

## Yttria를 도핑한 세리아 안정화 지르코니아 세라믹스의 미세구조

이종국 · 강현희 · 서동석 · 이은구 · 김 환\*

조선대학교 재료공학과

\*서울대학교 재료공학부

### Microstructure of Yttria-doped Ceria-Stabilized Zirconia Polycrystals

J-K. Lee, H-H. Kang, S-D. Seo, E-G. Lee and H. Kim\*

Department of Materials Engineering, Chosun University, Kwang-Ju, 501-759

\*Division of Materials Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

(1998년 12월 22일 받음, 1999년 6월 9일 최종수정본 받음)

**초 록** 세리아 안정화 지르코니아 성형체내에 이트리아를 침적법으로 도핑시켜 미세구조를 관찰하였다. 도핑된 이트리아의 양과 열처리 조건을 제어하여 입계가 변형된 불규칙 입자형상의 미세구조를 형성시켰으며, 이때 입자형상의 불규칙 정도는 첨가된 이트리아의 양에 비례하였다. 0.2 M 농도의  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 의 수용액에 재침적하여 1650°C에서 2시간 열처리한 시편의 미세구조는 표면부와 내부 모두에서 불규칙 입자형상을 나타내었으며, 입자의 불규칙도도 가장 큰 것으로 나타났다. 가압소결을 행한 결과 입계가 불규칙하게 변화된 미세구조가 창출됨과 동시에 평균입자 크기가 0.3 $\mu m$  가량인 미세한 소결체를 제조할 수 있었으며, 상분석 결과 대부분 정방정상을 유지하고 있었다. 불규칙 입자형상의 미세구조를 가진 시편의 파괴인성값은, 정상적인 입자형상을 갖는 시편에서의 압흔 균열 크기로부터 비교 유추한 결과 17.6MPa · m<sup>1/2</sup> 이상인 것으로 나타났다.

**Abstract** Yttria-doped ceria-stabilized zirconia polycrystals(Ce-TZP) was prepared by dipping method and its microstructure was investigated. By controlling doped-yttria content and annealing condition, yttria-doped Ce-TZP showed the microstructure with irregular grain shape and undulated grain boundary. Irregularity of grain shape increased with the amount of yttria doped, and severe undulated grain boundary was observed mainly at the surface region. In the case of yttria-doped Ce-TZP annealed at 1650°C for 2h after two dipping times into yttrium nitrate solution of 0.2 M, it showed irregular grain shape both at the surface and at the interior region as well as the most severe irregularity. Hot pressed specimen had mean grain size of 0.3 $\mu m$  and undulated grain boundary. All specimens with irregular grain shape were retained the tetragonal phase. The fracture toughness of yttria-doped Ce-TZP with irregular grain shape was over the value of 17.6MPa · m<sup>1/2</sup>.

### 1. 서 론

세라믹스를 비롯한 모든 재료의 기계적인 성질은 그 미세 조직과 매우 밀접한 관계를 갖고 있으며, 따라서 이들간의 상관 관계를 찾아내어 재료의 제조공정 및 미세구조를 제어함으로써 재료의 강도 및 파괴인성 등과 같은 기계적 성질이 향상된 우수한 물성의 재료를 개발할 수 있다.<sup>1)</sup>

다결정체에서 모상에 용해도를 갖는 용질이 입계에 첨가되면 첨가된 용질의 영향으로 조성차가 유발되고 입계확산을 통하여 입계가 이동하는데, 이러한 입계의 이동을 확산구동 입계이동(diffusion-induced grain boundary migration ; 이하 DIGM으로 표기) 또는 화학구동 입계이동(chemically induced grain boundary migration)이라 한다. DIGM이 일어나면 입계가 곡률중심의 반대방향으로 이동하여 입계가 파도상(undulation)<sup>2,3)</sup>으로 변화되기도 하고 zig-zag 형상이 되기도 하여 입계의 면적이 오히려 증가하게 된다.

이러한 확산구동 입계이동현상을 세라믹스의 파괴역학에

응용하면 파괴가 일어날 때 균열의 전파형태를 입계파괴에서 입내파괴로 전환시킬 수 있으며, 또한 균열전파 경로를 증가시켜 파괴에너지를 증가시킬수 있어, 그 재료의 파괴인성도 아울러 향상시킬 수 있다.<sup>4~8)</sup>

지르코니아는 응력유기 상전이(stress-induced phase transformation)라는 현상을 나타내기 때문에 세라믹스 중에서 파괴인성이 가장 높은 재료인데, 응력유기 상전이란 상온에서 준안정상으로 존재하는 정방정상 지르코니아 결정이 균열선단의 응력을 흡수하여 단사정상으로 전이되는 현상을 말한다. 이러한 현상은 균열전파에너지를 흡수하여 파괴인성을 증진시킬 뿐만 아니라 상전이 후 미세균열 발생에 의해 파괴인성을 증진(microcrack toughening) 시키기도 한다. 이에따라 응력유기 상전이를 나타내는 정방정 세라믹스는 세라믹스의 신뢰성 향상 측면에서 엔지니어링 또는 기계구조용 재료 및 변태강화 복합재료로서의 응용에 큰 기대를 받아왔는데,<sup>7~10)</sup> 특히 세리아 안정화 정방정 지르코니아 다결정체(ceria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals ; Ce-TZP)는 현재 파괴인성치가 가장 높은

세라믹 재료로서 크게 주목 받고 있다.<sup>11)</sup>

본 연구에서는 먼저 세리아 안정화 지르코니아 세라믹스 내에 이트리아를 침적법으로 도핑시켜 이트리아의 농도와 열처리 조건을 제어함으로써 불규칙 입자형상과 입계의 미세구조가 변화된 세리아 안정화 지르코니아 세라믹스를 제조하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

출발원료로는 일본 Tosoh사에서 분무건조법으로 제조된 12Ce-TZP 분말을 사용하였다. 1축가압성형으로 1차 성형체를 제조한 후, doping시 성형체가 파괴되는 것을 방지하기 위하여 200MPa의 압력으로 15초간 정수압성형(cold isostatic pressing)을 행하였다.  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 염을 이용하여 0.2 M 농도와 1 M 농도의 수용액을 각각 제조한 후, 이트리아를 도핑시키기 위하여 성형체를  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  수용액 내에 5분간 침적한 다음 공기 중에서 건조시켰다. doping 후 공기 중에서 건조된 시편은 200MPa의 압력으로 다시 CIP를 행한 후, 전기로를 사용하여 1500°C에서 2시간 소결시켰다. 소결된 시편에서의 입성장 촉진과 이 과정에서 확산구동 입계이동에 의한 불규칙 입자형상의 Ce-TZP를 제조하기 위하여 소결온도보다 높은 1650°C에서 2시간 동안 열처리를 행하였다.

미세입자를 얻기 위한 가압소결은 성형체에 침적법으로 이트리아를 도핑시킨 다음, 성형체를 정수압 성형하여 시편을 제작한 후 전기로에서 1300°C로 2시간 동안 예비소결을 행하였다. 이러한 예비소결은 Ce-TZP의 경우 일반적인 가압소결시 탄소 등에 의해  $CeO_2$ 가  $Ce_2O_3$ 로의 환원을 일으켜 정방정상이 대부분 단사정상으로 전이를 일으키기 때문에<sup>12)</sup> 탄소나 질소가 시편 내부로 침투하는 것을 방지하기 위하여 행하였다. 시편 표면부와 탄소의 반응을 막기 위하여 alumina glass powder로 예비소결된 시편을 코팅한 다음, Ce-TZP 분말 내에 장입하여 1350°C에서 15분간 30MPa의 압력으로 질소 가스 분위기에서 가압소결을 행하였으며, 소결 후 1500°C에서 2시간 열처리하여 소결만 행한 시편과 물성을 비교, 분석하였다.

제조된 시편의 결정상을 확인하고자 XRD(X-ray diffractometer)로 상분석을 행하였는데, 사용된 X-선원은 Cu K $\alpha$ 이었고, 튜브 전압 40kV, 튜브 전류 20mA, scan speed는 2°/min로 하여 분석하였다. 주사전자현미경(scanning electron microscopy)으로 시편의 미세구조를 관찰하였고, 도핑된 이트리아의 양은 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)로 측정하였다. 평균입자크기 및 입계길이는 주사전자현미경 사진에서 화상처리기(Material-Pro)를 사용하여 구하였다.

Vickers 경도계로 100N의 하중을 가하여 indentation을 행하였으며, 압흔크기와 균열의 크기를 측정하고 아래의 식을 이용하여 파괴인성 값  $K_{IC}$ 를 계산하였다.<sup>13)</sup>

$$K_{IC} = 0.016 (E/H)^{1/2} (P/c^{3/2}) \quad (1)$$

여기서 E는 탄성계수, H는 미소경도, P는 가압하중이며 c

는 진전된 균열의 길이이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 이트리아를 도핑하여 상압소결로 제조된 Ce-TZP의 미세구조 변화

그림 1에는 0.2 M 농도의  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  수용액에 침적하여 이트리아를 도핑시킨 12Ce-TZP를 1500°C에서 2시간 소결한 시편과 소결 후 1650°C에서 2시간 열처리를 행한 시편, 그리고 1 M 농도의  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  수용액에 침적하여 1500°C에서 2시간 소결만 행한 시편들의 미세구조를 각각 나타내었다. 순수한 12Ce-TZP 소결시편의 경우, 평균입자 크기는 약 0.9 $\mu$ m 인데 이트리아를 도핑시켜 소결만 행한 시편의 경우(그림 1의 (a))에는 평균입자 크기가 1.4 $\mu$ m로 증가하였을 뿐 입자형상은 도핑되지 않은 경

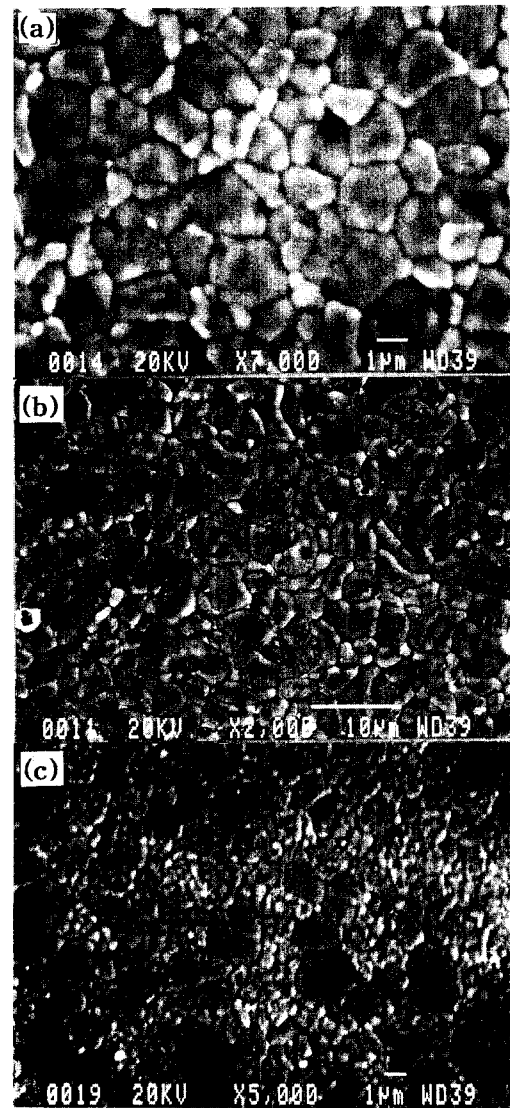


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) yttria-doped 12Ce-TZP sintered at 1500°C for 2h after a dipping into  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  solution of 0.2 M, (b) yttria-doped 12Ce-TZP annealed at 1650°C for 2h after the sintering, and (c) yttria-doped 12Ce-TZP sintered at 1500°C for 2h after a dipping into  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  solution of 1 M.

Table 1. Summary of Mean Grain Boundary Length and Mean Yttria Concentration Difference( $\Delta C$ ) between Convex and Concave Area in Yttria-doped 12Ce-TZP.

Doping condition	Sintering condition	Annealing condition	Formation of irregular grain shape (○ or ×)	Mean grain boundary length ( $\mu\text{m}$ )	Mean yttria concentration difference ( $C_c - C_v$ )
0.2 M solution*	1500°C, 2h	1650°C, 2h	×	2.1	0.27
	1500°C, 2h		○	11.4	0.41
1 M solution*	1500°C, 2h	1650°C, 2h	○	2.2	0.43
	1500°C, 2h		○	18.9	1.09
	HP; 1350°C, 15min 30MPa, N <sub>2</sub>	×	1.1	0.47	
	HP; 1350°C, 15min 30MPa, N <sub>2</sub>	1500°C, 2h	○	3.6	0.41

solution\*: Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O solution

C<sub>c</sub>: yttria concentration at concave area

C<sub>v</sub>: yttria concentration at convex area

HP: Hot Pressing

우와 비교하여 큰 변화를 보이지 않았다.

이트리아를 도핑한 시편들 중에서도 0.2 M 농도의 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 수용액에 도핑한 시편(그림 1의 (b))의 경우보다 1 M 농도의 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 수용액에 도핑한 시편(그림 1의 (c))의 입자크기가 크게 나타났다. 이트리아가 도핑된 시편에서 입자크기가 증가하는 것은 안정화제의 양이 증가하기 때문인데, 이전의 보고에 따르면<sup>14)</sup> 지르코니아 세라믹스의 경우 이트리아, 세리아, 그리고 마그네시아 등의 안정화제 양이 증가하면 증가할수록 입성장 속도가 증가하는 것으로 알려져 있다.

그림 1의 (a)와 (b)에서 입자형상을 비교해 보면 열처리 이전과 이후에 입계의 형상과 입자모양이 변화한 것을 알 수 있다. 즉, 0.2 M 농도의 수용액에 침적하여 이트리아를 도핑하여 소결만 행한 시편(그림 1의 (a))의 경우에는 일반적으로 관찰되는 정상입자 형상을 보여주고 있는데 반하여 소결 후 1650°C로 열처리한 시편(그림 1의 (b))에서는 직선형의 입계가 곡선형으로 변화하고 이에 따라 입자형상도 불규칙한 형태로 변화된 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 입계 및 입자형상의 변화는 dipping에 의하여 제2안정화제가 입계에 첨가되고 열처리시 확산구동에 의한 입계이동이 일어나기 때문인데, 이러한 현상은 일부 지르코니아계에서 보고된 바 있다.<sup>2, 3, 6, 15)</sup> 불규칙 입자형상을 유발하는 확산구동 입계이동 현상의 구동력은 coherency strain energy의 개념으로 설명되는데,<sup>15)</sup> coherency strain energy란 확산에 의해 고용체 내의 조성이 균질하지 않을 경우 두 조성 간의 정합상태를 유지하기 위해 격자 간에 탄성변형이 일어나면서 수반되는 응력에너지를 의미한다. 서로 다른 크기의 원자가 고용체를 형성할 때 고상의 격자상수는 조성의 함수이므로 이 확산층은 모상과는 다른 불균일한 평형격자 상수를 갖게 된다. 따라서 coherency strain energy의 크기는 격자상수의 차이와 연관시켜 탄성계수와 농도 차로 표시될 수 있고, 결과적으로 모상과 확산층 사이의 조

성차의 제곱에 비례하게 된다.

0.2 M 농도의 수용액에서 Yttria를 도핑한 후 소결만 행한 시편에서는 불규칙한 입자형상이 나타나지 않았는데, 이는 1500°C의 소결온도로는 입계를 통한 제 2상의 확산이 활발하지 못하여 불규칙한 입계 이동의 구동력이 충분하지 못하였기 때문인 것으로 판단된다. 반면에 1 M 농도의 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 수용액에 침적하여 이트리아를 도핑시킨 시편을 1500°C에서 2시간 동안 소결만 행한 시편(그림 1(c))에서는 입자형상이 변형된 미세구조를 관찰할 수 있었는데, 이는 1 M 농도의 수용액에 침적하였을 때는 거의 조성차가 크게 나타나서 같은 온도의 소결 조건에서도 DIGM을 위한 구동력이 충분하였기 때문으로 판단된다. 또한 동일 시편에서도 표면부와 내부와의 미세구조가 차이를 보였는데 시편의 내부로 갈수록 입자의 불규칙도가 약해졌으며 이트리아의 농도 역시 표면부보다 내부에서 낮게 측정되었다.

표 1에 이트리아를 도핑하여 각각의 공정으로 제조된 시편들의 불규칙한 입계 이동의 여부, 평균 입계길이, 입자내 convex한 부분과 concave한 부분 사이의 이트리아 농도차( $\Delta C$ )의 값들을 각각 나타내었다. 표에서 ○로 표시한 것들은 불규칙한 입자가 형성되었음을 의미하며, ×는 불규칙한 입계의 이동이 일어나지 않은 경우를 표시하였다. 본 실험에서 이트리아를 침적법으로 도핑하여 불규칙한 입계 이동이 일어난 경우의 최소 농도차는 0.41로 나타났으며, 일어나지 않은 시편의 경우에는 농도차가 0.27로 입계가 불규칙하게 이동된 시편과 비교하여 볼 때 농도차가 적게 나타났는데, 이는 불규칙 입계 이동의 구동력이 제2상의 조성차에 의한 coherency strain energy이기 때문으로 판단된다.<sup>2, 3)</sup>

Ceria만 첨가하여 DIGM을 관찰한 Schmid의 결과에 의하면,<sup>16)</sup> DIGM이 관찰된 Ce-TZP에서 concave한 부분의 Ce 농도가 convex한 부분의 Ce 농도보다 높게 나타났는

데, 이러한 농도차는 입계에 가까운 부분의 경우 약 7.5wt% 정도였으며, 입계로부터 각각 200nm 떨어진 부위의 경우 2.5wt% 이내로 감소하였다. 아울러 열처리한 시편의 입계내 평균 Ce 농도는 열처리 이전의 농도(초기에 첨가된 Ce 평균농도) 보다 2wt% 이상 감소하였으며, 반면에 입계에 형성된 비정질 막(amorphous surface layer) 내에는 18wt%의 Ce가 존재하는 것을 확인하였다. 본 연구의 경우 제2안정화제가 이트리아여서 Schmid의 경우와 직접적으로 비교할 수는 없으나, 이들의 경우 보다 정밀한 측정장비인 AEM을 사용하여 입계에 근접한 부분에서 Ce 농도를 측정하는데 비하여 본 연구의 경우 정밀도에서 다소 떨어지는 EDS로 입계에서 다소 떨어진 부위의 Y 원자 농도를 측정하였기 때문에 입자내 오목한 부위와 볼록한 부위에서의 이트리아 농도차가 적어진 것으로 판단된다. 따라서 본 실험에서 제시한 DIGM이 일어나기 위한 제2안정화제의 최소 농도차(입계내 오목한 부위와 볼록한 부위 간)의 값(0.41)은 정량적인 값이라기 보다는 정성적인 값으로 인지될 수 있다.

입자를 원형으로 가정할 때 단위면적당 원주의 길이는 원의 반지름에 반비례하게 되므로 입자 크기가 커질수록 단위면적당 입계 길이는 작아지는 것이 일반적인 현상인데, 조성차에 의해 입계가 불규칙하게 이동한 시편들은 입성장이 많이 일어났음에도 불구하고 입자크기에 대한 입계길이의 비가 정상적인 입자형상을 갖는 시편에 비하여 증가하였다. 1 M 농도의  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  수용액에 침적하여 1650°C에서 2시간 열처리한 시편의 입계 길이는 18.9 $\mu m$ 로 본 실험에서 제조된 시편들 가운데 가장 큰 값이었으며 입자크기에 대한 입계 길이의 비도 1.8로 가장 큰 값을 나타내었다.

한편 0.2 M 농도의  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  수용액에 침적하여 1650°C에서 2시간 열처리한 시편은 입계 길이가 11.4 $\mu m$ , 입자크기에 대한 입계 길이의 비가 1.6으로 1 M 농도의 수용액에 침적하여 열처리한 시편에 비하여 입자 크기에 대하여 입계 길이가 작게 나타났으나, 평균 입자크기가 7.1 $\mu m$ 로 1 M 농도의 수용액에 침적하여 열처리한 시편의 입자크기 10.5 $\mu m$  보다 작은 값을 나타내었다. 위의 두 공정중 파괴인성을 비롯한 우수한 물성의 세라믹스가 제조되는 조건을 판단하기는 어려웠으나, 불규칙 입자형상을 갖는 미세구조를 창출하면 정상적인 입자형상의 미세구조를 갖는 시편의 경우에 비하여 입계 길이가 증가하게 되므로 그에 따른 여러 기구에 의한 인성증진의 효과가 있을 것으로 기대된다.

### 3.2 이트리아를 도핑하여 가압소결로 제조된 Ce-TZP의 미세구조 변화

Hot Press를 이용하여 가압소결한 시편은 대부분이 이론밀도의 98% 이상의 밀도를 나타내었으며, 평균 입자크기가 0.3 $\mu m$ 인 미세하고 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 그림 2에 1 M 농도의  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  수용액에 침적, 건조시킨 후 1350°C에서 15분간 30MPa의 압력을 가하여 질소 분위기에서 가압소결한 시편의 미세구조와 가압소결 후 열처리를 행한 시편의 미세구조를 비교하였다. 이트리아를 도핑시켜 가압소결한 시편의 경우 평균 입자크기는 0.3

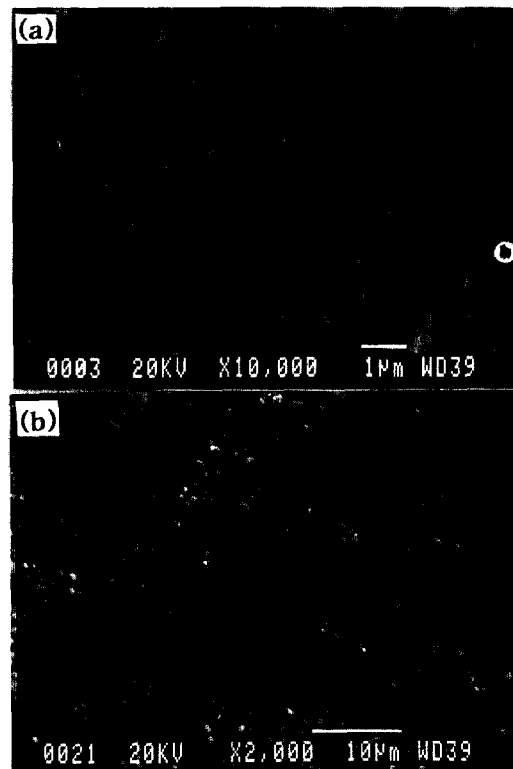


Fig. 2. Scanning electron micrographs of (a) yttria-doped 12Ce-TZP hot-pressed at 1350°C for 15 min. under the pressure of 30MPa and (b) yttria-doped 12Ce-TZP annealed at 1500°C for 2h after hot-pressing at 1350°C for 15 min. under the pressure of 30MPa in  $N_2$  atmosphere after a dipping into  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  solution of 0.2 M.

$\mu m$ 로 매우 미세하였으며, 평균 입자크기만 다소 증가하였을 뿐 순수한 12Ce-TZP의 입자형상과 유사한 미세구조를 나타내었다. 이러한 결과는 상압소결한 경우 소결만 행한 시편에서는 불규칙 입계이동이 관찰되지 않았던 것과 마찬가지로 1350°C에서 15분간 30MPa의 압력하에서 소결한 경우에는 불규칙 입계이동의 구동력이 충분하지 못하였기 때문으로 판단된다. 한편 이트리아를 도핑하여 가압소결 후 열처리를 행한 시편의 미세구조는 불규칙한 입자형상을 갖는 성장한 입자와 작은 크기의 입자로 이루어져 있음을 알 수 있다.

가압소결한 시편에서도 상압소결한 경우에서와 마찬가지로 표면부와 내부의 미세구조가 큰 차이를 보였는데, 이를 그림 3에 나타내었다. 표면부의 미세구조는 입계가 불규칙하게 성장한 입자와 작은 크기의 입자로 이루어져 있으나 시편내부의 미세구조는 도핑하지 않은 시편의 미세구조와 유사하게 나타났는데, 이러한 현상은 상압소결한 경우와 같이 제 2 안정화제가 시편의 내부까지 확산되지 못하였기 때문으로 판단된다.

### 3.3 상분포

본 실험에서는 지르코니아 세라믹스의 인성을 증진시키기 위하여 불규칙 입자형상의 미세구조를 창출하는 동시에 지르코니아가 단사정으로 상전이 되지 않고 고전이도의 정방정상으로 유지되는 조건을 확립함으로써 응력유기 상전

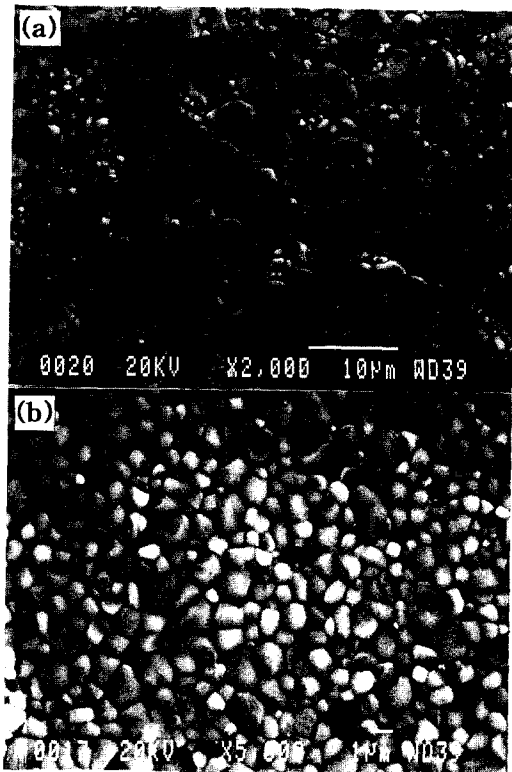


Fig. 3. Scanning electron micrographs of yttria-doped 12Ce-TZP annealed at 1500°C for 2h after a hot-pressing at 1350°C for 15 min. under the pressure of 30MPa in N<sub>2</sub> atmosphere; (a) surface region and (b) interior region.

이와 미세균열발생에 의한 인성 증진의 효과를 최대로 하고자 하였다.

그림 4 (a), (b)에는 0.2 M 농도의 수용액에 침적하여 이트리아를 도핑시킨 후 열처리를 행한 시편과 1 M 농도의 수용액에 침적하여 소결만 행한 시편의 상분석 결과를 나타내었다. 0.2 M 농도의 수용액에 침적하여 이트리아를 도핑시킨 후 열처리를 행한 시편은 대부분 정방정상을 유지하고 있었으나 약간의 단사정상 피크도 관찰되었으며, 1 M 농도의 수용액에 침적한 후 1500°C에서 2시간 소결한 시편은 대부분 정방정상을 유지하고 있었다. 열처리를 행한 시편에서 생성된 단사정상은 열처리에 의해 입자가 성장하므로써 약간의 단사정상으로의 상전이 때문인 것으로 판단된다. 그러나 제2안정화제가 첨가되어 불규칙한 입자형상으로 변형된 입자의 경우 대부분 정방정상을 유지한 상태로 존재하고 있으나 정방정상의 전이도 (transformability)는 크게 감소하였을 것으로 판단되는데, 이전의 보고에 의하면,<sup>11,16)</sup> 같은 정방정상일지라도 안정화제의 양이 증가하면 a축과 c축의 비 (tetragonality)가 크게 줄어들어 상이 안정화되며, 이러한 정방정상은 응력유기시 정방정상으로 부터 단사정상으로의 상변태가 억제되어 파괴인성이 감소하게 된다.

가압소결한 시편의 경우(그림 4(c)) 대부분의 시편이 정방정상을 유지하고 있었으며, 약간의 단사정상과 입방정상도 존재하였다. 단사정상과 입방정상은 열처리 과정에서

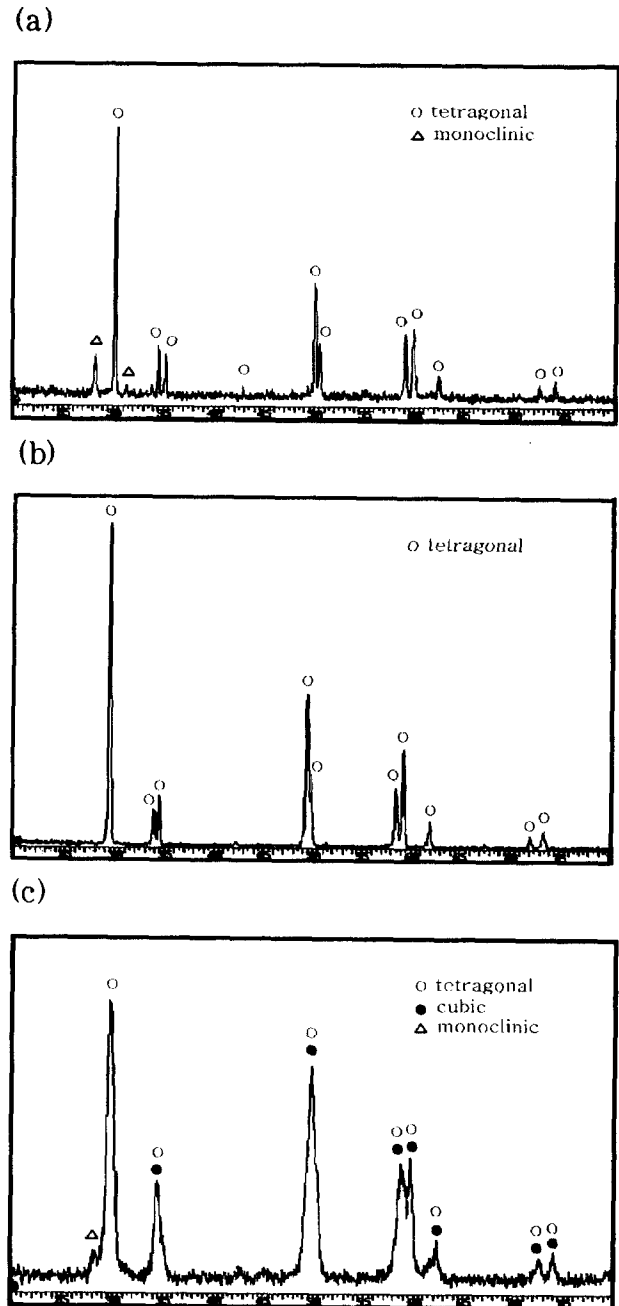


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) yttria-doped 12Ce-TZP annealed at 1650°C for 2h after a dipping into Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O solutions of 0.2 M and sintering, (b) yttria-doped 12Ce-TZP sintered at 1500°C for 2h after a dipping into Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O solutions of 1 M, and (c) yttria-doped 12Ce-TZP annealed at 1500°C for 2h after a hot-pressing at 1350°C for 15 min. under the pressure of 30MPa in N<sub>2</sub> atmosphere.

제2안정화제의 첨가 및 입자성장에 따른 상전이에 의해 생성된 것으로 보이는데, 입방정상의 경우 불규칙입자 형상을 갖는 표면부에(그림 3(a)에서의 큰입자)에서 주로 생성되고, 단사정상의 경우 제2안정화제 첨가량이 미미한 내부에서 주로 형성된 것으로 판단된다. Garvie-Niholson의 식<sup>17)</sup>으로 단사정상을 정량분석한 결과 약 14%의 단사정상이 형성되었음을 알 수 있었다.

3.4 파괴인성

Vickers 경도계를 사용하여 10N의 하중으로 파괴인성을 측정하였는데, 그림 5에 Vicker's 경도계로 indentation한 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 정상적인 입자형상을 갖는 그림 5(a)에는 약간의 균열이 발생하였으나 그림 5(b)의 불규칙한 입자형상을 갖는 시편에서는 가해진 하중에서 균열의 진행을 관찰할 수 없었기 때문에 본 실험에서 불규칙 입자형상을 갖도록 제조된 시편들의 파괴 인성치를 직접적으로 측정하는 것은 불가능하였다. Ce-TZP에서 indentation 시 균열의 발생이 어려운 것은 plastic deformation이 나타나기 때문인 것으로 알려져 있으며,<sup>18,19)</sup> 가해진 하중의 크기가 500N이하인 경우와 600N 이상인 경우에 따라 균열의 형태가 달라 파괴인성 값도 변하는 것으로 알려져 있다.<sup>20)</sup>

그러나 본 실험의 경우 정상적인 입자형상을 갖는 그림 5(a)에서 나타난 균열의 크기로부터 파괴인성 값( $K_{IC}$ )을 측정할 결과, 약  $17.6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 의 파괴성값을 나타내었는데, 이러한 결과로 미루어 indentation 시 균열이 나타나지 않은 불규칙 입자형상의 시편들의 파괴인성치는 최소  $17.6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  이상인 것으로 추측되었다. 그림5에서 알 수 있듯이, indentation 시 이트리아를 첨가하지 않은 Ce-TZP보다 이트리아를 첨가한 Ce-TZP 시편에서의 압흔 크기가 더 크게 나타났는데, 이는 이트리아를 첨가하여 불규칙 입자형상을 창출함으로써 파괴인성은 증진되었으나, 제 2 안정화제의 첨가에 의해 입자크기 증가 및 정방정상의

tetragonality 감소에 의하여 강도나 경도값이 감소하였기 때문에 판단되며, 이러한 경향은 이전의 보고서에서도 확인된 바 있다.<sup>19,21)</sup>

4. 결 론

본 연구에서는 세리아 안정화 지르코니아 세라믹스 내에 이트리아를 침적법으로 도핑시켜 도핑된 이트리아의 양과 열처리 조건을 제어하여 입계가 변형된 불규칙 입자형상의 미세구조를 갖는 고인성의 정방정상 지르코니아 세라믹스를 제조할 수 있었다. 입자형상의 불규칙한 정도는 첨가된 이트리아의 양에 비례하여 증가하였는데, 이트리아의 도핑 및 확산이 잘 일어난 시편의 표면부에서는 불규칙 입자형상의 미세구조가 나타난 반면, 시편의 내부로 갈수록 도핑되지 않은 시편과 유사한 정상적인 입자형상의 미세구조를 나타내었다. 그러나 도핑되는 이트리아의 양이 증가함에 따라 시편의 표면부와 내부 모두에서 불규칙한 입자형상을 갖는 미세구조를 나타내었다.

상압소결을 행한 경우 이트리아를 침적법을 통해 도핑시키고  $1650^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 열처리함으로써 시편의 표면부와 중심부 모두에서 불규칙한 입자형상의 미세구조를 갖는 정방정상 지르코니아를 제조할 수 있었으며, 가압소결을 행한 경우  $1350^{\circ}\text{C}$ 에서 15분간 30MPa의 압력으로 소결한 후  $1500^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 열처리를 행함으로써 입자가 미세하고 높은 밀도를 갖는 불규칙한 입자형상의 정방정상 지르코니아를 제조할 수 있었다.

불규칙 입자형상의 미세구조를 갖는 시편의 경우 indentation을 행한 후에 균열의 전파가 나타나지 않아 파괴인성 값을 직접적으로 계산할 수 없었으나, 정상적인 입자형상을 갖는 시편의 경우 파괴인성치가  $17.6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 나타난 것으로 미루어, 본 실험에서 제조된 불규칙 입자형상의 Ce-TZP 세라믹스는  $17.6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  이상의 높은 파괴인성치를 보유한 것으로 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 한국과학재단 지정 지역협력 연구센터인 (RRC) 조선대학교 수송기계부품 공장자동화 연구센터의 연구비 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C.A. Handwerker, R.L. Coble and J. E. Blendell, Adv. in Ceramics, **6**, 213 (1983).
2. J.J. Kim, B.M. Song, D.N. Yoon, J. Am. Ceram. Soc. Bull., **65**(10), 1930 (1986).
3. J. W. Jeong, D. N. Yoon, and D. Y. Kim, J. Am. Ceram. Soc., **75**(10), 2659 (1992).
4. M.J. Hoffmann and G.Petzow, Silicon Nitride Ceramics, MRS **287**, 3 (1993).
5. M. Mitomo and S. Uenosono, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 103 (1992).
6. J.K. Lee, H.H. Kang, E.G. Lee and H. Kim, J. Kor.

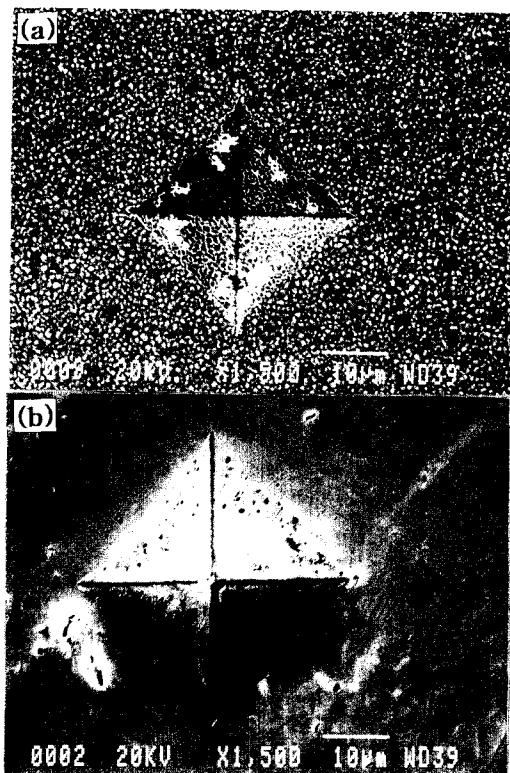


Fig. 5. Scanning electron micrographs of indented 12Ce-TZP at load of 100N with (a) normal grain shape and (b) irregular grain shape.

- Ceram. Soc., **34**(12), 1240 (1997).
7. R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, *Nature*, **258**, 703 (1975).
  8. M.Readey and C.L. Mccallen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(10), 2769 (1995).
  9. F.F. Lange, *J. Mater. Sci.*, **17**, 235 (1982).
  10. F.F. Lange, *J. Mater. Sci.*, **17**(1), 240 (1982).
  11. H. Schubert and G. Petzow, *Adv. in Ceramics*, **24A**, 21 (1988).
  12. T. Sato, T. Endo and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(5), 761 (1989).
  13. G.R. Anstis et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(9), 533 (1981).
  14. T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo, and M. Shimada, *Adv. in Ceramics* **24A**, 29 (1988).
  15. H.K. Schmid, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 387 (1991).
  16. H. Schubert, *Zirconia Ceramics*, **7**, 65 (1985).
  17. R.C. Garvie, and P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(6), 303 (1972).
  18. P.E. Reyes-Morel and I.W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(5), 343 (1988).
  19. K. Schukuma and M. Shimada, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1178 (1985).
  20. P.L.K. Matsumoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(12), c-366 (1987)
  21. J.G. Duh, H.T. Dai and B.S. Chiou, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 813 (1988).