

3가 양이온 산화물이 첨가된 2Y-TZP의 저온 상안정성

장주웅[†] · 김학관 · 이득용* · 김대준** · 박선민***

(주)우리동명 치과재료연구소

*대림대학 재료정보공학과

**KIST 복합기능세라믹센터

***요업기술원 도자기연구센터

(2002년 9월 5일 접수; 2002년 10월 22일 승인)

The Effect of Trivalent Cation Doping on the Low Temperature Phase Stability of 2Y-TZP

Ju-Woong Jang[†], Hak-Kwan Kim, Deuk-Yong Lee*, Dae-Joon Kim** and Sun-Min Park***

Woori Dong Myung Dental Research Center, Kwang Myung 423-060, Korea

*Department of Materials Engineering, Daelim College of Technology, Anyang 431-715, Korea

**Multifunctional Ceramics Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

***Pottery Research Center, KICET, Seoul 153-023, Korea

(Received September 5 2002; Accepted October 22, 2002)

초 록

정방정 지르코니아의 상안정성 및 저온열화기구를 고찰하기 위해 Y₂O₃ 안정화 지르코니아에 3가 양이온 산화물을 첨가한 후 그 소결체의 기계적 물성, 라만 스펙트럼 및 격자상수 변화 등을 관찰하였다. 2Y-TZP에 Zr⁴⁺ 보다 이온크기가 큰 3가 양이온(Sc³⁺, Yb³⁺, Y³⁺, Sm³⁺, Nd³⁺, La³⁺)들을 2 mol%까지 첨가하여 1500°C에서 1시간 소결후, X-ray 상분석 결과 La³⁺의 경우에는 0.5 mol% 이상 첨가시 pyrochlore 상(La₂Zr₂O₇)의 형성으로 정방정상의 상안정성이 저하되었다. 첨가량이 증가할수록 Zr⁴⁺과 이온크기가 거의 비슷한 Sc³⁺를 첨가한 경우에는 정방정상만 관찰되었으나 Yb³⁺, Y³⁺, Sm³⁺, Nd³⁺를 첨가한 경우에는 입방정상이 형성되었다. 양이온 크기가 커질수록 c/a비는 증가하였으나 220°C에서 500시간까지 열처리후 상분석 결과 단상정량은 감소하였다.

ABSTRACT

The phase stability and the Low Temperature Degradation(LTD) mechanism of Tetragonal Zirconia Polycrystals(TZP), sintered specimens of Y₂O₃-Stabilized Zirconia(2Y-TZP), doped with trivalent cations, were evaluated by investigating mechanical properties, Raman spectra, lattice parameter variation and the oxygen vacancy behavior under applied electric field. XRD observation was put forward on 2Y-TZP doped with trivalent cation whose ionic radii were larger than Zr⁴⁺ (Sc³⁺, Yb³⁺, Y³⁺, Sm³⁺, Nd³⁺, La³⁺) up to 2 mol% and sintered at 1500 h for 1 h. For La³⁺ doping, the stability of tetragonal phase was degraded due to the formation of the pyrochlore phase (La₂Zr₂O₇) as the dopant content increased above exceeded 0.5 mol%. As the dosage increased, tetragonal phase maintained for the case of Sc³⁺, whose radius was similar to Zr⁴⁺, on the other hand, the cubic phase was formed for the cases of Yb³⁺, Y³⁺, Sm³⁺, Nd³⁺. As the radii of dopant cation increased, c/a ratio increased and it was experimentally observed that the amount of monoclinic phase decreased when the specimens were annealed at 220°C for 500 h.

Key words : Tetragonal zirconia, Phase stability, Trivalent cation, c/a ratio, Raman spectra

1. 서 론

구조재료로 각광받고 있는 지르코니아에 대한 연구는 저온열화라는 취약점에 의해 그 열기가 감소하긴 했지만

열화 억제를 위한 다양한 노력과 생체재료, 내마모재료등 지르코니아의 높은 기계적 강도를 응용하고자 하는 노력은 여전히 활발하게 진행되고 있다.¹⁻³⁾

Zr⁴⁺ 보다 이온 크기가 큰 3가 양이온 산화물을 첨가한 경우의 정방정 지르코니아의 안정화는 Zr⁴⁺의 이온반경이 양이온들이 8 배위를 갖는 형석구조를 이루기에는 작으므로 그보다 큰 양이온들의 첨가에 의해 평균 양이온 반경을 크게 하며, 이와 동시에 첨가제에 의해 도입된 산소

[†]Corresponding author : Ju-Woong Jang

E-mail : orient@empal.com

Tel : +82-2-891-2809 Fax : +82-2-891-2846

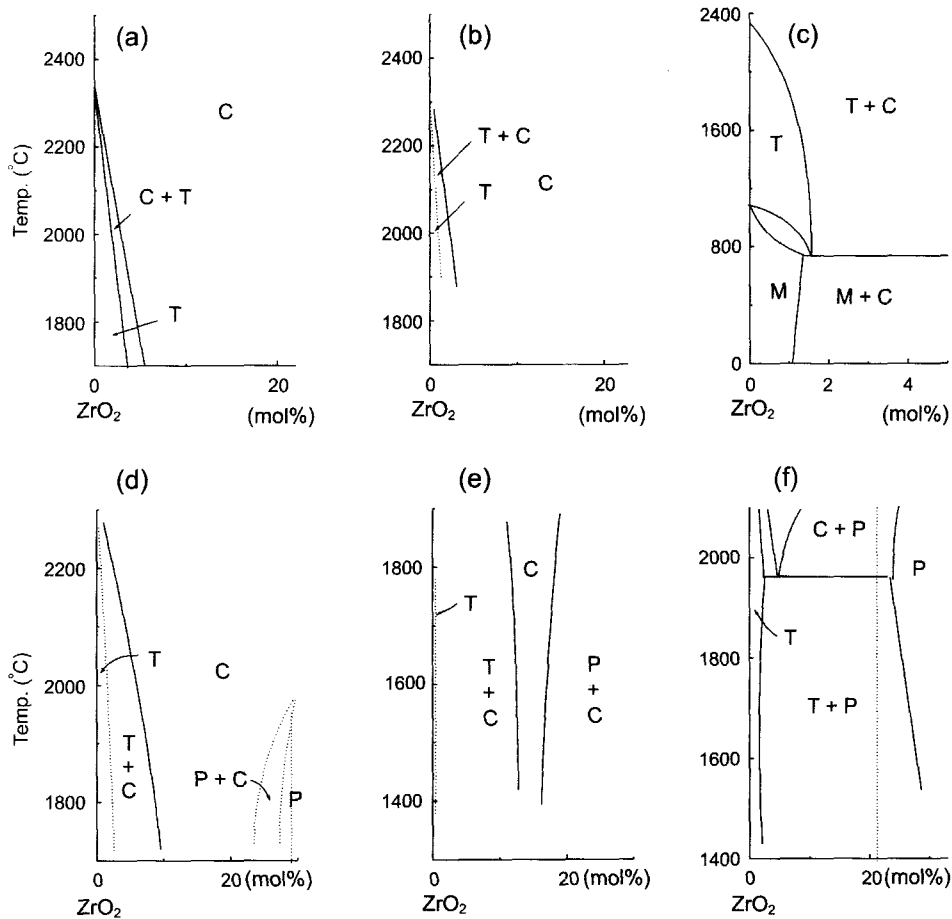


Fig. 1. Phase diagram of ZrO_2 -rich region in ZrO_2 - M_2O_3 ($M = Sc, Yb, Y, Sm, Nd, La$).⁶⁻¹¹⁾
 (a) Sc_2O_3 - ZrO_2 , (b) Yb_2O_3 - ZrO_2 , (c) Y_2O_3 - ZrO_2 , (d) Sm_2O_3 - ZrO_2 , (e) Nd_2O_3 - ZrO_2 , (f) La_2O_3 - ZrO_2 .

공공들이 Zr^{4+} 이온 주위에 위치하여 Zr^{4+} 의 평균배위수를 8보다 작게 함으로 이루어 진다고 알려져 있다.⁴⁾ 양이온들간의 치환에 의해 Zr의 작은 이온 크기 때문에 7배위를 함으로써 야기되는 내부응력을 이온 크기가 큰 3가 양이온의 치환으로 8배위를 하고, 또한 전하결핍에 의해 생성되는 산소공공에 의해 7배위 하는 ZrO_7 을 ZrO_8 가 되도록 하면서 정방정상이 안정화된다.⁵⁾ Fig. 1에 3가 양이온 산화물들($Sc_2O_3, Yb_2O_3, Y_2O_3, Sm_2O_3, Nd_2O_3, La_2O_3$)과 지르코니아의 2성분계에 관한 상태도에서 순수한 ZrO_2 에서 고용한계까지의 부분이 단순화되어 나타나 있다.⁶⁻¹¹⁾ 지르코니아의 고온상을 안정화 시키는 데는 양이온의 크기, 양이온에 의해 생성되는 산소 공공 그리고 산화물의 결정구조등이 중요한 역할을 한다고 보고되었다.^{5,12-13)} 한편, Zr^{4+} 보다 이온 크기가 큰 3가 양이온 산화물의 첨가량이 증가할 경우 나타나는 거시적인 결정학적 변화는 c/a축 비가 작아지는 현상으로 c/a 축비의 감소로 인해 정방정상이나 입방정상이 안정화되는 것으로 알려져 있으며, Yoshimura등¹⁴⁾은 ZrO_2 - $RO_{1.5}$ 계 이성분계에서의 격자상수 변화를 관찰한 결과, c/a 축비는 첨가 양이온의 크

기와 무관하게 일정하다고 보고한 바 있다. 본 연구에서는 정방정 상으로만 이루어진 상용 이트리아 안정화 지르코니아(2 mol% Y_2O_3 stabilized zirconia, 2Y-TZP)에 Zr^{4+} 이온보다 큰 3가 양이온을 0-2 mol%까지 0.5 mol% 간격으로 첨가하여 소결체를 제조한 후 양이온 크기가 정방정 지르코니아의 저온 상안정성과 격자구조, 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

출발물질은 상업용 이트리아 안정화 지르코니아(TZ-2Y, Tosoh Inc.)에 $Sc_2O_3, Yb_2O_3, Y_2O_3, Sm_2O_3, Nd_2O_3$ 그리고 La_2O_3 를 각각 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mol% 첨가하여 불밀 혼합으로 준비하였다. 불밀 후 분말을 건조시킨 후 100 mesh 체로 체조립하여 1100°C에서 4시간 하소한 다음 어트리션 밀을 이용하여 지르코니아 불과 에탄올을 매체로 하여 1시간동안 분쇄하였다. 분쇄 후 건조된 분말은 60 mesh 체로 체조립하여 최종 과립을 얻었다. 성형체는 60 mesh 체로 체조립한 과립형태의 분말을 일축성형을 위

한 몰드(직경 12 mm, 25 mm)에 넣고 1차 성형 후 140 MPa의 압력으로 정수압 성형하여 준비하였고, 1500°C에서 1 시간동안 소결하여 최종 소결체를 얻었다.

정방정 지르코니아의 상 안정성을 조사하기 위한 저온 열화 실험은 공기중에서는 220°C의 온도에서 최고 500 시간까지 유지하였다.

첨가 양이온 산화물이 2Y-TZP의 마르텐 사이트 상변태 온도에 미치는 영향을 고찰하기 위해 각각의 소결체를 220°C에서 500시간 열처리하여 정방정상을 단사정상으로 상변태시킨 후 마노재질의 유발로 분쇄한 후 10°C/min의 승온속도로 1200°C까지 가열하여 중량/시차열분석(Thermal Gravity/Differential Thermal Analysis, TG/DTA-92, Setaram, France)을 행하였다.

소결체의 입성장 상태를 알아보기 위해 전자주사현미경(SEM)으로 관찰하였다. 소결체의 표면은 0.04 μm의 알루미늄 현탁액으로 최종 연마한 후, 연마에 의해 생성될 수 있는 단사정상과 능면정상을 억제하기 위해 1200°C에서 1시간 동안 열처리한 후 다시 시편의 소결온도에 따라 1400~1450°C에서 12~30분 열엿칭하였다. 냉각시에는 100~500°C의 온도사이에서의 자발적인 정방정에서 단사정상으로의 상변태를 피하기 위해 500°C 부터는 공기중에서 급냉하여 얻었다.

격자상수분석을 위한 분말 시료는 위에서 준비된 분말을 첨가 양이온의 산화수에 따라 각각 1350°C에서 3시간, 1500°C에서 1시간 1550°C에서 1시간 재열처리후, 냉각시 일어날 수 있는 정방정상에서 단사정상으로의 상변태를 억제하기 위해 500°C부터 급냉시키고 320 mesh 체가름하여 얻었다. 이 분말들을 보정을 위해 표준 Si 분말과 1:0.3의 질량비로 혼합하였으며 CuKα 방사선(λ=1.5406 Å)을 이용하는 X-선 회절분석기(Philips, EA Almelo, Netherland)로 2θ=67~120° 범위를 0.5°/min의 속도로 측정하고 PC-APD 프로그램(Philips, EA Almelo, Netherland)으로 fitting 하였고, 최소자승법(Appleman and Evans least-squares procedure)을 이용하여 격자상수를 결정하였다.

라만분석은 Jobin Yvon U1000 double monochromator를 사용하여 180° 산란(back-scattering)으로 하였다. 시료를 여기시키는 광원으로는 Ar 이온 레이저의 514.5 nm 파장을 사용하였다. 입사되는 레이저 광선은 선형적으로 편광되어 있고 산란된 광선은 입사광과 같은 편광 방향에서 검광되었다. 분광계의 슬릿폭은 4개 모두 500 μm로 택하였고 이 경우 분해능은 4.6 cm⁻¹이다. 적분시간 상수(integration time constant)는 1 sec, step size는 1 cm⁻¹, 스펙트럼 영역은 100~900 cm⁻¹로 하여 실험하였다. 라만 장비는 실리콘 웨이퍼의 520.9 cm⁻¹ 라만 밴드로 보정하였으며, 피크 이동을 결정하는데 있어서 오차율은 1 cm⁻¹이었다. 라만밴드의 진동수는 스펙트라 데이터의 Lorentzian curve fitting에 의해 결정되었다.

Table 1. Ionic Radius and Ionic Radius Difference M(M = Sc, Yb, Y, Sm, Nd, La). at 8-Coordinate^{12,13)}

Ion	Ionic Radius (r_M^{3+})	Δr ($r_M^{3+} - r_{Zr}^{4+}$)
Sc ³⁺	0.87	0.03
Yb ³⁺	0.985	0.145
Y ³⁺ 15)	1.011	0.175
Sm ³⁺	1.079	0.239
Nd ³⁺	1.109	0.269
La ³⁺	1.16	0.32

3. 결과 및 고찰

Table 1에 본 실험에서 2Y-TZP에 첨가한 3가 양이온들이 8배위를 할 때의 이온반경과 Zr⁴⁺와 양이온간의 이온반경 차가 요약되어 있다. 본 연구에서 적용된 이온들의 이온반경은 Kim등¹⁵⁾에 의해 결정된 새로운 Y³⁺의 이온반경을 제외하고는 Shanon의 보고¹⁶⁾를 근거로 한다. 이온반경의 크기는 Zr³⁺<Sc³⁺<Yb³⁺<Y³⁺<Sm³⁺<Nd³⁺<La³⁺ 순으로 이온반경이 가장 작은 Sc³⁺의 이온반경(0.87 Å)은 Zr⁴⁺의 이온반경(0.84 Å) 보다 불과 0.03 Å 큰 반면에 La³⁺의 이온반경 (1.16 Å)은 Zr⁴⁺ 보다 0.32 Å만큼 크다. Zr⁴⁺ 보다 양이온 크기가 작은 경우에는 내부응력을 완화시켜주지 못하여 입방정상과 정방정상의 안정화도를 오히려 낮추기 때문에 제외하였다.

두 물질이 고용체를 이루기 위해서는 두 물질의 이온반경이 거의 유사하고 산화수가 비슷하여야 한다. 실험에 쓰인 첨가제들은 모두 3가로서 4가인 Zr⁴⁺와 비슷하다. 그러나 양이온의 이온반경이 클수록 고용되기 어려워 질 것이다. 따라서 이온반경이 상대적으로 큰 양이온들을 첨가할 경우엔 첨가량에 따라 정방정 지르코니아와 입방정 지르코니아외에 제 2상이 생성될 가능성이 있다. 본 실험에서 2Y-TZP에 첨가한 3가 양이온의 최대 첨가량은 2.0 mol%이었으며, 이때의 X-선 분석 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. 양이온의 크기가 가장 작은 Sc₂O₃를 첨가했을 경우에는 2.0 mol%까지 첨가해도 정방정상만 발견되지만, 이온크기가 가장 큰 La₂O₃를 첨가했을 경우에는 pyrochlore 상인 La₂Zr₂O₇상이 발견되었다. 이러한 pyrochlore 상은 La₂O₃를 0.5 mol% 첨가했을 경우에도 미량 나타난다. La₂O₃-ZrO₂계 상평형도¹¹⁾에 나타난 바와 같이 La³⁺처럼 이온크기가 큰 양이온은 정방정 지르코니아의 격자내에 고용양이 극히 적으며 지르코니아의 격자구조내에 고용되어 구조를 안정화시키기 보다는 규칙화된 구조(ordered structure), 즉 A₂B₂O₇ 구조인 pyrochlore를 형성한다. 그러나 양이온 크기가 Sc³⁺와 Nd³⁺ 사이에 위치한 양이온들의 산화물, Yb₂O₃, Y₂O₃, Sm₂O₃ 그리고 Nd₂O₃의 첨가량이 증가하는 경우에는 Fig. 3에 양이온의 크기가 클수록 첨

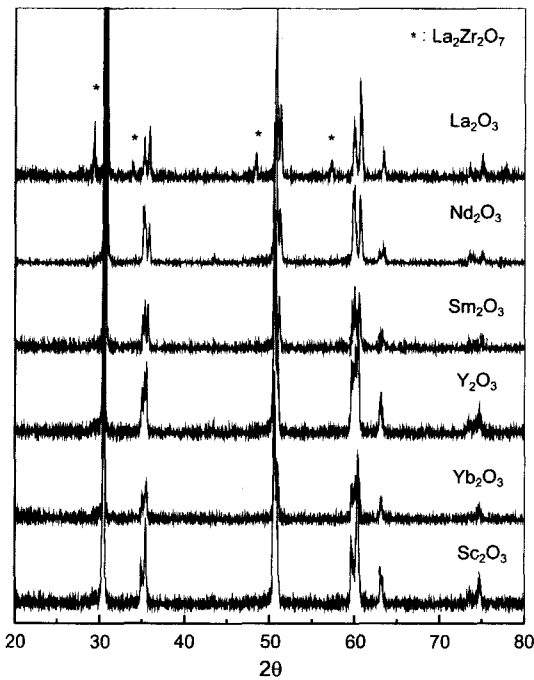


Fig. 2. XRD pattern of 2 mol% 2Y-TZP codoped with 0.5 mol% M₂O₃ (M=Sc, Yb, Y, Sm, Nd, La).

가제의 양이 많을수록 도시된 바와 같이 입방정의 양은 증가하였다. 즉, 첨가 양이온 크기가 증가함에 따라 2 mol% M₂O₃를 첨가시에 정방정 지르코니아, 입방정 지르코니아, pyrochlore가 안정화되었다.

시편들을 220°C에서 500시간동안 열처리한 시편들의 단사정상의 분율을 Fig. 4에 나타내었다. 첨가제를 0.5 mol% 첨가할 경우에는 양이온 크기가 작은 상변태에 미치는 영향을 관찰할 수 없었으나 1 mol% 이상 첨가되는 경우에는 뚜렷하게 구분된다. 이때 주목해야할 사실은 Sm³⁺을

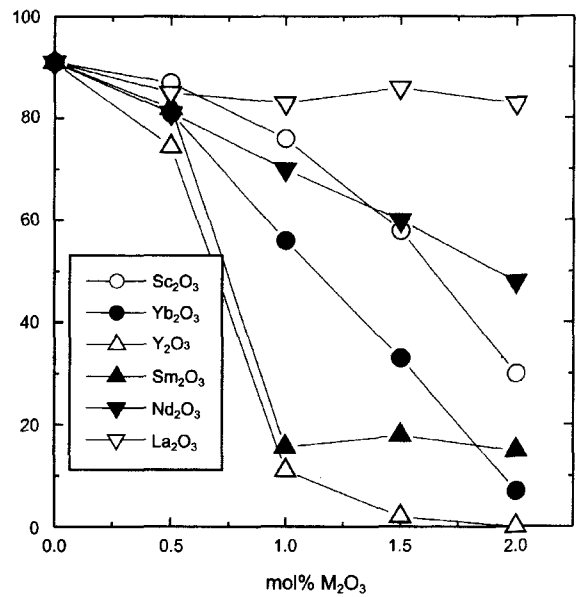


Fig. 4. Monoclinic ZrO₂ content(%) of 2Y-TZP with (0-2 mol%) M₂O₃ (M=Sc, Yb, Y, Sm, Nd, La) alloying after aging for (a) 500 h at 220°C in air.

첨가하는 경우 Y³⁺을 첨가하는 경우보다 안정화도가 감소한다는 사실, 즉 단사정상의 생성량이 증가한다는 것이다. Sm³⁺을 첨가하는 경우 최종생성상은 c-ZrO₂이고 이 경우에 있어서 Fig. 3에 나타나듯이 Y₂O₃를 첨가하는 경우보다 입방정상의 생성량이 많기 때문에 Sm³⁺이 고온상에 대한 안정화 기여도가 더 클것으로 예상되지만 저온 열화를 억제하지 못하는 것은 Sm³⁺ 역시 La³⁺나 Nd³⁺와 마찬가지로 이온반경이 Zr⁴⁺의 그것보다 너무 큰데서 비롯되는 것 같다. Sm³⁺의 양이 소량(1.0 mol% 이하)일 경우에는 정방정상에 Sm³⁺이 고용되지만 그 이상의 경우에

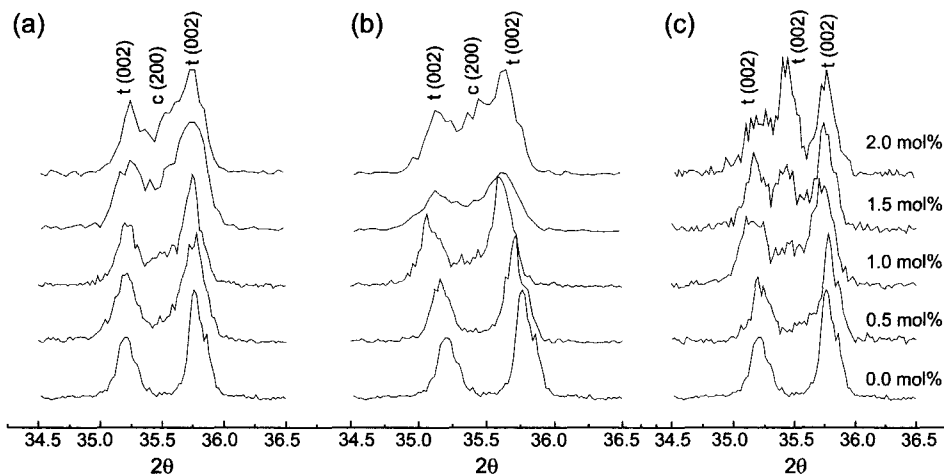


Fig. 3. XRD pattern of 2Y-TZP codoped with (0-2 mol%) M₂O₃ (M=Yb, Y, Sm).

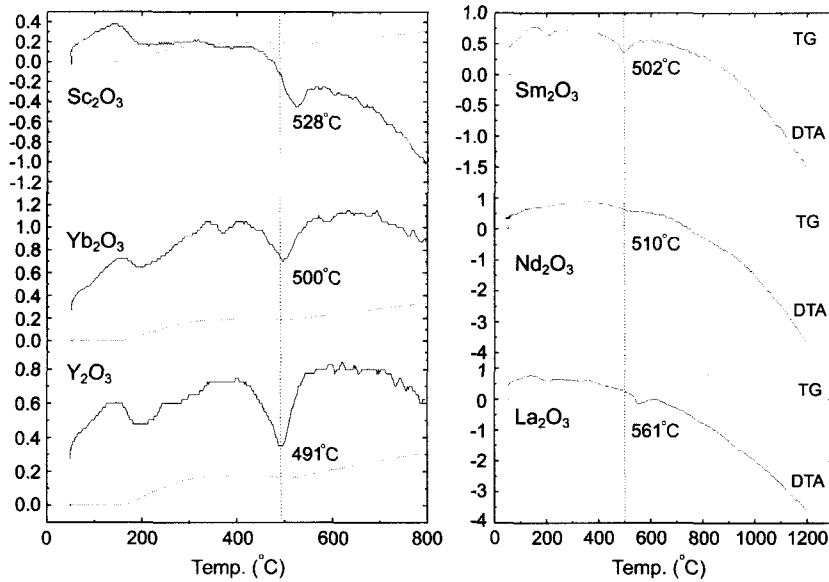


Fig. 5. DTA data of 2Y-TZP with 0.5 mol% M₂O₃ (M=(a) Sc, (b) Yb, (c) Y, (d) Sm, (e) Nd, (f) La) alloying.

는 Nd³⁺나 La³⁺을 첨가하는 경우처럼 pyrochlore 상이 형성되어 정방정상 구조내의 Y³⁺ 이온을 빼앗아 가는 것으로 추정되지만 XRD 분석만으로는 확인할 수 없을 정도의 미량의 pyrochlore 상만 존재할 것으로 예상된다.

첨가 양이온의 상변태 온도의 변화를 알아보기 위해 DTA 분석을 시행했고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 단사정상에서 정방정상으로 상변태될 때 흡열 피크가 나타나므로 DTA에서 흡열피크의 온도값을 읽으면 상변태온도가 된다. Fig. 6에 DTA에 의해 밝혀진 0.5 mol% M₂O₃ (M=Sc, Yb, Y, Sm, Nd, La)가 첨가된 2Y-TZP의 상변태 온도를 첨가 양이온과 Zr⁴⁺의 이온반경차에 대해 나타내었다. 단사정상에서 정방정상으로의 상변태 온도는 Y₂O₃를 첨가할 때 가장 낮은 상변태 온도(491°C)를 나타내다가 다시 올라간다. La₂O₃를 첨가하는 경우를 제외하고는 이 조성영역에서는 모두 정방정상과 입방정상만 존재하며, 정방정상과 입방정상의 안정화도는 첨가 양이온의 크기가 클수록 증가하므로¹¹⁾ 이온 크기가 가장 큰 양이온 산화물을 첨가할 경우에 가장 상변태 온도가 낮아야 함에도 불구하고 각각의 상변태 온도를 비교할 때 Y₂O₃를 첨가하는 경우에 가장 낮은 것은 첨가 양이온의 크기가 반드시 커야 안정화도가 증가하는 것이 아니라 안정화에 기여하는 첨가 양이온의 임계크기가 있고 Y³⁺의 이온크기가 가장 적합함을 암시한다.

본 실험에서의 모든 고용체의 결정립 크기는 거의 유사하다. 따라서 결함크기도 거의 동일할 것이므로 굴곡강도도 유사할 가능성이 크다. 그러나 정방정 지르코니아의 경우에 있어서는 마르텐사이트 상변태가 일어나기 때문에 거의 같은 결정립 크기를 가지더라도 마르텐 사이트

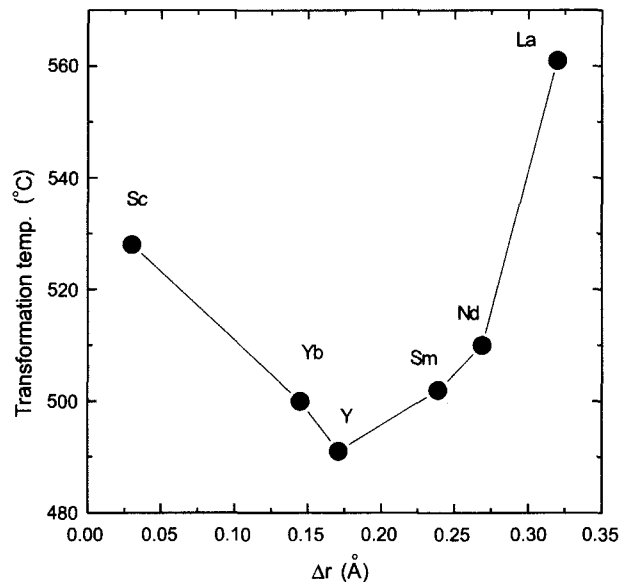


Fig. 6. The m → t transformation temperature of 2Y-TZP with 0.5 mol% M₂O₃ (M=Sc, Yb, Y, Sm, Nd, La) alloying.

상변태가 강도 향상에 기여해야 할 것이다. 그러나 본 실험에서는 이와는 상반되는 결과가 나타났다.

Fig. 7에 2Y-TZP에 3가 양이온 산화물을 0.5 mol% 첨가하였을 때 첨가제 양이온과 지르코늄 이온반경의 차이에 대한 강도와 파단면의 단사정의 백분율 변화가 나타나 있다. 즉, 측정치를 나타내는 검은 점과 흰점들은 왼쪽에서부터 2Y-TZP에 각각 Sc₂O₃, Yb₂O₃, Y₂O₃, Sm₂O₃, Nd₂O₃ 그리고 La₂O₃를 0.5 mol% 첨가했을 때의 강도값과 파단면의 단사정상의 백분율이다. 강도는 Sc₂O₃, Yb₂O₃,

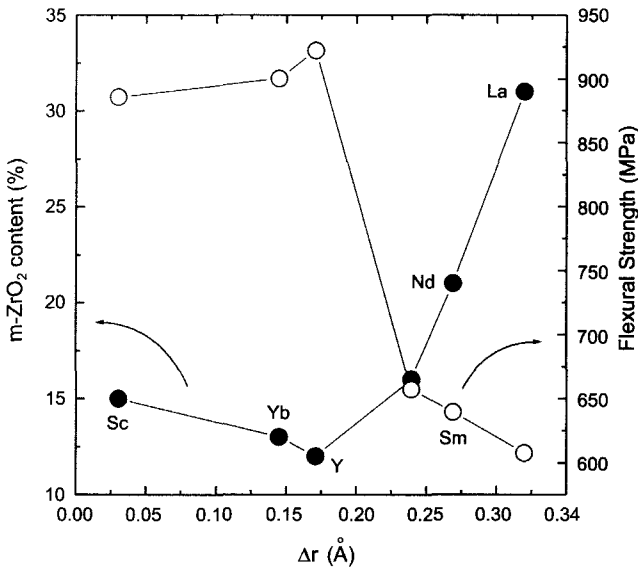


Fig. 7. Monoclinic ZrO₂ content of the fractured surface 2Y-TZP with M₂O₃ (M=Sc, Yb, Y, Sm, Nd, La) alloying.

Y₂O₃를 첨가한 경우에는 900 MPa 정도의 높은 값을 나타내지만, Sm₂O₃, Nd₂O₃, La₂O₃를 첨가하는 경우에는 700 MPa 이하의 낮은 값을 갖는다. 반면, 파단면에서의 단사정상의 백분율은 Sc₂O₃, Yb₂O₃, Y₂O₃로 첨가 산화물의 양이온 크기가 커짐에 따라 점점 줄어들다가 Sm₂O₃를 첨가했을 때부터 증가한다. 이는 앞의 시차열분석 결과 Y₂O₃를 첨가할 경우에 마르텐사이트 상변태온도가 가장 낮았던 경향과 일치할 뿐 아니라 마르텐 사이트 상변태가 활발히 일어날수록 그 강도값은 떨어질 수도 있음을 말해준다.

양이온 크기에 따라 c/a 축비가 어떻게 변화하는지 살펴보기 위해 격자상수를 측정된 결과가 Fig. 8에 나타나 있다. 양이온 크기에 따라 c축의 증가율이 a축 증가율보다 더 크기 때문에 같은 몰수의 양이온이 고용되는 경우 이온크기가 클수록 c/a축 비는 증가함을 알 수 있었다. 이 결과는 Lefevre¹⁷⁾의 결과와 일치하였다. 그는 비록 그러한 사실을 언급하지 않았지만 그의 논문에서의 격자상수의 변화를 주목하면 분명 첨가 양이온 크기에 따라 c축의 크기 변화율이 a축의 크기 변화율 보다 크므로 첨가 양이온의 크기가 클수록 c/a축 비가 증가함을 알 수 있다. 상온에서 안정한 정방정 지르코니아는 지르코늄 이온보다 큰 양이온이 격자구조내에서 Zr⁴⁺과 치환함으로써 내부 응력을 완화시켰다. 그러나 Sm, Nd 그리고 La의 경우에서와 같이 Zr 보다 지나치게 큰 이온(>0.239 nm)이 구조내에 고용되는 경우에는 내부 응력의 완화가 적어지거나 다른 규칙화된 상으로의 전이가 일어남으로써 안정화도가 감소하는 것으로 생각된다. 즉, 3가 양이온의 첨가로 인한 지르코니아의 상안정성을 촉진하는 경우에는

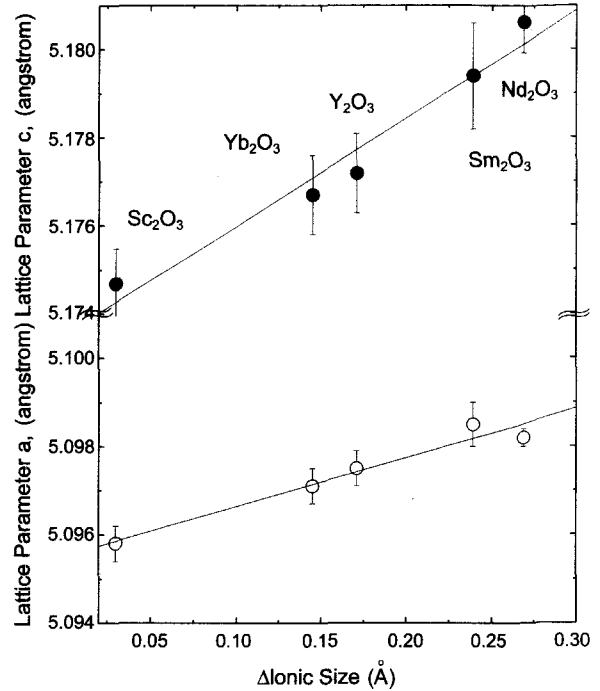


Fig. 8. Lattice parameter of 2Y-TZP with 0.5 mol% M₂O₃ (M=Sc, Yb, Y, Sm, Nd, La) alloying.

양이온의 임계크기가 존재하는 것으로 추정되었다. 실험 결과, 같은 몰수의 3가 양이온이 2Y-TZP에 첨가되는 경우 c/a축 비는 정방정 지르코니아의 안정화의 척도가 될 수 없었다. 같은 몰수 첨가제의 이온크기만 변화시킬 경우, 이온 크기가 클수록 c/a축 비가 증가한 것은 격자팽창에 기인하였다. 즉, 이온 크기가 큰 양이온이 격자내에 침입할수록 c축은 다소 감소하고 a축은 증가하지만 전체 격자의 크기는 증가였기 때문이다. 이온크기가 클수록 상대적으로 c축의 감소정도는 적고 a축의 증가정도는 더욱 커지지만 Fig. 8에서처럼 a축 변화율보다 c축 변화율이 더욱 크기 때문에 결과적으로 첨가 양이온 크기에 따라 c/a축 비가 증가하는 것이 실험적으로 관찰되었다. 다만 그 증가도는 격자상수의 계산에 있어서 이온의 절대크기나 산소공공의 존재에 비해서 무시할 정도로 작기 때문에 발견하기 어려울 뿐이다. Yoshimura 등¹⁴⁾은 c/a축 비와 첨가제의 양이온 크기는 무관하다고 제안하였지만, Yoshimura의 실험결과에서도 Sc₂O₃를 제외한 결과만을 비교한다면 이온크기에 따라 c/a축 비는 증가하였다. 첨가제의 양에 따라 격자상수 a의 경우 이온크기가 클수록 증가하며 c축의 경우는 감소하였지만, 양이온 농도가 같을 경우 양이온의 크기가 클수록 c/a축 비는 증가하였다. 그러므로, 본 실험에서는 3가 양이온과 Zr 이온의 크기차에 따른 c/a축 비 변화와 정방정 지르코니아의 저온 상 안정성과는 무관한 것으로 추정되었다.

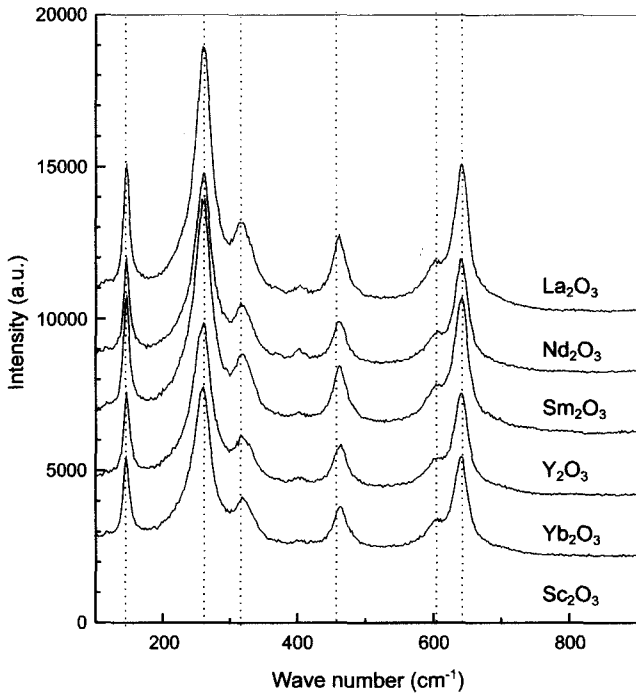


Fig. 9. Raman spectra of 2Y-TZP with 0.5 mol% M_2O_3 ($M=Sc, Yb, Y, Sm, Nd, La$) alloying.

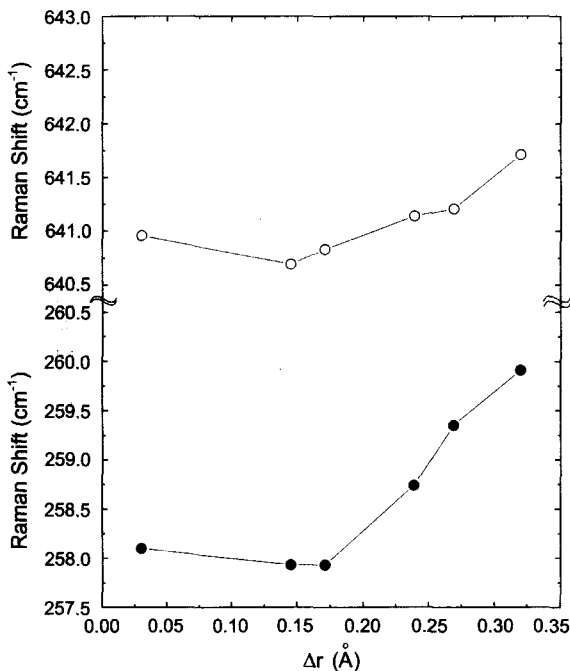


Fig. 10. Raman shift of 260 cm^{-1} mode and 640 cm^{-1} mode of 2Y-TZP with 0.5 mol% M_2O_3 ($M=Sc, Yb, Y, Sm, Nd, La$) alloying.

Fig. 9에 2Y-TZP에 3가 양이온 산화물들을 0.5 mol% 첨가했을 때의 라만 모드의 변화가 나타나 있다. 모든 라만 모드들은 정방정상을 나타내는 6개의 고유 특성 모드를

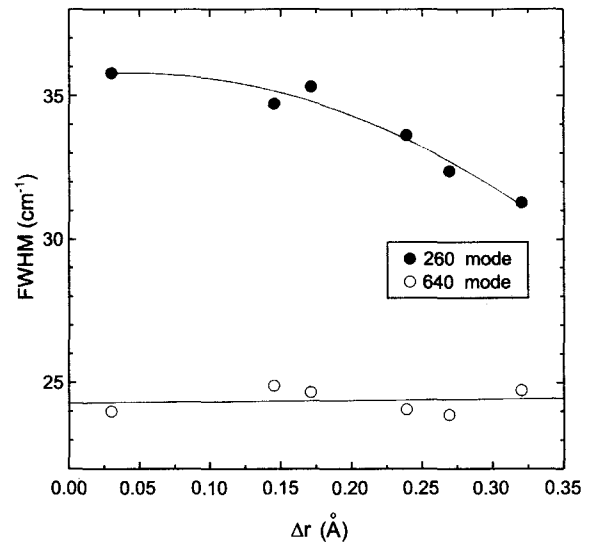


Fig. 11. FWHM (Full width at Half Maximum) of 260 cm^{-1} mode and 640 cm^{-1} mode of 2Y-TZP with 0.5 mol% M_2O_3 ($M=Sc, Yb, Y, Sm, Nd, La$) alloying.

보이고 있다. 그림으로는 이들 피크의 이동정도나 반치폭 (Full Width at Half Maximum, FWHM)의 변화를 뚜렷이 구별할 수 없다.

양이온과 음이온간 결합길이에 대한 정보를 알려주는 260 cm^{-1} 과 640 cm^{-1} 스트레칭 모드의 정확한 이동 및 반치폭을 관찰하기 위해 Lorentz 함수에 따라 fitting한 후 그 결과를 각각 Figs. 10과 11에 나타내었다. 260 cm^{-1} 과 640 cm^{-1} 모드는 Sc^{3+}, Yb^{3+}, Y^{3+} 이온을 첨가할때까지는 거의 변화가 없다가 Sm^{3+} 을 첨가한 이후부터는 첨가 양이온의 반경이 커짐에 따라 꾸준히 증가했다.

반치폭의 변화를 나타내고 있는 Fig. 11에서 640 cm^{-1} 모드의 반치폭은 거의 변하지 않지만 이에 비해 260 cm^{-1} 모드의 반치폭은 현저히 감소한다. 260 cm^{-1} 모드의 반치폭의 감소는 구조적 규칙화가 심화된다는 증거다. 즉 이온 크기가 큰 3가 양이온이 첨가됨에 따라 정방정 지르코니아가 어떤 규칙화된 구조(여기서는 $A_2B_2O_7$, pyrochlore 상)로 변태되고 있음을 나타낸다.

4. 결 론

1. 2Y-TZP에 $Sc_2O_3, Yb_2O_3, Y_2O_3, Sm_2O_3, Nd_2O_3$ 그리고 La_2O_3 을 각각 2 mol%까지 첨가한 경우에 Yb_2O_3, Y_2O_3, Sm_2O_3 등 산화물이 입방정 상이, Sc_2O_3 의 경우에는 정방정상이 유지되었다. Nd_2O_3 와 La_2O_3 가 첨가되는 경우에 고용한계는 0.5 mol% 이하였으며 고용한계 이상에서는 pyrochlore 상이 생성되었다.

2. $Sm^{3+}, Nd^{3+}, La^{3+}$ 이온의 경우 Zr^{4+} 이온과 치환시 저온 열화후 단사정량의 증가는 이온 크기로 내부 응력을

완화시키기 보다는 안정화도의 감소를 초래하였는 바, 이는 입방정 상보다는 다른 규칙화된 상으로 변태되려는 경향을 갖는 것으로 추정되었다.

3. 2Y-TZP에 3가 양이온 산화물을 첨가하는 경우에 있어서 강도가 증가할수록 파단면의 단사정량은 감소하였다. 따라서 정방정에서 단사정상으로의 마르텐사이트 상변태는 강도 저하의 원인이 되었다.

4. 몰농도가 고정되었을 때 이온크기가 증가할수록 격자가 커지므로 c/a 축비는 증가하였다.

5. 260 cm^{-1} 모드의 반치폭의 감소는 pyrochlore 상으로의 규칙화를 암시한다.

REFERENCES

1. D. Y. Lee, D. J. Kim, B. Y. Kim and Y. S. Song, "Effect of Alumina Particle Size on R-curve Behavior of (Y, Nb)-TZP/ Al_2O_3 Composites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [10] 936-41 (2001).
2. Y. G. Choi, B. K. Song, K. O. Ahn, Y. H. An, S. B. Kim and D. I. Lee, "Improvement of Mechanical Strength of Porcelain Insulator with ZrO_2 Addition," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [5] 454-60 (2001).
3. J. H. Shin, J. Y. Lee, C. H. Cho and D. S. Lim, "The Effect of Nitrogen Plasma Treatment on Tribological Behaviors of Plasma-sprayed Zirconia Coatings," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [7] 602-07 (2001).
4. J. D. McCullough and K. N. Trueblood, "The Crystal Structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO_2)," *Acta Crystallogr.*, **12** 507-11 (1955).
5. P. Li, I.-W. Chen and J. E. Penner-Hahn, "Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study : I. Trivalent Dopants," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [1] 118-28 (1994).
6. A. V. Shevchenko, I. M. Malster and L. M. Lopato, *Inorg. Mater.*, **23** [8] 1169-73.
7. A. Rouanet and C. R. Acad. Sci., Ser. C, **267** [23] 1583 (1968).
8. C. Pascual and P. Duran, "Subsolidus Phas Equilibria and Ordering in the System $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [1] 23-7 (1983).
9. M. P. Jorba, *Ann. Chim. (Paris)*, **7** 509 (1962).
10. A. Rouanet, M. Forx and C. R. Acad. Sci., Ser. C, **267** [15] 874 (1968).
11. A. Rouanet, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **8** [2] 161 (1971).
12. P. Li, I.-W. Chen and J. E. Penner-Hahn, "Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [5] 1281-88 (1994).
13. P. Li, I.-W. 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).
14. M. Yoshimura, M. Yashima, T. Noma and S. Somiya, "Formation of Diffusionlessly Transformed Tetragonal Phases by Rapid Quenching of Melts in $\text{ZrO}_2\text{-RO}_{1.5}$ Systems (R=rare=earths), *J. Mater. Sci.*, **25** 2011-16 (1990).
15. D. J. Kim, S. H. Hyun, S. G. Kim and M. Yashima "Effective Ionic Radius of Y^{3+} Determined from Lattice Parameters of Fluorite-type HfO_2 and ZrO_2 Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [2] 597-99 (1994).
16. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Crystallogr.*, **A32** [5] 751-67 (1976).
17. J. Lefevre, "De Differentes Modificqtions Structurqles Des Phases De Type Fluorine Dans Les Systemes a Base De Zirconone ou Deoxyde De Hafnium," *Ann. Chim.*, t. **8** 117-49 (1963).