

불규칙 입자형상을 갖는 세리아 안정화 지르코니아 세라믹스의 제조

강현희 · 이종국

조선대학교 재료공학과
(1998년 12월 22일 접수)

Preparation of Ceria-stabilized Zirconia Ceramics with Irregular Grain Shape

Hyun-Hee Kang and Jong-Kook Lee

Department of Materials Engineering, Chosun University, Kwang-Ju 501-759, Korea
(Received December 22, 1998)

초 록

세리아 안정화 지르코니아 세라믹스 내에 세리아를 침적법으로 도핑시켜 도핑된 세리아의 양과 열처리 조건을 제어함으로써 입계가 변형된 불규칙 입자형상의 미세구조를 갖는 고인성의 정방정상 지르코니아 세라믹스를 제조하였다. 입자형상의 불규칙 정도는 첨가된 세리아의 양에 비례하였으며, 도핑된 세리아의 양이 너무 많을 경우 입계가 다시 정상적인 입계이동의 방향으로 역이동하는 것을 관찰할 수 있었다. 0.2 M 농도의 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 수용액에 재침적하여 소결 후 열처리를 행한 시편이 입계 길이가 23.6 μm 로 불규칙도가 가장 크게 나타났으며, 상분석 결과 대부분 정방정상을 유지하고 있었다. 불규칙하게 입계가 이동한 입자에서는 concave 부분과 convex 부분간의 Ce 조성차가 약 1 mol%로 나타난 반면 정상적인 형태의 입자에서는 조성차가 거의 나타나지 않았다. 정상적인 입자형상의 미세구조를 갖는 시편에서는 대부분의 파괴가 입계를 따라 진행되었으나, 세리아의 도핑에 의해 불규칙 입자형상의 미세구조를 갖는 시편은 파괴가 대부분 입내파괴로 진행되었다.

ABSTRACT

High-toughened ceria-stabilized tetragonal zirconia ceramics with irregular grain shape and undulated grain boundary was prepared by ceria doping. Irregularity of grain shapes was increased with the amount of doped ceria. But, in case of the large amount of doped ceria, grain boundary was migrated to the reverse direction of DIGM. Ceria-stabilized zirconia ceramics annealed at 1650°C for 2h after twice dippings into cerium nitrate solution of 0.2 M and sintering at 1500°C for 2h showed the highest grain boundary length with a value of 23.6 μm . Ceria concentration difference between convex and concave sides in irregular grains was observed over 1 mol%, but, not observed in normal grains. Specimens with normal grain shape showed intergranular fracture mode, whereas the specimens with irregular grain shape showed transgranular fracture mode.

Key words : Ceria-stabilized zirconia, Ceria Doping, Irregular grain shapes, Fracture toughness

1. 서 론

세라믹스의 기계적인 성질은 그 미세구조와 매우 밀접한 관계를 갖고 있으며, 따라서 이들간의 상관관계를 찾아내어 제조공정과 미세구조를 적절히 제어하면 재료의 강도 및 파괴인성 등이 향상된 우수한 재료를 개발할 수 있다.¹⁾ 특히 신소재로서 모든 산업분야에서 인정받고 있는 세라믹스는 우수한 물성에도 불구하고 취성재료라는 약점 때문에 구조재료로의 응용에 제한을 받아왔고, 이에 따라 파괴인성을 증진시키려는 연구가 계속되어 왔다.

세라믹스 중에서도 지르코니아는 응력유기상전이(stress-induced phase transformation)라는 독특한 현상을 나타내기 때문에 파괴인성이 가장 높은 것으로 알려져 있는데, 특히 세리아 안정화 지르코니아 세라믹스는 CeO_2 가 ZrO_2 에 광범위한 범위에 걸쳐 고용되어 정방정상을 형성하며, 소결체의 입자크기가 30 μm 까지도 상온에서 준안정 상태로 유지될 수 있기 때문에 제조공정이 용이하며 파괴인성이 높은 장점을 가지고 있다.²⁾

입계가 존재하는 다결정체의 경우 모상에 용해도를 갖는 용질이 입계를 통해서 공급되면 기존의 입계는 이

등을 하고, 이동하는 입계 후방에 새로운 조성의 고용체가 형성되는 현상이 일어난다. 이러한 현상이 일어나면 일반적인 입계이동과는 반대로 입계가 곡률중심의 반대방향으로 이동하면서 입계의 면적이 오히려 증가하게 되는데, 이와같이 용질의 입계확산에 의한 입계이동현상을 일컬어 확산구동 입계이동(diffusion-induced grain boundary migration; 이하 DIGM으로 표기) 또는 화학구동 입계이동(chemically induced grain boundary migration)이라 하며,³⁾ 이러한 확산구동 입계이동 현상을 이용하면 지르코니아 세라믹스의 파괴인성을 증진시킬 수 있다.

현재 정상적인 입자형상을 갖는 소결체는 입내파괴와 입계파괴가 동시에 일어나는데, 입내파괴의 경우 균열전파 길이는 짧으나, 응력유기상전이가 활발하게 일어나 인성증진의 효과를 발현하고, 반면에 입계를 따라 균열이 전파되는 경우에는 균열전파 경로를 증가시킴으로써 인성이 증진된다. 따라서 불규칙 입자형상의 미세구조를 갖는 고전이도의 정방정상 지르코니아를 제조하게 될 경우 파괴 형태를 입계파괴에서 입내파괴로 변화시켜 응력유기상전이 효과를 극대화시킬 수 있고,^{4,5)} 입자형상을 불규칙화 함으로써 입계파괴를 일으키는 입자에 있어서 균열전파 경로의 증가에 의해 인성증진 효과를 나타내게 된다.⁶⁻⁸⁾

본 연구에서는 불규칙 입자형상의 창출을 위하여 확산구동입계이동 현상을 이용하였는데, 세리아 안정화 지르코니아 세라믹스 내에 세리아를 침적법으로 도핑하여 세리아의 양과 열처리 조건을 제어함으로써 불규칙 입자형상의 미세구조를 갖는 세리아 안정화 지르코니아 세라믹스를 제조하고자 하였다.

2. 실험방법

출발 원료로는 일본 Tosoh사에서 분무 건조법으로 제조된, 평균 입자 크기가 0.3 μm 이고 비표면적이 12 m^2/g , 결정립 크기가 180 \AA 인 12Ce-TZP 과립 분말을 사용하였다. 성형체는 200 MPa의 압력으로 15초간 정수압성형(cold isostatic pressing)을 행하여 제조하였으며, ceria를 도핑시키기 위한 초기용액은 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 염을 증류수에 각각 0.2 M과 1 M의 농도로 용해시켜 각각 제조하였다. 성형체를 각각의 용액내에 5분간 침적하여 공기중에서 건조시켰으며, 도핑되는 ceria의 양을 조절하기 위하여 건조 후 재침적에 의하여 ceria를 도핑시켰다.

도핑 후 공기중에서 건조된 성형체는 200 MPa의 압력으로 다시 CIP를 행하였으며, 전기로를 사용하여 1500°C에서 2시간 소결하였고, 열처리에 따른 미세구조 및 물성의 변화를 관찰하기 위하여 1650°C에서 2시간

열처리를 행하였다.

한편 세리아의 첨가방법에 따른 입계이동의 거동을 살펴보기 위하여 12Ce-TZP powder와 0.2M 농도의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 mixing 하여 80°C의 oven에서 48시간 건조시킨후 체조립을 행하여 제조된 분말로 세리아가 첨가된 성형체를 제조하였다.

제조된 시편의 결정상을 확인하고자 XRD(X-ray diffractometer)로 상분석을 행하였는데, 사용된 X-선원은 Cu K α 이었고, 튜브 전압 40 kV, 튜브 전류 20 mA, scan speed는 2°/min로 하여 분석하였다. 시편의 미세구조를 주사전자현미경(scanning electron microscopy)으로 관찰하였고, EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 도핑된 세리아의 양을 측정하였으며, 평균 입자크기 및 입계면적은 화상처리기(Material-Pro)를 사용하여 구하였다. 주사전자현미경(scanning electron microscopy)으로 시편의 파단면을 관찰하였으며 파단면에서의 균열전파거동을 분석하여 불규칙 입자형상을 갖는 지르코니아 시편에서의 균열전파기구를 해석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 세리아의 첨가방법에 따른 입자형상과 미세구조 변화

세리아를 첨가시키는 방법에 따른 입자의 형상변화 여부를 확인하기 위하여 시편 하나는 0.2 M 농도의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 침적시켜 도핑하여 제조하였고, 또 다른 하나는 12Ce-TZP powder와 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 mixing하여 제조한 분말을 사용하여 시편을 각각 제조하였다. 두 개의 시편을 1650°C에서 2시간 열처리하여 전자현미경으로 관찰한 결과 Fig. 1과 같은 미세구조를 얻을 수 있었다. 침적법으로 세리아를 도핑한 Fig. 1(b)의 경우 불규칙한 입계 이동에 의해 입자의 형상이 매우 불규칙하게 변화되어 있으나, 혼합법으로 세리아를 첨가한 Fig. 1(a)의 경우에는 열처리에 의해 입성장이 일어났을 뿐 Fig. 1(b)와 같은 불규칙한 입계의 이동은 관찰할 수 없었다. 따라서 불규칙한 입계의 이동은 성형체의 dipping에 의해서만 일어나는 것으로 관찰되었다.

3.2. 세리아를 도핑한 Ce-TZP의 입자형상과 미세구조의 변화

Fig. 2에는 순수한 12Ce-TZP와 0.2 M의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 침적하여 세리아를 도핑시킨 12Ce-TZP를 1500°C에서 2시간 소결한 후 전자현미경으로 관찰한 사진을 나타내었다. 순수한 12Ce-TZP시편의 경우 평균 입자크기는 0.9 μm 이었으며 세리아를 도핑시킨 경우에는 1.12 μm 로 다소 증가하였을 뿐 입자형상은 도

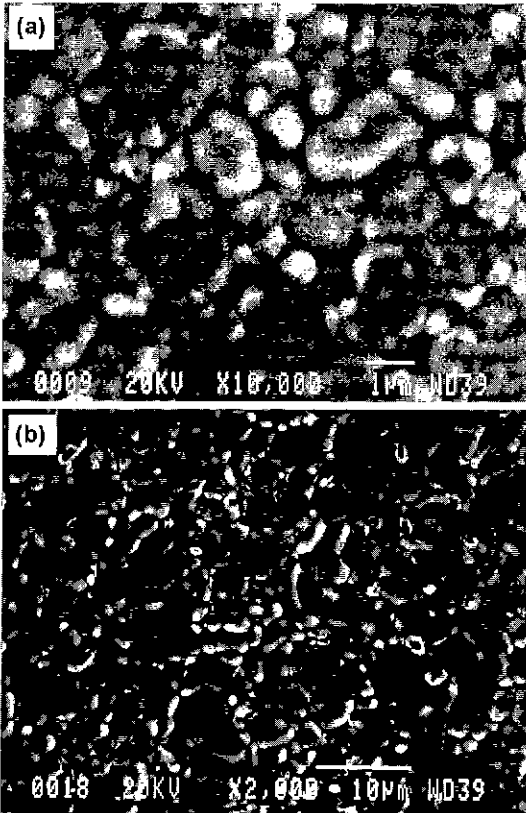


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) ceria-doped 12Ce-TZP prepared by the mixture of 12Ce-TZP powder and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution and (b) ceria-doped 12Ce-TZP prepared by dipping the compact into $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution. Specimens were sintered at 1500°C for 2 h and subsequently annealed at 1650°C for 2 h.

평되지 않은 경우와 비교하여 큰 변화를 보이지 않았다. 도핑되지 않은 시편에 비해 세리아를 첨가한 시편들은 입자크기가 증가하였으며, 0.2 M 농도의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 도핑한 시편의 경우보다 1 M 농도의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 도핑한 시편들의 평균 입자크기가 크게 나타났다. 세리아를 도핑한 시편에서 입자크기가 증가하는 것은 안정화제의 양이 증가하기 때문인데, 지르코니아 세라믹스의 경우 안정화제(이트리아, 세리아, 마그네시아 등)의 양이 증가하면 증가할수록 입성장 속도가 증가하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾

Fig. 2에서와 같이 0.2 M 농도의 수용액에 침적하여 세리아를 도핑한 후 소결한 시편의 미세구조가 도핑되지 않은 시편의 미세구조와 비교하여 입자형상의 차이가 나타나지 않은 이유는 0.2 M 농도의 수용액에 도핑시킨 경우 1500°C 의 온도로는 입계를 통한 제 2상의 확

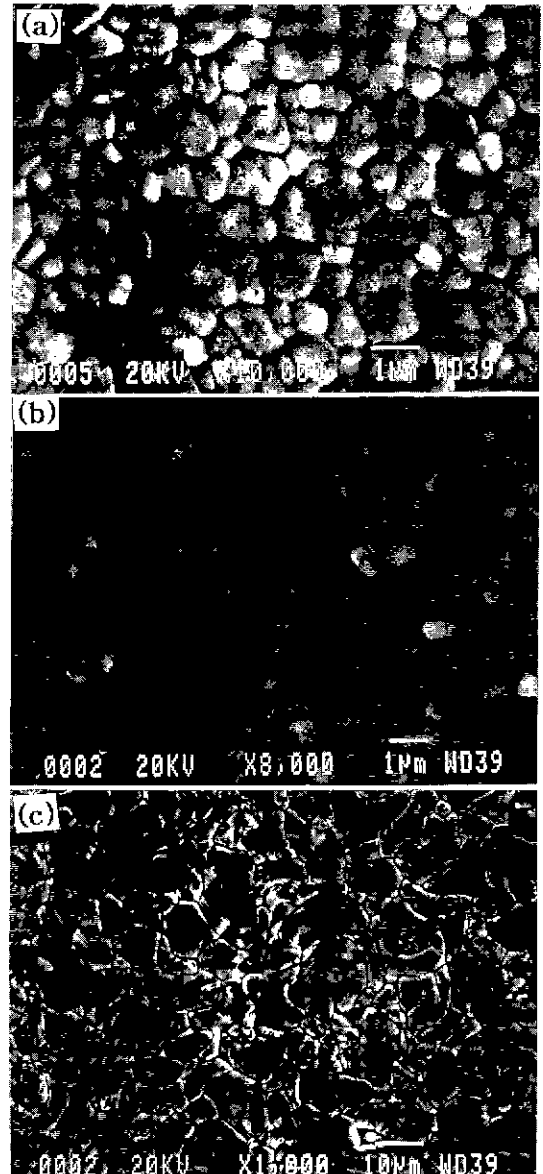


Fig. 2. Scanning electron micrographs of (a) undoped 12Ce-TZP, (b) ceria-doped 12Ce-TZP sintered at 1500°C for 2 h and (c) ceria-doped 12Ce-TZP annealed at 1650°C for 2 h after a dipping into $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution of 0.2 M and sintering at 1500°C for 2 h.

산이 활발하지 못하여 불규칙한 입계 이동을 위한 구동력이 충분하지 못하였기 때문일 것이라 사료된다. 0.2 M 농도의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 침적하여 세리아를 도핑시켜 1650°C 에서 2시간 열처리를 행한 시편의 미세구조를 Fig. 2(c)에 나타내었는데, 1500°C 에서 소결

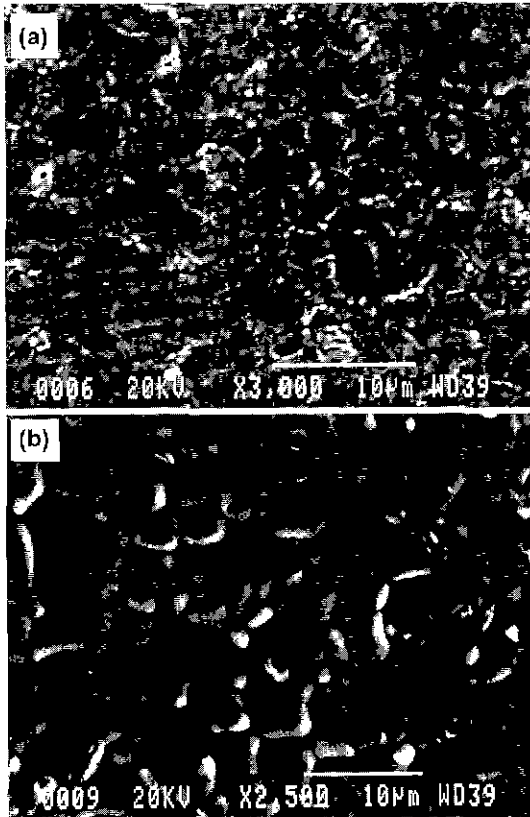


Fig. 3. Scanning electron micrographs of (a) ceria-doped 12Ce-TZP sintered at 1500°C for 2 h and (b) ceria-doped 12Ce-TZP annealed at 1650°C for 2 h after a dipping into $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ solution of 1 M and sintering at 1500°C for 2 h.

만 행한 시편(Fig. 2(b))과는 다르게 열처리를 행한 시편의 경우에는 입자형상이 매우 불규칙적이며 입계가 파도형의 곡선 형태로 변한 것을 관찰할 수 있다. 이는 열처리를 통하여 입계를 통한 세리아의 확산이 활발해

짐으로써 입자간의 조성차를 유발하고 화학적으로 불안정해진 계가 입계면적을 증가시키므로써 계의 에너지를 낮추기 위하여 입계가 이동하여 일어난 결과로 보인다.

반면에 1 M 농도의 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 수용액에 침적하여 세리아를 도핑시킨 시편을 1500°C에서 2시간 소결한 후의 시편과 1650°C에서 2시간 열처리한 시편의 미세구조를 Fig. 3에 나타내었는데, 소결만 행한 시편에서도 입자형상이 변형된 파도형(undulation)의 입자형상을 관찰할 수 있었다. 이는 1 M 농도의 수용액에 침적하였을 때는 계의 조성차가 크게 나타나서 같은 온도의 소결 조건에서도 불규칙한 입계 이동을 위한 구동력이 충분하였기 때문으로 판단된다. DIGM은 계면에서 제 2상의 조성차가 유발되어 화학적으로 불안정한 계가 입계면적을 증가시키므로써 전체 계의 에너지를 낮추기 위하여 일어나는 현상으로 모상과 확산층의 조성차가 크게 될 경우 이러한 불규칙 입자형상은 현저하게 나타나게 된다.^{10,11)}

Table 1에 세리아를 도핑시켜 각각 다른 공정에 의해 제조된 시편들의 불규칙한 입계 이동의 여부, 평균 입계 길이, grain의 convex부분과 concave부분 간의 세리아 농도차(ΔC)의 값들을 나타내었다. 표에서 ○로 표시한 것들은 불규칙한 입자가 형성되었음을 의미하며, ×는 불규칙한 입계의 이동이 일어나지 않은 경우를 표시하였다. 입계가 불규칙하게 이동한 시편의 경우 최소 농도차는 0.57로 나타났고 불규칙한 입계 이동이 일어나지 않은 시편의 경우는 농도차가 0.37로 나타났는데, 이러한 농도차의 크기는 DIGM의 구동력과 직결된다.¹²⁾

일반적으로 DIGM의 구동력은 coherency strain energy의 개념으로 설명되는데,¹²⁻¹⁵⁾ 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 교상

Table 1. Summary of Mean Grain Boundary Length and Mean Ceria Concentration Difference(ΔC) between Concave and Convex Area in Ceria-doped 12Ce-TZP

Doping condition	Sintering condition	Annealing condition	Formation of irregular grain shape (○ or ×)	Mean gram boundary length (μm)	Mean concentration difference ($C_c - C_v$)
0.2 M solution*	1500°C, 2 h	1650°C, 2 h	×	3.6	0.4
	1500°C, 2 h		○	23.6	1.3
1 M solution`	1500°C, 2 h	1650°C, 2 h	○	7.0	0.6
	1500°C, 2 h		○	19.9	1.6

Solution* : $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ solution
 C_c : ceria concentration at concave area
 C_v : ceria concentration at convex area

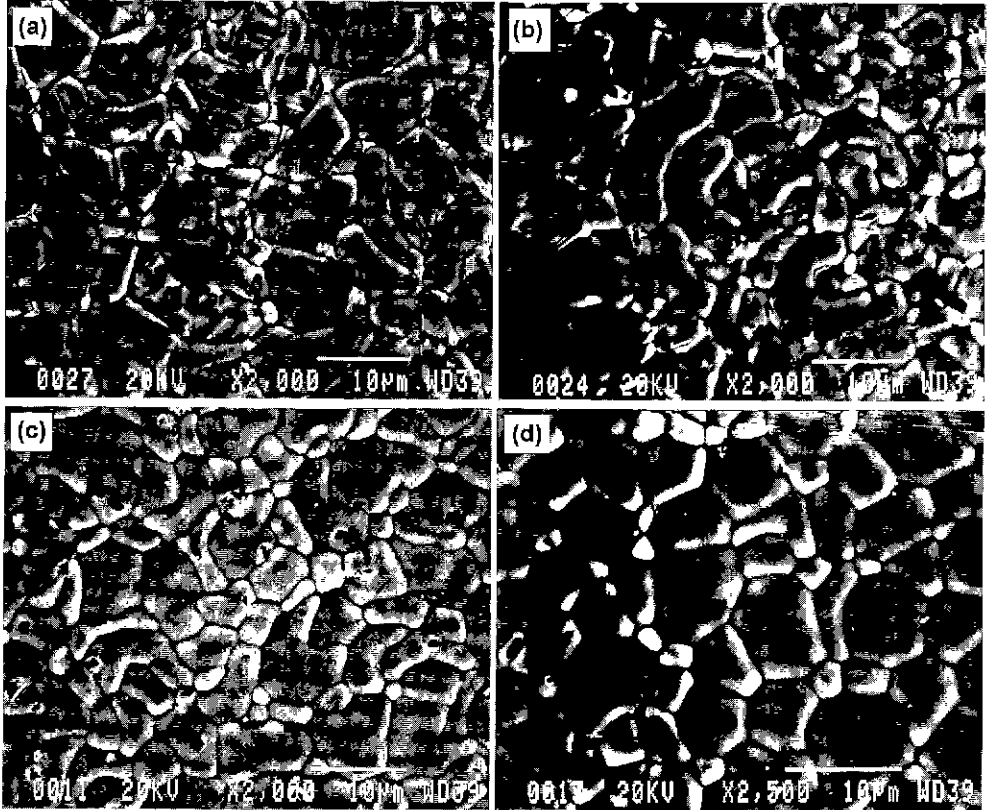


Fig. 4. Microstructural difference between surface((a), (c)) and interior ((b) and (d)) in ceria-doped 12Ce-TZP annealed at 1650°C for 2 h; (a) and (b) twice dippings into 0.2 M solution, and (c) and (d) dipping into 1 M solution respectively.

의 격자상수는 조성의 함수이므로 이 확산층은 모상과는 다른 불균일한 평형격자 상수를 갖게 된다. 따라서 coherency strain energy의 크기는 격자상수의 차이와 연관시켜 탄성계수와 농도차로 표시될 수 있고, 결과적으로 모상과 확산층 사이의 조성차의 제곱에 비례하게 된다.

입계가 불규칙하게 이동한 시편들 중에서도 0.2 M의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 침적하여 1650°C에서 2시간 열처리 행한 시편의 경우가 입자당 입계 길이가 23.6 μm 로 가장 큰 값을 나타내어 입자형상의 불규칙도가 가장 심한 것으로 나타났다. 2차원적으로 입자를 원형으로 가정할 때 면적당 원주의 길이는 반지름에 반비례하게 되므로 입자크기가 커질수록 면적당 입계길이는 작아지는 것이 일반적인 현상인데, 조성차에 의해 입계가 불규칙하게 이동한 시편들은 입성장이 많이 일어났음에도 불구하고 입자 크기에 대한 입계 길이의 비가 정상적인 입자형상을 갖는 시편에 비하여 증가하였다. 따라서 입계가 불규칙하게 이동된 경우 입계 길이의 증가에 따른

입성증진의 효과를 기대할 수 있다.

세리아를 도핑시킨 시편의 경우 표면부와 내부간의 미세구조가 큰 차이를 나타내었는데, 표면부에서는 대부분의 시편이 불규칙한 입자형상의 미세구조를 나타낸 반면 시편의 내부로 갈수록 정상적인 입자형태를 나타내었다. Fig. 4에는 0.2 M농도의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 침적시킨 시편과 1 M 농도의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 1회만 침적시킨 시편을 1650°C에서 2시간 열처리 행한 시편의 내부와 표면부의 미세구조를 나타내었다. 사진에서 알 수 있듯이 1 M 농도의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 침적하여 열처리를 행한 시편 내부와 표면부간의 미세구조에 있어서 큰 차이를 보였으나, 0.2 M 농도의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 재침적시켜 열처리 행한 시편은 표면부와 중심부 모두에서 불규칙 입자형상을 관찰할 수 있었다. 이는 세리아를 도핑시킬 때 세리아의 첨가가 시편의 표면부에서 시작되어 점차 안쪽으로 확산되기 때문에 표면부에서는 조성차가 크게 되고 따라서 입자형상의 불규칙도가 크게 나타나는 것이며, 0.2 M

농도의 수용액에 침적시켜 열처리한 경우에는 세리아가 충분히 첨가되었고 열처리에 의해서 세리아가 시편의 중심부까지 입계를 통해 확산함으로써 입자간의 조성차를 유발하였기 때문이다. 따라서 시편의 중심부에서 이러한 현상을 관찰하기 위하여는 첨가된 세리아의 도핑 및 확산이 시편내부까지 이루어질수 있도록 도핑되는 세리아의 양과 열처리조건이 제어가 필요할 것으로 생각된다.

한편 0.2 M 농도의 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 수용액에 침적시켜 열처리한 시편은 시편의 표면부에서보다 중심부의 입자들이 좀 더 불규칙화되어 있음을 관찰할 수 있는데, 이는 표면부에서는 도핑된 세리아의 양이 너무 많아서 입계의 역이동이 일어났을 것으로 판단된다. 이러한 입계의 역방향으로의 이동은 입계의 곡률 효과 때문인데,^{10,11} 입계가 이동함에 따라 이동층의 곡률은 점점 감소하게 되고 곡률에 의한 압력의 증가로 이동층의 에너지가 높아지게 된다. 따라서 곡률의 감소에 의한 이동층의 에너지 증가가 정합 변형 에너지와 같은 크기가 되면 입계 이동이 중지된다. 이러한 상태가 유지되고 있는 동안 소멸되던 입자 표면의 정합 변형이 사라지면 에너지의 균형이 깨지고 이동층의 에너지가 오히려 높은 상태가 되므로, 입계는 이동해 가던 방향과 반대 방향으로 이동하므로써 과도형의 입계는 직선적인 형태로 변화하게 된다.

이처럼 소멸되는 입자 표면의 정합 변형 에너지가 없어지는 기구는 이동이 정지된 상태에서 용질원이 계속 확산해 들어온 결과 확산층의 두께가 두꺼워져서 더 이상 모상과 정합을 유지하지 못하고 정합 파괴(coherency breaking)가 일어나는 경우와 용질원이 고갈되기 때문에 더 이상 고용층을 형성하지 못하는 경우의 두가지가 있는 것으로 알려져 있다.¹¹

3.3. 도핑된 세리아의 조성차와 입계 이동 방향

Fig. 5(a)에는 불규칙한 입계이동을 첨가된 세리아의 조성차 관점에서 해석해 보고자 EDS(Electron Dispersive Spectrometer)로 조성 분석하여 그 결과를 나타내었다. Fig. 5의 (a)경우는 1 M 농도의 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 의 수용액에 침적시킨 후 1650°C에서 2시간 열처리한 시편의 미세구조로서 concave 부분에서는 Ce의 농도가 입계보다 높게 나타났고 convex 부분에서는 상대적으로 낮은 농도를 나타내었는데, 두 부분간에 약 1 mol%의 조성차를 보였다. 한편 시편 중심부의 정상적인 형상의 입자의 경우 Fig. 5(b)에 나타난 바와 같이 입자간에 Ce의 조성차가 거의 나타나지 않았다. Schmid의 보고에서도,¹⁰ DIGM이 관찰된 Ce-TZP에서 concave한 부분의 Ce 농도가 convex한 부분의 Ce 농도보다 높게 나타나는 결과를 얻었는데, 그는 AEM 내의 EDS로 입계

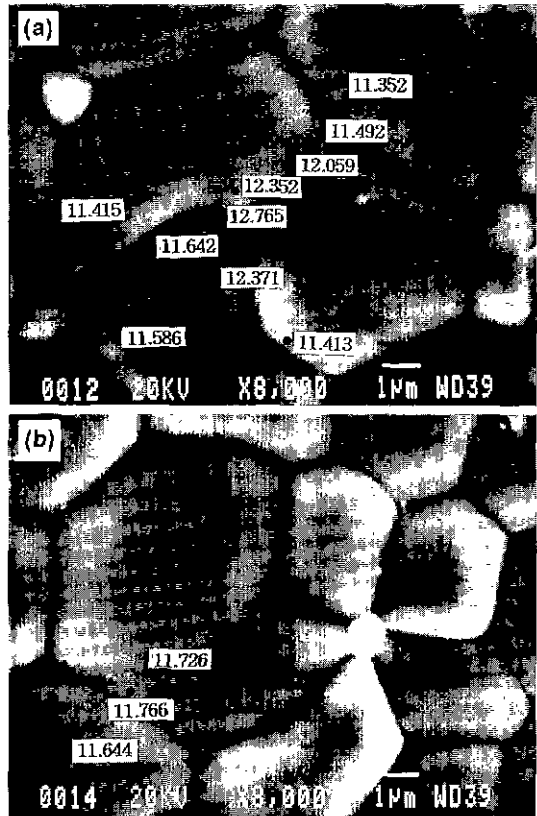


Fig. 5. Scanning electron micrographs showing the local variation of ceria concentration in (a) irregular grain and (b) normal grain.

에서 반경 20 nm되는 지점의 오목한 부분과 볼록한 부분을 분석한 결과 concave한 부분의 Ce 농도가 convex한 부분의 Ce 농도보다 약 7.5 wt% 높게 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 농도차는 입계에서 멀어질수록 크게 감소하였는데, 입계로부터 각각 200 nm 떨어진 부위의 경우 농도차는 2.5 wt% 이내로 감소하였다. 아울러 열처리한 시편의 입계내 평균 Ce 농도는 열처리 이전의 농도(초기에 첨가된 Ce 평균농도) 보다 2 wt% 이상 감소하였으며, 반면에 입계에 형성된 비정질 막(amorphous surface layer)내에는 18 wt%의 Ce가 존재하는 것을 확인하였다. Schmid 결과와 비교할 때 본 실험에서 concave한 부분과 convex한 부분의 Ce 농도차가 적게 관찰된 것은 본 실험의 경우 SEM 상에서 EDS로 관찰한 부분이 입계로부터 상대적으로 멀리 떨어진 부위의 Ce 농도를 분석하였기 때문인 것으로 판단된다.

3.4. 상분포

본 실험에서 가장 중요한 것은 불규칙 입자형상의 미

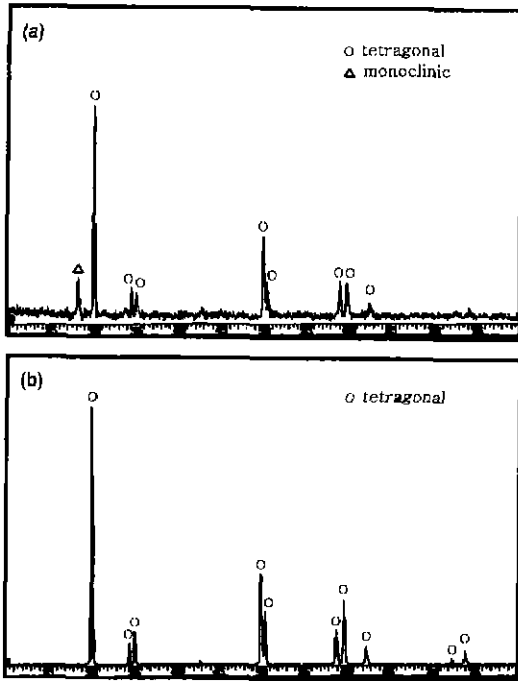


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of (a) ceria-doped 12Ce-TZP annealed at 1650°C for 2h after a dipping into $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ solutions of 0.2 M and sintering at 1500°C for 2h and (b) ceria-doped 12Ce-TZP sintered at 1500°C for 2h after a dipping into $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ solutions of 1 M.

세구조를 창출하는 동시에 지르코니아가 단사정으로 상전이 되지 않고 고전이도의 정방정상으로 유지됨으로써 용력유기상전이와 미세균열발생에 의한 인성 증진의 효과를 나타내야 한다는 것이다. Fig. 6에는 본 실험에서 제조된 불규칙 입자형상의 미세구조를 갖는 시편들의 상분석 결과를 나타내었다. 0.2 M 농도의 수용액에 침적하여 ceria를 도핑시킨 후 열처리를 행한 시편은 대부분 정방정상을 유지하고 있었으나 약간의 단사정상 피크도 관찰되었으며, 1 M의 수용액에 침적한 후 1500°C에서 2시간 소결한 시편에서도 대부분 정방정상을 유지하고 있었다. 열처리를 행한 시편에서 관찰된 단사정상은 열처리 과정에서 입자가 성장함으로써 약간의 상전이가 일어나 생성되었을 것으로 판단된다.

3.5. 불규칙 입자형상을 갖는 시편의 파괴 형태

Fig. 7은 입계가 이동하기 전과 열처리를 행하여 입계가 불규칙하게 이동한 후의 12Ce-TZP 시편의 파단면을 나타낸 것이다. Fig. 7(a)는 불규칙한 입계의 이동이 일어나기 전 시편의 파단면으로서 주로 입계파괴(inter-

요업학회지

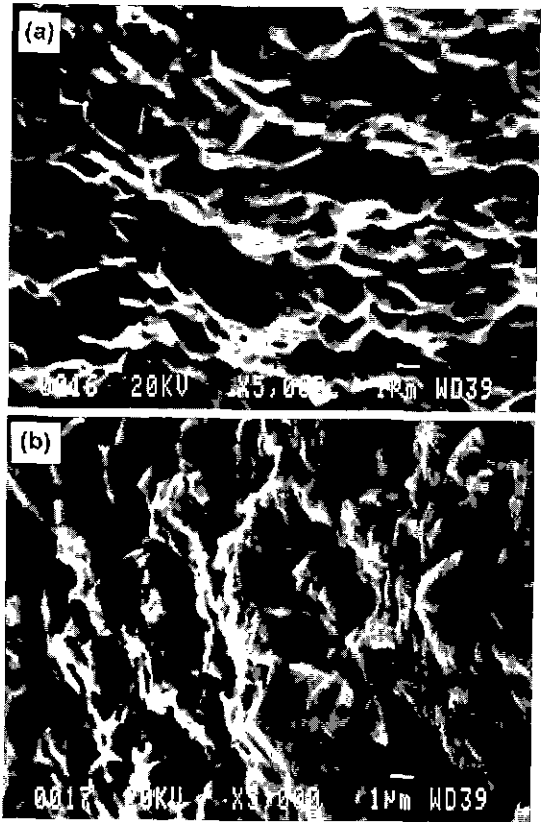


Fig. 7. Fracture surfaces of (a) undoped 12Ce-TZP with normal grain shape and (b) ceria-doped 12Ce-TZP with irregular grain shape.

granular fracture)가 일어난 것을 관찰할 수 있는데, 이는 입계부분의 원자 결합상태가 입자내부보다 불안정하기 때문에 약한 입계를 통해 파괴가 일어난 것으로 설명할 수 있다. Fig. 7(b)는 1650°C에서 2시간 열처리하여 입계가 불규칙하게 이동한 후의 파단면 사진으로 입내 파괴(transgranular fracture)가 대부분임을 알 수 있다. 조성차에 의해 입계가 불규칙하게 이동하여 파도상으로 된 경우, 입계를 따라 파괴가 일어나면 파단면의 면적이 커져서 입내파괴가 일어나는 경우보다 더 많은 파괴에너지가 필요하게 되므로 입내파괴가 일어나게 된다.

불규칙 입자형상을 갖는 시편에서 Vicker's 경도계에 의하여 40N의 하중으로 압입시험한 후 시편의 표면의 압인형상을 전자현미경으로 관찰하여 Fig. 8에 나타내었다. 사진에서 보듯이 30N의 하중을 갖는 압입에도 균열이 진전되지 않은 것으로 미루어 고인성의 지르코니아 시편이 제조된 것으로 확인되었다.

4. 결 론

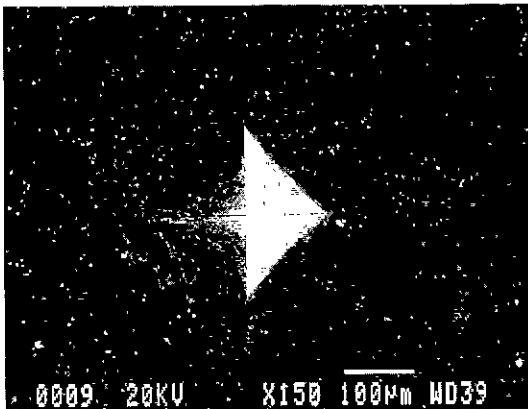


Fig. 8. Scanning electron micrograph of 30 N indentation in ceria-doped 12Ce-TZP with irregular grain shape.

제 2상의 양과 열처리 조건을 제어함으로써 입계가 변형된 불규칙 입자형상의 미세구조를 갖는 고인성의 정방정상 지르코니아 세라믹스를 제조하였다. 분말 침적한 시편과 성형체를 수용액에 침적하여 미세구조를 비교함으로써 세리아 안정화 지르코니아에 제 2상으로 세리아를 첨가시키는 방법에 따른 불규칙 입계 이동의 여부를 관찰하였는데, 성형체를 침적법으로 도핑하여 세리아를 첨가시킨 시편에서만 불규칙 입자형상을 관찰할 수 있었다.

입자형상의 불규칙 정도와 입자크기는 도핑된 세리아의 농도에 비례하여 증가하였는데, 시편의 표면부에서는 불규칙 입자형상의 미세구조가 나타난 반면, 시편의 내부로 갈수록 도핑되지 않은 시편과 유사한 정상적인 입자형상의 미세구조를 나타내었다. 그러나 도핑되는 세리아의 양이 증가함에 따라 시편의 표면부와 내부 모두에서 불규칙한 입자형상을 갖는 미세구조를 나타내었는데, 세리아를 침적법으로 첨가시키고 1650°C에서 2시간 열처리함으로써 시편의 표면부와 중심부 모두에서 불규칙한 입자형상의 미세구조를 가진 정방정상 지르코니아 세라믹스를 제조할 수 있었다. 또한 불규칙 입자형상을 갖는 입자의 경우에는 concave 부분과 convex 부분간에 Ce의 조성차가 약 1 mol%로 나타난 반면 정상적인 형태의 입자의 경우 Ce의 조성차는 거의 나타나지 않았다.

정상적인 입자형상을 갖는 시편에서는 대부분 입계 파괴가 일어났으나, 불규칙한 입자형상의 미세구조를 갖는 시편의 경우에는 대부분 입내파괴의 양상을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소제 97-017-E00616)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. F. M. Yan. and H. Heuer, "Character of Grain Boundaries," *Adv. in Ceramics* Vol.6, The American Ceramics Society Inc., Columbus, Ohio, 1983.
2. E. P. Butler and A. H. Heuer, "Grain-boundary Phase Transformations during Aging in Partially Stabilized ZrO_2 -A Liquid Phase Analogue of DIGM," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1), 197-202 (1985).
3. M. Hillert and G. R. Purdy, "Chemically Induced Grain Boundary Migration," *Acta Metall.*, **26**(2), 333-340 (1978).
4. R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe, "Ceramic Steel?," *Nature*, **258**, 703-704 (1975).
5. M. Readey and C. L. Mccallen, "Microstructure, Flaw, Tolerance and Reliability of Ce-TZP and Y-TZP Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(10), 2769-2776 (1995).
6. J. J. Kim, B. M. Song, D. N. Yoon, "Chemically Induced Grain Boundary Migration and Recrystallization in PLZT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(10), 1930-1932 (1986).
7. M. J. Hoffmann and G. Pctzow, "Silicon Nitride Ceramics," Ed. by M. Mitomo et al, MRS Vol. 287, Pittsburgh (1993).
8. M. Mitomo and S. Uenosono, "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 103-108 (1992).
9. T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo and M. Shimada, "Improvement to the thermal Stability of Ytria-Doped Zirconia Polycrystals by Alloying with Various Oxides," in *Advances in Ceramics* Vol. 24A, 29-37 (1988).
10. J. J. Whan, "Chemically Induced Migration and Corrugation of and Recrystallization at Interfaces of Cubic ZrO_2 System," Ph D. Thesis, KAIST (1989).
11. S. C. Han, "Grain Boundary Migration Induced by Diffusion Coherency Strain in Al_2O_3 , and by Thermal Strain in Ag," Ph. D. Thesis, KAIST (1994).
12. C. A. Handwerker, J. W. Cahn, D. N. Yoon and J. E. Blendell, "The effect of Coherency Strain on Alloy Formation," *Diffusion in Solid*, eds., M. A. Dayanada and G. E. Murch, The Metallurgical Society, 275-292 (1985).
13. M. Hillert, "On the Driving Force for DIGM," *Scripta Metall.*, **17**, 237-240 (1983).
14. M. S. Sulonen, "On the Driving Force of Discontinuous Precipitation and Dissolution," *Acta Metall.*, **12**, 749-53 (1964).
15. W. H. Rhee, Y. D. Song and D. N. Yoon, "A Critical Test for the Coherency Strain Effect on Liquid Film and Grain Boundary Migration in Mo-Ni-C (CO-Sn) Alloy," *Acta Metall.*, **35**(1), 57-60 (1987).
16. H. K. Schmid, "Diffusion-induced Grain-Boundary Migration in Ceria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2) 387-394 (1991).