Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 34, No. 9 pp.915~920, 1997.

Hot-press법으로 제조된 Y_2O_3와 Nb_2O_5가 첨가된 정방정 ZrO_2의 고온열화

이득용 · 김대준* · 조경식*
대림전문대학 금속재료과
*KIST 세라믹스부
(1997년 4월 15일 접수)

High-Temperature Degradation of Hot-Pressed t-ZrO_2 Co-doped with Y_2O_3 and Nb_2O_5

Deuk Yong Lee, Dae-Joon Kim* and Kyeong-Sik Cho*
Dept. of Metallurgical and Materials Eng., Daelim College of Technology
*Ceramics Division, Korea Institute of Science and Technology
(Received April 15, 1997)

요 약

ZrO_2-Y_2O_3-Nb_2O_5 삼성분계에서 90.24 mol% ZrO_2-5.31 mol% Y_2O_3-4.45 mol% Nb_2O_5의 조성을 가진 정방정 지르코니아를 hot-press법으로 제조하여 기계적 특성과 고온열화 현상을 조사하였다. 1400℃에서 1 시간 Ar 분위기 하에서 hot-press한 경우 400℃ 이하의 온도에서 상 안정성이 유지되었으며 상온에서 4점 곡강도값과 파괴인성값이 각각 1010 MPa, 7.5 MPam$^{1/2}$ 이었다. 하지만, 400℃ 이상의 온도에서 100 시간 열처리한 소결체는 CO의 산화반응에 의한 공동을 형성시켜 강도값이 급격히 감소하는 고온열화 현상이 관찰되었다. XPS 실험결과 시편에 유입된 탄소의 형태는 C-O 혹은 C=O로 확인되었다. Y_2O_3와 Nb_2O_5가 첨가된 정방정 지르코니아는 열처리 후 고온열화 현상에도 불구하고 열처리 전이나 후 모두 곡강도값과 파괴인성값이 같은 소결조건의 상용 3Y-TZP보다 우수하였다.

ABSTRACT

Tetragonal ZrO_2 polycrystal (TZP), consisted of 90.24 mol% ZrO_2-5.31 mol% Y_2O_3-4.45 mol% Nb_2O_5, were prepared using hot-press and mechanical properties and high-temperature degradation were investigated. The specimen, hot-pressed for 1 h at 1400℃ in Ar atmosphere, exhibited flexural strength of 1010 MPa and fracture toughness of 7.5 MPam$^{1/2}$ and experienced no low-temperature degradation below 400℃. However, as aged for 100 h at temperatures higher than 400℃, TZP was suffered by high-temperature degradation due to an extensive cavitation caused by the oxidation of carbon. XPS observation revealed that the carbon incorporated in TZPs during hot-pressing exists as either an ether-type C-O or a carbonyl-type C=O. Despite of the high-temperature degradation of t-ZrO_2 co-doped with Y_2O_3 and Nb_2O_5, its flexural strength and fracture toughness were superior to those of the commercial 3 mol% Y_2O_3-TZP hot-pressed under the identical condition as determined before and after the aging treatment.

Key words : Tetragonal ZrO_2 Polycrystal (TZP), High-Temperature Degradation, CO, CO_2, Oxidation

1. 서 론

Y_2O_3 안정화 지르코니아(Y-TZP)의 우수한 기계적 성질에도 불구하고 100~400oC의 온도에서 일어나는 저온열화 현상[1,2]을 억제하기 위해 결정립 크기(<0.5 μm)를 제어하거나 첨가제(TiO_2, CeO_2, etc.)[3,4]등을 첨가하였지만 저온 상변태가 억제되는 대신 응력 유도 상변태(stress-induced phase transformation)가 어려워짐으로 인성은 감소하는 문제점이 있었다. 하지만 Y-TZP에 5가 산화물을 적당량 첨가시 응력 유도 상변태의 증진효과로 파괴인성값을 증가시키면서 상온에서 1000℃까지 우수한 상 안정성을 유지한다고 보고되었다.[5] 5가 산화물의 첨가로 인한 상 안정성은 특정조성 영역 안에서만 관찰되었는데 Ta_2O_5의 경우에는 비전이성(stable) TZP 조성이 85 mol% ZrO_2-8 mol% Y_2O_3-7 mol% Ta_2O_5, 80 mol% ZrO_2-10 mol% Y_2O_3-10 mol% Ta_2O_5, 78 mol% ZrO_2-11

mol% Y_2O_3-11 mol% Ta_2O_5에 둘러싸인 삼각형 영역 안에서만 존재하였고, Nb_2O_5 첨가 경우는 90 mol% ZrO_2-5.5 mol% Y_2O_3-4.5 mol% Nb_2O_5, 89 mol% ZrO_2-6 mol% Y_2O_3-5 mol% Nb_2O_5, 85 mol% ZrO_2-7.5 mol% Y_2O_3-7.5 mol% Nb_2O_5에 둘러싸인 영역 안에서만 관찰되었다.[5] 일반적으로 5가 산화물이 첨가된 삼성분계에서 5가 산화물 양을 증가시키면 정방정 상내의 a축과 c축간의 열팽창계수 차이 및 격자상수의 차이를 증가시키고 산소공공량을 감소시킴에 따라 저온열화의 구동력인 내부응력을 크게 증가시켜 저온열화가 가속된다고 발표되었으나[6,7], 3가인 이트리아와 5가 산화물의 비슷한 몰 비의 혼합은 Y-Nb 또는 Y-Ta ordering을 이루는 이들 양이온들이 Zr를 치환함으로 scheelite-like 구조를 가진 t-ZrO_2를 형성하여 격자 내부응력의 완화에 의해 상 안정화가 이루어진다고 보고되었다.[8]

비전이성 TZP(89.25 mol% ZrO_2-5.75 mol% Y_2O_3-5 mol% Nb_2O_5)에 상변태가 용이한 3 mol% Y_2O_3-1.5 mol% Nb_2O_5-95.5 mol% ZrO_2(3Y-1.5Nb-TZP)를 중량비로 15% 첨가한 복합체와 이 복합체 조성에 상응한 조성을 가진 단미체(90.24 mol% ZrO_2-5.31 mol% Y_2O_3-4.45 mol% Nb_2O_5)를 1550℃에서 10 시간 상압소결한 결과 큰 결정립 크기(2.7 μm)에도 불구하고 상온에서 1000℃까지 상 안정성을 유지 할 뿐만 아니라 우수한 파괴인성값(9 $MPam^{1/2}$)을 갖는다고 보고되었다.[5] 같은 소결조건의 3 mol% Y_2O_3-TZP(3Y-TZP)의 경우 결정립 크기는 0.85 μm, 파괴인성값은 4.8 $MPam^{1/2}$이었고, 220℃에서 100 시간 저온열화 후 64%의 정방정 상이 단사정상으로 전이되었다.[5] 그럼에도 불구하고 상압소결한 단미체의 곡강도는 540 MPa로써 3Y-TZP의 800 MPa에 비해 현저히 낮은 값을 보였다. Masaki[9]는 Y_2O_3양을 변화시켜가면서 3점 곡강도 실험결과, 2.5 mol% Y_2O_3-TZP가 hot-press후 강도 값이 1700 MPa로 최고값을 나타내었고 압흔방법으로 측정한 파괴인성값은 5 $MPam^{1/2}$이었다. ZrO_2-Y_2O_3-Nb_2O_5 삼성분계에서 상압소결에서 찾아낸 상 안정성이 우수한 조성은 파괴인성값이 높은 대신 강도값이 낮은 문제점이 있는바 본 연구에서는 이를 보완하고자, hot-press법으로 1300℃에서 1500℃까지 온도 범위에서 ZrO_2-Y_2O_3-Nb_2O_5 삼성분계 시편을 준비 제작하여 기계적 성질 및 고온 상 안정성을 관찰하고 이들 특성을 3Y-TZP와 비교하였다.

2. 실험방법

ZrO_2(Tosoh Inc., Tokyo, Japan), Y_2O_3(Aldrich, 99.99%), Nb_2O_5(Aldrich, 99.9%)를 각각 89.25 mol%, 5.75 mol%, 5 mol% 비율로 혼합한 조성을 비전이성 정방정 지르코니아 조성이라하고 3Y-TZP(Tosoh Inc., Tokyo, Japan)에 1.5 mol% Nb_2O_5를 측량하여 혼합한 분말을 전이성 조성, 그리고 비전이성 조성 분말 85%에 전이성 조성 분말 15%를 무게 비로 혼합한 조성을 복합체 조성, 끝으로 이 복합체 조성에 해당하는 90.24 mol% ZrO_2, 5.31 mol% Y_2O_3, 4.75 mol% Nb_2O_5를 각각 혼합한 조성을 단미체 조성으로 이름하여 혼합분말들을 준비하였다. 이들 분말을 각각 폴리에틸렌 병에 지르코니아 볼과 함께 에탄올을 매체로 하여 24 시간동안 습식 혼합하였다. 건조된 혼합 원료분말을 1100℃에서 4 시간 하소한 다음 어트리션 밀을 이용하여 지르코니아 볼과 에탄올을 매체로 하여 1 시간동안 분쇄하였다. 습식 체가름(325 mesh) 후 건조된 분말은 100 mesh 체로 체조립하여 과립을 얻었으며 직경 20 mm, 두께 2 mm가 되는 원형 시편은 직접 hot-press하였고, 34×34×4 mm가 되는 판 형태는 98 MPa의 압력으로 1차성형 후 BN분말이 코팅된 graphite 모울드에 삽입하여 hot-press 하였다.

Hot-press는 Ar가스 분위기하의 1300℃~1500℃ 온도범위에서 12℃/min의 속도로 승온시킨 후 각 소결온도에서 1 시간동안 유지시킨 후 냉각하였다. 압력은 소결온도까지 5 MPa의 압력을 유지하다가 소결온도에서 30 MPa로 증가시켰다. 1 시간 유지 후 15 MPa로 압력을 감소하다가 1200℃에서 완전히 압력을 제거하였다. Hot-press후 평판형 시편은 34×4×3 mm로 가공하고, 원형 소결체와 함께 최종 0.04 μm 알루미나 슬러리로 자동연마기를 이용하여 연마하였다.

소결체 시편의 겉보기 밀도는 아르키메데스 방법에 의하여 측정하였다. 결정립 크기는 소결된 시편을 소결온도보다 50℃ 낮은 온도에서 12 분 에칭 후 주사현미경(SEM, Hitachi S-4200 and Jeol JSM-840A) 사진으로부터 linear intercept 방법으로 측정하고 1.56 보정인자를 곱하여[10] 결정하였다.

저온 및 고온 열화 시험은 220℃에서 1000℃까지 각각의 온도에서 100 시간동안 유지시킨 후 X-선 회절분석을 이용하여 상분석을 하였으며, 단사정과 입방정의 상분율은 Garvie와 Nicholson의 제안[11]에 의거 계산하였다. 시편의 4점 곡강도는 만능시험기기(Instron, Model 4202)를 이용하여 0.5 mm/min의 속도로 행하였으며, 파괴인성은 Vickers 미세경도기를 이용하여 원형소결체 표면에 294 N의 하중으로 압흔한 후 균열의 길이를 측정하여 Evans 와 Charles[12]의 압흔방법으로 결정하였다. 또 다른 파괴인성 측정방법으로 사각시편의 내부지지점(inner span, 8 mm) 안에 294 N 하중으로 3개의 압흔을 압흔으로부터의 균열전단이 서로 겹치지 않게 일정간격으로 만들고 4점 곡강도 지그에서 파단시킨 후, 곡강도(S)와 남아있는 2개의 압흔으로부터 인장응력방향으로

진전된 균열 길이의 반(C_m)을 측정하여 Cook와 Lawn[13]이 제안한 $K_{IC}=2.02\times S\times C_m^{1/2}-0.68$의 계산식을 이용하여 파괴인성($K_{IC}$)을 구하였다.

Hot-press 및 고온열화 후 소결체 표면의 화학분석은 기본압력 2×10^{-10} torr의 XPS spectrometer(Surface Scientific Instrument, Model 2803-S)를 이용하여 조사하였고[14], data는 Alkα radiation($h\upsilon$=1486.6 eV)를 가진 monochromator로 얻어졌다. 표면의 탄소양이나 수분성분의 오염을 제거하기 위해서 5 초동안 Ar ion sputter gun을 이용하여 에칭 하였고, 스펙트럼의 각 결합에너지는 C 1s 피크(284.6 eV)를 기준으로 하여 비교분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Hot-press한 결과 1350℃이상에서 모든 시편의 소결밀도는 이론밀도의 99%이상이었다. 그러나 1500℃에서 hot-press한 결과 3Y-TZP와는 달리 Nb_2O_5가 첨가된 비전이성 TZP, 복합체, 단미체에는 심한 균열이 관찰되었다. Fig. 1에서 보인 각 시편들의 hot-press 후 단사정상의 존재량의 관찰로부터 1450℃이상에서 Nb^{+5}가 Ar 분위기 하에서 산소결핍으로 인하여 환원됨에 따라 Nb 산화물의 비체적(specific volume)이 증가하여 정방정에서 단사정으로 상전이가 용이하게 되는 것으로 사료되었다. 즉, Nb^{+5}의 환원은 NbO_2의 생성을 가능하게 하며 NbO_2의 비체적은 Nb_2O_5보다 크므로[15] t-ZrO_2 격자부피가 증가하여 단사정으로의 상전이에 관련된 활성화에너지는 감소하게 되어 단사정 량이 많이 관찰되는 것으로 추정된다. 1300℃에서 Nb_2O_5를 포함하는 시편들에서 단사정이 관찰된 것은 이들 출발분말들이 1100℃에서의 하소공정을 거침으로 상용 3Y-TZP에 비해 소결성이 떨어져 소결이 충분히 이루어지지 않아 정방정상 유지를 위한 소결체의 제어응력(constraint)이 충분하지 않기 때문으로 사료되었다. 불충분한 소결에 의한 단사정 존재량은 소결온도가 1350℃로 상승됨에 따라 소결밀도 증가와 함께 감소하였으며 1400℃에서는 정방정상만이 관찰되어 이 온도에서 소결의 최적화가 이루어졌음을 알 수 있다.

소결시편들을 250℃에서 100 시간 저온열화 후 정방정에서 단사정으로 상 변이량을 hot-pressing 온도의 함수로 Fig. 2에 나타내었다. 1450℃에서 hot-press한 단미체를 저온열화 후 단사정의 양은 45%로 급격히 증가하였다. 하지만 1400℃이하의 온도에서 소결한 Nb_2O_5가 첨가된 시편의 경우에는 250℃에서 100 시간 저온열화 후에도 단사정 양은 변하지 않았다. 소결온도와 관계없이 3Y-TZP의 경우에는 단사정 양이 무시할 정도였으며, 250℃에서 100 시간 열처리 후에도 작은 결정립(<0.5 μm) 때문에 저온 열화는 관찰되지 않았다. 소결

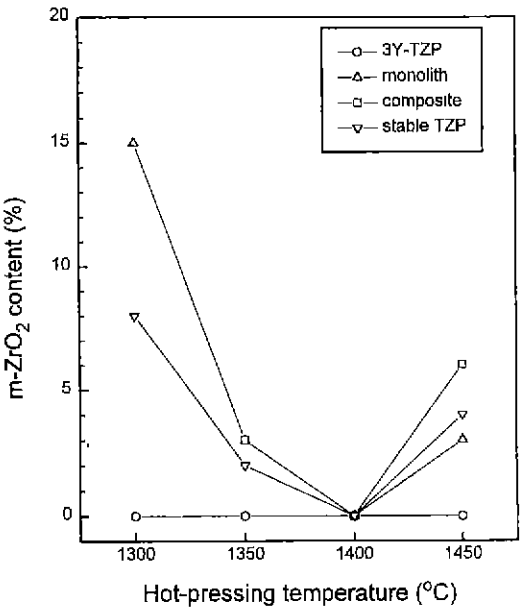

Fig. 1. m-ZrO_2 content on the polished specimen surface after hot-pressing at temperatures in the range of 1300 to 1500℃ for 1 h, respectively.

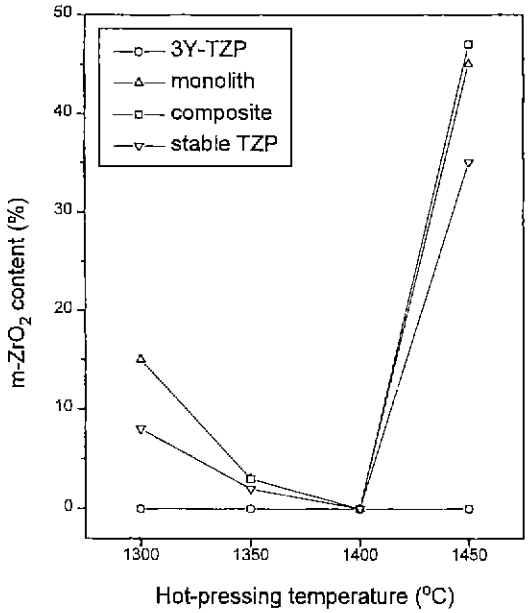

Fig. 2. m-ZrO_2 content on the surface of the aged specimens at each temperatures for 100 h, respectively.

Table 1. Flexural Strength and Fracture Toughness of Hot-Pressed Specimens. 3Y-TZP were hot Pressed for 1 h at 1500℃ and Nb_2O_5 Doped TZPs (monolith, composite, and stable TZP) were hot pressed for 1 h at 1400℃ under Ar atmosphere.

Sample	Strength(MPa)	Toughness($MPam^{1/2}$)
3Y-TZP	950	4.9
Monolith	1010	7.5
Composite	900	7.5
Stable TZP	1000	7.9

체의 단사정 존재와 저온열화 여부에 따라 Nb_2O_5가 첨가된 TZP의 경우에는 1400℃, 3Y-TZP의 경우에는 1500℃가 각각 최적의 hot-press 온도 조건이었다.

Table 1에서 보는 것처럼 1500℃에서 hot-press한 3Y-TZP의 4점 곡강도 값은 950 MPa 파괴인성은 4.9 $MPam^{1/2}$ 이었으며 hot-press 온도가 1400℃ 이었을 때 강도와 인성은 840 MPa 와 3.2 $MPam^{1/2}$로 1500℃ 소결 시편보다 낮은 특성을 보였다. Nb_2O_5가 첨가된 TZP인 단미체, 복합체, 비전이성 TZP의 곡강도는 1400℃ 온도에서 최대값이 관찰되었는데 각각 1010, 900, 1000 MPa 이었으며 인성은 각각 7.5, 7.5, 7.9 $MPam^{1/2}$ 이었다. 따라서 Nb_2O_5가 첨가된 TZP들이 3Y-TZP에 비해 상온 기계적 성질이 우수하였다.

Hot-press한 시편 색은 Nb_2O_5가 첨가된 TZP와 3Y-TZP가 각각 흑색, 회흑색이었고 1000℃ 공기 중에서 열처리후 흰색으로 변하면서 표면에 균열을 발생시켜 이들 시편들이 고온열화함을 알 수 있다. 1400℃에서 hot-press한 시편들을 200℃에서 1000℃ 사이에서 100 시간 열처리 후 밀도 값과 단사정 양의 변화를 보면, 3Y-TZP의 경우에는 400℃까지 열처리한 경우에는 밀도 값과 단사정 양의 변화가 거의 없지만 그 이상의 온도에서 열처리시 밀도 값이 급격히 저하되었다. 700℃에서 열처리시 상대밀도값이 99.5%이상에서 97%이하로 감소하였고 단사정 양도 13%로 증가하였다. 단미체의 경우에도 400℃까지 밀도 값과 단사정 양의 변화가 거의 없다가 500℃에서 열처리 한 후에는 상대밀도값이 97%이하로 감소하고 단사정 양이 18%로 증가하면서 Fig. 3에 보인 것처럼 강도의 저하를 초래하였다. Fig. 3의 강도는 각 온도에서 100 시간 열처리 한 후 4점 곡강도 측정 값이다. 1000℃에서 열처리하여 최소의 강도 값을 갖는 3Y-TZP와 단미체 모두 X-선 회절분석 결과 단사정 상은 관찰되지 않았으며 95%의 상대밀도값을 보였다. 따라서, 이들 hot-press한 TZP들의 고온열화는 상압소결에 의해 제조된 Y-TZP들의 저온열화가 산소공공의 확

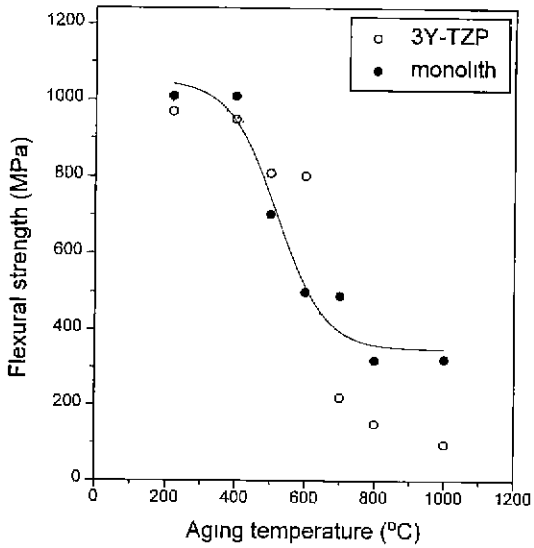

Fig. 3. Variation of flexural strength as a function of aging temperature. 3Y-TZP and monolith were hot-pressed at 1500℃ and 1400℃ for 1 h, respectively.

산에 의해 일어나는 것[6,7]과는 다른 기구에 의해 결정되어짐을 알 수 있다.

Hot-press시 시편에 유입되었을 가능성이 있는 탄소의 결합상태를 규명하고자 시료표면에 XPS 화학분석을 행하였다. 소결체의 XPS결과 C 1s, O 1s가 주 피크이었고, hydrocarbon(C-C, 284.6 eV), ether-type (C-O, 286.1 eV), carbonyl-type (C=O, 287.7 eV) 세 가지 형태의 탄소가 관찰되었다. 1400℃에서 1 시간 소결한 단미체는 Fig. 4(a)처럼 C 1s의 경우 ether-type C-O가 주 피크가 관찰되었고 약하게 C-C hydrocarbon이 관찰되었다. 약하게 나타나는 C-C 피크는 상압소결한 시편의 경우에서도 관찰되는 것으로 보아 실험중 장비 안에 존재하는 탄소(free carbon)의 영향으로 추정되었다. 800℃에서 50 시간 열처리 후에는 CO의 강도가 급격히 감소하여 C 1s의 경우에는 Fig. 4(b)처럼 완전히 사라졌다. Fig. 4(c)의 O 1s의 경우에는 금속산화물(M-O)의 주피크와 C-O피크가 각각 530.93 eV와 533.14 eV에서 나타났다. 530.93 eV의 금속 산화물은 같은 결합 에너지 대역을 갖고 있는 ZrO_2(529.9~530.9 eV), Y_2O_3(529.3~530.2 eV), Nb_2O_5(529.6~531.3 eV)등이 합쳐져서 나타났다. 이는 금속 결합 에너지를 기준으로 측정하였을 시, Zr은 3d3/2와 3d5/2 피크인 182.3~184.7 eV에서, Y는 3d3/2와 3d5/2 피크인 157.68~159.58 eV에서, Nb는 3d3/2와 3d5/2 피크인 207.24~209.85 eV에서 각각 관찰되었다. 800℃에서 50 시간 열처리 후에 O 1s 경

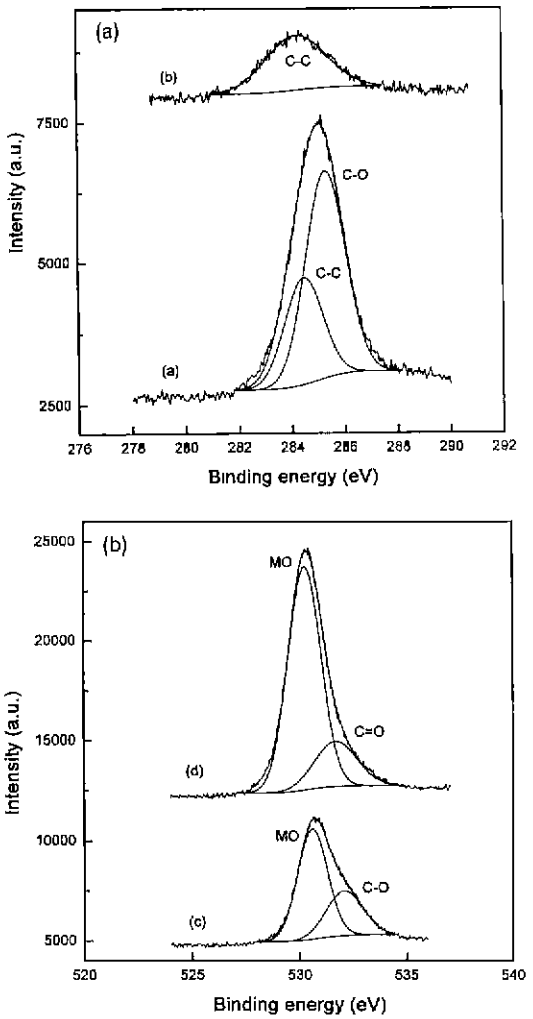

Fig. 4. X-ray photoelectron spectra for C 1s and O 1s core levels for monolity (a, c) hot-pressed at 1400°C for 1 h and monolith (b, d) after aging at 800°C for 50 h.

우에는 Fig. 4(d)처럼 C=O의 형태로 약하게 존재하였다. 열처리 시간이 길어지면서 CO 피크는 완전히 사라졌다. 관찰된 CO는 Yamaguchi등[16]이 발표한 것처럼 hot-press중에 graphite 발열체나 모울드에 화학 흡착된 산소(chemisorbed oxygen)에 의해 생성된 CO가 시편 내부로 확산되어 들어와 결정입계에 존재하다가 고온 열처리시 CO_2 가스로 변하면서 시편외부로 방출 되기 위해서 시편 표면 밖으로 나가야 되는데 그때 시편의 균열을 생성시키는 것으로 추정되었다. XPS 실험결과 Masaki[9]가 언급하였던 탄화물(ZrC:281.1 eV, NbC: 281.9 eV)은 관찰되지 않았으며 단지 CO만이 관찰되었으므로 고온열화는 hot-press 공정 중에 유입된 CO 방출시 형성된 시편표면의 균열이 강도를 저하시키는 현상이라고 사료된다.

CO의 반응여부를 관찰하기 위해서 상온에서 1490°C까지 DTA/TGA로 분석을 행 하였지만 어떤 반응에 관련된 피크나 무게의 증감등이 전혀 관찰되지 않았고 분말의 색깔만이 흰색으로 변하였다. CO의 휘발이 강도에 미치는 영향을 보인 Fig. 3에서 3Y-TZP와 단미체 모두 400°C이상에서 열화가 시작되었으며 800°C까지 강도가 급격히 감소하다가 그 이상 온도에서는 더 이상의 강도 저하가 없었다. Nb_2O_5가 첨가된 단미체의 강도 값은 3Y-TZP보다 상온뿐만 아니라 열화가 끝난 800°C이상의 온도에서도 높은 값을 유지하였다. 이는 3Y-TZP가 Nb_2O_5가 첨가된 단미체보다 Y^{+3} 이온과 Zr^{+4} 이온의 치환에 의해 생성된 산소공공의 수가 더 많기 때문에 CO의 휘발이 용이하여 더욱 심하게 일어나며 따라서 강도의 저하를 가속시킨 것으로 사료된다. Fig. 3에서 3Y-TZP와 단미체는 각각 1400°C와 1500°C에서 hot-press하였다.

1300~1500°C에서 hot-press한 Nb_2O_5가 첨가된 TZP들과 3Y-TZP시편은 일반적으로 삼중점에서 기공들이 관찰되었다. 소결 후 높은 밀도값(>99.5%)에도 불구하

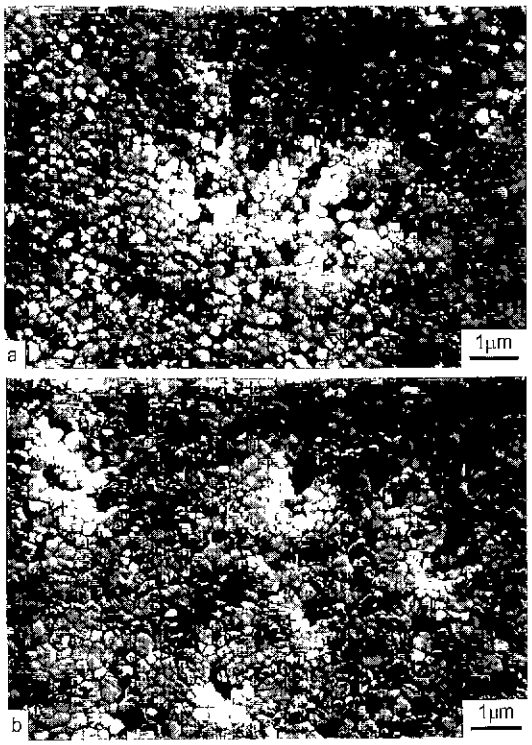

Fig. 5. Scanning electron micrographs of monolith (a) and 3Y-TZP and (b) after hot-pressing at 1350°C for 1 h and aging at 1000°C for 100 h.

고 관찰된 기공들은 고온 열처리 중에 발생된 CO_2 가스가 시편 외부로 휘발하면서 형성되었을 것으로 추정되었다. Fig. 5에서 보는바와 같이 1350℃에서 hot-press하고 1000℃에서 100 시간 열처리한 단미체와 3Y-TZP의 SEM 관찰결과, 결정립들은 균일하게 성장하였으며 CO_2 가스가 휘발되면서 생긴 기공들이 성장하여 몇 개의 결정립에 걸쳐 존재하는 공동(cavity)의 형성으로 고온물성의 급격한 저하를 초래하였다.

4. 결 론

Nb_2O_5가 첨가된 TZP를 hot-press한 결과 1400℃에서 1 시간 소결이 최적의 조건으로 관찰되었다. 소결 후 단미체의 상온 4점 곡강도 값과 파괴인성값은 각각 1010 MPa, 7.5 $MPam^{1/2}$이었다. 이 값은 1500℃에서 1 시간 hot-press한 3Y-TZP나 5Y-TZP[9]보다 우수한 값으로 Y-TZP에 5가 산화물인 Nb_2O_5의 첨가가 기계적 특성을 크게 증진시키는 것을 알 수 있었다. 또한, hot-press를 통해 상압소결한 단미체[5]보다 강도 값이 두배정도 증가하였다.

3Y-TZP와 Nb_2O_5가 첨가된 TZP들을 고온에서 열처리시 400℃부터 열화현상이 시작되는 것이 관찰되었다. 고온열화의 원인은 hot-press 공정 중에 시편내부로 유입된 CO로 XPS 관찰결과 확인되었다. 400℃이상의 온도에서 열처리시 CO가 CO_2 가스로 휘발하기 시작하면서 시편 표면에 공동들을 형성하여 강도의 저하를 초래하는 열화 현상이 발생하였으며 고온 열처리 후 형성된 공동들이 SEM 관찰결과 확인되었다. 하지만, Nb_2O_5가 첨가된 단미체의 강도 값은 3Y-TZP보다 상온뿐만 아니라 열화가 끝난 800℃이상에서도 항상 우수하였는 바 Y-TZP에 Nb_2O_5의 첨가는 기계적 특성의 향상뿐만 아니라 고온열화에도 상용 3Y-TZP보다 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처 특정연구사업(U-01830) 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Chen and H. Lu, "Sintering of 3 mol%Y_2O_3-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-ZrO_2 polycrystals with 3 mol%Y_2O_3," *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. 이득용, 김대준, 조경식, 장주웅, "Y_2O_3와 Nb_2O_5가 첨가된 ZrO_2의 상 안정성 및 물리적 성질," 한국요업학회지, **34**(6), 645-51 (1997).
6. D.-J. Kim, H.-J. Jung and D.-H. Cho, "Phase transformation of Y_2O_3 and Nb_2O_5 doped with tetragonal zirconia during low temperature aginig in air," *Solid State Ionics*, **80**, 67-73 (1995).
7. D.-J. Kim, "Influence of aging environment on low temperature degradation of tetragonal zirconia alloys," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **17**(7), 897-900 (1997).
8. 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).
9 T. Masaki, "Mechanical properties of Y_2O_3-stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals after ageing at high temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(8), 519-22 (1986)
10. M.J. Mendelson, "Average grain size in polycrystalline ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(8), 443-6 (1969).
11. R.C. Garvie and P.S Nicholson, "Phase analysis in zirconia system," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(6), 303-5 (1983).
12. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture toughness determinations by indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371-2 (1976).
13. R.F. Cook and B.R. Lawn, "A modified indentation toughness technique," *Comm. Am. Ceram Soc.*, **66**(11), C200-1 (1983).
14. W. Choi, H. Jung and S. Koh, "Chemical shifts and optical properties of tin oxide films grown by a reactive ion assisted deposition," *J. Vac. Sci. Technol* A, **14**(2) 359-66 (1996).
15. CRC Handbook of Chemistry and Physics, edited by R C. Weast and M.J. Astle, CRC Press, Inc., 61st Ed., Boca Raton, Florida 33431, U.S.A. (1980).
16. A. Yamaguchi, S. Zhang and J. Yu, "Effect of refractory oxides on the oxidation of graphite and amorphous carbon," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(9), 2509-11 (1996).