

ZrO₂의 입자크기와 상분포에 미치는 소결분위기 영향

백용균 · 안중호
안동대학교 재료공학부
(1999년 6월 9일 접수)

Sintering Atmosphere Effect on the Grain Size and Phase Distribution of a Zirconia

Yeong-Kyeun Paek and Jung-Ho Ahn

Department of Materials Science and Engineering, Andong National University,
388 Songchon-dong, Andong Kyungbuk 760-749, Korea
(Received June 9, 1999)

초 록

3Y-ZrO₂와 8Y-ZrO₂에서 소결 분위기가 입자 크기와 상 분포에 미치는 영향을 연구하였다. 분위기 기체로는 산소와 질소를 사용하였다. 3Y-ZrO₂의 경우는 산소 분위기에서 보다 질소 분위기에서 더 높은 밀도가 얻어진 반면, 8Y-ZrO₂에서는 정방정의 결과가 얻어졌다 이러한 차이점은 지르코니아 격자 내의 질소 용해도 측면에서 설명될 수 있다. 즉, 질소 기체는 다른 산화물의 경우에서와는 달리 지르코니아 격자 내에서 확산성 기체로 거동할 수 있으며, 이는 Y₂O₃의 양에 의존함을 보여준다. 3Y-ZrO₂에서 정방정 상은 소결 분위기와 무관하게 상온까지 변태 없이 그대로 유지되었다 시편의 입자 크기는 2 μm 이하였으며, 질소에서보다 산소 분위기에서 더 컸다. 일정 응력 하에서 정방정 상의 단사정으로의 변태능력은 질소 분위기에서 보다 산소 분위기에서 더 높았다. 이러한 결과들은 입자 크기와 무변태 정방정(t') 상 효과로서 설명되어진다

ABSTRACT

The effect of sintering atmosphere on the grain sizes and phase distributions in 3Y-ZrO₂ and 8Y-ZrO₂ was investigated. O₂ and N₂ were used as sintering atmospheres. In the case of 3Y-ZrO₂, the sintered density was higher in N₂ than in O₂, while in the case of 8Y-ZrO₂, contrary results were obtained. The observation can be explained by the nitrogen solubility into the zirconia lattice. That is, nitrogen gas can behave as a diffusive gas, contrary to the behavior in other oxides, depending on the amount of Y₂O₃. In 3Y-ZrO₂, tetragonal phase was retained at room temperature, irrespective of sintering atmospheres. Grain sizes of two specimens were below 2 μm and larger in O₂ than in N₂. Under a given stress, the transformability of tetragonal phase into monoclinic phase was higher in O₂ than in N₂. The results are discussed on the basis of an effect of the grain size and non-transformable tetragonal(t') phase.

Key Words : Zirconia, Sintering, Sintering atmosphere, Grain size, Phase distribution

1. 서 론

지르코니아는 기계적 성질, 열적 성질 및 전기적 성질이 우수하기 때문에 고온 구조재와 고체 전해질로서 유명하다. 지르코니아에는 세가지 동소체(polymorph)가 존재하기 때문에 그 미세구조는 세가지 상(phase)이 어떻게 분포하느냐에 따라 달라지고, 이에 따라 그 재료 특성이 달라지게 된다. 또한 상의 분포와 재료 특성은 입자 크기와 밀접하게 관련되어 있다. 따라서 지르코니아의 입자 크기를 제어하기 위한 연구가 dopant 첨가,¹⁾ 소결 온도 변화,²⁾ 냉각속도 변화,³⁾ 원료분말 특성 제어⁴⁾ 등의 측

면에서 광범위하게 수행되어 왔다.

지르코니아는 냉각 도중에 고온 상인 정방정(tetragonal)이 단사정(monoclinic)으로 자발적으로 변태한다. 이때 발생하는 부피 팽창이 순수 지르코니아의 경우에는 심한 crack을 유발한다 그러나 부분안정화 지르코니아(partially stabilized zirconia, PSZ) 또는 정방정 지르코니아 다결정체(tetragonal zirconia polycrystal TZP)는 정방정→ 단사정 변태를 이용하여 재료 자체에 높은 인성(toughness)을 부여할 수 있다.¹⁾ PSZ의 경우는 용체화, 냉각 및 시효 처리에 의해 입방정 중에 정방정을 석출시킨 것으로 석출된 정방정이 단사정으로 냉각 도중에 자

발적으로 변태하는 것을 억제하는 것이 중요하다. 이를 위해서는 석출된 정방정의 입자크기를 임계크기 이하로 억제해야 한다. TZP의 경우도 최종 소결체의 밀도가 높고 결정이 미세할수록 인성이 높다. 그러므로 소결중 결정 성장을 되도록 억제해야 한다. 두 경우 모두 정방정에서 단사정으로의 자발적 변태를 억제해야 하므로 결정립의 크기가 매우 중요하다. 즉, 임계결정립(critical grain size) 이론에 의하면 임계값 이하에서는 그 자발적 변태가 억제되나 임계값 이상에서는 변태 가능성이 높아진다는 것이다. 따라서 결정립의 크기를 임계값 이하로 해서 외부 응력에 의한 응력유기 상변태(stress-induced phase transformation)를 일으킬 수 있는 정방정의 양을 많게 해줄수록 인성이 높아지게 된다.⁹⁾

현재 ZrO₂의 인성을 증진시키기 위한 방법으로는 대개 분말입자 크기 조절, dopant첨가 또는 열처리 온도에 의존하고 있다. 그런데 몇몇 연구자들이 산소 공공(vacancy)이 지르코니아의 구조적 안정성에 기여할 수 있다는 연구 결과를 발표하였다.⁶⁻¹⁰⁾ 즉, 지르코니아의 격자 내에 산소 공공의 농도가 증가하면 고온 상인 정방정의 안정성이 증가한다는 것이다. 특히, Cheng과 Thomson^{9,10)}은 정방정의 변태에 미치는 질소의 영향에 대해 자세히 연구했다. 질소는 지르코니아 격자 내에 용해되면 양이온 안정화제(stabilizer)인 Y₂O₃, MgO, CaO 등과 마찬가지로 전기적 중성을 유지하기 위해 산소 공공을 발생하게 된다. Cheng과 Thomson의 결과에 의하면 지르코니아 격자 내 질소의 용해도는 양이온 안정화제인 Y₂O₃의 양에 의존하고 Y₂O₃의 양이 많을수록 용해도가 낮아진다.

그러므로 Cheng과 Thomson의 결과에 근거하면 Y₂O₃의 양이 서로 다른 지르코니아를 질소 분위기에서 소결했을 때 이들의 소결 거동은 각각 달라야 할 것이다. 왜냐하면 소결체의 최종 미세조직은 소결 분위기 기체의 격자 내 용해도에 크게 영향을 받기 때문이다.¹¹⁾ 따라서 본 연구에서는 질소와 산소 분위기에서 지르코니아 소결체의 입자크기, 상분포 등을 조사하고자 한다. 본 연구의 결과는 지르코니아 격자 내의 질소 용해도에 대한 하나의 증거를 제시할 것이며, 또한 고강도, 고인성 지르코니아 세라믹스 제조에 대한 유익한 방법을 제시할 것이다.

2. 실험방법

3 mol% yttria doped zirconia(3Y-ZrO₂: TZ-3Y, Tosoh)와 8 mol% yttria doped zirconia(8Y-ZrO₂: TZ-8Y, Tosoh) 분말을 as-received 상태로 그대로 사용하였다. 각각의 분말 3 g을 칭량하여 원형틀드에 주입하고, 0.5 MPa의 낮은 압력으로 성형하였다. 성형체를 다시 고무

튜브에 넣고 밀봉한 후 150 MPa의 압력으로 2분 동안 정수압성형 하였다. 성형체는 직경 13 mm, 높이 8 mm의 크기를 갖는다. 정수압성형한 성형체를 MoSi₂ 발열체로 가열되는 수직튜브로를 이용하여 1550°C에서 최대 10시간 까지 소결하였다. 승온속도와 냉각속도는 각각 50°C/min로 하였다. 시편의 로 내 장입을 위해 모터에 의해 구동되는 pusher를 이용하였다. 이 때 시편은 로 입구(약 900°C)에서 20분 유지 후 소결온도 영역까지 장입되었다. 로 입구에서 20분 유지한 것은 소결체에서 발생하는 균열을 방지하기 위함이었으나 하소(calcination)의 효과도 있다. 또한, 시편을 로 밖으로 꺼낼 때에도 로 입구에서 20분 동안 유지하였다. 그렇지 않으면 소결체에 균열이 발생하였다. 소결분위기 기체로는 1 atm의 질소와 산소를 사용하였다. 시편의 소결 밀도는 매질로서 증류수를 사용하는 Archimedes 방법을 이용해서 측정되었다. 밀도 데이터는 각각 3개의 시편을 평균하여 구하였다.

소결체의 미세구조를 관찰하기 위해서 소결체를 2등분하여 SiC paper로 연마 한 후, 알루미늄 분말 0.05 μm까지 최종 연마하였다. 연마된 소결체를 1450°C에서 2시간 동안 공기 분위기에서 thermal etching 하였다. 최종 미세구조는 SEM(Jeol-6200, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 소결체의 평균 입자 크기 측정에는 단선분석¹²⁾ 기법을 사용하였으며, 각 시편 당 최소 100개 이상의 입자에 대해 측정하였다. 또한 소결상태 그대로인 시편과 소결체 표면을 400 grit SiC paper로 연마한 시편에서의 상분포는 XRD(RINT 2000, Rigaku Co., Japan)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 질소와 산소 분위기에서 소결한 3Y-ZrO₂와 8Y-ZrO₂ 각각의 대표적인 미세조직이다. 일반적으로 고상소결의 단계는 3 단계로 분류되고 각 단계별 특성은 기공의 형태에 따라 특징지어진다. 접촉입자들 사이에서 목성장(neck growth)이 일어나는 초기단계를 지나면, 기공이 입자들의 모서리를 따라 실린더 또는 continuous channel 형태로 형성되는데 이를 중기단계라고 부르며, 이 때의 기공은 성형체의 표면과 연결된 개기공(open pore) 상태이나 더 오랜 시간 소결하면 기공들이 구형화되면서 소결체 표면과 더 이상 연결되지 않는 폐기공(closed pore) 상태가 된다. 이 때의 기공들은 입자들 사이의 corner, junction, 입계 또는 입자 내부에 위치하게 된다. 이러한 분류에 따르면, Fig. 1(b)의 조직은 전형적인 중기소결 단계를 보이고, Fig. 1(a), (c), (d)는 후기단계의 조직을 보이고 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 ZrO₂의 입자 크기는 동일한 소결 온도와 시간에서도

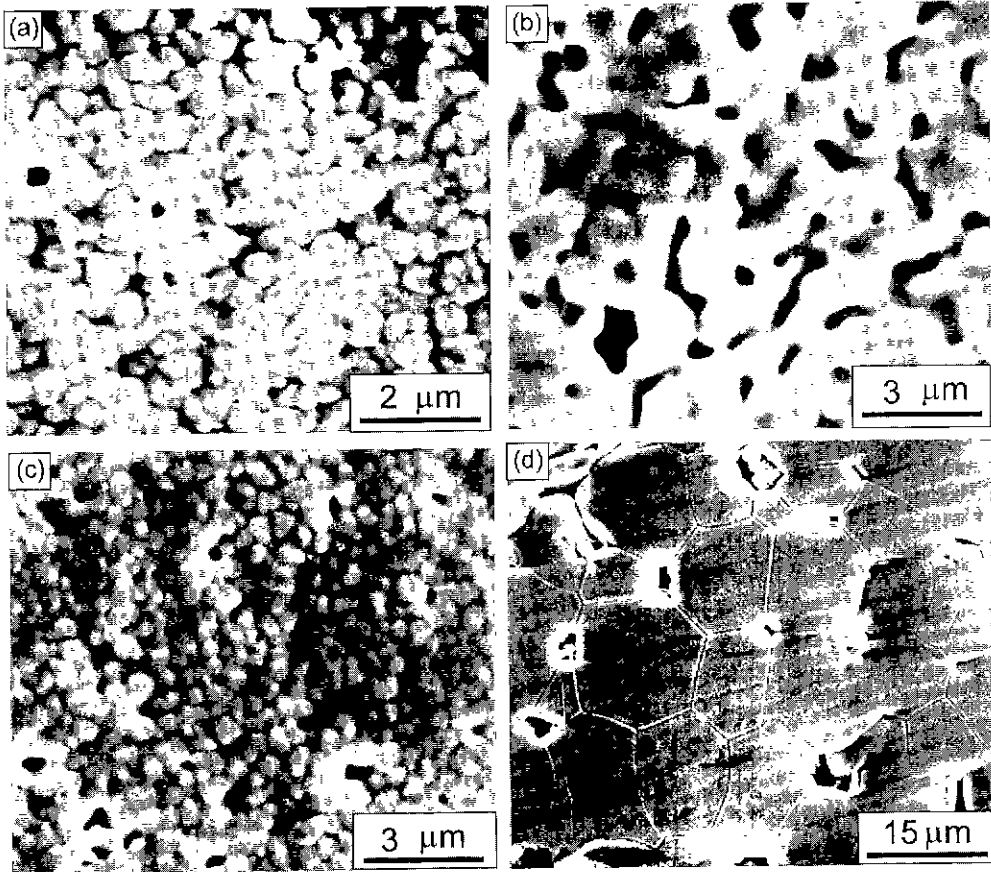


Fig. 1. SEM microstructures for (a) 3Y-ZrO₂ in N₂, (b) 8Y-ZrO₂ in N₂, (c) 3Y-ZrO₂ in O₂, (d) 8Y-ZrO₂ in O₂, sintered at 1550°C for 3 h.

Y₂O₃의 양과 소결 분위기에 따라 다르다. 이는 ZrO₂의 소결체 특성이 첨가제의 양 뿐만 아니라 소결 분위기에 의해서도 크게 영향을 받는다는 것을 의미한다.

Fig. 2는 산소와 질소 분위기에서 여러 시간 동안 소결한 3Y-ZrO₂와 8Y-ZrO₂의 소결밀도를 보여준다. ZrO₂의 소결밀도에 미치는 소결 분위기 효과를 보면, 그 효과는 두 시편 사이에 서로 대조적으로 나타났다. 즉, 3Y-ZrO₂의 경우에는 최대 소결밀도가 질소 분위기에서 얻어진 반면 8Y-ZrO₂의 경우에는 최대 소결밀도가 산소 분위기에서 얻어졌다. 또한 질소 분위기에서의 소결밀도를 보면 3Y-ZrO₂의 경우는 92% 이상으로서 기공이 폐기공 구조를 이루고 있는 반면, 8Y-ZrO₂의 경우에는 90% 이하로서 기공의 구조가 continuous channel 형태의 개기공 상태를 이루고 있다(Fig. 1 참조). 또한, 3Y-ZrO₂를 산소 분위기에서 오랜 시간 소결하면 밀도가 감소하는 현상이 나타난다. 이러한 과소결 현상(bloating)은 입자성장예 의한 기공함체 또는 Ostwald ripening에 의한 기공성장예 의해 일어날 수 있다.¹³⁾

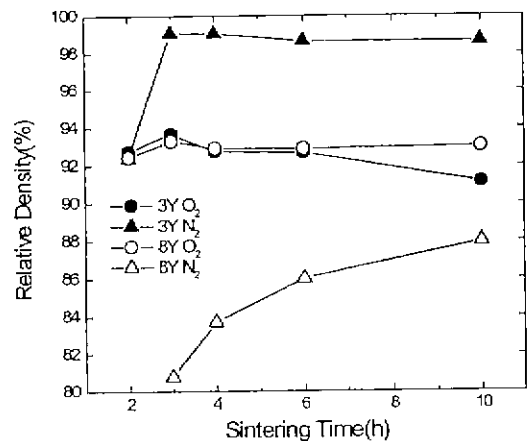


Fig. 2 Sintered density of 3Y-ZrO₂ and 8Y-ZrO₂ as a function of sintering time at 1550°C in O₂ and N₂.

소결에 있어서 분위기 기체는 크게 두가지 측면에서 소결 거동에 영향을 미칠 수 있다. 즉, 개기공 상태에서

분말 표면에 미치는 화학적 효과와 폐기공 상태에서 포획된 기체에 의한 기계적(정수압) 효과에 의한 영향을 들 수 있다.^{11,14)} 또한 동일한 재료일지라도 불순물에 따라 분위기 기체의 영향이 달라지기도 한다. 특히, 소결 초기 표면확산 속도가 불순물에 민감하다.¹⁵⁾

소결 초기에는 여러 가지 소결 기구가 작용한다. 이 중에서 표면확산(surface diffusion)과 증기상 이동(vapor transport) 기구에 의해서 소결이 제어된다면, 시편의 수축 없이 기공의 형태 변화가 일어난다. 따라서 소결 초기 표면확산과 증기상 이동 속도를 증가시키는 분위기는 시편의 치밀화를 감소시킬 수 있다.^{15,16)} Ready 등¹⁷⁾에 의하면 ZrO₂를 HCl 분위기에서 소결하면 공기 분위기에서 보다 치밀화가 감소한다. 이는 ZrO₂가 HCl과 반응하여 zirconium chloride를 형성하는데, 이러한 zirconium chloride가 휘발성을 가지므로 증기상 이동이 활성화 되어 치밀화가 억제된다. 그런데 상압의 ZrO₂는 고온에서도 상당히 안정한 화합물로 증기상 이동의 활성화는 배제할 수 있다. 그러므로 8Y-ZrO₂의 소결 밀도가 산소 분위기에서 보다 질소 분위기에서 더 낮고 기공 구조가 continuous channel을 이루고 있는 것으로 보아 8Y-ZrO₂를 질소 분위기에서 소결하면 초기 소결이 표면확산에 의해 제어되기 때문에 밀도의 감소가 나타나는 것으로 생각된다.

마지막으로 3Y-ZrO₂의 소결 밀도가 산소 분위기에서 보다 질소 분위기에서 높게 나타난 결과를 설명하기 위해서는 지르코니아의 결함화학(defect chemistry)을 고려해야 한다. 산화물에서 치밀화 속도는 일반적으로 산소 공공의 농도가 증가함에 따라 증가한다. 지르코니아에서 입방정의 안정화제로서는 양이온 뿐만 아니라 음이온도 이용되고 있는데⁷⁾ 이 두 종류의 안정화제는 산소 공공의 생성을 유발할 수 있다. 특히, 음이온 안정화제로서는 질소가 이용되고 있다.^{9,10)} 즉, 지르코니아에 질소가 첨가 되면 O²⁻가 N³⁻으로 대체되면서 전기적 중성을 유지하기 위해 산소 공공이 생성된다. 이는 Y₂O₃가 ZrO₂에 첨가 되면 Zr⁴⁺가 Y³⁺으로 대체되면서 산소 공공이 생성되는 것과 유사하다.

일반적으로 기체가 고체를 투과하기 위해서는 기체는 고체 내부에 용해되어야 한다. 소결 초기에는 기공이 개기공 상태로 존재하므로 기공 내의 기체는 시편 수축에 아무런 영향을 주지 못한다. 그러나 소결의 마지막 단계에서 기공은 폐기공의 상태가 되어 기공 내부에는 분위기 기체가 포획된다. 소결이 진행됨에 따라 내부 기체 압력이 모세관 압력에 접근하게 되면, 기체의 용해와 확산이 치밀화를 지배할 수 있다. 따라서 시편의 치밀화는 폐기공의 내부에 포획된 기체의 투과율(permeability)에 의해 지배된다.¹¹⁾ 기체의 투과율, P는 P=DS로 표현된다.¹⁸⁾ 여기서 D는 확산계수이고 S는 용해도이다. 이

식에 의하면, 일정 온도에서 기체의 투과율은 기체의 용해도에 의존한다고 볼 수 있다.

일반적으로 알루미늄이나 같은 산화물의 경우 질소 기체는 산소보다 확산성이 낮으므로 산소 분위기에서보다 질소 분위기에서 소결밀도가 떨어진다.^{11,19)} 그러나 3Y-ZrO₂의 경우는 소결 밀도가 산소 분위기에서 보다 질소 분위기에서 높게 나타나는 것으로 보아, 질소는 산소처럼 용해 가능 기체(soluble gas)의 거동을 보이는 것으로 믿어진다. 따라서 3Y-ZrO₂를 질소 분위기에서 소결하면 질소의 용해에 의한 산소 공공의 농도 증가에 따른 산소 공공의 확산속도가, 산소 분위기에서의 과잉 산소(excess oxygen)의 이동도(mobility)보다 빠르기 때문에, 소결 속도가 산소 분위기에서 보다 질소 분위기에서 증진되는 것으로 믿어진다. 이러한 결과는 부분안정화 지르코니아를 여러 가지 질소원(source)과 섞어서 소결하면 상당량의 질소가 지르코니아 격자 내에 용해되고, 산소 공공 농도가 질소 용해량에 의존함을 보여준 Cheng & Thomson¹⁰⁾의 결과를 지지해준다.

지르코니아에서 입자성장 속도는 상(phase)의 종류에 따라 다르다.¹⁹⁾ 일반적으로 입방정의 성장속도가 정방정의 성장 속도보다 빠르고, 입방정과 정방정이 혼재하는 경우에는 정방정 단상의 경우보다 입자성장 속도가 느리다고 알려져 있다.²⁰⁾ 두 종류의 시편에서 소결 시간에 따른 입자크기 변화가 Figs. 3과 4에 나타나 있다. 두 시편에서 입자성장 속도는 산소 분위기에서보다 질소 분위기에서 더 느리다. Brook 등²¹⁾에 의하면 지르코니아의 치밀화는 체적확산(D_v)에 의해 일어나고 입자성장은 기공 이동의 표면확산(D_s)에 의해 일어난다. 따라서 이들의 결과에 의하면 질소 분위기에서 입자성장 속도가 더 느린 것은 단순히 질소 기체는 기공 이동의 표면확산 속도

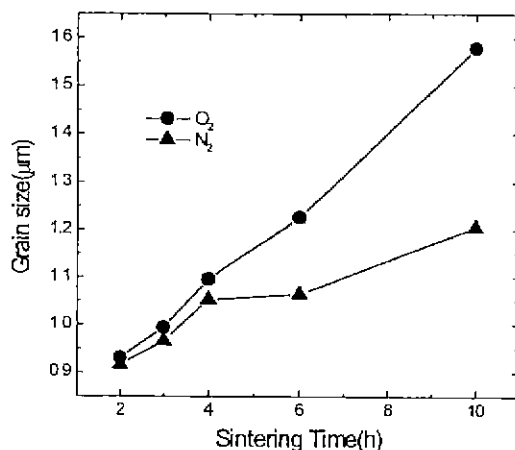


Fig. 3. Average grain size with sintering time for 3Y-ZrO₂ sintered at 1550°C.

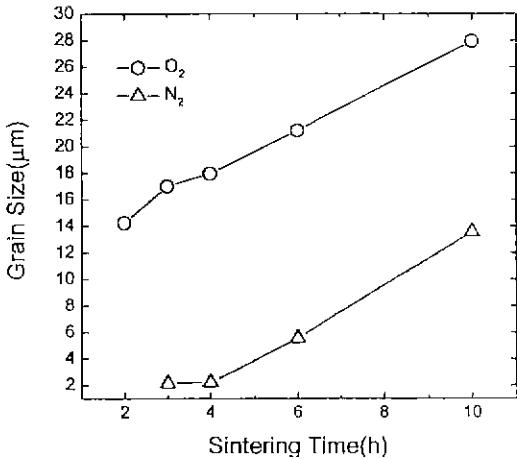


Fig. 4. Average grain size with sintering time for 8Y-ZrO₂ sintered at 1550°C.

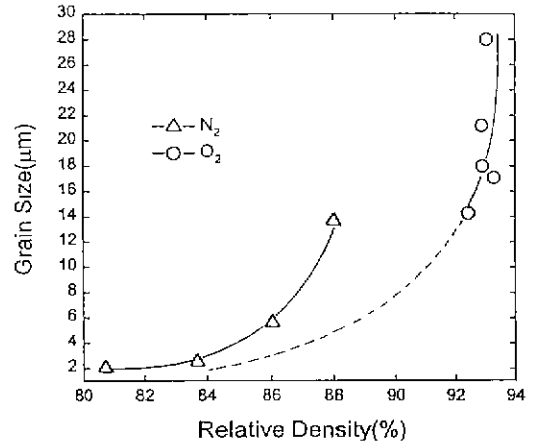


Fig. 6. Average grain size vs density trajectories for 8Y-ZrO₂ sintered at 1550°C for various times(-----: extuap-olation).

를 감소시키기 때문으로 생각할 수 있다. 그러나 소결에서는 치밀화와 입자성장이 동시에 일어나므로 치밀화 속도와 입자성장 속도의 상대적 비에 의해 최종 미세조직이 결정됨에 유의해야 한다.

Figs. 5와 6과 같은 입자크기 대 밀도 궤적(trajjectory)에서, 만일 기공 이동의 표면확산 속도 감소로 인해 D_i/D_s 의 비가 커진다면 치밀화 속도가 입자성장 속도보다 커지기 때문에, 소결 거동은 도표 상의 오른쪽으로 이동된 궤적을 따르게 될 것이다. 따라서 동일한 입자 크기에서 질소 분위기에서 소결된 시편은 산소 분위기에서 소결된 시편 보다 밀도가 높아야 한다 이와 같은 설명은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 3Y-ZrO₂의 경우에는 타당한 것으로 보여지나 Fig. 6에서와 같은 8Y-ZrO₂의 경우에는 반대의 결과가 얻어졌다. Cheng과 Thomson^{9,10}에

의하면 ZrO₂ 격자 내의 질소 용해도는 Y₂O₃의 양에 의존하고, Y₂O₃의 양이 많아질수록 질소의 용해도는 감소한다. 따라서 3Y-ZrO₂와 8Y-ZrO₂를 질소 분위기에서 소결했을 때 소결 거동이 서로 다른 이유는 지르코니아 격자 내 질소 용해도 차이로 설명될 수 있다. 즉, 이러한 질소 용해도 차이가 D_i/D_s 의 비를 변화시키기 때문이다. 다시 말해서 3Y-ZrO₂의 경우는 D_i/D_s 의 비가 증가하므로 치밀화 속도가 입자 성장 속도보다 빨라지는 반면, 8Y-ZrO₂의 경우는 D_i/D_s 의 비가 감소하게 되어 치밀화 속도보다 입자 성장 속도가 증가하기 때문이다.

3Y-ZrO₂에 존재하는 상(phase)을 결정하기 위해 X선 회절(Cu Kα, λ=0.15418 nm)을 이용했다 X선 회절 패턴은 소결상태 그대로인 시편과 표면을 SiC 연마지(#400)로 연마한 시편에서 얻어졌다. Fig. 7은 산소 분위기에서 소결한 시편과 소결 후 연마된 시편의 대표적 X선 회절 패턴이며, 질소 분위기의 경우도 동일한 패턴을 보여주었다. Fig. 7(a)에서 보는 바와 같이, 소결 시편의 표면으로부터는 오직 고온 상인 (111)_{fcc} 패턴만이 얻어졌다. 이러한 결과는 냉각 도중에 정방정에서 단사정으로의 자발적인 상변태가 일어난다는 임계입자크기(critical grain size) 이론³에 의해 설명되어진다. 즉, 산소 분위기와 질소 분위기에서 소결된 시편들이 임계입자크기 이하의 입자 크기를 갖기 때문에 고온 상인 정방정 상이 상온에서도 유지되고 있는 것이다. Fig 3으로부터 두 시편들의 입자 크기는 1.6 μm 이하임을 알 수 있다. 이러한 입자 크기는 3Y-ZrO₂의 임계입자크기가 약 1 μm라는 Lange³의 결과 보다 약간 큰 값을 가지나, 냉각 도중 단사정으로의 자발적 변태가 없는 것으로 보아 소결 시편들의 입자 크기는 임계 입자 크기 이하일 것으로 생각된다. Fig 7(b)는 소결 시편의 연마된 면으로부터 얻

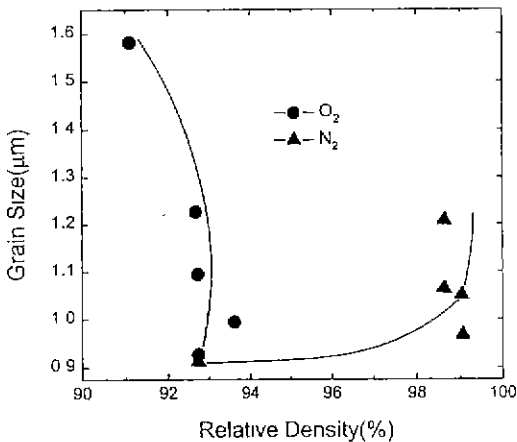


Fig. 5. Average grain size vs. density trajectories for 3Y-ZrO₂ sintered at 1550°C for various times

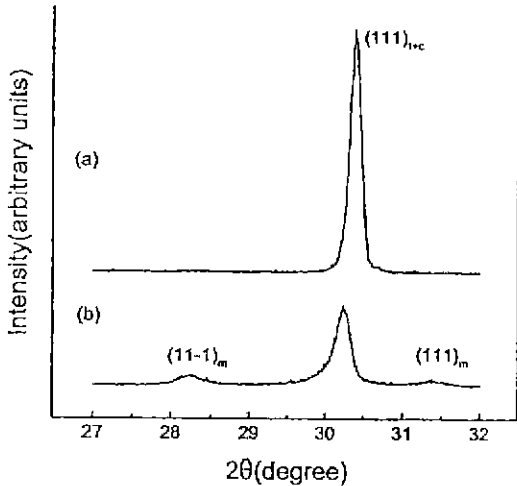


Fig. 7. Representative X-ray diffraction patterns for 3Y-ZrO₂ (a) as-sintered and (b) ground with SiC paper(#400) after sintering at 1550°C for 10 h in O₂.

어진 X선 회절 패턴으로 (111)_{tc} 이외에 저온 상인 (111)_m과 (11-1)_m을 포함하고 있었다. 이외에도 29.8° (2θ) 부근의 회절 패턴에서 약간의 shoulder가 나타나는 것으로 보아 약간의 rhombohedral 상이 존재하고 있는 것 같다. 이러한 rhombohedral 상은 연마 또는 절단 시편의 경우에서만 존재할 수 있는 정방정→단사정 변태의 중간 상으로 알려져 있다.^{2,23)}

Fig. 8은 3Y-ZrO₂를 산소와 질소 분위기에서 소결했을 때 변태가 불가능한 t' 상의 생성여부를 조사하기 위한 XRD 데이터이다. 측정조건으로는 72° < 2θ < 76°, scan step=0.002°, scan speed=0.5°/min 이다. 이전의 연구자들^{7,9,10)}에 의하면 3Y-ZrO₂의 경우 질소 분위기에서 단사

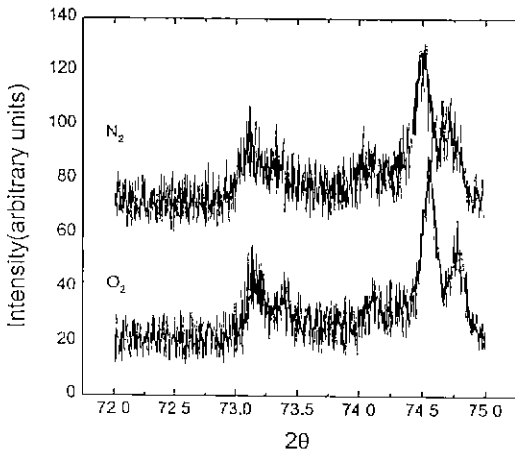


Fig. 8. X-ray diffraction patterns showing a phase change of 3Y-ZrO₂ sintered at 1550°C for 10 h in O₂ and N₂.

정으로의 변태가 불가능한 t' 상이 생겨날 수 있다. XRD 데이터에 의한 t' 상은 73° 부근의 (004) peak과 74.3° 부근의 (400) peak의 분리거리에 의해서 쉽게 확인 된다.⁷⁾ 즉, t' 상이 형성된 경우에는 정방정 상만이 있는 경우에 비해 이들 두 peak의 분리거리가 짧아지게 된다 Fig. 8에서 보는 바와 같이 산소 분위기에서보다 질소 분위기에서 소결했을 때 (004) peak과 (400) peak의 분리거리가 짧아졌다. 따라서 본 실험 조건에서도 3Y-ZrO₂를 질소 분위기에서 소결하면 t'상이 형성됨을 알 수 있다.

기계적 응력에 의한 정방정의 단사정으로의 변태 가능성을 조사하기 위해 단사정 상의 분율을 X선 회절 패턴의 강도(intensity)를 이용하는 polymorph technique²³⁾을 사용하여 결정하였다. Polymorph technique에 의해 얻어진 단사정의 강도 비(intensity ratio X_m)는 식(1)을 이용하여 단사정의 부피 분율(V_m)로 변환하였다.

$$V_m = \frac{PX_m}{1 + (P-1)X_m} \quad (1)$$

여기서 P는 원자 산란 인자이고 3Y-ZrO₂의 경우 1.3365의 값을 갖는다.²²⁾

Fig. 9는 이러한 방법에 의해 얻어진 결과들을 보여준다. 변태된 단사정의 부피 분율은 질소 분위기에서 보다 산소 분위기에서 더 크며, 두 경우 모두 소결 시간에 따라 증가한다. 이와 같이 일정 응력 하에서 단사정으로의 변태 분율이 질소 분위기에서 보다 산소 분위기에서 더 큰 것은 두 가지 측면에서 설명되어진다. 그 하나는 입자 크기 효과로서 시편의 입자 크기가 Fig. 3에서 보듯이 질소 분위기에서 보다 산소 분위기에서 더 크기 때문이며, 다른 하나는 t' 상 효과로서 질소 분위기에서는 t' 상이 생겨나고 이러한 t' 상은 변태가 불가능하기 때문이다.

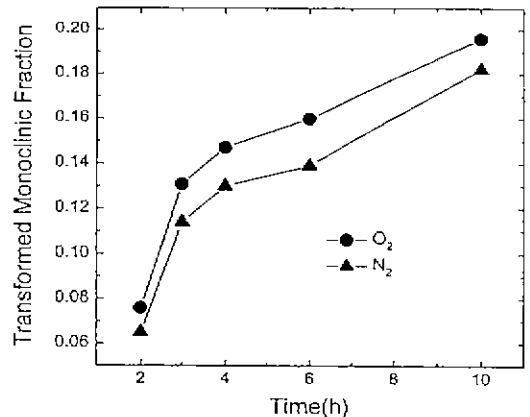


Fig. 9. Volume fractions of the monoclinic phase transformed by grinding 3Y-ZrO₂ sintered at 1550°C for various times in O₂ and N₂.

4 결 론

산소 분위기에서 3Y-ZrO₂와 8Y-ZrO₂의 소결 밀도는 거의 차이가 없었다. 3Y-ZrO₂의 경우는 최대 밀도가 질소 분위기에서 얻어졌으나 8Y-ZrO₂의 경우에는 산소 분위기에서 얻어졌다. 입자 크기 대 밀도 궤적으로부터 3Y-ZrO₂의 경우 입자 크기가 동일할 때 산소 분위기에서 보다 질소 분위기에서 더 높은 밀도가 얻어짐을 알 수 있었다. 그러나 8Y-ZrO₂의 경우에는 반대의 결과가 얻어졌다. 이러한 차이점은 3Y-ZrO₂와 8Y-ZrO₂에서 질소 기체의 용해도 차이에서 기인할 것으로 생각된다. 3Y-ZrO₂에서 두 가지 분위기에서 소결된 시편 모두 고온 상이 냉각 도중 자발적 변태 없이 그대로 저온까지 유지되었다. 그러나 일정한 응력하에서 정방정의 변태 능력은 질소 분위기에서보다 산소 분위기에서 높았다. 따라서 지르코니아 소결의 경우 소결 온도, 소결 조제뿐만 아니라 소결 분위기도 지르코니아 소결체 특성에 커다란 영향을 미치는 것으로 믿어진다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N. Claussen, "Microstructural Design of Zirconia Toughened Ceramics(ZTC)," pp. 325-51 in Advances in Ceramics, vol. 12, edited by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer. American Ceramic Society, Columbus Ohio, 1984.
2. L. Ruiz and M. J. Ready, "Effect of Heat Treatment on Grain Size, Phase Assemblage and Mechanical Properties of 3 mol% Y-TZP," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2331-40(1996).
3. W. Z. Zhu, T. C. Lei, Y. Zhou and Z. S. Ding, "Effect of Cooling Rate on Tetragonal to Monoclinic Transformation in Hot Pressed ZrO₂(Y₂O₃) Ceramics," *Scripta Metal. Mater.* **33**, 1439-44(1995).
4. R. Singh, C. Gull, S. Lawson and G. P. Dransfield, "Sintering, Microstructure and Mechanical Properties of Commercial Y-TZPs," *J. Mater. Sci.*, **31**, 6055-62(1996).
5. F. F. Lange, "Transformation Toughening," *J. Mater. Sci.*, **17**, 240-46(1982).
6. W. Z. Zhu and M. Yan, "Stability of Tetragonal Phase in ZrO₂(2 mol% Y₂O₃) Ceramics Sintered in Reducing Atmosphere," *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1540-43(1997).
7. T. J. Chung, H. S. Song, G. H. Kim and D. Y. Kim, "Microstructure and Phase Stability of Ytria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystal Heat Treated in Nitrogen Atmosphere," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2607-12(1997).
8. M. Lerch, "Nitridation of Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2641-44(1996).
9. Y-B Cheng and D. P. Thomson, "Role of Anion Vacancies in Nitrogen-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 683-88(1993).
10. Y-B Cheng and D. P. Thomson, "Nitrogen-Containing Tetragonal Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1135-38(1991).
11. R. L. Coble, "Sintering Alumina: Effect of Atmospheres," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 123-27(1962).
12. J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Linear Intercept Technique Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 109(1972).
13. Y.-K. Paek, K.-Y. Eun and S.-J. L. Kang, "Effect of Sintering Atmosphere on Densification of MgO-Doped Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C380-82(1988).
14. J. K. Mackenzie and R. Shuttleworth, "A Phenomenological Theory of Sintering," *Proc. Phys. Soc.* **62B**, 833-52(1949).
15. R. M. German, "Sintering Atmospheres," pp. 421-47 in Sintering Theory and Practice. John Wiley & Sons Inc., New York, 1996.
16. S. J. L. Kang, "고상소결 모델," pp. 39-58 in Sintering, 과학문화사, 1997.
17. M. J. Ready and D. W. Ready, "Sintering ZrO₂ in HCl Atmospheres," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 580-82(1986).
18. J. E. Shelby, "Permeation, Diffusion and Solubility Measurements," pp. 1-3 in Handbook of Gas Diffusion in Solids and Melts, ASM International, 1996.
19. I. G. Lee and I.-W. Chen, "Sintering and Grain Growth in Tetragonal and Cubic Zirconia," pp. 340-45 in Sintering '87, edited by S. Somiya, M. Shimada, M. Yoshimura and R. Watanabe, Elsevier Applied Science, London, U.K., 1988.
20. J. Zhao, Y. Ikuhara, and T. Sakuma, "Grain Growth of Silica-Added Zirconia Annealed in the Cubic/Tetragonal Two-Phase Region," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2087-92(1998).
21. S. Wu and R. J. Brook, "Sintering Additives for Zirconia Ceramics," *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **82**, 200-205(1983).
22. D. P. Burke and W. M. Rainforth, "Intermediate Rhombohedral(r-ZrO₂) Phase Formation at the Surface of Sintered Y-TZP's," *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 883-85(1997).
23. H. K. Schmid, "Quantitative Analysis of Polymorphic Mixes of Zirconia by X-Ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 367-76(1987).