

슬립주입에 의한 Y-TZP/Ce-TZP 다층복합체의 제조(I)

김민주 · 이윤복 · 김영우* · 전병세** · 박홍채

부산대학교 재료공학부

*포항산업과학기술연구원

**경남대학교 신소재공학부

Fabrication of Y-TZP/Ce-TZP Multilayer Composites Using Slip Casting(I)

M. J. Kim, Y. B. Lee, Y. W. Kim*, B. S. Jun** and H. C. Park

Division of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

*Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang 790-600

**Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701

(2000년 3월 30일 받음, 2000년 7월 10일 최종수정본 받음)

초 록 3Y-TZP, 12Ce-TZP 및 3Y-TZP/12Ce-TZP 현탁액의 제타포텐셜과 점도기점도의 측정으로부터 슬립주입공정에 의한 다층복합체의 제조조건을 조사하였다. 아울러 다층복합체의 소결밀도, 미세구조, 결정상에 미치는 열처리의 영향을 검토하였다. 3Y-TZP와 12Ce-TZP 현탁액의 등전점은 pH 8부근이었으나 3Y-TZP/12Ce-TZP의 등전점은 pH 8.6이었다. 현탁액은 전단속도의 증가와 더불어 점도가 감소하는 의사소성유동을 나타내었다. 15 및 20vol% 고체함량을 갖는 3Y-TZP와 3Y-TZP/12Ce-TZP 현탁액은 소량(0.3wt%)의 유기해고제의 첨가만으로 슬립주입에 적당한 유동성을 보유했으나, 12Ce-TZP의 경우는 점도를 감소시키기 위하여 부가적인 전해질이 필요하였다. 이론밀도의 98% 이상을 보유하고 0.3~2.2 μ m의 입경을 갖는 치밀한 다층복합체가 1500 $^{\circ}$ C 소결로 얻어졌다.

Abstract From the zeta potential and apparent viscosity measurements of 3Y-TZP, 12Ce-TZP and 3Y-TZP/12Ce-TZP suspensions, the conditions for the preparation of multilayer composites by slip casting processing have been examined. The influence of heat treatment on the sintered density, microstructure and crystalline phase of multilayer composites was also studied. The isoelectric point of both 3Y-TZP and 12Ce-TZP suspensions was near pH 8 and that of 3Y-TZP/12Ce-TZP was at pH 8.6. The suspensions exhibited pseudoplastic flow, showing a decrease in viscosity with increasing shear stress. A small(0.3wt%) addition of an organic deflocculant gave 3Y-TZP and 3Y-TZP/12Ce-TZP suspensions with 15 and 20vol% solid contents an appropriate fluidity for slip casting but an additional electrolyte was required in 12Ce-TZP for reducing viscosity. Dense(>98% of theoretical) multilayer composites with grain size of 0.3~2.2 μ m were obtained after sintering at 1500 $^{\circ}$ C.

Key words : multilayer composites, slip casting, Y-TZP/Ce-TZP

1. 서 론

안정화제로서 Y_2O_3 가 첨가된 정방정 ZrO_2 다결정(Y_2O_3 -stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals, Y-TZP)은 우수한 기계적 성질을 보유하는 고인성 세라믹재료이다.^{1~3)} 그러나 Y-TZP의 기계적 성질은 대기중이나 습기를 다량 함유하고 있는 분위기중에서 저온시효동안 현저히 감소한다.^{4~6)} 한편, CeO_2 를 함유하는 정방정 ZrO_2 다결정(Ce-TZP)은 Y-TZP에 비하여 우수한 열적·화학적 안정성 및 높은 파괴인성을 가지나 강도는 상대적으로 낮다. 따라서 이들 두 물질의 다층화를 적절히 설계함으로써 개개의 단상의 물질이 갖는 단점을 어느정도 상쇄하고 다층복합체에서 거시적으로 작용하는 계면기구^{9,10)}에 의한 인성의 향상을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

다층복합체의 제조에 사용되는 가장 보편적인 기술은 얇

고 넓은 크기의 기물을 만들 수 있는 doctor-blade법^{11,12)}이나, 잘 분산된 슬립을 석고 등의 다공성 몰드에 주입함으로써 복잡한 형상을 갖는 기물을 단순조작으로 성형할 수 있는 슬립주입법이 있다. 슬립주입성형에 있어서 무엇보다 중요한 것은 액상내에 분산되어 있는 미세한 세라믹분말의 현탁액으로 구성되는 슬립의 레올로지성질을 조정하는 것이다. 입자/액체계에 있어서의 레올로지 성질은 특히 입자의 분산상태에 따라서 달라진다.

현탁액의 성질을 설명할 때 이용되는 유용한 수단은 전기 이중층이론(electrical double-layer theory)이다. 이 이론에 따르면, 친액성(lyophobic) 콜로이드계의 안정성은 정전기적 반발력과 van der Waals인력의 합인 포텐셜 에너지곡선(potential energy curve)에 의해서 설명되어진다. 포텐셜 에너지곡선의 모양은 전기이중층의 구조(제타 전위와 이온농도)에 의존한다. 반발력이 지배적일 때는 현

탁액은 잘 분산되고 치밀한 침전물이 만들어지며 뉴우튼 레올로지 유동곡선(Newtonian rheological flow curve)을 나타낸다. 반면에, 인력이 지배적인 현탁액에 있어서는 응집구조가 잘 발달하며 그 결과 침전물의 부피밀도는 낮아지며 외가소성 레올로지거동(pseudoplastic rheological behavior)을 나타낸다. 따라서 성형물의 높은 부피밀도는 잘 분산된 제로부터 얻을 수 있다.

Pierre(1952)¹³⁾가 처음으로 지르코니아-몰-PVA-염산계에 있어서 pH/점도관계를 조사한 이래 Masson 등¹⁴⁾은 에탄올을 기본으로 하는 현탁액으로부터 CaO 안정화 지르코니아의 슬립주입에 대하여, Taguchi 등^{15,16)}은 상대 밀도와 소성수축에 미치는 고체함량의 영향에 초점을 맞추어 Y-TZP의 슬립주입에 대하여, Moreno 등¹⁷⁾의 공침법으로 얻은 Y-PSZ분말의 수용액 현탁액의 레올로지와 주입에 미치는 인자의 영향에 대하여 연구하였다. Deliso 등¹⁸⁾은 2mol% Y_2O_3 를 함유하는 지르코니아와 알루미나의 불균질한 입자크기를 갖는 진한 농도(고체함량: 15vol%)의 현탁액에 있어서의 질량 이동도, 레올로지, 침전물의 부피 밀도를 조사하고 묽은(고체함량: 0.1vol%) 현탁액의 경우와 비교하였다.

본 연구에서는 슬립주입법으로 Y-TZP/Ce-TZP 다층 복합체를 제조하기 위한 적합한 슬립의 조건을 결정짓기 위하여 구성입자(3Y-TZP, 12Ce-TZP, 3Y-TZP/12Ce-TZP 혼합물)/액체계의 분산상태에 영향을 주는 중요한 다수의 인자에 대하여 검토하였다. ZrO_2 를 함유하는 수계 현탁액의 레올로지에 관한 지금까지의 연구는 m- ZrO_2 및 Y-TZP에 국한되어져 있는 것 같다. 아울러 다층복합체의 정방정상의 안정성, 부피밀도, 미세구조에 미치는 열처리의 영향을 파악하였다.

2. 실험 순서

3mol% Y_2O_3 - ZrO_2 (HSY-3.0, 제일회원소, 일본, 이하 3Y-TZP라 칭함) 및 12mol% CeO_2 - ZrO_2 (TZ-12Ce, Tosoh, 일본, 이하 12Ce-TZP라 칭함)를 출발물질로 사용하였다. 화학분석결과, 3Y-TZP의 경우 Y_2O_3 는 5.4wt% 이었고 주요 불순물(wt%)은 CaO(0.05), SiO_2 (0.15), Fe_2O_3 (0.01), TiO_2 (0.15)이었으며, 평균입경 $0.5\mu m$, 비표면적 $7.2m^2/g$ 이었다. 12Ce-TZP는 15.5wt%의 CeO_2 를 함유하였으며 평균입경 $0.4\mu m$, 비표면적 $7.7m^2/g$ 이었다. X-선회절분석결과, 이들 출발물질은 주상인 정방정상 이외에 다수의 단사정상의 존재가 확인되었다.

3Y-TZP, 12Ce-TZP 및 동일한 부피분율을 갖는 3Y-TZP/12Ce-TZP 분말을 각각 증류수에 넣어 초음파 분산시킨 현탁액(0.04g/cc)의 콜로이드 안정성을 제타포텐셜 측정(Zetasizer, Model ZET 5004, Malvern)을 통하여 pH의 함수로써 조사하였다. HCl(4M)과 NaOH(4M)를 첨가함으로써 각각 산과 염기의 조건으로 pH를 조절하였다.

15 및 20vol% 고체함량을 가지고 분산제로서 0.3wt% DARVAN-C(R. T. Vanderbilt)를 첨가한 수계 현탁액을

3시간 불밀링한 후, 점도계(Model DV-II+, Brookfield)를 사용하여 해당 점도를 측정하였다. 15 vol%의 3Y-TZP, 12Ce-TZP, 3Y-TZP/12Ce-TZP를 함유하는 불밀링한 후의 현탁액의 pH는 각각 8.4, 7.4, 7.7이었다. 20vol% 현탁액의 pH도 이와 유사하였다.

15vol% 고체입자를 함유하는 현탁액(0.3wt% 분산제 함유)을 층 'A'(12Ce-TZP), 층 'B'(3Y-TZP/12Ce-TZP), 층 'C'(3Y-TZP), 층 'B', 층 'A'의 순서로 비대칭성 3층 및 대칭성 5층이 되게끔 석고 모듈드(50mm×25mm×15mm)에 주입하여 제조한 시편을 1400~1600°C 범위의 원하는 온도에서 각각 2시간동안 소성하였다. 이때 12Ce-TZP 현탁액의 경우는 점도가 너무 높아 이를 적당한 수준으로 낮추기 위하여 암모니아수(28%, 특급시약, Yakuri Pure Chemicals, 일본)를 사용하여 pH를 조절하였다. 소결체의 부피밀도를 물을 매체로하여 아르키메데스법으로 구하였으며, 연마 후 열에칭한 파단면을 SEM으로 미세구조를 관찰하였고, 상분석을 XRD로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

TZP분말의 제타포텐셜을 pH의 함수로써 그림 1에 나타내었다. 3Y-TZP/12Ce-TZP의 등전점(isoelectric point, iep)은 pH 8.6부근에서 존재하였으며, 이는 3Y-TZP의 pH_{iep} 7.9, 12Ce-TZP의 pH_{iep} 8에 비하여 다소 높았다. 안정화제의 상대적으로 높은 pH_{iep} ¹⁹⁾로 인하여 TZP의 pH_{iep} 는 순수한 지르코니아의 그것(5~6.5)^{17,20)}에 비하여 다소 높은 것으로 나타났다. 그러나 안정화제의 고용만으로 TZP의 높은 pH_{iep} 를 설명하기에는 무리가 따르는 것 같다. CeO_2 의 pH_{iep} (6.75)에 비하여 Y_2O_3 의 그것(8.95)이 상당히 높은¹⁹⁾데도 불구하고 이들을 각각 고용한 12Ce-TZP와 3Y-TZP의 등전점은 거의 동일하였으며, 또한 이들의 혼합물인 3Y-TZP/12Ce-TZP의 경우도 일반적인 혼합법칙을 따르지 않았다. 수계 현탁액에서 고체산화물의 등전점은 여러 인자, 즉 양전하, 수화, 불순물, 구조 및 화학적 결합, 양이온 크기 및 전하 등의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 또한, 제타포텐셜은 현탁액내에서 주로 고체입자의 표면성질에 의해서 좌우된다. 따라서 순수한 단일

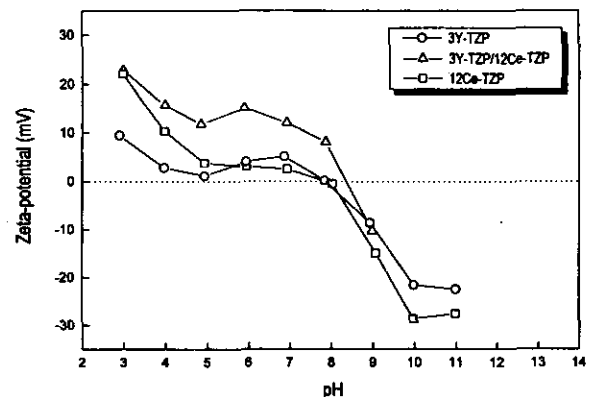


Fig. 1. Zeta-potential of 3Y-TZP, 3Y-TZP/12Ce-TZP and 12Ce-TZP suspensions as a function of pH.

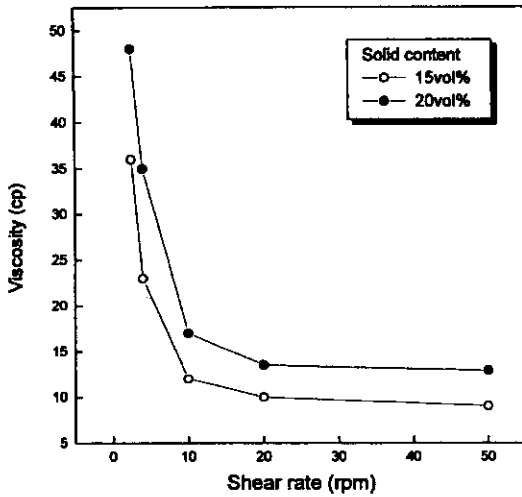


Fig. 2. Apparent viscosity of 3Y-TZP aqueous slips as a function of shear rate.

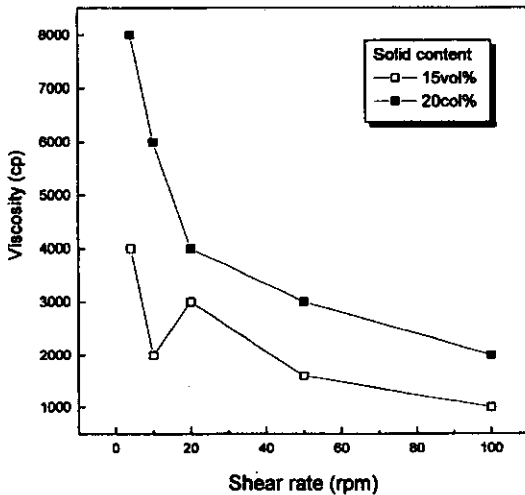


Fig. 3. Apparent viscosity of 12Ce-TZP aqueous slips as a function of shear rate.

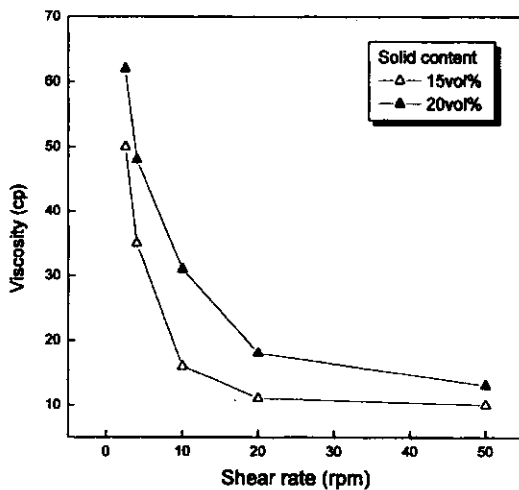


Fig. 4. Apparent viscosity of 3Y-TZP/12Ce-TZP aqueous slips as a function of shear rate.

산화물의 등전점의 비교만으로 이들을 함유하는 고용체의

등전점을 신뢰성을 가지고 예측하기는 어렵다고 생각된다. 고용체의 경우, 높은 등전점을 갖는 물질을 함유한 경우가 낮은 등전점을 갖는 물질을 함유한 경우에 비하여 반드시 높은 등전점을 나타낸다고는 볼 수 없을 것 같다.

전기이중층이론은 묽은 농도의 현탁액에 대하여 타당하다. 그러나 슬립주입용 현탁액은 가능한 한 높은 고체함량을 가지는 것이 바람직하다. 따라서 슬립주입용과 같은 진한 농도의 분산상을 갖는 현탁액의 경우는 입자사이에 작용하는 힘이 긴 범위에 걸쳐서 유효하고, 또한 거리에 따라서 그 힘의 영향이 변하기 때문에 제타포텐셜만으로 계의 거동을 설명하기에는 불충분하다.²¹⁾

그림 2~4는 전단속도의 변화에 대한 슬립의 겔보기점도를 나타낸 것이다. 슬립의 점도는 고체의 부피분율에 의존하였다. 전단속도가 증가할수록 점도가 감소하는 의사소성 유동 (pseudo-plastic flow) 을 나타내었다. 이것은 전단속도의 증가와 더불어 입자간의 상호작용에 의해서 형성된 응집구조의 파괴로 인하여 다공성 응집입자 사이의 공극까지를 포함하는 분산입자의 유효체적분율이 낮아지기 때문이라 생각된다.

12Ce-TZP를 15 및 20vol% 함유하는 현탁액은 슬립주입용으로 사용하기에는 부적당할 정도로 점도가 너무 높았다 (그림 3).¹⁷⁾ 따라서 이 현탁액에 NH₄OH 용액을 첨가하여 pH (≥8.7) 를 조절시키면서 겔보기 점도의 변화 (전단속도 50rpm) 를 조사하여 그림 5에 나타내었다. 현탁액의 점도는 pH에 민감하게 의존하였으며 pH가 7.4에서 등전점 이상으로 증가하면서 점도는 현저히 감소하였다. 아울러 주어진 pH 범위내 (≥8.7) 에서 가장 높은 점도 및 가장 낮은 점도를 각각 나타내는 pH 조건에서 전단속도에 따른 현탁액의 점도의 변화를 그림 6, 7에 나타내었다. 동일한 고체함량을 갖는 경우 낮은 pH에 있어서가 높은 pH에 있어서보다 분산안정성에 미치는 전단속도의 영향은 현저하였다. 동일한 량 (0.3wt%) 의 분산제를 사용한 경우 pH가 낮을수록 제타퍼텐셜과 이중층을 가진 입자사이에 반발퍼텐셜에 미치는 상대적으로 작고 따라서 전단속도의 증가와 더불어 유체역학적 작용에 의해서 파괴되어지는 보다 많은 량의 응집입자를 함유하기 때문으로 생각된다. 따라서 전단흐름하에서 응집입자를 함유하는 현탁액에 있어서 분산의 정도는 전해질의 첨가량 및 전단속도에 의존한다고 할 수 있다.

0.3wt% 분산제를 함유하는 15 vol%의 3Y-TZP (pH 8.4), 3Y-TZP/12Ce-TZP (pH 7.4), 12Ce-TZP (pH 9.2) 의 각각의 현탁액을 전단속도 50rpm하에서 겔보기점도의 정상치에 도달하게한 후, 석고모ULD에 교대로 주입하여 다층화를 시도하였다. 1500℃ 소결체의 X-선회절패턴을 그림 8에 나타내었다. 주상인 정방정 이외에 입방정과 단사정의 존재가 확인되었다. 회절강도의 미소한 변화를 제외하고는 소결온도에 관계없이 거의 유사한 회절패턴을 나타내었다. 열처리온도의 증가와 더불어 복합체의 상대소결밀도 (12Ce-TZP의 이론밀도 6.2g/cm³ 기준) 는 94.7% (1400℃) 에서 98.7% (1500℃) 로 증가하다가 1600℃ (98.1%) 에서는 다소간 감소하였다. 1600℃에서의 소결밀도의 감

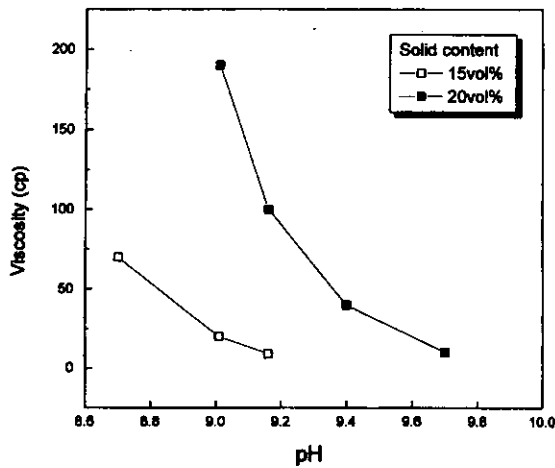


Fig. 5. Apparent viscosity of 12Ce-TZP aqueous slips as a function of pH (shear rate=50rpm).

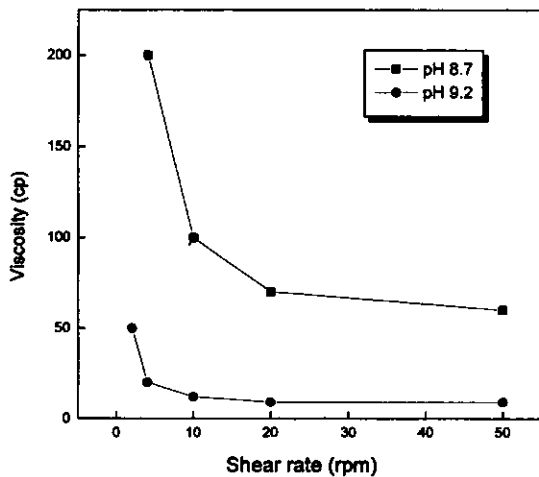


Fig. 6. Apparent viscosity of 15vol% 12Ce-TZP aqueous slips as a function of shear rate.

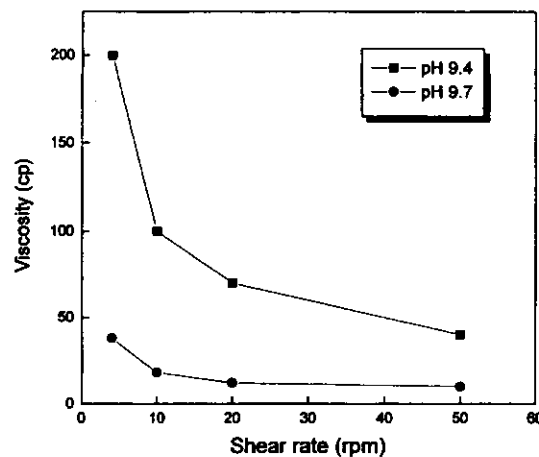


Fig. 7. Apparent viscosity of 20vol% 12Ce-TZP aqueous slips as a function of shear rate.

소는 입성장으로 인하여 냉각시 입계크기 이상의 보다 많은

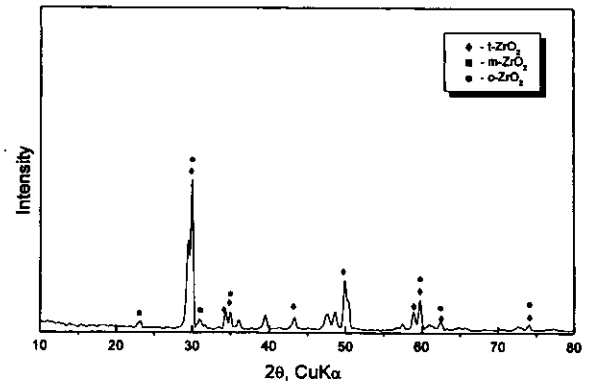


Fig. 8. X-ray diffraction patterns for Y-TZP/Ce-TZP multi-layer composite sintered at 1500°C for 2h.

정방정 입자가 단사정으로의 자발적인 상변태 및 정방정보다 밀도가 낮은²²⁾ 입방정상의 분율이 증가하였기 때문이라 생각된다. 1500 °C에서 2시간 소결한 복합체의 층 'A', 'B', 'C'의 미세구조를 그림 9에 나타내었다. 3Y-TZP로 구성되어 있는 층 'C' (<0.3 μ m)는 12Ce-TZP로 구성되어 있는 층 'A' (<2.2 μ m)에 비하여 전반적으로 입자의 크기가 작았으며, 이들이 혼합되어져 있는 층 'B'는 그 사이값을 가졌다. 소결온도의 증가 (>1200°C)에 따른 3Y-TZP의 입성장은 solute drag mechanism에 의해서 억제되어지는^{23, 24)} 반면에 12Ce-TZP에 있어서는 이 기구의 결여^{23~27)}로 인하여 입성장이 상대적으로 크다. 소결온도가 1600°C로 증가할 때 입성장 속도의 증가는 12Ce-TZP(층 'A')에 비하여 입자크기가 작은 3Y-TZP(층 'C')의 경우가 현저하였다(그림 10).

4. 결 론

1) 지르코니아의 등전점은 안정화제의 종류에 따라서 어느정도 상이하였다. 3Y-TZP/12Ce-TZP 수(H₂O)계 현탁액의 pH_{iep}는 8.6정도로 3Y-TZP(pH_{iep} 7.9) 및 12Ce-TZP(pH_{iep} 8)에 비하여 다소간 높았다.

2) 0.3wt% 분산제(Darvan-C)의 사용만으로는 \geq 15vol%의 12Ce-TZP를 함유하는 현탁액의 점도가 슬립 주입을 하기에 부적당할 정도로 너무 높았으며, 부가적으로 전해질(NH₄OH)을 사용하여 pH를 ~9.2로 조절함으로써 점도를 현저히 낮출 수 있었다.

3) 1500 °C 소결시 정방정을 주된 상으로 하고 층에 따라 입자크기가 다소 상이한(0.3~2.2 μ m) 이론밀도의 98% 이상인 치밀한 다층복합체를 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 (1998)년 한국학술진흥재단의 학술연구비(과제번호: 1998-017-E00144)에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드린다.

참고 문헌

1. K. Kobayashi and T. Masaki, Bull. Jpn. Ceram.

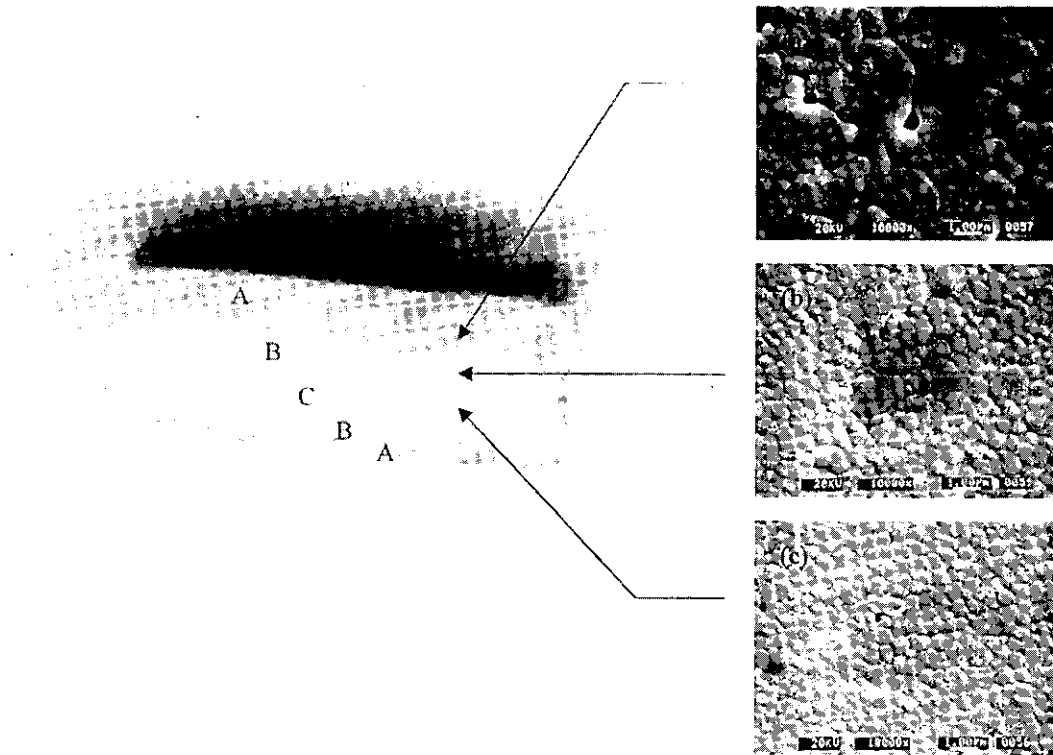
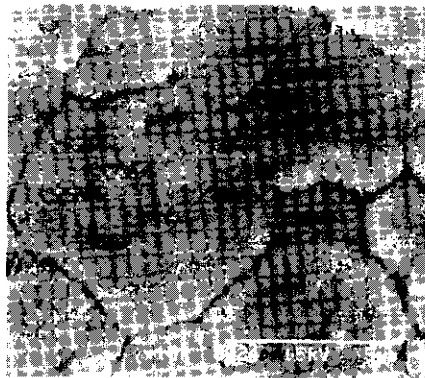
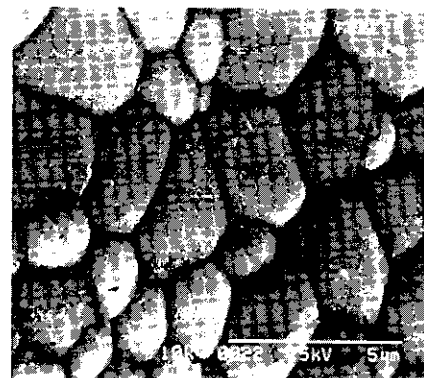


Fig. 9. Scanning electron micrographs of the layer (a) 'A'(12Ce-TZP) (b) 'B'(3Y-TZP/12Ce-TZP) and (c) 'C'(3Y-TZP) of the composite sintered at 1500°C.



(a)



(b)

Fig. 10. Scanning electron micrographs of the layer (a) 'A'(12Ce-TZP) and (b) 'C'(3Y-TZP) of the composite sintered at 1600°C.

1. Soc., 17, 427 (1982).
2. D.L. Porter and A.H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (3-4), 183 (1977).
3. D.J. Clough, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **6**(9-10), 1244 (1985).
4. M. Ruhle, N. Claussen and A.H. Heuer, *Science and Technology of Zirconia II*, pp. 352-370, Edited by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, (1984).
5. T. Sato, S. Ohtaki and M. Shimada, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1466 (1985).
6. T. Sato and M. Shimada, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** (10), 1382 (1985).
7. A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, *Science and Technology of Zirconia III*, pp. 39-47, Edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, (1988).
8. W. Watanabe, S. Iio and I. Fukuura, *Science and Technology of Zirconia II*, pp. 391-398, Edited by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, (1984).
9. N. Claussen and J. Steeb, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (9-10), 457 (1976).
10. P. Boch, T. Chartier and M. Huttepain, *J. Am.*

- Ceram. Soc., **69**(8), C-191 (1986).
11. R.E. Mistler, Am. Ceram. Soc. Bull., **52**(11), 850 (1973).
 12. J.C. Williams, *Treatise on Materials Science and Technology*, pp. 173-198, Academic Press, New York, (1976).
 13. P.D.S. St. Pierre, Trans. Brit. Ceram. Soc., **51**(4), 26 (1952).
 14. C.R. Masson, S.G. Whiteway and C.A. Collings, Am. Ceram. Soc. Bull., **42**(12), 745 (1963).
 15. H. Taguchi, Y. Takahashi and H. Miyamoto, Am. Ceram. Soc. Bull., **64**(2), 325 (1985).
 16. H. Taguchi, Y. Takahashi and H. Miyamoto, J. Am. Ceram. Soc., **68**(10), C-264 (1985).
 17. R. Moreno, J. Requena and J. S. Moya, J. Am. Ceram. Soc., **71**(12), 1036 (1988).
 18. E.M. Deliso, A.S. Rao and W.R. Cannon, *Ceramic Powder Science*, pp. 525-535, Edited by G.L. Messing, K.S. Mazdhyasni, J.W. McCauley and R.A. Haber, The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, (1987).
 19. G.A. Parks, Chem. Rev., **65**(2), 177 (1965).
 20. E.M. Deliso, W.R. Cannon and A.S. Rao, *Science and Technology of Zirconia III*, pp. 335-341, Edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, (1988).
 21. R.P. Long and S. Ross, J. Colloid Sci., **26**(4), 434 (1968).
 22. D.J. Green, R.H. J. Hannink and M.V. Swain, *Transformation Toughened Ceramics*, pp. 220-221, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1989).
 23. G.S.A.M. Theunissen, A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, J. Eur. Ceram. Soc., **9**, 251 (1992).
 24. M.M.R. Boutz, A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, J. Eur. Ceram. Soc., **13**, 89 (1994).
 25. G.S.A.M. Theunissen, A.J.A. Winnubst and A. J. Burggraaf, J. Mater. Sci., **27**, 5057 (1992).
 26. S. Hwang and I. Chen, J. Am. Ceram. Soc., **73**(11), 3269 (1990).
 27. D.D. Ipadhyaya, R. Bhat, S. Ramanathan and S.K. Roy, J. Eur. Ceram. Soc., **14**, 337 (1994).