

CeO₂ 도핑에 의한 불규칙 입자형상의 이트리아 안정화 지르코니아 제조

이종국 · 강현희 · 김영정* · 김 환**

조선대학교 재료공학과, 광주 501-759

*선문대학교 재료공학과, 충남 336-840

**서울대학교 재료공학부, 서울 151-742

(1998년 8월 31일 접수)

Preparation of Yttria-stabilized Zirconia with Irregular Grain Shapes by Ceria Doping

Jong-Kook Lee, Hyun-Hee Kang, Young J. Kim* and Hwan Kim**

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

[†]Department of Engineering, Sunmoon University, Chungnam, 336-840

^{**}Division of Materials Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-742

(Received August 31, 1998)

요 약

이트리아 안정화 지르코니아 세라믹스 내에 세리아를 침적법으로 도핑시켜 세리아 양과 열처리 조건을 제어하여 불규칙 입자형상과 입계가 변형된 이트리아 안정화 지르코니아 세라믹스를 제조할 수 있었다. 침적법에 의한 세리아의 도핑은 2-20 mol% 까지 가능하였으며, 이 중에서 약 8 mol% 이상 세리아가 침적된 시편에서 불규칙 입자형상과 입계변형이 관찰되었다. 세리아를 도핑한 시편의 경우 입자크기가 증가하였으며, 입방정상의 형성에 의해 밀도는 다소 감소하였다. 동일한 시편에서도 시편의 표면부에는 도핑된 세리아 양이 많았고, 반면에 시편의 내부로 갈수록 도핑된 세리아의 양은 감소하였는데, 이로 인하여 시편의 내부와 표면 간에는 입자크기, 입계변형 등 미세구조와 상 분포에 있어서 차이를 유발하였다. 불규칙 입자형상과 입계가 곡선으로 변형된 시편의 경우 균열전파가 입자간 균열로 진행되었다.

ABSTRACT

Yttria-stabilized zirconia ceramics with irregular grain shapes and curved grain boundaries was prepared by ceria doping. The amount of ceria doped into zirconia compacts by a dipping method were at range of 2 to 20 mol%. Irregular grain shapes and curved grain boundaries were formed only in specimens doped with more than 8 mol% ceria. Ceria-doped specimens showed large grain size and low sintered density compared with pure yttria-stabilized zirconia, which was due to the increase in the contents of stabilizer and cubic phase. The amount of doped ceria was larger on the surface than the inside regions, and therefore, microstructure and phase on the surface were different from those in the inside regions. Transgranular fracture mode was observed in ceria doped specimens due to irregular large grain sizes.

Key words : Yttria-stabilized zirconia, Irregular grain shapes, Ceria doping

1. 서 론

파인세라믹스에서는 입자의 형상과 입계의 미세구조가 재료기능 (기계적, 전자적, 열적 성질 등)과 밀접한 관련을 갖기 때문에 재료의 제조공정 중에 이러한 특성을 제어하면 우수한 물성을 갖는 재료를 얻을 수 있다.¹⁾ 재료 제조공정 중 일어나는 입자형상의 변화는 주로 소결

공정이나 소결 후 열처리 공정에서 일어나는데, 입계의 이동이 확산이나 화학적인 구동력에 의해 일어나는 현상을 확산구동 입계이동(diffusion-induced grain boundary migration) 또는 화학구동 입계이동(chemically induced grain boundary migration)이라 한다.^{2,5)} 이러한 현상을 세라믹스의 파괴역학에 응용하면, 파괴시 균열의 전파형태(입내파괴 또는 입계파괴)를 바꿀 수 있으며, 또

한 균열전파 경로를 증가시켜 파괴에너지를 증가시킬 수 있다.⁶⁾ 파괴시 균열의 전파형태나 전파 길이는 파괴에너지와 바로 연관이 되므로 구조세라믹스에서의 미세구조는 파괴인성의 크기와 바로 직결된다.⁷⁾

지르코니아 세라믹스는 잘 알려진대로 응력유기 상전이(stress induced phase transformation) 라는 독특한 현상을 나타내기 때문에 파괴인성이 세라믹스 중에서 가장 높은 재료로,^{8,11)} 그 중에서도 특히 Y₂O₃ 고용에 의해 정방정상으로 안정화된 지르코니아는 이트리아의 고용영역이 넓고 소결온도가 낮아 정방정상 소결체의 제조가 용이할 뿐만 아니라 기지상(matrix) 전체가 정방정상으로 이루어져 있어 지르코니아 세라믹스 중 가장 높은 인성(약 15-20 MPa m^{1/2})을 보유하고 있다.^{12,13)}

현재 정상적인 입자형상을 갖는 소결체의 파단면을 보면 입내파괴와 입계파괴가 동시에 일어나는데 입내파괴의 경우 균열전파 길이는 짧으나 응력유기 상변태가 활발히 일어나 인성증진 효과를 발현하고, 반면에 입계를 따라 균열이 전파되는 경우에는 균열전파 경로를 증가시켜 인성이 증가하는 효과를 갖게 된다. 지르코니아 세라믹스에서 불규칙 입자형상을 갖는 정방정상 소결체를 제조하던 정상적인 입자형상을 갖는 지르코니아 세라믹스에 비해 두가지 측면에서 파괴인성이 증진될 것으로 보이는데, 그 중 하나는 PLZT에서 보고된 것처럼 파괴형태(fracture mode)를 입계파괴(intergranular fracture mode)에서 입내파괴(transgranular fracture mode)로 변화시켜 응력유기 상변태 효과를 증진시키는 것이고,⁷⁾ 또 다른 하나는 입자형상을 불규칙화함으로써 입계파괴를 일으키는 입자에 있어서 균열전파행로의 길이를 증가시켜 파괴인성을 증진시키는 것이다.^{14,15)}

고 전이도 (high transformability)의 정방정상 지르코니아 세라믹스를 얻는 방법으로는 출발물질로 사용되는 이트리아 안정화 지르코니아 분말에 첨가되는 이트리아 양을 조절하는 방법이 알려져 있으며,¹⁶⁾ 불규칙 입자형상을 창출하는 방법으로는 제2의 안정화제를 첨가시켜 입자간 조성차를 유도함으로써 소결 및 열처리시 입계이동이 일어나도록 하는 방법이 알려져 있다.¹⁷⁻²¹⁾

본 연구에서는 이트리아 안정화 지르코니아 세라믹스 내에 세리아를 침적법으로 도핑시켜 세리아 양과 열처리 조건을 제어함으로써 불규칙 입자형상과 입계의 미세구조가 변화된 이트리아 안정화 지르코니아 세라믹스를 얻고자 하였다. 세리아를 침적법으로 도핑시킨 것은 확산구동 입계이동이 입계에서의 입자간 조성차에 의해 유도되는 점을 감안하여 모든 입계에 균질한 세리아의 도핑을 얻기 위함이었다.

2. 실험방법

본 실험에서 출발원료로 사용된 이트리아 안정화 지르코니아 분말(yttria-stabilized zirconia; 이하 YSZ 분말이라 칭함)은 일본 Tosoh사에서 분무건조로 제조된 TZ-2Y, TZ-3Y, TZ-6Y, TZ-8Y를 사용하였는데, 이러한 지르코니아 분말들은 고용체로서 이트리아를 각각 2, 3, 6, 8 mol% 함유하고 있는 분말이었으며, TZ-2Y와 TZ-3Y 분말의 경우 대부분이 정방정상을 나타내었고, 반면에 TZ-6Y와 TZ-8Y는 대부분 입방정상을 각각 나타내었다.

YSZ 분말의 1차 성형체는 20 MPa의 압력하에서 1축 가압성형으로 제조하였으며, 이후 200 MPa의 압력으로 정수압 성형을 행하여 2차 성형체를 제조하였다. YSZ 성형체에 대한 세리아(CeO₂)의 도핑은 침적법으로 행하였다. 침적법에 의한 도핑은 우선 0.2M 농도의 Ce(NO₃)₃ (99%, Aldrich Co.) 용액을 제조한 다음, 성형체를 용액 내에 약 2초간 침적한 후 공기 중에서 건조하였으며, 다시 정수압 성형한 이후 600°C에서 1시간 동안 열처리하여 Ce(NO₃)₃를 CeO₂로 분해시켰다. 도핑되는 세리아 양을 증가시키기 위하여 열처리 후 재침적시켰으며, 이후 위에서 서술한 공정을 반복 실시하였다. CeO₂가 도핑된 성형체는 전기로에서 1600°C로 3시간 동안 소결을 행하였다. 소결체에 대한 밀도 측정은 아르키메데스법으로 행하였으며, 이후 다이아몬드 paste로 표면을 0.3 μm까지 연마하였다. 연마된 시편은 입계이동을 유도하기 위하여 1650°C에서 0.5 시간 동안 열처리를 행하였다.

소결된 시편과 열처리된 시편의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰하였으며, 도핑된 세리아의 양은 EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 측정하였다. 소결체 및 열처리 시편에 대한 파괴인성은 Vicker's 경도계를 사용하여 측정하였으며, 이 시편에서 주사 전자현미경으로 균열의 파괴형상을 고찰하였다. 소결시편과 열처리 시편의 상을 X-ray 회절분석으로 관찰하였으며, 정방정상 지르코니아 시편에서의 응력유기 상전이 현상은 연마면과 파단면에서 X-ray로 회절분석하여 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. YSZ 시편의 미세구조

순수한 YSZ를 세리아 도핑없이 소결한 결과 대부분의 시편에서 이론밀도의 약 96% 이상을 밀도를 갖는 시편이 제조되었다. Fig. 1에는 순수한 3 mol% YSZ와 8 mol% YSZ 시편을 열처리한 후 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 각각 나타내었다. 순수한 3 mol% YSZ를 소결하여 열처리한 시편에서는 평균 입자크기가 약 1-1.5 μm인 입자들로 구성되었으며, 입자형태는 보편적인

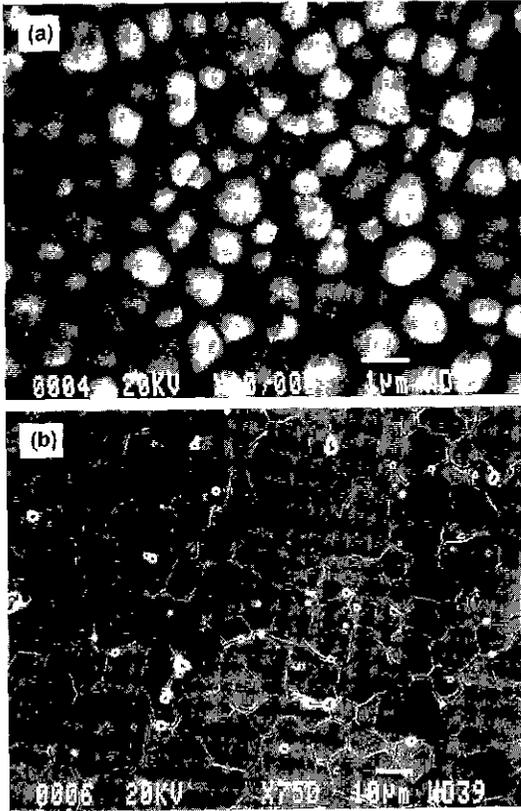


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) 3 mol% YSZ and (b) 8 mol% YSZ sintered at 1600°C for 3h and then heat treated at 1650°C for 0.5 h in air.

세라믹스에서 볼 수 있는 등면체상으로 구성되었고, 입계는 대부분의 입자에서 직선적인 형태를 나타내었다. 8 mol% YSZ 시편의 경우에는 평균 입자크기가 약 10 μm 이상인 입자들로 구성되었으나 입자내부 및 입계에 미세기공들이 다수 발견되었으며, 입계는 대부분의 입자에서 3 mol% YSZ와 마찬가지로 직선적인 형상을 나타내었다. 세리아 도핑없이 소결된 시편들의 상은 이미 보고된 많은 문헌^{22,23}과 마찬가지로 3 mol% YSZ의 경우 대부분 정방정상이었고, 일부 입방정상으로 추정되는 큰 입자(약 3-5 μm)가 드문드문 관찰되었으며, 8 mol% YSZ의 경우 모든 입자가 입방정상인 것으로 관찰되었다.

3.2. 세리아 도핑 및 열처리에 따른 입계변형과 불규칙 입자의 형성

Table 1에는 각각의 YSZ 시편에 12 mol% 세리아를 도핑한 시편의 소결밀도 및 상분석한 결과를 나타내었다. 2 mol% YSZ 시편의 경우를 제외하고는 세리아를

Table 1. Sintered Density and Phases of 12 mol% Ceria-doped YSZ

Specimens		Density (g/cm ³)	Major phases	Minor phases
Ceria-doped	2 mol% YSZ	6.08	tetragonal	monoclinic
	2 mol% YSZ*	6.11	tetragonal	monoclinic
Ceria-doped	3 mol% YSZ	6.13	tetragonal	
	3 mol% YSZ	6.12	tetragonal	cubic
Ceria-doped	6 mol% YSZ	5.90	cubic+tetragonal	
	6 mol% YSZ	5.88	cubic	tetragonal
Ceria-doped	8 mol% YSZ	5.88	cubic	
	8 mol% YSZ	5.85	cubic	

*2 mol% YSZ; 2 mol% Ytria-stabilized Zirconia(이하 동일한 형식으로 표기함)

도핑한 시편의 경우 도핑되지 않은 시편에 비하여 소결 밀도가 약간 감소하였다. 2 mol% YSZ 시편의 경우 세리아 도핑에 의해 밀도가 약간 증가한 것은 안정화제 도핑에 의해 일부 존재하던 단사정상이 정방정상으로 안정화되었기 때문인 것으로 사료되며, 반면에 3, 6, 8 mol% YSZ 시편에서 세리아 도핑에 의해 시편의 소결밀도가 약간 감소한 것은 안정화제의 증가에 의해 정방정상 입자로부터 입방정상이 부분적으로 생성되었기 때문인 것으로 사료되었다.

Fig. 2에는 세리아를 약 12 mol% 도핑시켜 열처리한 3 mol% YSZ 및 8 mol% YSZ 시편의 미세구조를 나타내었다. YSZ의 입자크기는 동일한 mol%의 Y_2O_3 로 안정화된 시편일지라도 도핑된 세리아양에 따라 그 크기가 변하였는데,²⁰ 본 연구의 경우 도핑된 세리아의 양을 EDS로 분석한 결과 도핑 횟수의 증가에 따라 2 mol%로부터 20 mol% 까지 증가하였다. Fig. 2의 경우 두 시편 모두 약 12 mol%의 세리아가 도핑된 경우인데, 세리아가 도핑된 3 mol% YSZ 시편에서는 입자크기가 약 2-3 μm 크기였으며, 이러한 시편에서의 입자형상이나 입계 모양 등은 순수 YSZ에 비해 변해 있음을 알 수 있다. 즉, Fig. 1의 (a)와 Fig. 2의 (a)를 비교해 보면 세리아가 도핑된 시편에서는 도핑되지 않은 시편에 비하여 대부분의 입자형상이 다소 불규칙적이며 입계의 모양도 직선적인 형태이기 보다는 굴곡을 가진 곡선 형태로 변한 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 입자형상 변화 및 곡선을 갖는 입계모양은 안정화제인 이트리아의 양이 증가할수록 현저하게 일어났는데, 이는 Fig. 1의 (b)와 Fig. 2의 (b)를 비교해 보면 확인될 수 있다. 두 사진에서 보

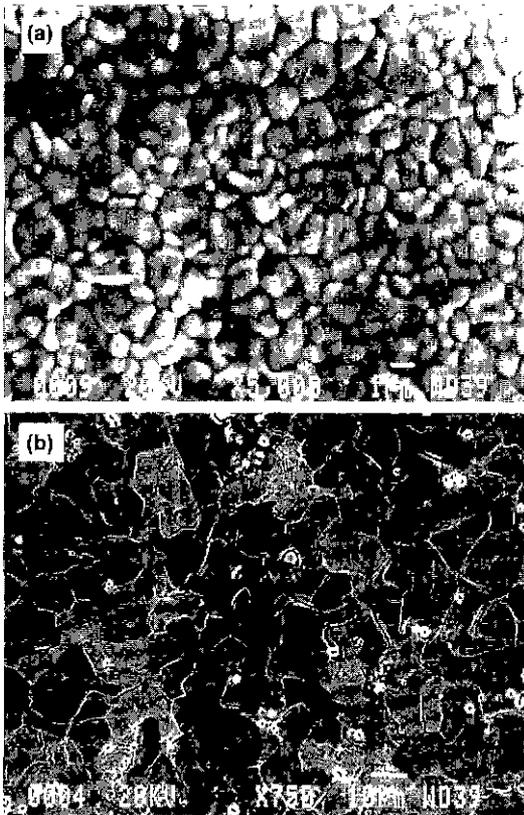


Fig. 2. Scanning electron micrographs of 12 mol% ceria-doped (a) 3 mol% YSZ and (b) 8 mol% YSZ sintered at 1600°C for 3h and then heat treated at 1650°C for 0.5 h in air.

듯이 세리아가 도핑된 8 mol% YSZ 시편의 경우 입제의 형상은 심한 골곡을 갖는 형태로 변화하여 있으며, 이로 인하여 이 시편내 입자형상은 등면체와는 매우 다른 불규칙한 형태를 띠고 입자크기도 1.5-2배 정도 증가하고 있음을 알 수 있다. 세리아가 첨가된 시편에서 입자크기가 증가하는 것은 안정화제의 양이 증가하기 때문인데, 이전의 보고에 따르면 지르코니아 세라믹스의 경우 안정화제(이트리아, 마그네시아, 세리아 등)의 양이 증가하면 증가할수록 입성장 속도가 증가하는 것으로 알려져 있다.^{24,25)}

세리아 도핑에 의한 입자의 변형은 안정화제의 양에 따라라도 변화했는데, Fig. 2의 (a)와 (b)를 비교해 보면 3 mol% YSZ에 비하여 8 mol% YSZ의 경우에 입자변형이 더욱 두드러진 것을 알 수 있으며, 2, 3, 6, 8 mol% YSZ의 도핑된 시편에서 비교해보면 이트리아의 양이 적은 수록 (2 mol% YSZ 시편에서 가장 덜 일어나고 8 mol% YSZ 시편에서 가장 활발하게 일어남) 입자변형이 적고, 반대로 이트리아 양이 증가할수록 입자변형은

활발하게 진행되었다. 따라서 입자 변형은 입자의 성장 속도와 안정화제의 양에 의존하는 것으로 보인다.

제 2의 안정화제 첨가에 의해 입계의 곡률반경이 감소하는 현상은 일반적인 소결현상(계면에너지를 줄이기 위해 곡률반경이 커지는 현상)과 반대되는 현상인데,²¹⁾ 이러한 현상의 구동력은 확산이나 화학적인 구동력에 의하여 일어나는 것으로 알려져 있으며,²⁶⁾ 따라서 이를 확산구동 입계이동(diffusion-induced grain boundary migration) 또는 화학구동 입계이동(chemically induced grain boundary migration)이라 부르고 있다. 현재까지 보고된 바에 의하면,^{2,5,6,7,17,21)} 이러한 현상은 용질확산에 의한 정합 변형에너지(coherency strain energy)로 해석되고 있는데, 정합 변형에너지란 확산에 의해 고용체 내의 조성이 균질하지 않을 경우, 두 조성간의 정합상태(coherent state)를 유지하기 위해 격자들에 의해 일어난 탄성변형 에너지(elastic strain energy)를 말한다. 탄성변형은 두 조성간의 격자상수의 차에 의존하므로 결과적으로 조성차에 의존하게 된다. 따라서 탄성변형 에너지는 조성차의 제곱에 비례하게 되고, 이러한 탄성변형은 입계이동에 있어서 입계의 곡면에 기인된 응력(stress due to grain boundary curvature)과 상반되는 작용을 하게 된다. 평형상태식으로 부터 곡률반경과 조성차에 대한 관계식을 구하면 곡률반경은 농도의 제곱에 반비례하게 된다.²¹⁾ 결과적으로 YSZ에 세리아를 도핑하여 열처리하게 되면 입계 부근에서의 고용체(세리아와 이트리아의 합)의 조성 차이에 의해(convex한 부분은 상대적으로 CeO₂ 성분이 적고 concave한 부분은 상대적으로 CeO₂ 함량이 큼) 입계변형과 이로 인한 불규칙 입자의 형성이 유발되는 것으로 사료된다.²¹⁾

본 연구의 경우 확산구동에 의한 입계변형은 도핑된 세리아의 양에 의존하였는데, 3 mol% YSZ의 경우 도핑된 세리아의 양이 약 8 mol% 이상으로 도핑된 시편에서 입계변형이 활발히 진행되었으나, 8 mol% YSZ의 경우 이보다 적은 세리아 도핑에서도 입계변형이 진행되었다. 도핑된 세리아의 양은 시편의 표면부와 내부 간에 큰 차이를 나타내었다. 표면부와 내부 간에 도핑된 세리아의 차이는 도핑 횟수가 증가함에 따라 세리아 도핑량이 많아지면서 그 차이가 감소하였다. 표면부에는 도핑된 세리아 양의 많고 내부는 세리아 양이 적게됨에 따라 세리아를 도핑한 시편일지라도 열처리한 소결체 표면부의 경우 입자가 크면서도 입계변형이 심하게 나타났으며, 반대로 소결된 시편의 내부는 세리아를 도핑하지 않은 시편과 마찬가지로 입자가 작고 입계변형이 거의 관찰되지 않았다.

Fig. 3은 세리아를 12 mol% 도핑한 시편과 도핑하지 않은 시편의 표면부를 X-ray 회절 분석한 그림이다. 3 mol% YSZ의 경우 세리아를 도핑하지 않은 시편에서는

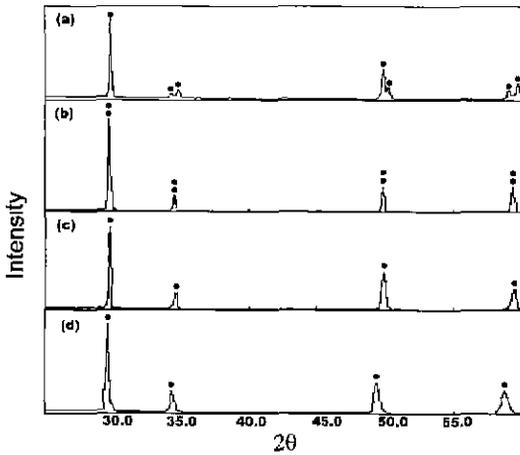


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) 3 mol% YSZ, (b) 12 mol% ceria-doped 3 mol% YSZ, (c) 8 mol% YSZ and (d) 12 mol% ceria-doped 8 mol% YSZ (●; tetragonal phase, ○; cubic phase).

대부분 정방정상을 나타냈으나 세리아를 도핑한 경우 정방정상에서 나타나는 피크의 분리(split)가 감소하고 입자크기가 2-3 μm인 것으로 미루어 도핑된 부분에는 정방정상이 상당량 감소하고 그 대신에 입방정상이 생성된 것으로 예측된다. 8 mol% YSZ의 경우 세리아 도핑에 따른 피크의 변화가 거의 없었으며, 대신에 피크의 미세이동(peak shift)만이 관찰되었는데, 이로 미루어 도핑된 세리아는 상의 변화없이 열처리 동안 YSZ 속으로 고용이 이루어진 것으로 판단된다.

Fig. 4에는 세리아를 도핑하지 않은 3 mol% YSZ 시편과 세리아를 12 mol% 도핑하여 열처리한 시편의 파단면을 나타내었다. 도핑되지 않은 시편의 경우(Fig. 4의 (a)), 입자형상이 잘 보이는 것으로 미루어 대부분의 입자에서 입계균열(intergranular crack)이 진행된 것을 알 수 있으나 일부 입자에서는 입자가 깨진 형태를 보여 부분적으로는 입내균열(transgranular)이 진행된 것으로 보인다. 이와는 달리 세리아를 도핑시켜 입계변형이 일어난 시편에서는 대부분의 시편에서 입내균열이 진행된 것을 알 수 있었다. 이와같이 세리아를 도핑한 시편에서 입내균열만 나타나는 것은 세리아 도핑에 의해 입자크기가 증가하면서 입계형상이 복잡한 굴곡형태로 변하였을 뿐만 아니라 세리아 안정화제의 고용에 의해 정방정상의 전이도가 감소하고 부분적으로 입방정상이 생성되어 강도가 저하되기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 5에는 세리아를 12 mol % 도핑시킨 3 mol% YSZ와 8 mol% YSZ 시편을 연마한 다음 Vicker's 경도계로 indentation한 시편의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 나타내었다. Fig. 4의 (b)에서 보았듯이

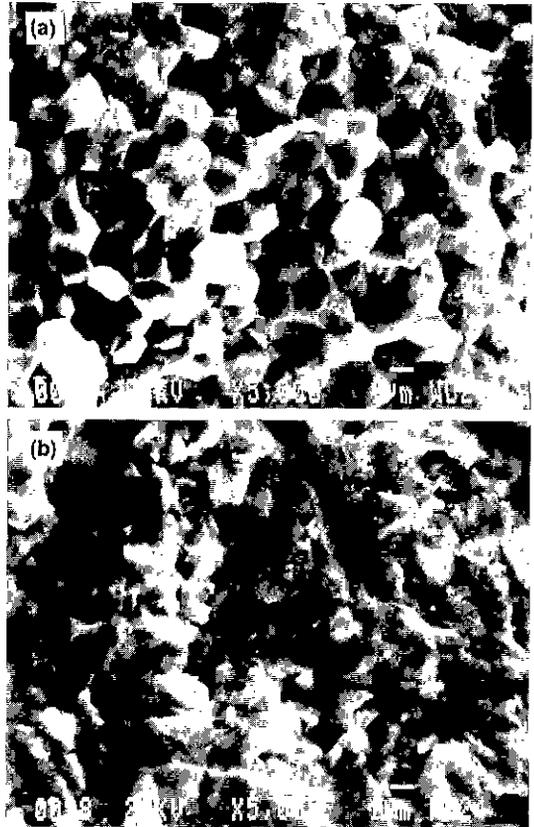


Fig. 4. Fracture surfaces of (a) 3 mol% YSZ and (b) 12 mol% ceria-doped 3 mol% YSZ.

세리아를 도핑한 시편의 경우 입내균열이 진행되었던 것처럼 두 시편 모두에서 균열이 거의 직선적인 형태로 진행되는 것을 알 수 있으며, 이로 인하여 파괴인성은 세리아를 도핑한 시편의 경우 도핑하지 않은 시편에 비하여 오히려 감소하였다. 이와 같이 파괴인성이 낮아진 원인은 세리아를 도핑한 YSZ의 경우 입자크기가 도핑하지 않은 시편에 비하여 2-3배 정도 증가할 뿐 만 아니라 도핑된 세리아의 고용에 의해 정방정상의 전이도(transformability)가 낮아지거나 일부 입자는 입방정상으로 전이되어 응력유기 상전이(stress-induced phase transformation)에 대한 인성증진 효과가 부분적으로 감소하였기 때문인데, 이는 파단면의 상분석에서도 확인되었다. Fig. 6에는 세리아를 12 mol % 도핑시킨 3 mol% YSZ의 연마표면과 파단면에서 상분석한 결과를 나타내었다. 그림에서 보듯이 파괴되기 이전에 존재하던 정방정상(또는 입방정상) 피크가 균열이 진행된 후 남아있고 단사정상 피크가 형성되지 않은 것으로 미루어 응력유기 상전이에 의한 인성증진 효과가 크게 감소한 것을 알 수 있었다. 일반적으로 응력유기 상전이가

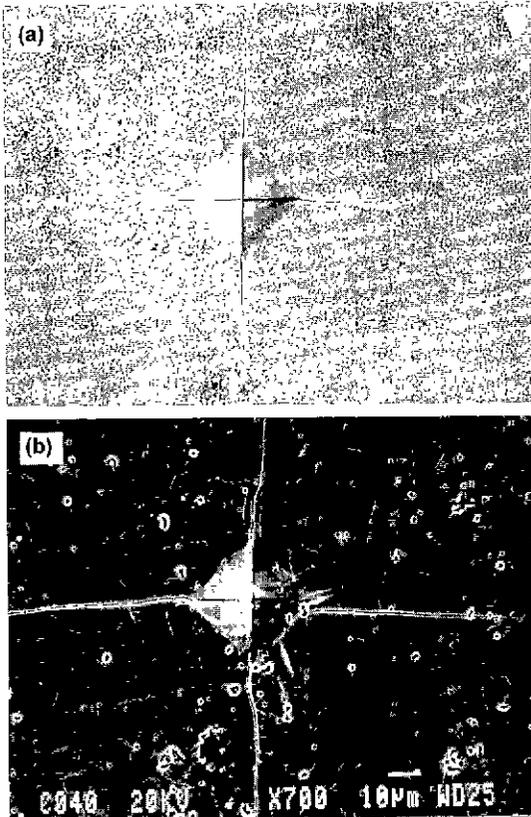


Fig. 5. Scanning electron micrographs of indented 12 mol% ceria-doped (a) 3 mol% YSZ and (b) 8 mol% YSZ.

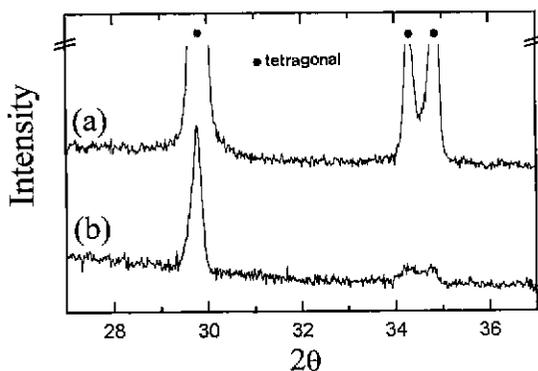


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of 12 mol% ceria-doped 3 mol% YSZ on the (a) polished surface and (b) fractured surface.

쉽게 관찰되는 3Y-TZP의 경우 파단되기 이전의 시편과 파단면에서의 상분석한 결과를 비교해 보면 균열전파시 응력유기 상전이에 의해 전이된 단사정상이 파단면

의 상분석에서는 쉽게 관찰되며, 이전의 정방정상에 대해 생성된 단사정상의 비율에 의하여 인성증진효과와 크기를 확인할 수 있다.²⁶⁾

본 실험의 경우 고 전이도를 유지하면서 입자형상이 변형된 정방정상 지르코니아 소결체를 얻는다는 실패하였으나 열처리시 고용체 조성의 변동에 의해 입자성장과 동시에 입계변형이 일어나는 점을 감안하면 이러한 소결체를 얻기 위해서는 낮은 온도에 소결시켜 입자크기를 줄이고, 고용체의 양을 최소한으로 유지하여 고전이도의 정방정상 소결체를 제조하는 것이 가장 바람직할 것으로 사료된다.

4. 결 론

이트리아 안정화 지르코니아 세라믹스 내에 세리아를 침적법으로 도핑시켜 세리아 양과 열처리 조건을 제어하여 불규칙 입자형상과 입계가 변형된 이트리아 안정화 지르코니아 세라믹스를 제조할 수 있었다. 침적법에 의한 세리아의 도핑은 2-20 mol% 까지 가능하였으며, 이 중에서 약 8 mol% 이상 세리아가 침적된 시편에서 불규칙 입자형상과 입계변형이 관찰되었다. 세리아를 도핑한 시편의 경우 입자크기가 증가하였으며, 입방정상의 형성에 의해 밀도는 다소 감소하였다. 동일한 시편에서도 시편의 표면부에는 도핑된 세리아 양이 많았고, 반면에 시편의 내부로 갈수록 도핑된 세리아의 양은 감소하였는데, 이로 인하여 시편의 내부와 표면 간에는 입자크기, 입계변형 등 미세구조와 상분포에 있어서 차이를 유발하였다. 불규칙 입자형상과 입계가 곡선으로 변형된 시편의 경우 균열전파가 입자간 균열로 진행되었으며, 파괴면에서의 응력유기 상전이에 의한 인성증진 효과는 미미하였다. 이와같이 응력유기 상전이 효과가 적은 것은 세리아 도핑에 의한 정방정상의 전이도 감소와 입자크기 증가에 기인된 것으로 사료되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문 연구비 지원(과제번호; 971-0801-012-2)에 의해 이루어졌으며, 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. M.F. Yan and H. Heuer, Character of Grain Boundaries, Adv. in Ceramics Vol. 6, The American Ceramics Society Inc., Columbus, Ohio (1983).
2. F.J.A. den Broeder, "Interface Reactions and a Special Form of Grain Boundary Diffusion in the Cr-W Sys-

- tem," *Acta Metall.*, **20**(3), 319-332 (1972).
3. M. Hillert and G.R. Purdy, "Chemically-induced Grain-Boundary Migration," *Acta Metall.*, **26**(2), 333-340 (1978).
 4. Y.J. Baik and D.N. Yoon, "Migration of Liquid Film and Grain-boundary Induced by Temperature Change," *Acta Metall.*, **33**(10), 1911-1917 (1985).
 5. C.A. Handwerker, R.L. Coble and J.E. Blendell, "Diffusion-induced Grain Boundary Migration and Discontinuous Precipitation Experiments in Ceramic Systems," in *Advances in Ceramics Vol.6*, 213-223 (1983).
 6. J.J. Kim, B.M. Song, D.Y. Kim and D.N. Yoon, "Chemically Induced Grain Boundary Migration and Recrystallization in PLZT Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(10), 1930-1992 (1986).
 7. J.J. Kim and D.Y. Kim "Change in Fracture Mode of PLZT Ceramics by Chemically Induced Grain Boundary Migration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, c-228-230 (1988).
 8. G. Fisher, "Zirconia: Ceramic Engineering's Toughness Challenge," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(10), 1355-1360 (1986)
 9. R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe., "Ceramic Steel?," *Nature*, **258**, 703-704 (1975)
 10. 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).
 11. F.F. Lange, "Transformation Toughening Part 2: Contribution to Fracture Toughness," *J. Mater. Sci.*, **17**(1), 235-239 (1982).
 12. F.F. Lange, "Transformation Toughening Part 3: Experimental Observations in the ZrO_2 - Y_2O_3 System," *J. Mater. Sci.*, **17**(1), 240-246 (1982).
 13. A.H. Heuer, N. Claussen, M.W. Kriven and M. Ruhle, "Stability of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 642-650 (1982).
 14. M. Mitomo and S. Uenosono, "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 103-108 (1992).
 15. N. Hirotsaki, A. Okada and M. Mitomo, "Effects of Oxide Addition on the Sintering and High-temperature Strength of Si_3N_4 Containing Y_2O_3 ," *J. Mater. Sci.*, **25**, 1872-1876 (1990).
 16. H. Schubert and G. Petzow, "Microstructural Investigations on the Stability of Ytria Stabilized Zirconia," in *Advances in Ceramics Vol. 24A*, 21-28 (1988).
 17. 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).
 18. R. Chaim, M. Ruhle and A.H. Heuer, "Microstructural Evolution in ZrO_2 -12 wt% Y_{2O_3} Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(9), 427-431 (1985)
 19. R. Chaim, A.H. Heuer and D.G. Brandon, "Phase Equilibrium in ZrO_2 - Y_2O_3 Alloys by Liquid Film Migration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 243-248 (1986)
 20. J.W. Jeong, D.N. Yoon and D.Y. Kim, "Grain-Boundary Migration in Cubic Zirconia-Ytria Induced by Addition of Magnesia at Varying Concentration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(10), 2659-2664 (1992).
 21. H.K. Schmid, "Diffusion-induced Grain-Boundary Migration in Ceria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 387-394 (1991)
 22. L. Ruiz and M. Readey, "Effect of Heat Treatment on Grain Size, Phase Assemblage and Mechanical Properties of 3 mol% Y-TZP," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(9), 2331-2340 (1996) .
 23. T.J. Chung, H. Song, G.H. Kim and D.Y. Kim, "Microstructure and Phase Stability of Ytria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals Heat Treated in Nitrogen Atmosphere," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(10), 2607-2612 (1997).
 24. T. Sato, S.Ohtaki, T. Endo and M. Shimada, "Improvement to the Thermal Stability of Ytria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Alloying with Various Oxides," in *Advances in Ceramics Vol. 24A*, 29-37 (1988).
 25. V. Gross and M.V Swain, "Mechanical Properties and Microstructure of Sintered and Hot Isostatically Pressed Ytria-partially Stabilized Zirconia," *J. Aust. Ceram. Soc.*, **22**, 1-10 (1986).
 26. M.V Swain, "Grain Size Dependence of Toughness and Transformability of 2 mole % Y-TZP Ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 1159-1162 (1986).