의 물질이므로

표 1. 단일첨가에 따른 상전이비 변화

Table 1. 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

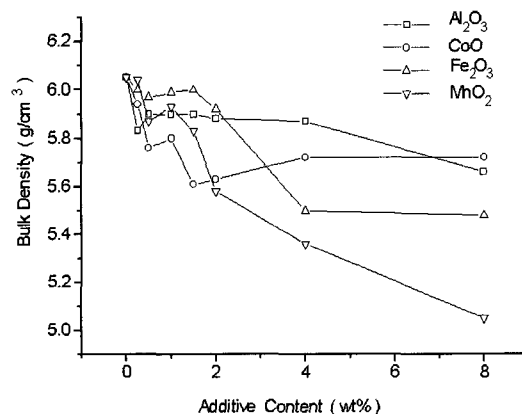


그림 1. 단일첨가에 따른 소결 시편의 밀도 변화
Fig. 1 Density variation of sintered specimens for impurity addition.

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.

<표 2>는 단일첨가의 경우 첨가량에 따른 소결체의 비커스경도(HV) 및 파괴인성(KIC)값을 나타낸 것이다. 일반적으로 HV값은 밀도와 상(phase)과 유관한 것으로 알려져 있는데¹¹⁾, 소결 밀도에 적은 영향을 미쳤던 Al₂O₃는 HV 및 KIC등 기계적 성질에도 거의 영향을 주지 않았다. 또 CoO, Fe₂O₃, MnO₂의 함량이 증가함에 따라 HV 및 KIC 값이 감소하는 열화현상을 보였는데, 특히 CoO와 MnO₂가 각각 2wt%와 4wt% 이상 첨가된

표 2. 단일첨가에 따른 소결시편의 기계적 물성

Table 2. Mechanical properties of sintered specimens by impurity addition.

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

HV : kgf/mm², K_{IC} : MPa · m^{1/2}

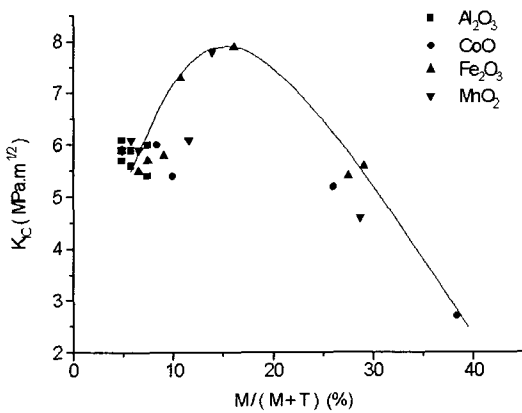


그림 2. 단일첨가에 따른 K_{IC}의 상전이비 의존성
Fig. 2. Dependency of K_{IC} value on mono./tetra.+mono.) peak ratio for impurity addition.

조성에서는 상전이비의 증가, 즉 탈안정화가 지나쳐서 소성시 다량의 매크로크랙이 발생하여 HV 및 K_{IC}의 측정이 불가능하였다. 이 결과를 첨가제 량이 증가함에 따라 상전이비의 값이 증가한 <표 1>의 결과와 결부시켜 볼 때 상전이비의 증가에 따라 HV값 역시 감소하였다.

<그림 2>는 각각 <표 2>의 첨가제 양에 따른 상전이비에 대한 K_{IC} 및 Hv의 변화를 첨가제의 종류별로 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 첨가제

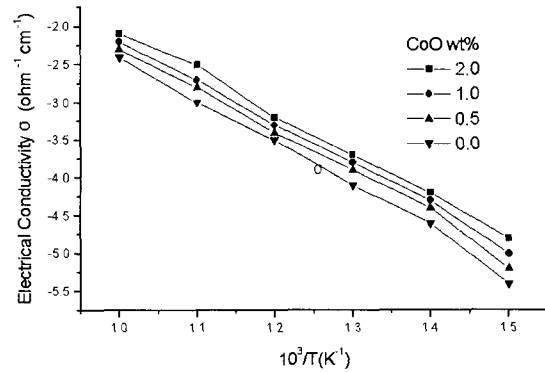


그림 3. CoO 첨가에 따른 전기전도도
Fig. 3. Arrhenius plots for specimens with CoO addition.

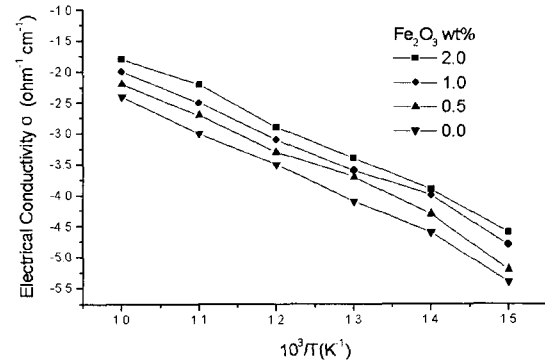
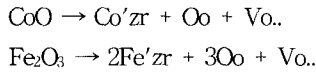


그림 4. Fe₂O₃ 첨가에 따른 전기전도도
Fig. 4. Arrhenius plots for specimens with Fe₂O₃ addition.

의 종류에 관계없이 상전이비 증가에 따라 K_{IC}값이 증가하다가 상전이비가 18~20% 사이에서 K_{IC} 값이 최대 값을 나타내다가 상전이비가 38.3% 일 때 K_{IC}가 2.7MPa · m^{1/2}이라는 아주 낮은 값을 나타내었다. 여기서 낮은 상전이비 즉 단사정으로의 변환 정도가 적을 때는 서론에서 밝힌 바와 같이 소결체내의 압축응력의 발생 또는 micro-crack toughening기구에 의하여 인성이 증가한 것으로 추측되나, 상전이비가 더욱 증가하게 되면 부피 팽창으로 인하여 수많은 크랙이 발생하여 K_{IC}값이 저하되었다고 설명된다.

<그림 3>과 <그림 4>는 1450°C에서 2시간 소결한 YSZ에 CoO와 Fe₂O₃ 첨가량에 따른 시편의 전기전도도를 측정온도의 함수로 나타낸 것이다. 전기전도도는 CoO와 Fe₂O₃ 첨가시 전체적으로 보다 높은 경향을 나타내었다. 결국, 천이금속 산화물 첨가에 따른 전기전도도의 증가는 다음과 같이 설명 될 수 있다. CoO와

Fe₂O₃가 YSZ에 첨가될 경우 Co 및 Fe 이온이 Zr 주격자 자리에 치환되어 산소이온 공격자(V_o%)의 증가로 인하여 전기전도도가 증가한다고 생각된다.^[12, 13]



여기서 Co'zr 및 Fe'zr 지르코니아 주격자 자리에 치환된 Co₂₊ 및 Fe₃₊를 나타낸 것이고 (..) 및 (')은 각각 양과 음의 유효전하수를 나타 낸 것이다.

<그림 5>는 YSZ의 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 전이금속 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.^[14] 그림에서 보는 바와 같이 Al₂O₃의 경우 함량이 증가됨에 따라 전기전도도는 거의 변화가 없음을 알 수 있는데 이것은 고온에서 화학적으로 안정한 Al₂O₃가 분해반응을 일으키지 않으면서 YSZ의 입계에서 고유의 높은 저항값을 유지하기 때문이라 생각할 수 있다. 그리고 앞의 결과에서와 같이 상전이 거동과 유사한 결과로 해석 할 수 있다. 그리고 CoO, Fe₂O₃, MnO₂의 경우는 첨가량이 1.5wt% 이상에서 전기전도도가 증가함을 볼 수 있는데, 이것은 YSZ 입계에 고용한계를 초과한 이들 첨가물들이 편석됨에 따라 입계를 통한 자유전자의 이동 또는 첨가물에 의한 결합농도의 증가로 carrier 이동의 용이함에 따른 전기전도도의 증가라고 추측 할 수 있다.

2. 복합첨가에 따른 물성변화 및 안정화 효과

<표 3>은 2가지 이상의 산화물들이 동시에 첨가되었을 때에는 상호작용에 의하여 그 효과가 다를 수 있기 때문에 이를 확인하기 위해서 여러 종류의 첨가제를 한꺼번에 첨가한 복합첨가방법의 조성에 따른 소결체의 상전이비 그리고 기계적 물성을 분석한 결과를 요약한 것이다. 복합첨가법에 있어서는 단일첨가법에서와 같이 첨가량에 따른 K_{IC}와 H_v 등의 기계적 특성의 규칙 인 변화를 찾아보기 어려우나, 특정한 조성에서

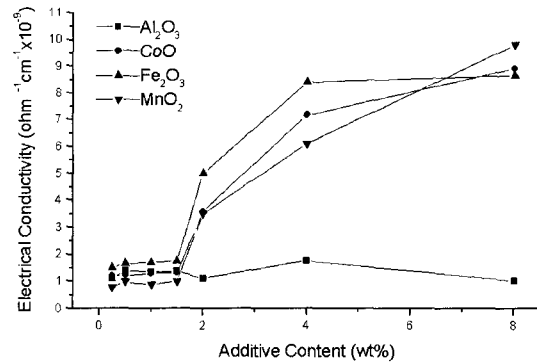


그림 5. 단일첨가에 따른 소결 시편의 전기전도도 변화
Fig. 5. Electrical conductivity variation of sintered specimens as impurity addition.

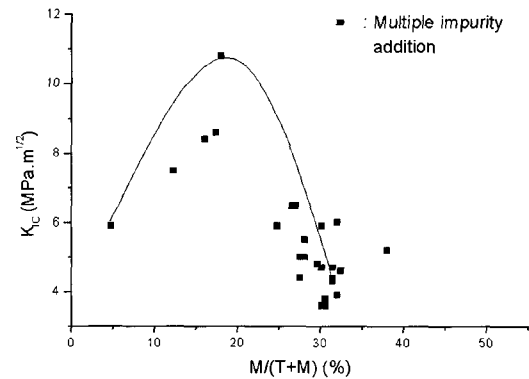


그림 6. 복합첨가에 따른 KIC의 상전이비 의존성
Fig. 6. Dependency of K_{IC} value on mono./ (tetra.+ mono.) peak ratio for multiple impurity addition.

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

<표 3>으로부터 상전이비에 따른 K_{IC}와의 관계를 조사하였는데, <그림 6>은 각각 복합 첨가시 상전이비에 따른 K_{IC}값의 변화를 나타낸 것이다. 단독 첨가시와 마찬가지로 상전이비 증가함에 따라 K_{IC}값이 증가하다가 상전이비가 18 ~ 20% 범위에서 최고점을 보이고 있다. 따라서 본 연구의 단일첨가방법과 복합첨가방법 모두 K_{IC}값의 최대점은 상전이비가 18 ~ 20% 범위라는 흥미로운 결과를 얻을 수 있었고, 결국 상전이비가 18

표 3. 복합조성의 상전이비와 기계적 물성변화

Table 3. 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.) (%)	Hv (kgf/mm ²)	K _{IC} (MPa·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

~ 20%까지는 약간의 단사정상의 출현으로 기계적 물성 즉 K_{IC} 값이 증가하나 그 이상의 상전이비에서는 K_{IC}가 저하됨을 알 수 있다.

3. 분산분석

<표 4>, <표 5>, <표 6>은 각각 경도, 파괴인성, 상전이비에 미치는 각 첨가물의 효과를 파악하기 위하여 분산분석한 결과를 요약한 것이다. 여기에서 S는 각 요인에 대한 제곱합, Ø는 자유도, V는 각 요인에 대한 제곱합을 자유도로 나눈 제곱평균이다. F0는 각 변수의 제곱평균을 오차항의 제곱평균으로 나눈 값인데 이 값의 크기로부터 산화물의 종류와 량 등 각 요인의 효과를 판단할 수 있다. 기준 값으로 표시한 F(0.05)는 어떤 요인의 F0 값이 그 값 보다 클 때 유의수준 5%에서 그 변수가 유의하다는 것을 의미한다. 즉 95% 이상의 신뢰도로 그 변수가 특성에 영향을 준다는 것을 의미한다.

Hv에 대한 분산분석결과를 나타내는 <표 4>의 F0

값에서 경도는 Fe₂O₃, MnO₂ 및 Al₂O₃의 순으로 영향을 미침을 알 수 있다. 그리고 이들의 영향은 Fe₂O₃, MnO₂의 경우 많이 첨가될수록 경도가 낮아지며 Al₂O₃의 경우에는 많이 첨가될수록 경도가 높게되는 것으로 나타났다. CoO는 단일 첨가시에 경도를 크게 떨어뜨리는 것으로 나타났으나 본 실험에서 다른 첨가물들과 함께 첨가될 때에는 경도에 별 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 그리고 CoO와 MnO₂, Fe₂O₃와 MnO₂, Al₂O₃와 MnO₂의 복합효과를 알아보고자 하였으나, <표 4>에서 알 수 있듯이 이들의 교호작용은 거의 없는 것으로 나타났다.

파괴인성에 대한 분산분석결과를 나타내는 <표 5>의 F0 값에서 알 수 있듯이 MnO₂가 영향을 미치는 것으로 나타났다. 즉 MnO₂가 조금이라도 첨가되면 파괴인성이 크게 감소하였다. CoO와 Fe₂O₃와 같은 첨가물들은 단독으로 첨가하였을 때 파괴인성값을 크게 감소시켰음에도 불구하고 Al₂O₃등과 같이 첨가되었을 때에는 파괴인성의 저하에 별로 기여하지 않는 경향을 보였다.

표 4. Hv의 분산분석
Table 4. Variation analysis of Vickers hardness.

Factor	S	Φ	V	F0	F(0.05)
Fe ₂ O ₃	115	2	58	11.00°	5.14
Al ₂ O ₃	98	2	49	9.34°	5.14
MnO ₂	106	2	53	10.11°	5.14
CoO	5	2	2	0.43	5.14
CoO x MnO ₂	35	4	9	1.67	4.53
Fe ₂ O ₃ x MnO ₂	52	4	13	2.46	4.53
Al ₂ O ₃ x MnO ₂	55	4	14	2.63	4.53
Error	31	6	5		
Sum	497	26			

표 5. K_{IC}의 분산분석
Table 5. Variation analysis of fracture toughness.

Factor	S	Φ	V	F0	F(0.05)
Fe ₂ O ₃	1	2	0.32	0.21	5.14
Al ₂ O ₃	10	2	4.87	3.24°	5.14
MnO ₂	20	2	10.10	6.70°	5.14
CoO	7	2	3.31	2.21	5.14
CoO x MnO ₂	1	4	1.51	1.00	4.53
Fe ₂ O ₃ x MnO ₂	11	4	2.85	1.90	4.53
Al ₂ O ₃ x MnO ₂	9	4	2.21	1.47	4.53
Error	9	6	1.50		
Sum	72	26			

표 6. 상전이비의 분산분석
Table 6. Variation analysis of ratio of phase transformation.

Factor	S	Φ	V	F0	F(0.05)
Fe ₂ O ₃	727	2	364	5.39°	5.14
Al ₂ O ₃	69	2	34	0.51	5.14
MnO ₂	1090	2	545	8.09°	5.14
CoO	91	2	46	0.68	5.14
CoO x MnO ₂	516	4	129	1.91	4.53
Fe ₂ O ₃ x MnO ₂	364	4	91	1.35	4.53
Al ₂ O ₃ x MnO ₂	241	4	60	0.90	4.53
Error	404	6	67		
Sum	3503	26			

단 Al₂O₃의 경우 신뢰도는 90%에 미치지 못하나 파괴인성의 증가에 어느 정도 기여하는 것으로 판단된다. 그리고 경도의 경우와 같이 CoO와 MnO₂, Fe₂O₃와 MnO₂, Al₂O₃와 MnO₂에 대한 복합효과를 알아보하고자 하였는데 <표 5>에서 알 수 있듯이 이들의 교호작용은

거의 없는 것으로 나타났다.

상전이에 대한 분산분석결과를 <표 6>에 나타내었다. F0 값에서 볼 때 MnO₂, Fe₂O₃의 순으로 상전이에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다. MnO₂은 조금만 첨가되어도 상전이를 현저히 일으켰고, Fe₂O₃는 첨가량이 늘수록 비례해서 상전이를 일으키는 경향을 보였다. 그 외 CoO와 Al₂O₃의 첨가는 상전이에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 그리고 CoO와 MnO₂, Fe₂O₃와 MnO₂, Al₂O₃와 MnO₂의 복합효과를 알아보하고자 하였으나 <표 5>에서 알 수 있듯이 이들의 교호작용은 거의 없는 것으로 나타났다.

이상에서와 같이 Al₂O₃, CoO, Fe₂O₃, MnO₂의 네 가지 첨가물들이 경도, 파괴인성, 상전이에 미치는 영향을 분산분석을 통하여 조사한 결과 Al₂O₃는 경도를 향상시키는 작용을 하였으나 상전이 및 파괴인성에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. CoO는 경도, 파괴인성, 상전이 등의 물성변화에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이는 단일 첨가시와 다른 결과로서 다른 첨가물들과의 상호작용으로 생긴 결과이다. Fe₂O₃는 경도를 크게 저하시켰으며 상전이도 촉진시키는 것으로 나타났다. 그러나 단일 첨가시와 달리 파괴인성에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. MnO₂는 경도를 저하시키고 파괴인성을 크게 떨어뜨렸고 상전이를 촉진시키는 것으로 나타났다. 그리고 이들의 교호작용은 경도, 파괴인성, 상전이 등의 특성에서 확인되지 않았다. 따라서 이들 첨가물을 복합적으로 첨가하였을 경우 단일 첨가시와는 다른 거동을 확인할 수 있었다. 경도와 파괴인성값이 동시에 높은 재료를 얻고자 할 경우 Al₂O₃를 첨가하는 것이 도움이 되고, MnO₂는 첨가하지 않는 것이 좋을 것으로 생각되며, Fe₂O₃는 경도를 감소시키는 효과가 있으나 상전이를 일으켜 파괴인성 증가에 기여할 것으로 기대되며, 같은 이유로 CoO도 소량 첨가하는 것이 바람직할 것으로 생각된다. 본 실험에서 경도와 파괴인성이 동시에 높은 실험조건을 보면 Al₂O₃ 3.0 wt%, MnO₂ 0.0 wt%, Fe₂O₃ 1.5 wt%, CoO 1.25wt%로서 이들 조건을 만족시키는 것을 알 수 있다.

IV. 결 론

본 연구는 YSZ에 Al₂O₃, CoO, Fe₂O₃ 및 MnO₂ 등을 단일 혹은 복합적으로 첨가하였을 때 이들 첨가제가

기계적 및 전기적 특성에 미치는 영향을 분석하였는데, 단일 첨가의 경우 첨가제의 종류에 관계없이 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 감소하였고, 상전이비는 Al_2O_3 의 첨가시 4.8 ~ 7.4% 정도의 대체로 낮은 상전이비를 유지하였으나, CoO , Fe_2O_3 및 MnO_2 첨가시 첨가물이 증가함에 따라 상전이비가 증가하는 경향을 보였다. 또한 상전이비와 파괴인성(K_{Ic})과의 관계에서 상전이비가 18 ~ 20% 범위일 때 파괴인성(K_{Ic})값이 최대가 되었다가 다시 감소하는 흥미로운 사실을 알게 되었다. 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. 복합첨가시 각 첨가물들은 단일 첨가하였을 때와 다른 효과를 얻을 수 있었는데, 특히 $YSZ + 1.5wt\%Fe_2O_3 + 3.0wt\%Al_2O_3 + 1.25wt\%CoO$ 조성에서 파괴인성(K_{Ic})값이 $10.8MPa \cdot m^{1/2}$, 경도(H_v)가 $1201kgf/mm^2$ 라는 높은 값을 얻을 수 있었다. 복합첨가의 경우 역시 상전이비가 18 ~ 20% 범위에서 파괴인성(K_{Ic})값이 최대였다가 다시 감소하는 단일 첨가시와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 또한 분산분석결과를 통하여 경도, 파괴인성, 상전이비에 미치는 각 첨가물의 교호작용 및 최적효과를 파악할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] W. Pada and K. Haberko, "Zirconia Stabilized with a Mixture of the Rare Earth Oxides", J. Eur. Ceram. Soc., 10, pp. 453~459, 1992.
- [2] M. V. Swain and L. R. Rose, "Strength Limitation of Transformation Toughened Zirconia Alloys", J. Am. Ceram. Soc., 69(7), pp. 511~518, 1986.
- [3] 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.
- [4] 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, pp. 1854~1862, 1995.
- [5] D. Y. Lee, D. J. Kim and K. S. Cho, "High-Temperature Degradation of Hot-Pressed t-ZrO₂ Co-doped with Y₂O₃ and Nb₂O₅", J. Kor. Ceram. Soc., 34(9), pp. 915~920, 1991.
- [6] N. Kimura, H. Okamura and J. Morishta, Extended Abstracts Zirconia 86, Tokyo, pp. 134, 1981.
- [7] J. F. Shackelford and P. S. Nicholson, "Influence of SiO₂ on Sintered of Partially Stabilized Zirconia", Ceramic Bulletin, 53(12), pp. 865~867, 1974.
- [8] R. C. Garvie and P. S. Nicholson, "Phase analysis in Zirconia System," J. Am. Ceram. Soc., 55(6), pp. 303~305, 1972.
- [9] Lee and Brun, Cer. Sci. Eng. Proc., 863, 1983.
- [10] K. Niihara, R. Morea and D.P.H. Hasselman, "Evaluation of KIC of Brittle Solids, by the Indentation Method with Crack-to-Indent Ratio," J. Mater. Sci. Lett., 1, 13-16, 1982.
- [11] 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.
- [12] 손정덕, 최시영, " Al_2O_3 가 첨가된 지르코니아 아 산 소센서의 제조 및 그 특성", 센서학회 지 vol.1(1), pp. 93~100, 1992
- [13] L.S.M. Traqueia, T. Pagnier and F.M.B. Marques, "Structural and Electrical Characterization of Titania-Doped YSZ," J.Eur. Ceram. Soc., 17, 1019-1026, 1997.
- [14] W. D. Kingery, Introduction to Ceramics, 번역판, 반도출판사, 서울, pp. 142~149, 1983.

저 자 소 개

崔 成 雲(正會員)

1974년 2월 : 영남대학교 공과대학 전자공학과 졸업(공학사). 1978년 2월 : 영남대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사). 1988년 8월 : 영남대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학박사). 1978년 3월~현재 : 영남이공대학 전자정보계열 교수 재직. <주관심분야 : 회로설계, 센서 활용>

朴 在 星(正會員)

1986년 2월 : 영남대학교 공과대학 전자공학과 졸업(공학사). 1990년 2월 : 영남대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사). 2000년 8월 : 영남대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학박사). 2002년 3월~현재 : 영남이공대학 전자정보계열 전임강사 재직. <주관심분야 : VHDL, 산화물재료>