

공침법으로 제조한  $ZrO_2+3m/o Y_2O_3$ 계 분체의 특성(II) :  
Y-TZP의 기계적 성질 및 미세구조에 미치는  $Al_2O_3$ 와  $Cr_2O_3$ 의 첨가영향

이 홍림 · 최동근 · 홍기곤 · 신현곤\*

연세대학교 요업공학과

\*금성전기 주식회사

(1989년 12월 19일 접수)

Properties of the System  $ZrO_2+3m/o Y_2O_3$  Powder Prepared by Co-Precipitation Method(II)  
Effects of  $Al_2O_3$  and  $Cr_2O_3$  Addition on Mechanical Properties and  
Microstructures of Y-TZP

Hong-Lim Lee, Dong-Geun Choi, Gi-Gon Hong and Hyun-Gon Shin\*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

\*Goldstar Electric Co., Ltd.

(Received December 19, 1989)

요 약

공침법으로 제조한  $ZrO_2+3mole\% Y_2O_3$ 계 분말에  $Al_2O_3$ 와  $Cr_2O_3$ 를 첨가하여  $1500^\circ C$ 에서 2시간 동안 소결한 Y-TZP 세라믹스의 기계적 성질 및 미세구조에 미치는 산화물 첨가영향을 연구하였다.  $Al_2O_3$ 와  $Cr_2O_3$ 는 Y-TZP의 소결에 효과적으로 작용했으며,  $Cr_2O_3$ 보다  $Al_2O_3$ 의 경우가 Y-TZP의 소결에 보다 좋은 효과를 나타내었다. 꺾임강도는 Y-TZP의 정방정에서 단사정으로의 응력 유기상전이된 양보다는 밀크와 미세구조에 더 큰 영향을 받았다. 경도는 상대밀도값에 의존했으며, 파괴인성은 주로 Y-TZP의 정방정에서 단사정으로의 응력유기 상전이된 양에 의존하였다. 또한, Y-TZP의 결정립 크기는  $Al_2O_3$ 가 첨가되었을 경우보다는  $Cr_2O_3$ 가 첨가되었을 때 더 작고 균일하게 나타났다. 따라서,  $Cr_2O_3$ 의 고온분해반응을 억제시킬 수 있다면  $Cr_2O_3$  첨가에 의한 매우 우수한 기계적 특성증진 효과가 나타날 것으로 기대된다.

ABSTRACT

The effects of  $Al_2O_3$  and  $Cr_2O_3$  addition on the mechanical properties and microstructures of Y-TZP ceramics obtained by co-precipitation method of  $ZrO_2+3m/o Y_2O_3$ , following pressureless sintering at  $1500^\circ C$  for 2h were investigated.

The addition of  $Al_2O_3$  and  $Cr_2O_3$  improved the Y-TZP sinterability and the  $Al_2O_3$  addition showed the better effect on Y-TZP sintering than that of the  $Cr_2O_3$  addition.

The density and microstructure had the better effect on the bending strength of specimen more than stress-

induced phase transformation (SIPT) of  $ZrO_2$  from tetragonal to monoclinic phase. The hardness of the specimens was found to be depend on the relative density and the fracture toughness of Y-TZP was found to rely on the amount of SIPT. The grain size of  $Cr_2O_3$ -doped Y-TZP was observed to be relatively smaller and had a narrower distribution than that of  $Al_2O_3$ -doped Y-TZP. If decomposition reaction of  $Cr_2O_3$  can be controlled at high temperatures, it is anticipated that the mechanical properties of Y-TZP can be much improved by the  $Cr_2O_3$  addition.

## 1. 서 론

세라믹스는 금속과 비교해서 고내열성, 고경도, 저비중, 고내식성 등의 우수한 장점을 가지고 있다. 그러나, "부스러지기 쉽다"는 취성(brittleness)특성 때문에 기계구조용 재료로서는 치명적인 결점을 가지고 있다.

엔지니어링 세라믹스는 이 속명적인 취성을 극복하면 기계구조용재료, 내열재료, 내식재료로서 금속의 용도를 대신할 수 있는 새로운 재료로서 더 넓은 분야에서 광범위하게 사용될 수 있다.

취성을 극복하기 위한 최근의 경향은 TZP(Tetragonal Zirconia Polycrystal)가 응력유기 상전이(Stress Induced Phase Transformation)로 취약한 세라믹재료의 파괴인성을 증진시키기 때문에 이것의 특성에 집중되고 있다<sup>1-3)</sup>. 균열 선단의 주변에서 준안정한 정방정상이 안정한 단사정상으로 전이하는 마르텐사이트 전이는 파괴응력을 완화하고 파괴인성을 증진시켜준다. 그러므로 상온에서 정방정상을 유지하는 것이 필수불가결한 요건이다.

정방정  $ZrO_2$ , 특히  $Y_2O_3-ZrO_2$ 계 정방정  $ZrO_2$ (Y-TZP)는 고강도, 고인성을 나타내므로 구조용세라믹스로서는 매우 뛰어난 성능을 갖는 소재로서 주목되고 있다. 그러나, 그러한 성능을 발현시키기 위해서는 원료분체 제조단계에서 분체의 미세화, 소결체의 치밀화, 결정립의 미세화 등의 방법을 이용해야 한다. 특히 소결체의 밀도는 꺾임강도에 크게 관여하므로 구조용 세라믹스로 이용하기 위해서는 재료의 치밀화는 피할 수 없다. 현재 세라믹스의 치밀화 수단으로서 Hot-Press, HIP 등의 가압소결이 가장 효과적이며, Y-TZP에서는 이 방법으로 거의 이론밀도에 도달하고, 꺾임강도도 1600MPa 이상의 값을 얻고 있다<sup>4)</sup>.

그러나, 가압소결에서는 뛰어난 물성을 얻을 수 있지만, 복잡형상의 소결체를 제조하기 어렵고 비용이 비싸게 드는 문제가 있다. 이러한 문제들을 해결하려면 상압소결에 의해 치밀화를 달성하는 방법이 가장 합리적이지만, 치

밀화를 피하기 위해 소결온도를 올리면 결정립이 조대화하여 오히려 강도가 저하하는 문제가 생긴다.

Y-TZP에서 이와 같은 소결추진의 효과를 보이는 첨가물에 대해서는  $CuO$ ,  $MnO^{2+}$ ,  $MgO^{2+}$  등의 산화물의 적극적인 첨가에 의해 치밀화를 보인 예가 보고되고 있다. 그러나, 가장 잘 알려진 산화물인  $Al_2O_3$ 의 첨가에 의한 소결체의 치밀화에 대해서 검토한 보고에<sup>7,8)</sup>는 적으며, 최적  $Al_2O_3$ 의 첨가량에 관해서는 확실한 근거가 없다. 또한,  $Al_2O_3$ 와 유사한 구조를 지닌  $Cr_2O_3$ 에 의한 첨가효과는 검토되어 있지 않다.

따라서, 본 연구에서는 미세하고 입도분포가 좁은 Y-TZP 분말을 제조하기 위해서 공침법으로 Y-TZP를 제조한 후,  $Al_2O_3$  및  $Cr_2O_3$ 를 첨가하여 Y-TZP의 치밀화, 기계적 성질 및 미세구조에 미치는  $Al_2O_3$ 와  $Cr_2O_3$ 의 영향에 대해서 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제조

본 연구에서는 고순도의 미세한 분말을 얻기 위하여 공침법을 사용하였다.  $ZrO_2$ 와  $Y_2O_3$ 의 출발물질로서 각각  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 사용하여  $ZrO_2 + 3m/o Y_2O_3$ 의 조성이 되도록 칭량한 후 이들을 2차 증류수에 용해시켜 공통수용액을 제조하였으며, 자력교반기를 사용하여 교반시키면서  $NH_4OH$  (28wt%  $NH_3$  함유)를 가하여 공침물을 얻었다. 이때 공통수용액의 pH는 1.5였으며, 최종공침물의 pH는 7로 고정시켰다.

이렇게 하여 얻어진 공침물을 진공 여과시키면서 2차 증류수를 사용하여 세척한 다음 에탄올로 다시 세척하였다. 여기서 세척은 0.1N  $AgNO_3$  용액을 적하하여 여액중에 존재하는  $Cl^-$  이온의  $AgCl$  침전반응이 나타나지 않을 때까지 행하였다. 진공여과 후 남은 공침물을 에탄올에 재분산시킨 다음 에탄올의 비점에서 급증발시켜 비정질의  $ZrO_2 + 3m/o Y_2O_3$ 계 수산화물을 얻었고, 이것을 600°C에서 90분

공침법으로 제조한  $ZrO_2 + 3m/o Y_2O_3$  계 분체의 특성 (II)

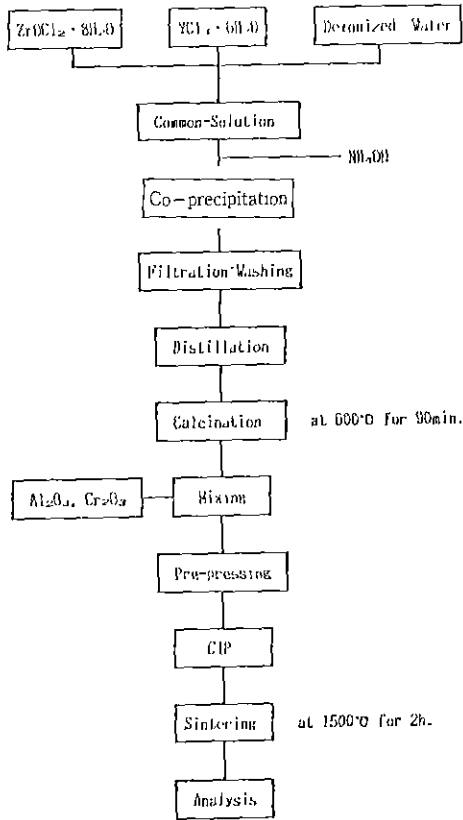


Fig.1. Experimental procedure.

Table 1. Starting Materials.

Reagent	Purity	Company
ZrOCl <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	Chemical Pure	Junsei Chemical Co., Ltd., Japan
YCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	99.9%	Aldrich Chemical Co., Ltd., U.S.A.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>99.5%	Alcoa Chemical Co., Ltd., U.S.A.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9%	Junsei Chemical Co., Ltd., Japan
AgNO <sub>3</sub>	99.8%	Imuicho Precious Metal Co., Ltd., Japan
NH <sub>4</sub> OH	Extra Pure NH <sub>3</sub> 25~28%	Duksan Pharmaceutical Co., Ltd., Korea

간 하소하여 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 안정화된 정방정 ZrO<sub>2</sub> 분체를 제조하였다.

제조된 Y-TZP 분체에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 후 고순도 알루미늄나 불과 폴리에틸렌용기를 사용해서 24시간 혼합시킨 다음 건조시켜 최종분체를 얻었다. 건조시에는 삼륜리롤을 방지하기 위하여 자력교반기를 이용하여 교반시키면서 건조하였다.

이때, Y-TZP에 대한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량은 각각 5, 10, 15, 20, 25m/o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 5, 10, 15, 20, 25m/o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 포함된 조성으로 하였다.

이렇게 하여 제조된 분체를 7.08mm × 39.86mm의 사각형의 금형을 사용하여 50.7MPa의 압력으로 일차 성형한 후, 172MPa의 압력으로 냉간정수압 성형을 하였다.

성형된 시편들은 발열체가 super kantal인 전기로를 사용하여 1500°C에서 2시간 동안 대기중에서 상압소결하고 냉각시켜서 시편을 제조하였다

위에서 설명한 모든 실험공정의 개략도를 Fig.1에 나타내었으며 사용된 출발물질들을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 분석 및 측정방법

2.2.1 X-선 회절분석

최소소결체의 소결면 및 파단면에 존재하는 ZrO<sub>2</sub>의 상변화를 고찰하기 위하여 X-선 회절분석을 하였으며 정방정 ZrO<sub>2</sub>와 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 존재비는 Garvie와 Nicholson<sup>9)</sup>에 의하여 보고된 polymorph method를 사용하여 식(1)로부터 계산하였다.

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + I_r(111)} \dots\dots\dots(1)$$

여기에서, X<sub>m</sub> = 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 분율

I<sub>m</sub>(111) = 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 (111)면의 회절강도

I<sub>m</sub>( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) = 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )면의 회절강도

I<sub>r</sub>(111) = 정방정 ZrO<sub>2</sub>의 (111)면의 회절강도

2.2.2 상대밀도 측정

각 조성의 밀도는 KSL-3114(내화벽돌의 기공율, 흡수율 및 비중측정방법)에 따라 측정하였고 상대밀도는 부피밀도와 이론밀도의 백분율로부터 구하였으며, 각 상의 이론밀도는 단사정 ZrO<sub>2</sub>=5.56, 정방정 ZrO<sub>2</sub>=6.10, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4.84, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=3.987, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=5.23의 값을 취하였다. 이때 각 시편중 ZrO<sub>2</sub>의 이론밀도는 2.2.1.항에서 설명한 방법으로 ZrO<sub>2</sub>의 존재비를 결정하고 여기서 각 조성당 ZrO<sub>2</sub>의 부피분율을 고려하여 계산하였다.

2.2.3 꺾임강도 측정

꺾임강도 측정을 위하여 각 조성의 직사각형 시편을

diamond wheel을 사용하여 연마한 후 보시리틀 가공하였다. 연마된 시편은 Instron(Model 4204, Instron Japan Ind.)을 사용하여 3점 꺾임으로 측정하였으며, 이때 조건은 load cell=500kg, cross head speed=0.5mm/min, span=20mm 였다

여기서 구한 파괴 하중값을 사용하여 다음 식으로 강도를 계산하였다.

$$S = \frac{3PL}{2bd^2} \dots\dots\dots(2)$$

- S : 꺾임강도(MPa)
- P : 파괴가 일어날 때의 하중(kg)
- L : Span의 길이(m)
- b : 시편의 폭(m)
- d : 시편의 두께(m)

2.2.4. 파괴인성 및 경도측정

각 조성의 시편을 SiC 분말(#800)을 사용하여 연마한 후 SiC 연마제(#1200)로 연마한 다음 최종적으로 0.1μm의 지립크기를 가진 diamond paste로 연마하였다. 연마된 시편을 초음파 세척기로 세척한 후 Vickers 경도측정기를 사용하여 10kg의 하중으로 압입하고 이때 발생한 균열의 길이를 측정하였다. 경도 측정시에는 균열이 발생하지 않는 조건에서 압흔의 half diagonal을 측정하기 위하여 1kg의 하중으로 압입하였다. 경도값은 Lee와 Brun<sup>10)</sup>에 의해 보고된 식을 사용하여 계산하였고 K<sub>IC</sub>는 Niihara<sup>11)</sup>의 식을 이용하여 계산하였다.

$$H = 0.4636 \times P/a^2 \dots\dots\dots(3)$$

- H : 경도(GPa)
- P : 압입시의 하중(kg)
- a : 압입에 의해 생성된 압흔의 반경

$$K_{IC}/H \cdot a^{3/2} = 0.203(c/a)^{-3/2} \dots\dots\dots(4)$$

- 여기에서, K<sub>IC</sub> : 파괴인성(MPa)
- H : 경도(GPa)
- c : 압입후의 균열길이(m)
- a : 압흔의 half diagonal(m)

2.2.5. 미세구조의 관찰

본 연구에서 제조한 소결체의 입자크기 및 ZrO<sub>2</sub> 기지내의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분산위치 등의 미세구조는 SEM을 이용하여 secondary electron image와 backscattered electron image로 관찰하였다. 이때 SEM 시편은 1350℃

에서 1시간 동안 thermal etching 하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상대밀도의 변화

Fig.2에 1500℃에서 2시간 동안 소결한 Y-TZP 세라믹스의 산화물 첨가에 따른 상대밀도의 변화를 나타내었다. Y-TZP 단미의 경우 96%의 상대밀도를 나타내었으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 경우에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 증가에 따라서 상대밀도 값은 계속 증가하는 경향을 보였다. 반면에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 경우에는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 5mol% 첨가되었을 때 최고 상대밀도값을 나타내었으며 5mol% 이상의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되었을 경우에는 첨가량이 증가함에 따라 상대밀도값이 감소하는 경향을 나타내었다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되었을 때 서로 다른 상대밀도값

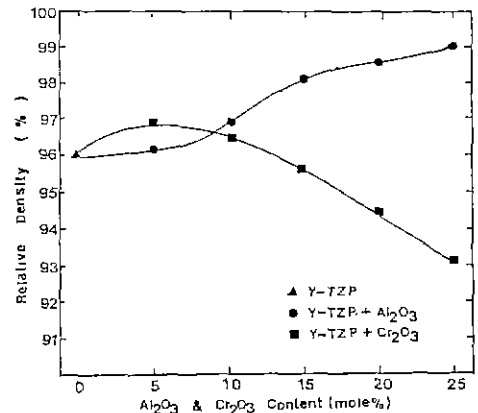


Fig.2. Relative densities of Y-TZP ceramics as a function of contents of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

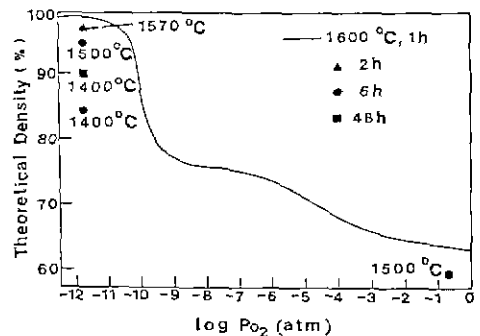


Fig.3. Effect of Po<sub>2</sub> on sinterability of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

경향을 나타내는 것은  $Al_2O_3$ 의 경우 고온에서 화학적 안정성이 우수하여 분해반응을 일으키지 않는 반면에  $Cr_2O_3$ 의 경우는 고온에서 분해반응을 일으키므로 밀도가 저하된 것으로 생각된다. Fig. 3에  $Cr_2O_3$ 의 소결에 미치는 산소분압( $P_{O_2}$ )의 영향에 관하여 나타내었다<sup>12)</sup> 여기에서 알 수 있듯이 1500°C 대기압하에서의 소결한  $Cr_2O_3$ 의 경우 이론밀도는 70% 이하로 효과적이지 못함을 알 수 있다. 따라서, 90% 이상의 치밀한 소결체를 얻으려면 산소분압을 대기압보다 낮은 압력으로 하여야 한다 그러므로, 5 mol% 이상의  $Cr_2O_3$  첨가시에는  $Cr_2O_3$ 의 고온분해반응이 급격히 일어나므로 밀도가 저하된 것으로 생각된다. 또한  $Cr_2O_3$ 가 첨가된 경우에서는  $Cr_2O_3$ 가 5mol% 첨가되었을 때 최대 상대밀도값을 나타내었지만,  $Cr_2O_3$ 와 고온분해반응을 고려할 때 Y-TZP 세라믹스의 치밀화에 미치는  $Cr_2O_3$ 의 양은 이보다 더 적었을 것으로 생각된다.

따라서,  $Cr_2O_3$ 를 첨가하는 경우에 산소분압을 조절하여  $Cr_2O_3$ 의 고온분해반응을 억제시킨다면, 5mol% 이상의  $Cr_2O_3$ 가 첨가되었을 때 나타나는 현격한 밀도 저하현상을 방지할 수 있을 것으로 생각된다.

### 3.2. 소결체의 상조성

Fig. 4에 소결체의 표면에 존재하는 정방정  $ZrO_2$ 와 단사정  $ZrO_2$ 의 존재비를 나타내었다. Y-TZP 단미의 경우 거의 정방정  $ZrO_2$ 만이 존재하였으며,  $Al_2O_3$ 가 첨가된 경우에도 거의 정방정  $ZrO_2$ 만이 존재하였다.

반면에, Y-TZP에  $Cr_2O_3$ 가 첨가된 경우에는 5mol%  $Cr_2O_3$ 가 첨가된 영역까지는 단사정  $ZrO_2$ 의 생성이 거의 나타나지 않았으나 5mol% 이상의  $Cr_2O_3$ 가 첨가되면 단사

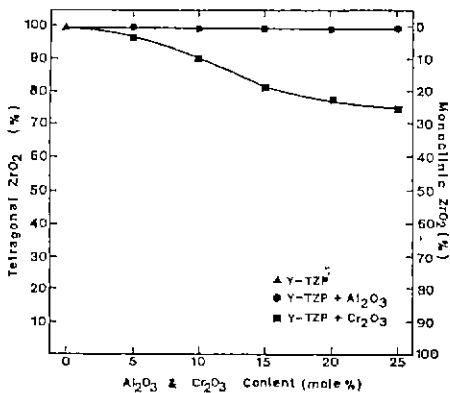


Fig. 4. Tetragonal-to-monoiclinic  $ZrO_2$  ratio in as-fired surfaces of Y-TZP ceramics as a function of contents of  $Al_2O_3$  and  $Cr_2O_3$ .

정  $ZrO_2$ 의 생성량이 증가하였다. 이것은 Fig. 2에서 브루이  $Cr_2O_3$ 가 5mol% 이상 첨가되면 고온분해반응에 의한 밀도저하 때문에 기지인 Y-TZP의 coherence가 감소하여 단사정으로서의 전이가 쉽기 때문이라고 생각된다.

### 3.3. 기계적 성질의 변화

Fig 5에 산화물 첨가량 변화에 따른 Y-TZP 세라믹스의 경도변화를 나타내었다.  $Al_2O_3$ 가 첨가된 경우에는  $Al_2O_3$  첨가량이 증가함에 따라 경도도 증가하는 경향을 나타내었다. 반면에,  $Cr_2O_3$ 가 첨가된 경우에는 5mol%까지는 경도가 증가하나 그 이후로는 경도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 Fig 2에서 나타낸 상대밀도값의 경향과 잘 일치하고 있다.

Fig. 6에 산화물 첨가량 변화에 따른 굽힘강도값의 변화

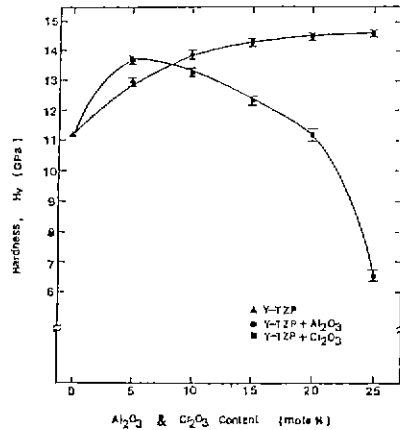


Fig. 5. Vickers hardness of Y-TZP ceramics as a function of contents of  $Al_2O_3$  and  $Cr_2O_3$ .

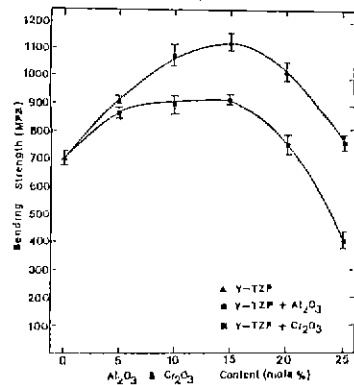


Fig. 6. Bending strength of Y-TZP ceramics as a function of contents of  $Al_2O_3$  and  $Cr_2O_3$ .

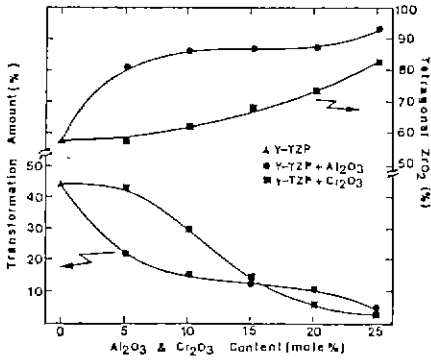


Fig. 7. Transformation amount and tetragonal ZrO<sub>2</sub> content in fractured surfaces of Y-TZP ceramics as a function of contents of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

를 나타내었다. 첨가된 산화물의 종류에 관계없이 산화물 첨가량이 15mol% 일때까지는 꺾임강도가 증가하나 그 이후로는 꺾임강도가 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 7에 파괴전후에 있어서의 정방정에서의 단사정으로의 상전이 결과를 나타내었다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 경우가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되었을 경우보다 전반적으로 더 많은 전이량을 나타내었다. 이 결과와 Fig. 6에 나타낸 꺾임강도의 변화를 비교해 보면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 Y-TZP의 강도값이 전반적으로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 Y-TZP 세라믹스에 비해서 더 높은 강도값을 나타내므로 강도값은 정방정에서 단사정으로의 전이량보다는 Y-TZP 소결체의 밀도에 의존하고 있다는 사실을 알 수 있다. 또한 Fig. 7에서 보듯이 응력유기 상전이 된 정방정 ZrO<sub>2</sub>의 절대량은 산화물이 첨가된 경우가 Y-TZP 단미에 비해서 더 작았음에도 불구하고 꺾임강도는 첨가된 산화물의 종류에 관계없이 산화물 첨가량이 15mol% 일 때 최대강도값을 나타내었다. 그 이유는 미세구조의 차이에 의한 것이라 생각되며 대표적인

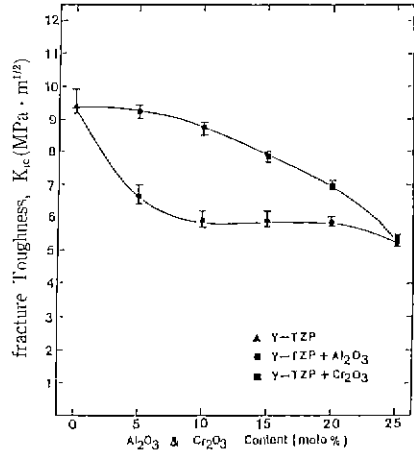
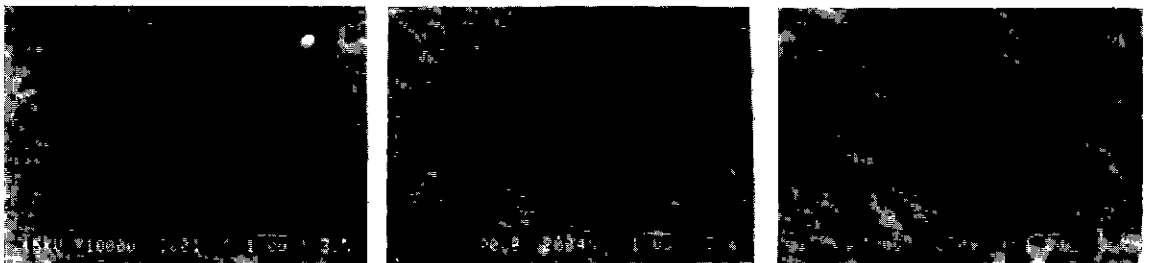


Fig. 9. Fracture toughness of Y-TZP ceramics as a function of contents of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

미세구조를 Fig. 8에 나타내었다. Y-TZP의 경우에 비해서 산화물 첨가제인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가됨으로서 기지인 Y-TZP의 결정립의 크기가 더 작아지고 결정립크기 분포가 균일해졌음을 알 수 있다. 또한, Y-TZP에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가했을 때 보다는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하였을 때 기지인 Y-TZP의 결정립크기는 더 작게 나타났다. 그리고 Y-TZP에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되었을 때 나타나는 미세구조사진(b)에서 보여지는 어두운 부분은 이차상으로 첨가된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>인데 기지인 Y-TZP 결정립에 비해서 더 크게 나타남을 알 수 있다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 (c)의 경우에 나타나는 어두운 부분은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분해반응에 의하여 생성된 것이라 생각된다.

Fig. 9에 산화물 첨가량에 따른 Y-TZP의 파괴인성변화를 나타내었다. 첨가된 산화물의 종류에 관계없이 산화물의 첨가량이 증가할수록 파괴인성은 감소하는 경향을



(a) Y-TZP (b) Y-TZP+15mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) Y-TZP+15mole% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 8. SEM photographs representing microstructures of Y-TZP ceramics.

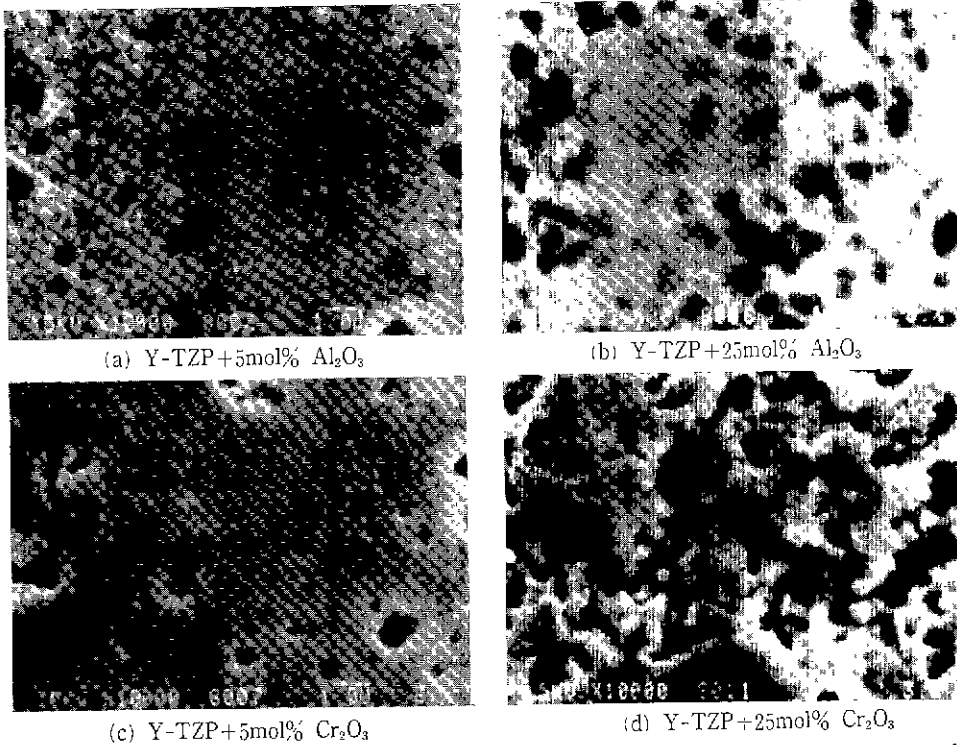


Fig. 10. SEM photographs representing microstructures of Y-TZP ceramics as a function of contents of  $Al_2O_3$  and  $Cr_2O_3$ .

나타내었다. 파괴인성과 Fig. 7을 비교해 볼때 파괴인성은 정방정에서 단사정으로의 응력유기 상진이에 의한 전이량에 관계됨을 알 수 있으며 본 연구범위 내에서의 미세구조에는 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

### 3.4. 미세구조의 변화

Fig. 10에 Y-TZP에 산화물 첨가제 및 함량변화에 따른 Y-TZP 세라믹스의 미세구조를 나타내었다. Fig. 8의 미세구조와 비교해 볼 때 산화물 첨가제의 양이 증가할수록 기지인 Y-TZP 세라믹스의 결정립 크기는 감소하고 있다. 이것은 다음과 같은 Zener 식으로 설명할 수 있다<sup>13)</sup>.

$$G_L = K \cdot r / f \dots\dots\dots(5)$$

- 여기서,  $G_L$  : 기지세라믹 결정립의 한계크기
  - $r$  : 분산된 2차상 입자의 반경
  - $f$  : 분산된 입자의 부피분율
  - $K$  : 초기입자크기 및 기지세라믹스와 2차상의 계면에너지에 의존하는 상수
- 즉, 식(5)에서 알 수 있듯이 2차상의 부피분율이 크고

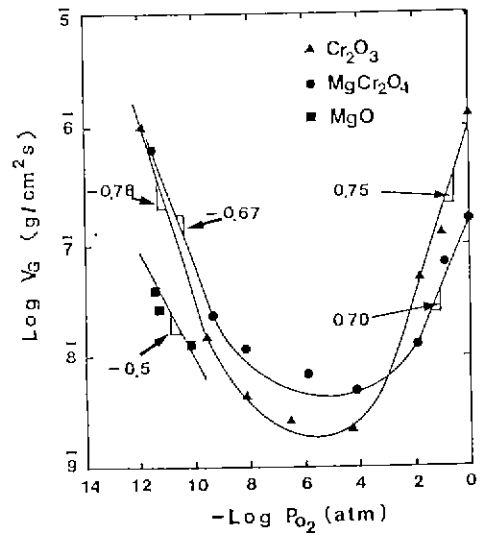


Fig. 11. The oxygen partial pressure dependence of vaporization rate in the system  $MgO-Cr_2O_3$  at  $1600^\circ C$ .

입자크기가 작을 수록 기지세라믹스의 평균 결정립크기가 감소한다. 또한, Y-TZP에 25mol% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 경우(d), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분해반응으로 인하여 기지세라믹스의 미세구조가 와해되었음을 알 수 있으며, 이것은 Fig.2, Fig.5, Fig.6에서 나타난 밀도, 경도 및 꺾임강도에서의 열화현상과 잘 일치하고 있다.

Y-TZP에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우보다는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우가 Y-TZP 기지세라믹스의 결정립크기가 더 작게 나타나므로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고온분해반응을 억제할 수 있다면 매우 우수한 기계적 물성증진 효과가 나타날 것으로 기대된다.

Fig.11에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 증발속도의 산소분압 의존성을 나타내었다<sup>10</sup>. 그림에서도 알 수 있듯이 산소분압을 대기압보다 낮게 조절하여 산소분압을 10<sup>-6</sup>atm 정도로 유지한다면 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 증발을 최소로 줄일 수 있다. 그러므로, Y-TZP에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가할 경우, 산소분압을 10<sup>-6</sup>atm 정도로 조절한다면 본 연구에서 얻은 결과보다 더 우수한 기계적 물성을 갖는 Y-TZP 세라믹스의 제조가 가능하리라 생각한다.

#### 4. 결 론

Y-TZP의 기계적 성질 및 미세구조에 미치는 산화물 첨가영향에 대해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Y-TZP의 소결에 큰 영향을 미쳤으며 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우가 Y-TZP의 치밀화에 보다 더 기여하였다.

2) Y-TZP의 정방정에서 단사정으로의 응력유기 상전이 된 양보다는 밀도와 미세구조가 꺾임강도에 더 큰 영향을 미쳤다.

3) 경도는 상대밀도값에 의존하였으며, 파괴인성은 Y-TZP의 정방정에서 단사정으로의 응력유기상전이 된 양에 의존하였다.

4) Y-TZP의 결정립 크기는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되었을 경우보다는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되었을 때 더 작고 균일하게 나타났으므로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고온분해반응을 억제시킨다면 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 의한 매우 우수한 기계적 물성증진효과가 나타날 것으로 기대된다.

#### REFERENCES

1. R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, "Ceramic Steel?", *Nature(London)*, 258[5537] 703-704 (1975).
2. D.L. Porter and A.H. Heuer, "Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia Ceramics(PSZ)," *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 (3-4) 183-184, (1977)
3. D.L. Porter and A.H. Heuer, "Reply to Further Discussion of Precipitation in Partially Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 (5-6) 280-281, (1977).
4. 正木 樹, 小林啓佑, 窯業協會昭和56年年會講演豫稿集, p.2-4 (1981).
5. N. Kimura, H. Okamura and J. Morishta, Extended Abstracts Zirconia 86, Tokyo, p.134 (1981).
6. Suxing Wu and R.J. Brook, "Sintering Additives for Zirconia," *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 82, 200-205 (1983).
7. T. Sato and H. Shimada, "Crystalline Phase Change in Yttria-Partially-Stabilized Zirconia by Low-Temperature Annealing," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C212-213 (1984).
8. 津久間孝次, 鹽見光生, 月館降明 東洋曹達研究報告, 30, p.13-18 (1986).
9. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System," *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 (6), 303-305 (1972).
10. Lee and Brun, *Cer. Sci. Eng. Proc.*, 863 (1983).
11. 新原皓一, 第21回 窯業基礎討論會講演要旨集, 福岡, 59 (1983).
12. ファセラミツワス事典編集委員會, ファセラミツワス事典, p.118
13. C. Zener et al., "Some Factors Affecting the Rate of Grain Growth in Metals [70 ; 30 Brsaa]," *Trans. AIME*, 180, 73-91 (1949).
14. H.L. Lee and T. Sata, "Effects of Oxygen Partial Pressure on Vaporization Rates in the System MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *窯業協會誌*, 86 (1), 28-34 (1978).