

Y-TZP/Ce-TZP 구조세라믹스의 제조 및 특성연구

이종현 · 이윤복 · 김영우* · 오기동 · 박홍채

부산대학교 무기재료공학과

*포항산업과학기술연구원

(1996년 8월 9일 접수)

Fabrication and Characteristics of Y-TZP/Ce-TZP Structural Ceramics

J. H. Lee, Y. B. Lee, Y. W. Kim*, K. D. Oh and H. C. Park

Dept. of Inorganic Mater. Eng., Pusan Nat. Univ.

*Research Institute of Industrial Sci. and Tech.

(Received August 9, 1996)

요 약

상대소결밀도 95% 이상, 평균입경 0.36 μm , 미세경도 1150 kg/mm^2 , 파괴강도 390~830 MPa, 인성 6.4~10.2 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 을 갖는 Y-TZP/Ce-TZP 세라믹스가 3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 및 12 mol% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 분말을 사용하여 1400°C와 1500°C에서 상압소결에 의하여 제조되었다. 1400, 1500°C 소결시 Y-TZP에 비하여 Ce-TZP의 입성장이 빨리 일어났다. Y-TZP/Ce-TZP 세라믹스의 평균입자크기는 주로 Ce-TZP의 평균입자크기에 의하여 지배되었다. Ce-TZP 함량이 증가할수록 인성은 증가하였으나 미세경도와 파괴강도는 감소하였다. 미세경도와 인성에 비하여 파괴강도는 입자크기 뿐만 아니라 미세구조적, 조성적 변화와 같은 다른 인자에 더욱 민감하였다. Y-TZP/Ce-TZP 세라믹스의 치밀화는 1400°C 이상의 소결시 조성과 soaking 시간에 크게 영향을 받지 않았다. Ce-TZP의 함량이 증가할수록 t-ZrO₂의 공기중에서의 열적안정성은 감소한 반면에 수열분위기 및 수용액중에서의 안정성은 증가하였다.

ABSTRACT

Y-TZP/Ce-TZP ceramics having relative sintered densities of >95%, average grain sizes of 0.36 μm , microhardness of 1150 kg/mm^2 , fracture strength of 390~830 MPa and toughness of 6.4~10.2 $\text{MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$ were prepared by conventional sintering of 3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ and 12 mol% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ powders at 1400 and 1500°C. The average grain sizes of Y-TZP/Ce-TZP ceramics were mainly governed by those of Ce-TZP. With increasing Ce-TZP content, toughness increased while microhardness and fracture strength decreased. With comparing microhardness and toughness, fracture strength was more sensitive on not only grain size but also other factors such as microstructural and compositional variations. The densification of Y-TZP/Ce-TZP ceramics was not greatly affected by composition and soaking time at temperatures over 1400°C. With increasing Ce-TZP content, the stability of t-ZrO₂ decreased under thermal aging in air, whereas increased in hydrothermal atmosphere and aqueous solution.

Key words: Y-TZP/Ce-TZP ceramics, Relative sintered densities, Average grain sizes, Microhardness, Fracture strength, Toughness, Stability of t-ZrO₂

1. 서 론

대표적인 고강도·고인성 세라믹스로서의 지르코니아(ZrO_2)는 MgO, CaO, Y_2O_3 및 CeO_2 등을 고용시킨 부분안정화 지르코니아(partially stabilized zirconia, PSZ) 또는 정방정 지르코니아 다결정(tetragonal zirconia poly-

crystals, TZP)의 두 형태로 응용되고 있으며, 소결온도가 상대적으로 낮고 제조공정이 비교적 간단한 TZP가 구조용 재료로서 보다 보편적으로 사용되고 있다¹⁻⁷⁾. TZP의 우수한 기계적 성질은 응력하에서 정방정 상의 단사정으로의 상변태(t \rightarrow m transformation)에 기인한다고 알려져 있다⁸⁾. 그런데, 이 상변태는 안정화제의 종류

및 량, 입자크기 및 형상, 지지상의 역제(matrix constraint), 입제상과 같은 미세구조적 또는 조성 변수에 의해서 크게 영향을 받는다. 이트리아(Y_2O_3)를 3 mol% 고용한 정방정 지르코니아(3Y-TZP)는 뛰어난 기계적 성질과 철 및 철합금과 유사한 열팽창계수를 나타내어 공업적으로 주목을 받고 있으나, 대기중이나 습기를 다량 함유하고 있는 분위기 중에서 저온시효동안 정방정상을 유지하기 위한 입계입정의 크기가 현저히 감소한다⁹⁻¹¹. 또한 12 mol% CeO_2 를 함유하는 지르코니아(12Ce-TZP)는 우수한 시효거동 및 높은 파괴인성을 갖는 물질로 알려져 있다¹⁵⁻¹⁸. 즉, Ce-TZP는 Y-TZP에 비하여 열적, 화학적 안정성이 우수하고 높은 파괴인성을 나타내지만 상대적으로 파괴강도가 낮다는 단점이 있다. 따라서 이들의 복합화에 의해서 순수한 Y-TZP와 Ce-TZP의 특성이 잘 조화된 Y-TZP/Ce-TZP 세라믹스의 제조를 위한 공정의 확립이 필요하다.

본 연구에서는 3 mol% Y_2O_3 를 함유하는 지르코니아와 12 mol% CeO_2 를 함유하는 지르코니아를 출발물질로 사용하여 여러 혼합비로 조합하고, 이들의 가열에 따른 소결체의 열적, 화학적, 기계적 성질을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 혼합분말의 제조

3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 (HSY-3.0, 제일회원소사, 일본, 이하 YZ라 칭함) 및 12 mol% CeO_2 - ZrO_2 (TZ-12Ce, Tosoh사, 일본, 이하 CZ라 칭함) 분말을 출발물질로 사용하였다. YZ의 평균입径은 $0.5 \mu m$, 비표면적은 $7.2 m^2/g$ 이었고, CZ의 평균입径은 $0.4 \mu m$, 비표면적은 $7.7 m^2/g$ 이었다. X-선회절 분석결과, 이들 출발물질은 주상인 정방정상 이외에 다수의 단사정상이 확인되었다. YZ와 CZ를 몰비로 100/0(100YZ), 90/10(90YZ/10CZ), 70/30(70YZ/30CZ), 50/50(50YZ/50CZ), 0/100(100CZ)으로 조합하고 에탄올을 분산매로 하여 자기교반기에서 12시간동안 습식혼합하였다. 혼합된 분말을 회전진공증발장치를 사용하여 $80^\circ C$ 에서 건조하였으며, 건조후 마노유발을 이용하여 분쇄하고 140 mesh 분급망을 통과시킴으로써 과립화하였다.

2.2. 성형 및 소결

과립화된 분말을 결합제의 첨가없이 금형몰드에 주입하고 $100 MPa$ 로 일축가압한 후 $200 MPa$ 의 압력으로 냉간정수압 성형하였다. 이때 소결에 따른 결정상 및 밀도측정을 위한 시편의 크기는 $12\phi \times 15 mm$ 이었으며, 기계적 성질을 조사하기 위한 시편의 크기는 $15 \times 15 \times 60$

mm이었다. 성형체를 super kanthal로 사용하여, $4^\circ C/min$ 의 속도로 승온하여 $1100 \sim 1500^\circ C$ 온도범위내에서 2시간, $1500^\circ C$ 에서 각각 8시간, 16시간 유지시킨 뒤 실온까지 로냉하였다. 가열에 따른 성형체($5 \times 5 \times 15 mm$)의 수축거동을 열팽창기기가 부착된 분위기가압소결로를 사용하여 1 bar-Ar 분위기 중에서 $1600^\circ C$ 까지 승온속도 $4^\circ C/min$ 으로 가열한 후 30분간 유지시킬 때까지의 연속적인 수축율과 수축속도를 조사함으로써 검토하였다.

2.3. 소결체의 상분석, 밀도, 미세구조

소결체의 결정상을 각 시편의 표면을 X-선회절분석기(D/max-IIA, Rigaku 사제)를 이용하여 Ni-filtered $CuK\alpha$ target, 40 kV-20 mA, scanning speed $8^\circ/min$ 의 조건으로 확인하였다. 정방정상의 체적분율은 Toraya 식¹⁹을 사용하여 계산하였다.

소결체의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 동일한 조건으로 처리된 3개의 시편에 대하여 2회씩 총 6회 측정하여 평균값을 취하였다.

소결체의 미세구조는 $1400^\circ C$ 와 $1500^\circ C$ 에서 2시간 소결된 시편의 표면을 최종적으로 $0.5 \mu m$ 다이아몬드 분말을 사용하여 연마한 후, $1400^\circ C$, 1시간 열에칭한 표면을 주사형전자현미경(JSM-5400, Jeol사제, SEM)을 사용하여 관찰하였다. 소결체의 평균입자크기를 직경법(linear intercept method)으로 SEM 사진으로 부터 결정하였다.

2.4. 기계적 성질

$15 \times 15 \times 60 mm$ 크기의 소결체의 양면을 다이아몬드 지립 325, 600 및 1000번으로 연마한 후 multi-cutter(MX-833, Maruto사)를 사용하여 $3 \times 4 \times 38 mm$ 로 절단한 후, 꺾임강도 시편으로 사용하였다. 만능시험기(model 6025, Instron사)를 이용하여 inner span 10 mm, outer span 30 mm, 그리고 crosshead speed $0.5 mm/min$ 의 조건으로 3개의 시편을 4점곡과괴시험(four-point bending test)으로 측정하여 그 평균값을 취함으로써 꺾임강도를 결정하였다. 경도 및 인성은 동일한 연마 시험편에 대하여 5 kg의 하중으로 15초간 유지하여 입자압입법(indentation technique)으로 3회 측정하여 Nihara 식²⁰에 의하여 계산으로 구한 값을 평균하였다.

2.5. 상의 안정성

저온시효에 따른 소결체의 상적 안정성을 조사하기 위하여 가열 및 냉각속도 $200^\circ C/hr$ 로 상온에서 $800^\circ C$ 까지 가열, 30분간 유지시킨 후 $100^\circ C$ 까지 냉각, 30분간유지를 1주기로 하여 최고 40주기까지 반복하였다. autoclave를

사용하여 또한, autoclave 분위기하에서 상의 안정성 시험을 위하여 200°C에서 1시간 처리하였다. 아울러, 100°C로 가열된 5M H₂SO₄, 에탄올 중에서 각각 200시간 처리한 후 소결체의 상변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수축거동

조성 100YZ, 50YZ50CZ 및 100CZ 압분체의 1600°C까지의 승온에 따른 연속적인 수축율 및 수축속도의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 수축속도에는 다소간의 차이가 있으나 거의 유사한 수축경향을 나타내었다. 조성에 관계없이 약 22.3%의 최종수축율을 나타내었으나, 이에 도달하는 초기온도는 100CZ 및 50YZ50CZ 압분체가 1280°C 부근인데 반하여 100YZ 압분체의 경우는 이보다 50°C 가량 높은 1320°C 부근이었다. 1200°C 이하에서 수축곡선의 기울기가 변화하는 온도부근에서 최대수축속도를 나타내었는데, 조성 100YZ, 50YZ50CZ, 100CZ 압분체의 최대수축속도는 각각 약 0.84, 0.86, 0.93%/min으로, 이에 해당하는 온도는 100CZ, 50YZ50CZ의 경우가 100YZ에 비하여 다소 낮았다. 한편, 두 번째로 큰 수축속도는 조성 100YZ, 50YZ50CZ, 100CZ 압분체의 경우 각각 0.41(1300°C), 0.65(1255°C), 0.81(1275°C)/min이었는데, 그 이후 CZ를 함유하는 압분체의 수축속도의 감소는 YZ의 감소보다 상대적으로 컸다.

이상에서 살펴 본 바와 같이, 실질적으로 수축이 완료되는 1320°C 이하에서 CZ를 함유하는 압분체가 YZ 압분체에 비하여 외견상 보다 낮은 온도에서 보다 빠른 속도로 치밀화됨을 알 수 있다. 이러한 경향은 보다 작은 이온크기를 갖는 Ce⁴⁺(0.97 Å)가 Y³⁺(1.015 Å)에 비하여 확산속도가 크고, 또한 이 온도범위내에서는 확산을 저해할 수 있을 정도로 입계에 세리움이 편석²¹⁾되지 않았기

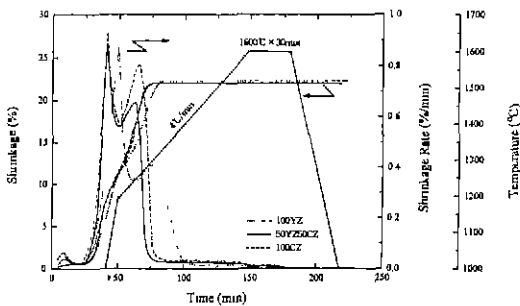


Fig. 1. Nonisothermal shrinkage behavior of 100YZ, 50YZ50CZ and 100CZ powder compacts.

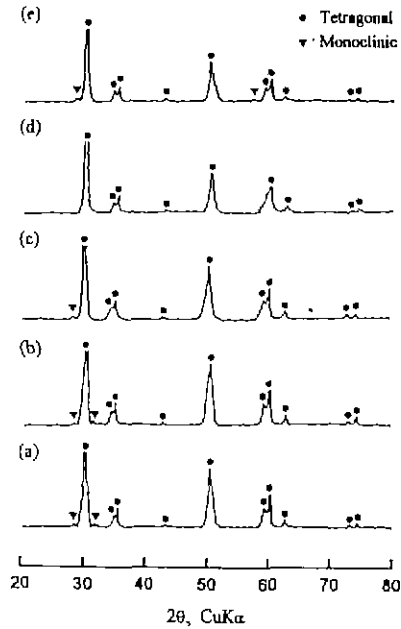


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of specimens sintered at 1100°C for 2 hrs. (a) 100YZ (b) 90YZ10CZ (c) 70YZ30CZ (d) 50YZ50CZ (e) 100CZ

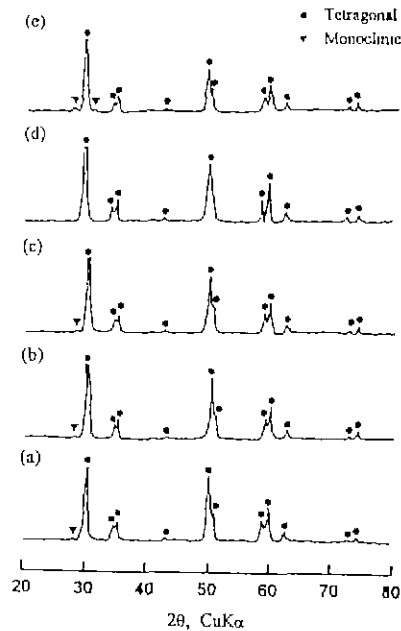


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of specimens sintered at 1500°C for 2 hrs. (a) 100YZ (b) 90YZ10CZ (c) 70YZ30CZ (d) 50YZ50CZ (e) 100CZ

때문으로 생각된다.

3.2. X-선 회절 분석

1100°C에서 2시간 소결후, X-선회절분석결과 50YZ50CZ를 제외한 조성의 소결체에서 정방정상 이외에 미량의 단사정상이 검출되었다(Fig. 2). 그러나, 소결온도를 1200°C로 상승시 단사정상이 소멸되었다. 1400°C, 2시간 소결시 70YZ30CZ 조성의 소결체에서 단사정상의 회절선이 다시 출현하였으며, 1500°C, 2시간에서는 단사정상의 존재가 50YZ50CZ를 제외한 전 조성범위로 확대되었다(Fig. 3). 1500°C에서 soaking time을 8시간으로 증가함에 따라서 50YZ50CZ 조성의 소결체에서도 단사정상이 존재함을 확인하였으며, 16시간으로 연장시는 특히 100YZ, 100CZ 조성의 소결체에서 단사정상의 회절강도가 증가하였다(Fig. 4). 소결온도 및 soaking time의 증가는 TZP 입자를 t → m 변태를 위한 임계입자크기 이상으로 증가시키고, 따라서 냉각시 단사정상으로 용이하게 전이한 것으로 생각된다. 1500°C까지 치밀화시킬 동안 비교적 안정한 정방정상을 갖는 소결체가 만들어졌으며, 특히 50YZ50CZ 조성을 갖는 소결체에서의 정방정상의 안정

화는 Y-TZP와 Ce-TZP의 상호입성장억제에 기인하는 것으로 예상되나, 미세구조를 관찰해 보아야 명백해질 것 같다.

X-선 회절도로부터 계산한 정방정상의 케적분율을 Table 1에 나타내었다. 1400°C, 2시간 소결시 70YZ30CZ 조성에서 약 4% 정도의 단사정상이 생겼으며, 1500°C, 2시간 소결 시는 100CZ 조성에서 약 6% 정도의 단사정상이 존재하였다. 또한, 1500°C에서 soaking time을 8시간 하였을 때 100YZ, 100CZ 조성에서의 단사정상은 각각 13.2, 39.5%이었고 16시간으로 하였을 때의 단사정상은 각각 33.9, 97.0%로 증가하였다.

Table 1. Volume Fraction (%) of Tetragonal Phase of Sintered Specimens

| Batch Composition | Volume Fraction (%) | |
|-------------------|---------------------|---------------|
| | 1400°C, 2 hrs | 1500°C, 2 hrs |
| 100YZ | 100 | 98.14 |
| 90YZ10CZ | 100 | 97.63 |
| 70YZ30CZ | 95.89 | 97.85 |
| 50YZ50CZ | 100 | 100 |
| 110CZ | 100 | 93.89 |

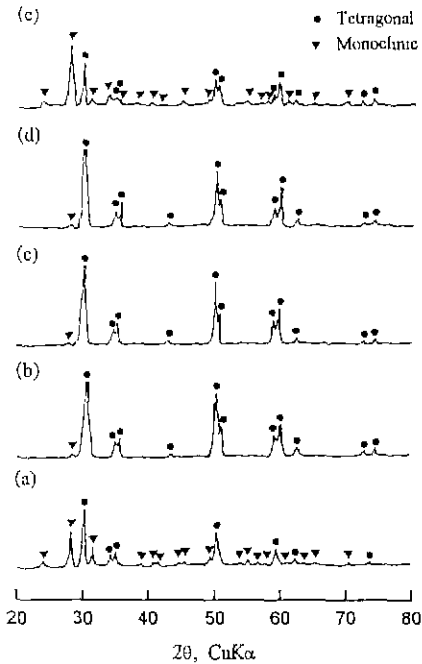


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of specimens sintered at 1500°C for 16 hrs. (a) 100YZ (b) 90YZ10CZ (c) 70YZ30CZ (d) 50YZ50CZ (e) 100CZ

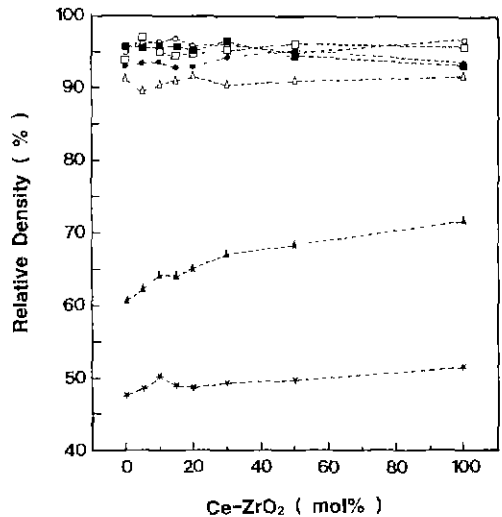


Fig. 5. Relative sintered density of specimens as a function of CZ content. ★: 1100°C, 2 hrs ▲: 1200°C, 2 hrs △: 1300°C, 2 hrs ●: 1400°C, 2 hrs □: 1500°C, 2 hrs ○: 1500°C, 8 hrs ■: 1500°C, 16 hrs

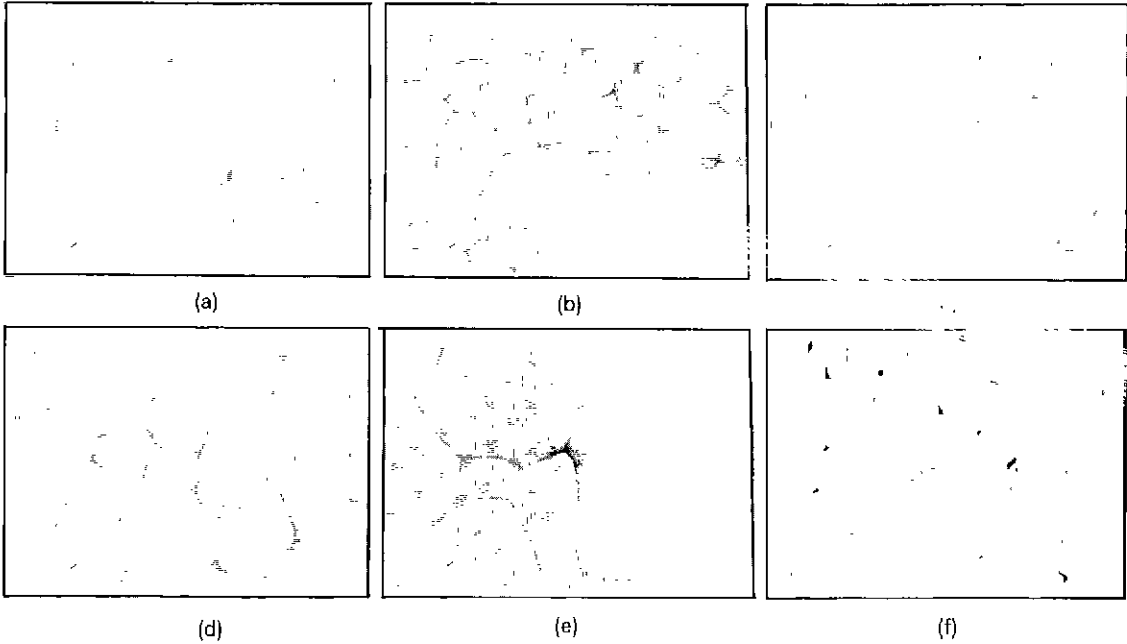


Fig. 6. Scanning electron micrographs of specimens sintered at 1500°C for 2 hrs. (a) 100YZ (b) 90YZ10CZ (c) 70YZ30CZ (d) 50YZ50CZ (e,f) 100CZ

3.3. 소결체의 밀도 및 미세구조

YZ와 CZ의 혼합비에 따른 소결체의 상대밀도를 Fig. 5에 나타내었다. 정방정 지르코니아의 이론밀도 6.1 g/cm³를 기준으로 하였다. 상대밀도 70% 이하를 나타내는 1200°C 이하의 소결체에서는 CZ 함량의 증가에 따라 밀도가 다소간 증가하였다. 이러한 결과는 Fig. 1의 수축곡선의 결과와도 잘 일치한다. 실질적인 치밀화(이론밀도의 90% 이상)는 1300°C 이상에서 일어났다. 1300°C 이상에서의 CZ 함량과 1500°C에서의 8시간의 soaking은 치밀화에 크게 영향을 미치지 않았다. 그러나, 1500°C, 16시간소결 후, 100YZ 압분체의 밀도는 100CZ 압분체의 밀도에 비하여 상대밀도기준으로 4% 가량 높았다. 또한 16시간까지 soaking을 증가함에 따라 100YZ 압분체의 밀도는 증가하는 반면에 100CZ 압분체의 밀도는 감소하였다. 1500°C, 16시간 소결후, 100CZ 압분체의 단사정상의 부피분율은 97% 정도에 달하기 때문에 이러한 밀도의 감소는 t → m 변태와 관련된 미세균열의 생성에 기인하는 것 같다. 1500°C 소결시 전 조성영역에서 압분체는 이론밀도의 95% 이상으로 치밀화되었다.

1400, 1500°C에서 2시간 소결 후 압분체의 연마표면의 미세구조를 관찰하고, 조성의 변화에 따른 1500°C 소결체의 SEM 사진을 Fig. 6에, 평균입자크기의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. Y-TZP의 입성장(Fig 6(a))은 Ce-TZP의

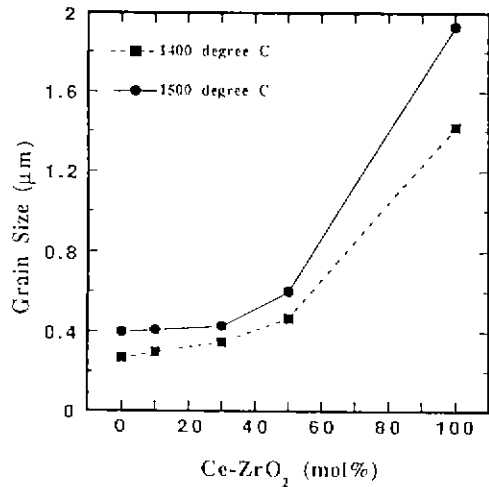


Fig. 7. Average grain size of specimens as a function of CZ content.

입성장(Fig. 6(e))에 비하여 느렸다. 일반적으로 지르코니아의 t → m 변태를 위한 임계입자크기는 2 μm 이하이다^{22,23}. 따라서, 본 실험에서 얻은 1400, 1500°C 소결체의 평균입자크기는 2 μm 이하(Fig. 7)이므로, Table 1에 나타낸 바와 같이 냉각시 지르코니아의 자발적인 t → m 변태가 거의 억제되었다. 아주 미세한 입체기공이 부분

Table 2. Mechanical Properties of Sintered Specimens

| Batch Composition | Firing Temperature (°C) | Average Grain Size (μm) | Microhardness (kg/mm ²) | Fracture Strength (MPa) | Toughness (MPa·m ^{1/2}) |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| 100YZ | 1400 | 0.27 | 1277.5± 17.8 | 642.9± 132.0 | 6.28± 0.59 |
| | 1500 | 0.40 | 1222.7± 9.3 | 962.3± 79.8 | 7.19± 0.49 |
| 90YZ10CZ | 1400 | 0.30 | 1257.7± 15.6 | 436.1± 95.8 | 5.97± 0.19 |
| | 1500 | 0.41 | 1206.4± 9.8 | 833.7± 54.8 | 7.43± 0.50 |
| 70YZ30CZ | 1400 | 0.35 | 1213.5± 9.7 | 703.3± 78.8 | 7.04± 0.43 |
| | 1500 | 0.43 | 1171.1± 5.3 | 563.7± 3.2 | 6.40± 0.28 |
| 50YZ50CZ | 1400 | 0.47 | 1176.8± 15.8 | 459.6± 56.3 | 10.33± 1.09 |
| | 1500 | 0.60 | 1149.5± 11.3 | 388.1± 40.7 | 10.12± 1.09 |
| 100CZ | 1400 | 1.42 | 839.2± 13.5 | 374.3± 41.8 | — |
| | 1500 | 4.93 | 831.0± 12.6 | 421.2± 45.5 | — |

적으로 잔존하였다(Fig. 6(f)).

Y-TZP의 존재는 YZ/CZ 혼합물중의 Ce-TZP의 입성장을 억제시켰으며, 또한 YZ 함량이 증가할수록 Ce-TZP의 입성장 억제효과는 증가하였다. Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 소결온도가 증가할수록 TZP의 평균입자크기는 증가하였으며, YZ에 대하여 50 mol%까지 CZ의 첨가는 TZP의 평균입자크기를 0.3 μm에서 0.6 μm까지 증가시켰다. 또한 100CZ 조성에서의 Ce-TZP의 평균입자크기는 100YZ 조성에서의 Y-TZP의 그것에 비하여 5배 가량 되었다. 따라서 YZ/CZ 혼합물에서 CZ/YZ 비의 증가에 따른 TZP의 평균입성장의 증가는 주로 Ce-TZP의 큰 입성장의 결과로 생각된다. 치밀한 TZP에 있어서 소결온도의 증가(>1200°C)에 따른 Y-TZP의 입성장은 solute drag mechanism에 의해서 제어되어지는 것으로 알려져 있다. Y-TZP의 소결시 이트륨은 입체로부터 분리되고 이때 이트륨이 풍부한 입체의 입성장은 이 drag mechanism에 의해서 억제된다^{3,4)}. 그러나, Ce-TZP의 경우는 이 drag mechanism의 결여^{3,4,21,24,25)}로 인하여 소결후 입자의 크기가 1 μm 이상으로 성장하였다.

3.4. 기계적 성질

1400, 1500°C에서 각각 2시간 소결한 압분체의 평균입자크기, 미세경도(Hv), 파괴강도(σ_f), 인성(K_{IC})값을 Table 2에 나타내었다. CZ 함량이 증가함에 따라서 K_{IC}값은 증가한 반면에 Hv, σ_f값은 감소하였다. Hv값은 밀도, 입자크기, 상조성에 관계한다. 1400°C, 2시간 소결한 압분체의 밀도가 1500°C, 2시간 소결체의 밀도보다 낮은

데도(Fig. 5) 불구하고 전자는 후자보다 높은 경도값을 나타내었다. 이것은 측정된 경도가 작은 밀도변화(≈1%)에는 덜 민감하고 입자크기 및 조성에 의존한다는 것을 의미한다. 100YZ의 경도값은 100CZ 경도값의 1.5배에 달하였다.

1500°C, 2시간 소결후 100YZ 압분체의 파괴강도(≈970 MPa)는 100CZ 압분체의 파괴강도(≈420 MPa)보다 높았다. 또한, YZ/CZ 혼합물의 파괴강도는 100YZ와 100CZ의 중간값을 가졌다. 1500°C에서 소결된 압분체에서 파괴강도는 평균입자크기가 0.6 μm까지 증가함에 따라서 급격히 감소하였다. 그러나, 1400°C 소결체에서는 입자크기에 대한 파괴강도값의 의존성에 일관성이 결여되었다. 궁극적으로, TZP의 파괴강도는 t→m 상변태를 야기시키는 항복응력과 미세구조 결합과 결부된 입계균열 크기에 의해서 좌우된다 하겠다. 그런데, t-ZrO₂ 입자의 안정성은 입자크기와 주어진 상조성에 대한 안정화제의 양에 크게 좌우된다. 일례로, 2, 2.5, 3 mol% Y-TZP의 파괴강도는 냉각시 자발적인 t→m 변태를 일으키기 위한 입계입자크기까지 입자크기가 증가함에 따라서 거의 직선적으로 증가³⁰⁾하지만, 12 mol% Ce-TZP의 파괴강도는 입자크기가 0.5 μm에서 1 μm으로 증가할 때 감소²⁷⁾한다. 본 실험에서 얻은 TZP 세라믹스의 평균입자크기는 t→m 변태를 위한 입계입자크기 이하인 0.3~2 μm 범위이다. 따라서, CZ 함량의 증가에 따른 1500°C에서 소결된 압분체의 파괴강도의 감소는 입성장에 따른 보다 큰 균열의 생성이나 낮은 소결밀도에 기인한다기 보다는 보다 큰 Ce-TZP 입자에 연유하는 것 같다. 그럼에도 불구하고, Table 2의 입자크기-파괴강도 관계로

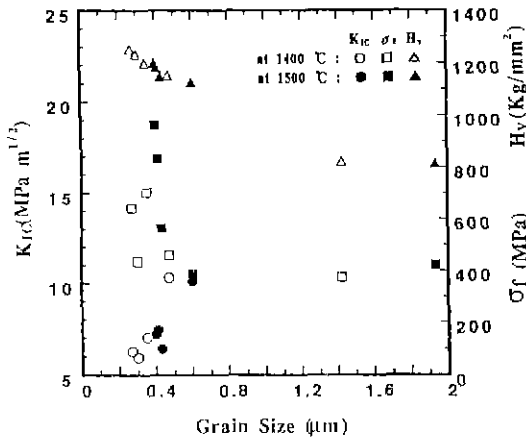


Fig. 8. Dependency of K_{1C} , H_v and σ_f values on grain size.

부터 파괴강도가 단지 입자크기에 의해서만 영향을 받는 것 같지는 않다. 동일한 조성을 갖는 1400°C와 1500°C 소결체를 비교해 보면, 100YZ, 90YZ/10CZ, 100CZ 조성에서 보다 작은 평균입자크기를 갖는 1400°C 소결체가 보다 큰 평균입자크기를 갖는 1500°C 소결체에 비하여 강도값이 낮게 나타났다. 한편, YZ/CZ 혼합물에서 평균입자크기의 증가는 주로 Ce-TZP 입자에 의해서 좌우되므로 70YZ/30CZ, 50YZ/50CZ 조성을 갖는 소결체에서의 평균입자크기에 따른 강도의 감소는 Ce-TZP의 입자크기의 증가에 기인하는 것 같다.

30 mol% 이하의 CZ를 함유하는 YZ/CZ 혼합물의 소결체는 약 6~8 MPa·m^{1/2}의 인성을 나타내었다. 그러나, 50 mol% CZ를 함유하는 경우에는 10 MPa·m^{1/2}로 인성이 급격히 증가하였다. Wang 등¹⁷⁾에 의하면, Ce-TZP의 입자크기가 2 μm에서 6 μm으로 증가함에 따라 인성은 급격히 감소한다. 본 실험에서 얻은 소결체의 평균입자크기는 2 μm 이하이었고, 파괴인성은 CZ 함량이 증가할수록, 평균입자크기가 2 μm 이하의 범위내에서 증가할수록 증가하였다.

Fig. 8은 평균입자크기에 대한 H_v , σ_f , K_{1C} 값의 변화를 나타낸다. 미세경도와 인성에 비하여 파괴강도의 편차가 크게 나타났다. 이로부터 파괴강도는 입자크기뿐만 아니라 조성, 밀도, 내부결함 등에 보다 민감함을 알 수 있다.

3.5. 정방정상의 안정성

1400°C에서 2시간 소결한 압분체에 대하여 800°C까지의 가열·냉각의 반복과 autoclave 내에서 200°C, 1시간 aging 후 m-ZrO₂의 생성량을 XRD로 분석하고 그 결과를

Table 3. Formation of m-ZrO₂ by Thermal-Cycle and Autoclave of Y-TZP/Ce-TZP Ceramics Sintered at 1400°C

| Batch Composition | Amount of m-ZrO ₂ (vol%) | | Remark |
|-------------------|-------------------------------------|-------------------------|--------|
| | Thermal-cycle (40 cycle) | Autoclave (200°C, 1 hr) | |
| 100YZ | 0.14 | 66.4 | |
| 90YZ/10CZ | 0.07 | 60.7 | |
| 70YZ/30CZ | 0.00 | 42.0 | |
| 50YZ/50CZ | 0.03 | 9.2 | |
| 100CZ | 0.64 | 0.4 | |

Table 4. Formation of m-ZrO₂ by Aging at 100°C for 200 hrs of Y-TZP/Ce-TZP Ceramics Sintered at 1400°C

| Batch Composition | Amount of m-ZrO ₂ (wt%) | |
|-------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| | 5M-H ₂ SO ₄ | C ₂ H ₅ OH |
| 100YZ | 67.1 | 0 |
| 90YZ/10CZ | 49.4 | 0 |
| 70YZ/30CZ | 19.7 | 0 |
| 50YZ/50CZ | 8.0 | 0.02 |
| 100CZ | 3.8 | 4.40 |

Table 3에, 5M 황산과 에탄올 중에서 각각 100°C, 200시간 aging 후 생성된 m-ZrO₂의 양을 Toraya 식¹⁵⁾으로부터 계산하여 Table 4에 나타내었다.

비교적 열적으로 안정한 TZP 소결체가 만들어졌다. 800°C까지의 가열·냉각을 20회까지 반복할 동안 모든 조성의 소결체에서 단사정상의 존재를 확인할 수 없었으나, 40회로 증가하면서 70YZ/30CZ를 제외한 전 조성에서 0.64% 이하의 단사정상이 생성되었으며, 그 생성량은 소결체의 입자크기가 큰 100CZ 조성이 가장 많았다.

Autoclave 분위기중에서의 정방정상의 안정성은 CZ 함량이 증가할수록 현저히 증가하였다. 100YZ의 경우 단사정상이 66.4% 정도이었으나 30 mol% CZ를 함유한 경우 42%로 감소하였으며 50 mol% CZ를 함유한 경우는 함유하지 않은 경우에 비하여 단사정상의 생성량이 7배

이상 감소하였다. 따라서 이 분위기에서의 정방정상의 안정화는 입자크기보다는 화학조성의 영향이 크다는 것을 알 수 있다. Murase 등²⁸⁾에 의하면, 수증기는 결정자를 성장시키고 지르코니아 분말의 $t \rightarrow m$ 상변태를 일으키는데 중요한 역할을 한다.

수용액인 황산과 비수용액인 에탄올에 대한 정방정상의 안정화에 대한 실험결과(Table 4), 에탄올에 비하여 황산의 경우가 $t \rightarrow m$ 상변태를 현저히 유발하였다. 이로부터 물의 존재는 단사정상의 생성을 가속화시키는 중요한 인자임을 알 수 있다. 또한 수용액내에서는 CZ의 함량이 증가할수록, 비수용액내에서는 YZ의 함량이 증가할수록 정방정상의 안정성이 증가하였는데, 그 원인에 대해서는 현재로선 명확하지 않다.

4. 결 론

1. 1600°C까지 승온에 따른 조성 100YZ, 50YZ50CZ, 100CZ 압분체의 최종 수축율은 약 22.3%로 동일하였으나 이에 도달하는 초기온도는 100CZ, 50YZ50CZ 압분체가 1280°C인데 반하여 100YZ 압분체는 1320°C 부근이었다.

2. 1500°C, 2시간 소결체에서 조성이 따라서 약 6% 이하의 단사정상의 존재가 확인되었으며, 50YZ50CZ의 경우가 0%로 제일 작았고 100CZ의 경우가 약 6%로 가장 컸다. 또한 16시간으로 soaking을 증가시켰을 때의 단사정상의 생성량은 100YZ의 경우가 약 34%, 100CZ의 경우가 97%로 현저히 증가하였다.

3. 조성에 관계없이 1300°C 이상에서 이론밀도의 90% 이상, 1500°C에서 이론밀도의 95% 이상을 갖는 소결체가 얻어졌으며 CZ의 함량과 1500°C에서의 8시간의 soaking은 치밀화에 큰 영향을 미치지 않았다. 그러나, 1500°C, 16시간 소결시 100YZ 압분체의 밀도는 증가하였으나 100CZ 압분체의 밀도는 감소하였다. 1400°C, 2시간 소결시 평균입자크기는 전 조성영역에 걸쳐서 2 μm 이하이었으며, 1500°C로 소결온도의 상승에 따른 평균입자크기의 증가는 주로 입성장속도가 빠른 Ce-TZP의 입자크기에 의해서 좌우되었다. Y-TZP 입자에 의한 Ce-TZP 입자의 성장억제가 확인되었다.

4. CZ 함량이 증가함에 따라 소결체의 인성은 증가한 반면에 파괴강도와 미세경도값은 감소하였다. YZ/CZ 혼합물의 소결체의 기계적 성질값은 평균입경 0.36 μm , 미세경도 1150 kg/mm^2 , 파괴강도 390~830 MPa, 인성 6.4~10.2 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 로서 100YZ와 100CZ 소결체의 사이 값을 나타내었다.

5. 800°C까지의 가열·냉각을 40회 반복시 70YZ30CZ를 제외한 전 조성에서 0.64% 이하의 단사정상의 존재가 확인되었으며, 그 생성량은 100CZ의 경우가 가장 컸다.

autoclave(200°C, 1시간) 분위기중에서 정방정상의 안정화는 CZ 함량이 증가할수록 현저히 증가하였다. 비수용성인 에탄올에 비하여 수용성인 5M 황산에서의 정방정상의 안정화가 크게 저하하였다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. E.C. Subbarao, "Zirconia-an Overview," pp 1-24 in Science and Technology of Zirconia, edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981.
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. G.S.A.M. Theunissen, A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, "Effect of Dopants on Sintering Behaviour and Stability of Tetragonal Zirconia Ceramics," *ibid.*, **9**, 251-263 (1992).
4. M.M.R. Boutz, A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, "Yttria-Ceria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals: Sintering, Grain Growth and Grain Boundary Segregation," *ibid.*, **13**, 89-102 (1994).
5. M.V. Swain and L.R. Rose, "Strength Limitation of Transformation-Toughened Zirconia Alloys," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(7), 511-518 (1986).
6. R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, "Ceramic Steel," *Nature*, **258**, 703-704 (1975).
7. D. Michel, L. Mazerolles and M. Perezjorba, "Fracture of Metastable Tetragonal Zirconia Crystals," *J. Mater. Sci.*, **18**, 2618-2628 (1983).
8. D.J. Green, R.H.J. Hannink and M.V. Swain, "Transformation Toughening of Ceramics," *CRC Press, Boca Raton, Florida*, pp. 17-95, 1989.
9. M. Ruhle, N. Claussen and A.H. Heuer, "Microstructural Studies of Y_2O_3 Containing Tetragonal ZrO_2 Polycrystals (Y-TZP)," pp. 352-370 in Science and Technology of Zirconia II, edited by N. Claussen, M. Ruhle and A.H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1984.
10. F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno, "Superplasticity of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals"

- tals," *Adv. Ceram. Mat.*, **1**(3), 259-263 (1986).
11. T. Sato and M. Shimada, "Control of the Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia in Hot Water," *J. Mater. Sci.*, **20**, 3988-3992 (1985).
 12. A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, "The Aging Behavior of Ultrafine-Grained Y-TZP in Hot Water," pp. 39-47 in *Science and Technology of Zirconia III*, edited by S. Somiya, N. Yamanoto and H. Hanagida, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1988.
 13. W. Watanabe, S. Iio and I. Fukuda, "Aging Behavior of Y-TZP," pp. 391-398 in *Science and Technology of Zirconia*, edited by N. Claussen, M. Ruhle and A.H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1984.
 14. R.C. Garvie, "Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals," *J. Phys. Chem.*, **82**(2), 218-224 (1978).
 15. K. Tsukuma, "Mechanical Properties and Thermal Stability of CeO₂ Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1386-1389 (1986).
 16. T. Sato and M. Shimada, "Transformation of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia by Annealing in Water," *ibid.*, **64**, 1382-1384 (1985).
 17. J. Wang, X.H. Zheng and R. Stevens, "Fabrication and Microstructure-Mechanical Property Relationships in Ce-TZPs," *J. Mater. Sci.*, **27**, 5348-5356 (1992).
 18. R.L.K. Matsumoto, "Aging Behavior of Ceria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(3), C-128-C-129 (1988).
 19. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-ray Diffraction," *ibid.*, **67**(6), C-119-C-121 (1984).
 20. 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).
 21. G.S.A.M. Theunissen, A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, "Surface and Grain Boundary Analysis of Doped Zirconia Ceramics by AES and XPS," *J. Mater. Sci.*, **27**, 5057-5066 (1992).
 22. J.G. Duh, H.T. Dai and B.S. Chiou, "Sintering, Microstructure, Hardness, and Fracture Toughness Behavior of Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 813-819 (1988).
 23. I. Nettlehip and R. Stevens, "Tetragonal Zirconia Polycrystals (TZP)-a Review," *Int. J. High Tech. Ceram.*, **3**, 1-32 (1987).
 24. S. Hwang and I. Chen, "Grain Size Control of Tetragonal Zirconia Polycrystals Using the Space Charge Concepts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(11), 3269-3277 (1990).
 25. D.D. Ipadhyaya, R. Bhat, S. Ramanathan and S.K. Roy, "Solute Effect on Grain Growth in Ceria Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **14**, 337-341 (1994).
 26. J. Wang, M. Rainforth and R. Stevens, "The Grain Size Dependence of the Mechanical Properties in TZP Ceramics," *Brit. Ceram. Trans. J.*, **88**, 1-6 (1988).
 27. K. Tsukuma, "Mechanical Properties and Thermal Stability of CeO₂ Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1386-1389 (1986).
 28. Y. Murase and E. Kato, "Role of Water Vapor in Crystalline Growth and Tetragonal-Monoclinic Phase Transformation Of ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(3), 196-200 (1983).