

## 천이금속산화물이 첨가된 Y-TZP 세라믹스의 상안정성 및 물성특성

### Phase Stability and Characteristics of Y-TZP Ceramics doped with Transition Metal Oxides

박재성\* 영남대학교 전기전자공학부  
정영수 가야대학교 세라믹공학부  
남효덕 영남대학교 전기전자공학부

Jae-Sung Park\* School of Electrical & Electronic Eng., Yeungnam Univ  
Young-Soo Chung College of Ceramic Eng., Kaya Univ.  
Hyo-Duk Nam School of Electrical & Electronic Eng., Yeungnam Univ.

#### Abstract

The effects of the additions of transition metal oxides on  $ZrO_2 - Y_2O_3$  ( $Y_2O_3$  - containing tetragonal zirconia polycrystals : Y-TZP) system has been studied by investigating fracture toughness and phase stability of the sintered specimens. In the specimens sintered at 1450°C for 2hrs in air the phase transformation from tetragonal to monoclinic was observed. The ratios of monoclinic phase to tetragonal phase were changed with the additions of CoO,  $Fe_2O_3$  and  $MnO_2$ , respectively, from 0.00 to 8.00wt%. The fracture toughness was increased with increasing the monoclinic to tetragonal phase ratio and was maximum at the ratio of about 18%. However, the hardness was decreased with increasing the ratio. The additions of CoO,  $Fe_2O_3$  and  $MnO_2$  together into Y-TZP resulted in more complex behaviors of fracture toughness and hardness. The specimen with the additions of 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  $kgf/mm^2$ .

#### 1. 서 론

$ZrO_2$ 는 고인성, 고강도 구조용 세라믹으로서 많은 주목을 받아왔을 뿐만 아니라 고체 전해특성으로 인한 전지, 센서 등으로서도 활용되고 있고 또한 열충격 저항성과 내화특성이 우수하여 내화재료로서 큰 관심을 모으고 있는 재료이다.<sup>1)</sup> 고인성을 필요로 하는 칼, 정밀기계부품과 같은 기계구조재료로 좀더 적극적으로 활용하고 그 영역을 더욱 넓히기 위해서 첨가물, 공정조건 등의 변화에 따른 특성변화를 파악할 필요가 있다고 하겠다. 그러나 소성에 의한 내화물의 제조후 상온으로 냉각하는 과정에서 고온상인 입방정 또는 정방정상에서 단사정상으로 변화하는 것을 억제하지 않으면 소결체가

깨어지기 때문에 첨가물을 사용하여야 한다. 소성체가 깨어지는 이유는 정방정상에서 단사정상으로 상변태가 일어나는 과정에서 큰 부피팽창이 일어나고 이 때 응력이 생겨 깨어지는 것이다. 이러한 파괴를 막기 위한 치환제로서 MgO, CaO,  $Y_2O_3$ , 및  $CeO_2$  등이 사용되어 왔으며 이러한 치환제를 안정화제라고 한다.

현재 상업적으로 가장 많이 사용되고 있는 대표적인 고인성세라믹스는  $Y_2O_3$ 를 5.35wt% 치환한 지르코니아( $Y_2O_3$ -containing tetragonal zirconia polycrystals : Y-TZP)인데, 이것은 기계적강도가 크고 소결성이 우수할뿐만 아니라 제조공정이 비교적 간단하여 구조용 재료로서 보다 보편적으로 사용되고 있다.<sup>2,3)</sup>

따라서 본 연구에서는 현재 안정화 zirconia 중

상업적으로 가장 널리 사용되고 있는 Y-TZP를 선택하여 여기에  $Al_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $CoO$  및  $Fe_2O_3$  산화물을 단일 및 복합적으로 첨가하였을 때 이들이 상변화에 미치는 영향과 물성변화에 미치는 영향 등을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 원료 및 조합

주원료로서는 共立窯業原料(日本)의 Y-TZP를 사용하였다. 각종 산화물의 첨가에 의한 안정화 효과와 기계적 특성을 알아보기 위해서 첨가한 무기물로서는 YAKURI사의 시약급 원료인  $Al_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $Fe_2O_3$  및  $MnO_2$ 등을 사용하였으며, 유기첨가물로서 해교제는 SAN NOPCO KOREA사의 Cerasperse - 5468CF를, 결합제는 동사의 HS-LUB1445를 사용하였다. 각 첨가물들의 첨가는 단일 및 복합첨가 두가지 방법을 택했다. 단일 첨가는 0wt%에서 8.0wt%까지 첨가량을 변화시키며 원료를 조합하였다. 또한 첨가물 간의 상호작용에 의하여 다른 효과를 미칠 것으로 생각하여 직교배열법에 의해 27종의 복합조성을 하였다.

### 2-2. 분말 제조

조합한 분말은 증류수와 지르코니아 불과 함께 분산제를 0.5wt% 첨가하여 plastic 용기에서 24시간 동안 1차 습식 혼합하였다. 혼합된 분말의 윤택성을 높이기 위해 HS-LUB 1445 윤활제 1wt%와 binder를 첨가하여 4시간 동안 2차 습식 혼합하였다.

### 2-3. 성형 및 소결

과립 분말을 금형몰드에 주입하고  $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하였으며, 이때 시편의 크기는  $15\text{mm} \phi \times 4\text{mm}$ t이었다. 성형체를 super kanthal 전기로를 사용하여 소결하였으며, 소결온도는 Y-TZP제조사의 추천 소결온도인  $1450^\circ\text{C}$ 에 고정하기로 하였다.

### 2-4. 소결특성 측정

광학현미경으로 관찰하여 균열 생성 여부를 조사하였고 소결체의 결정상의 변화 거동은 각 시편의 표면을 X-선 회절분석기(Philips Co., PW 3020)를 이용하여 Ni-filtered  $\text{CuK}\alpha$  target, 30kV-20mA, scanning speed  $8^\circ/\text{min}$ 의 조건으로 확인하였다. 특히 mono/tetra.비 즉 상전이비는 각 상의 peak 높이를 계산하여 나타내었다. 소결체의 입자크기와 결정립 형상을 관찰하기 위하여  $1450^\circ\text{C}$ , 2시간 소결

한 시편의 파단면을 주사전자현미경(SEM : JSM-5400, Jeol사제)을 이용하여 관찰하였다.

### 2-5. 기계적성질

경도 시험기(DVK-1, Matsuzawa사제)를 사용하여 하중 50Kg, loading time 10sec, loading speed  $70\mu\text{m}/\text{sec}$ 의 조건으로 압자압인법에 의하여 경도를 측정하였다. 파괴인성( $K_{Ic}$ )은 경도측정 동일 시편을 압흔한 후 균열의 길이를 측정하여 Evans와 Charles의 Indentation method<sup>4)</sup>의 계산식에 의해 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 단일첨가에 따른 물성 및 안정화효과

표 1은 X-선 회절 강도로부터 계산한 단일 첨가량에 따른 상전이비를 나타내었다. 순수 소결체의 경우 4.8%의 상전이비를 나타내었고,  $Al_2O_3$ 의 첨가시 4.8 - 7.4% 정도의 대체로 낮은 상전이비를 나타내었다.  $CoO$ ,  $Fe_2O_3$  및  $MnO_2$ 를 첨가시 첨가물이 증가함에 따라 상전이비가 증가하는 경향을 보였고, 특히  $CoO$ ,  $Fe_2O_3$  그리고  $MnO_2$ 의 첨가량이 1.5wt%, 8.0wt% 그리고 2.0wt% 조성에서는 상전이비가 각각 38.3%, 29.0%, 28.6%라는 높은 값을 나타내었다.

표 1. 단일첨가에 따른 상전이비 변화

Table 1. Ratio of mono/(tetra. + mono.) phase of singleness addition.

Cont.	$Al_2O_3$	$CoO$	$Fe_2O_3$	$MnO_2$
0.00 (wt%)	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

그러나 CoO와 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 4.0wt% 이상 조성에서는 상전이비가 감소하였는데, 이것이 새로운 상의 출현인지는 좀더 연구가 필요하리라 생각한다.

표 2는 단일첨가에 따른 소결체의 경도(Hv) 및 파괴인성(K<sub>IC</sub>)값을 나타내었다. 기계적 성질에도 첨가제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 거의 영향을 주지 않았으나 다른 산화물들은 첨가하였을 때 경도, 파괴인성 공히 열화되는 것을 알 수 있다. Hv값은 CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> 함량이 증가함에 감소하였다.

표 2. 단일첨가에 따른 기계적 물성 변화  
Table 2. Mechanical properties of sintered specimens for singleness addition

content		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>
0.00 (wt%)	Hv	1229	1229	1229	1229
	K <sub>IC</sub>	5.9	5.9	5.9	5.9
0.25	Hv	1177	1229	1244	1264
	K <sub>IC</sub>	5.4	6.0	5.7	5.9
0.50	Hv	1259	1157	1226	1266
	K <sub>IC</sub>	5.7	5.4	5.5	6.1
1.00	Hv	1234	1050	1232	1214
	K <sub>IC</sub>	5.7	3.3	5.8	6.1
1.50	Hv	1258	1070	1194	1154
	K <sub>IC</sub>	6.0	2.7	7.3	7.8
2.00	Hv	1278	-	1165	1032
	K <sub>IC</sub>	5.9	-	7.9	4.6
4.00	Hv	1291	1041	943	-
	K <sub>IC</sub>	6.1	5.2	5.4	-
8.00	Hv	1290	-	889	-
	K <sub>IC</sub>	5.6	-	5.6	-

Hv : kgf/mm<sup>2</sup>, K<sub>IC</sub> : MPa.m<sup>1/2</sup>

그림 1은 상전이비에 대한 K<sub>IC</sub>값의 변화를 나타낸 것이다. 첨가제의 종류에 관계없이 상전이비 증가에 따라 K<sub>IC</sub> 값이 증가하다가 상전이비가 16 - 18% 사이에서 K<sub>IC</sub> 값이 최대 값을 나타내고 있다. 특히 CoO가 1.5wt% 조성에서 상전이비가 38.3%에서 K<sub>IC</sub>가 2.7MPa.m<sup>1/2</sup>이라는 낮은 값을 나타내었다. 결국 약간의 단사정으로의 상변태는 microcrack toughening 기구에 의한 인성의 증가라 할 수 있으

나, 그 이상은 수많은 crack에 의한 다수의 기공과 밀도의 저하로 오히려 K<sub>IC</sub>값을 급격히 저하시킨다.

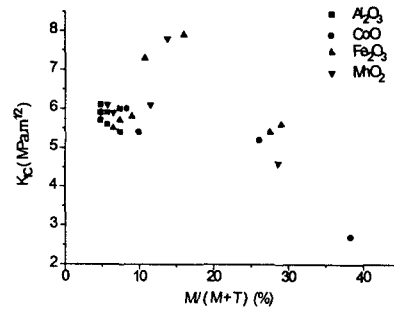


그림 1. 단일첨가에 따른 K<sub>IC</sub>의 상전이비 의존성  
Fig. 1. Dependency of K<sub>IC</sub> value on mono/(tetra. + mono.) peak ratio.

### 3-2. 복합첨가에 따른 물성 및 안정화 효과

표 3은 27가지 복합조성에 소결체의 기계적 물성과 상전이비를 나타내었다. 특히 16번 시편의 경우에는 탈안정화가 진행되어 상전이비가 18.0% 정도였으나 경도는 거의 저하하지 않으면서 파괴인성이 2배 가까이 증가하는 결과를 보였다.

그림 2는 복합 첨가시 상전이비 증가에 따른 K<sub>IC</sub> 값의 변화를 나타낸 것이다. 단일 첨가시와 마찬가지로 상전이비 증가에 따라 K<sub>IC</sub>값이 증가하다가 상전이비가 16 - 18% 범위에서 최고점을 보이고 있다. 따라서 본 연구의 단일 및 복합첨가의 경우 파괴인성의 최대점은 상전이비가 16 - 18% 범위라는 것을 알 수 있었다.

그림 3은 상전이비에 대한 crack probability값의 변화를 나타낸 것이다. crack probability라고 표시한 (%) 숫자는 전체 시편개수에서 소성시 크랙이 발생한 시편개수의 백분율이다. 27가지 조성중 8가지의 경우에만 크랙이 전혀 없는 소성체의 제조가 가능했다. crack 생성 여부 결과와 비교하면 상전이비가 25% 부근을 경계로 하여 그 이상일 때 crack이 발생하고 그 이하일 때에는 crack이 전혀 발생하지 않는 것으로 나타났다. 결국 임계점 상전이비가 16 - 18%까지는 약간의 monoclinic phase의 출현으로 기계적 물성 즉 파괴인성을 증가시키나 그 이상의 출현은 물성이 저하됨을 알 수 있다. 한편 상전이비가 25% 이상에서는 다량의 monoclinic phase의 생성의 원인으로 volume팽창에 의한 crack이 발생하는 것으로 생각한다.

표 3. 복합조성의 mono./tetra.+mono.)비와 기계적물성 변화.

Table 3. Mechanical properties and mono./tetra.+mono.) peak ratio of composite addition

No.	m./(t.+m.) (%)	Hv (kgf/mm <sup>2</sup> )	K <sub>IC</sub> (Mpa.m <sup>1/2</sup> )
1	4.8	1229	5.9
2	32.0	1007	3.9
3	19.4	980	5.5
4	16.0	1209	8.4
5	30.6	1055	3.6
6	30.6	991	3.8
7	18.7	1122	5.9
8	17.4	1197	8.6
9	24.8	1075	5.9
10	30.1	1037	5.9
11	30.1	926	3.6
12	27.5	654	5.0
13	12.3	1120	7.5
14	31.5	1075	4.7
15	27.5	970	4.4
16	18.0	1201	10.8
17	31.5	1055	4.3
18	29.6	1004	4.8
19	28.1	1013	5.5
20	27.5	681	5.2
21	32.0	839	6.0
22	28.1	1033	5.0
23	31.5	886	4.4
24	32.4	989	4.6
25	27.0	915	6.5
26	26.5	1031	6.5
27	30.1	1038	4.7

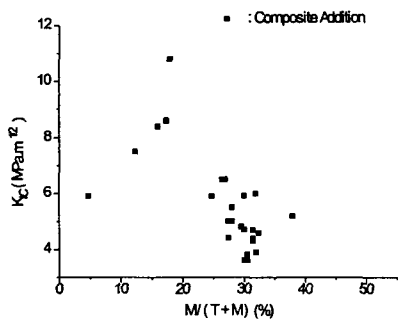


그림 2. 복합조성에 따른 K<sub>IC</sub>의 상전이비 의존성  
Fig. 2. Dependency of K<sub>IC</sub> value on mono./tetra. peak ratio.

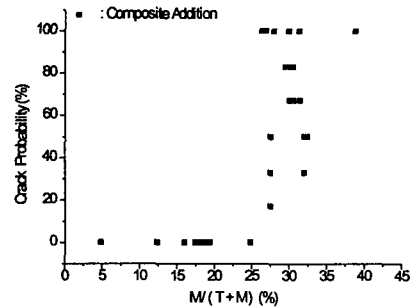


그림 3. 복합첨가시 크랙빈도의 상전이비 의존성  
Fig. 3. Dependency of crack probability value on mono./tetra. peak ratio.

#### 4. 결론

금속산화물을 단일로 첨가하였을 때 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 거의 영향을 미치지 않았으며, CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> 등은 첨가량이 증가함에 따라 탈안정화 거동을 보였고, 경도(Hv)와 파괴인성(K<sub>IC</sub>)도 낮아졌다. 상전이비가 증가함에 따라 파괴인성(K<sub>IC</sub>) 값이 증가하다가 16 - 18%일 때 최대가 되었다가 다시 감소하였다. 복합첨가시 No.16 조성에서 파괴인성(K<sub>IC</sub>) 값이 10.8 Mpa.m<sup>1/2</sup>, 경도(Hv)가 1201kgf/mm<sup>2</sup>라는 높은 값을 얻을 수 있었으며, 상전이비도 16 - 18% 범위에서 파괴인성(K<sub>IC</sub>) 값이 최대였다가 다시 감소함을 보였다. 상전이비와 소성후 crack 발생여부를 비교한 결과 탈안정화가 일어나더라도 반드시 기계적 물성이 나빠지는 것은 아니라는 사실을 확인했으며, 상전이비가 25% 이상일 때 crack이 생성함을 알 수 있었다.

#### 참고 문헌

1. Zirconia and Zirconia Ceramics. Ed. by R. Stevens, Magnesium Elektron Ltd.(1986).
2. W. Pada and K. Haberko, "Zirconia Stabilized with a Mixture of the Rare Earth Oxides," J.Eur.Ceram. Soc., 10, 453-459 (1992).
3. D. Michel, L. Mazerolles and M.Perezjorba, "Fracture of Metastable Tetragonal Zirconia Crystals," J.Mater. Sci, 18, 2618-2628 (1983).
4. A.G. Evans and B.R. Lawn, "Fracture toughness determinations by indentation," J. Am. Ceram. Soc., 59, 371-2(1976).