

CeO<sub>2</sub> 안정화 정방정 Zirconia 다결정체(Ce-TZP)에 관한 연구(I) :  
CeO<sub>2</sub> 함량에 따른 Ce-TZP의 기계적 성질과 파괴거동의 변화

김문일\*·박정현·강대석\*·문성환

\*연세대학교 금속공학과

연세대학교 요업공학과

(1989년 9월 22일 접수)

A Study on the Ceria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals(Ce-TZP) (I) :  
Effect of CeO<sub>2</sub> Content on the Mechanical Properties and Fracture Behavior of Ce-TZP

M. I. Kim\*, J. H. Park, D. S. Kang\* and S. W. Moon

\*Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei University

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received September 22, 1989)

요 약

상업용 Zirconia 분말에 CeO<sub>2</sub>분말을 10~16 mol% 첨가하여 1350~1550°C에서 1~10 시간 열처리하여 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 세라믹스를 제조하였다. 최소 12 mol%의 CeO<sub>2</sub> 첨가에 의해 100% 정방정상 Ce-TZP를 얻을 수 있었다. 정방정상 영역에서는 CeO<sub>2</sub> 함량이 증가함에 따라 파괴 인성은 감소하였으며 본 연구범위에서는 12 mol% CeO<sub>2</sub>를 첨가하였을 때 최대의 파괴인성을 나타낸 반면 쥘임강도는 14 mol% Ce-TZP에서 최대값을 나타내었다. 파괴 형태는 CeO<sub>2</sub> 함량이 증가함에 따라 입계파괴에서 입내파괴로 전이하여 16 mol% Ce-TZP의 경우 대부분이 입내파괴를 하였으며 본 연구범위에서 이런 경향은 Ce-TZP의 입자크기에는 무관하였다. 투과전자현미경 관찰 결과 12 mol% Ce-TZP의 결정구조는 특정면에 있는 결정입계를 따라서 fringe가 존재하는 단사정 구조였다. 소결체의 화학조성은 전체적으로 거의 균일하였으며, 3중점에는 비정질로 채워져 있거나 비어있었다.

ABSTRACT

By using commercial zirconia powder CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics containing 8~16 mol% CeO<sub>2</sub> was made by heat treatment at 1350~1550°C for 1~10 hr. The minimum amount of CeO<sub>2</sub> for obtaining complete tetragonal phase was 12 mol%, and in the tetragonal phase region fracture toughness of Ce-TZP was decreased with increasing CeO<sub>2</sub> content and the maximum value was obtained when 12 mol% CeO<sub>2</sub> was added. The bending strength goes through maximum at 14 mol% CeO<sub>2</sub>. Fracture mode of Ce-TZP transformed from intergranular to transgranular fracture with increasing CeO<sub>2</sub> content, so the morphology of fracture surface of 16 mol% Ce-TZP was wholly transgranular and this tendency was independent on grain size. The crystal structure of the 12 mol% Ce-TZP was monoclinic with fringes along the grain boundaries which are lying in the particular plane from the TEM

observation. The chemical composition of the sintered body was homogeneous as a whole and some amorphism or air pocket was observed at the triple junction.

## 1. 서 론

세라믹 재료의 취성파괴특성에 의한 신뢰도 저하문제는 기계구조용 재료로서의 활용에 가장 큰 장애요인으로서, 이를 극복하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 상온에서 준안정상(metastable phase)인 정방정 지르코니아(tetragonal zirconia)를 포함하는 소결체가 강도와 파괴인성이 매우 높다고 발표된 이래<sup>1)</sup>, 마르텐사이트변태에 의한 인성강화기구(toughening mechanism of transformation toughening)에 대한 이론연구<sup>2,4)</sup>와 더불어 다양한 지르코니아 복합체의 소결특성 및 기계적 특성에 관한 연구논문이 집중적으로 발표되고 있다.

지르코니아 복합체는 미세구조상 크게 세가지로 분류된다. 이중 두가지는 PSZ(partially stabilized zirconia)<sup>5-8)</sup> 및 TZP(tetragonal zirconia polycrystals)<sup>9)</sup> 제조공정과 관련된 미세구조이며 나머지는 지르코니아를 2 차상으로 첨가한 ZTC(zirconia toughened ceramics)<sup>10)</sup>의 미세구조이다.

이와같은 지르코니아 복합체 중에서 세리아 안정화 정방정 지르코니아 다결정체(ceria stabilized tetragonal zirconia polycrystals, Ce-TZP)는 현재 파괴인성치가 가장 높은 세라믹 재료의 하나로서 크게 주목받고 있다<sup>11)</sup>.

ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 2 성분계 상태도<sup>12)</sup>에서 알 수 있는 바와같이 CeO<sub>2</sub>는 ZrO<sub>2</sub>에 광범위한 범위(~20 mol%)에 걸쳐 고용되어 정방정상을 형성하며 이는 소결체의 입자크기가 매우 클 때(~30 μm)에도 상온까지 준안정 상태로 유지될 수 있다고 보고된바 있다<sup>6)</sup>. 따라서 CeO<sub>2</sub>의 함량이 다른 여러조성의 TZP를 제조할 수 있으므로 응력유기변태가 TZP의 기계적 물성에 미치는 영향을 연구함에 있어 적합한 재료라 생각된다. 본 연구에서는 상용의 CeO<sub>2</sub>분말과 ZrO<sub>2</sub>분말을 혼합한후 일반적인 세라믹스 제조공정을 통하

여 소결함으로써 Ce-TZP를 제조하여 일차로 이의 소결성 및 기계적성질과 파괴기구에 미치는 CeO<sub>2</sub>의 함량과 TZP의 입자크기의 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제조

본 연구에서 사용한 ZrO<sub>2</sub>분말과 CeO<sub>2</sub>분말의 화학조성은 Table 1과 같으며 출발물질의 입도를 자동입도 분석기(Malvern Autosizer IIC, U.S.A)에 의해 분석한 결과 ZrO<sub>2</sub>와 CeO<sub>2</sub>의 평균입경은 각각 0.114 μm 와 0.68 μm 이었다. ZrO<sub>2</sub>분말에 CeO<sub>2</sub>분말을 각각 8, 10, 12, 14 및 16 mol%씩 첨가한 혼합분말을 HCl로 pH를 1.5로 맞춘 증류수와 ZrO<sub>2</sub>불과 함께 고순도 alumina pot에서 12시간 동안 습식혼합하였다. 이후 적정 온도조건에서 분무건조(Sakamoto Eng., Japan)하여 얻은 과립분말을 100 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 성형한 후 1700 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 1분간 정수압 성형을 하였다. 성형체는 모두 Super Kanthal을 발열체로 사용한 전기로에서 승온속도 300°C/hr., 냉각속도 500°C/hr로 하여 1350, 1400, 1500과 1550°C에서 각각 2시간 소결하였으며 1450°C에서는 1, 2, 4, 10시간 각각 소결하였다.

꺾임강도 측정용 시편은 세라믹 전용 가공기(Amada, Model SG-52 FVC, Japan)에서 diamond wheel # 600으로 최종 가공, 연마하여 제조하였으며 가공면의 표면조도(Rmax)를 표면조도 측정기(Surfcorder SEF-30 D, Kosaka Lab.Ltd., Japan)에 의해 측정한 결과 1.5 μm였다.

### 2.2. 기계적 실험

꺾임강도는 JIS-R 1601에 따라 4점꺾임시험(inner/outer span 길이 10 mm/30 mm)방법으로 하였으며 0.5 mm/min의 하중하강속도에서 구하였다. 경도와 파괴인성의 측정은 Microvickers 경도시험기를 사용하여 20 kg과 50 kg의 하중으로 압입한후 Evans 등<sup>13)</sup>이 제안한 식에 의해 계산하였다.

### 2.3. 격자상수 및 삼분석

격자상수는 소결체를 연마한 상태와 연마하기 전의 상태를 XRD peak의 2θ 값으로부터 계산하였으며 Si를 포

Table 1. Chemical Compositions of the Zirconium Oxide and C-1064 Cerium Oxide.

ZrO <sub>2</sub>	Component	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO
		wt%	99.5	0.11	0.0034	0.16	0.031

CeO <sub>2</sub>	Component	CeO <sub>2</sub>	Al	Ca	Fe	Mg	-
		wt%	99.9	0.005	< 0.001	0.01	< 0.001

준으로 하였고 Cu-K $\alpha$  radiation을 사용하였다. 소결체 표면의 정방정 상의 분율은 단사정 (111), (11 $\bar{1}$ ) peak와 정방정 (111)peak의 적분강도로부터 Garvie와 Nicholson식<sup>14)</sup>의 보정식인 Toraya 등<sup>15)</sup>의 다음 식을 사용하여 계산하였다.

$$V_m = \frac{1.311 X_m}{1 + 0.311 X_m}$$

여기서  $X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_t(111) + I_m(111) + I_m(11\bar{1})}$

2.4. 밀도 및 미세구조

소결시편의 밀도측정은 ASTM C 373-72에 준하여 흡수법에 의해 행하였다. 시편의 파괴거동을 관찰하기 위해서 쪼임강도 측정후의 시편을 주사전자현미경으로 관찰하였다. 소결체의 결정립형상 및 크기를 관찰하기 위하여 표면을 diamond paste로 잘 연마한후 공기중에서 1300°C, 30분간 열에칭하였으며, 또한 파괴인성 측정후의 표면상태를 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였다. 소결체의 입자크기는 image analyzer(Model Q-520)를 사용하여 측정하였다.

시편의 내부결정구조를 분석하기 위해서 투과전자현미경(Jeol, Model 4000 FX)을 이용하였으며 시편준비과정은 다음과 같다. diamond cutter로 절단한 0.3 mm의 시편을 150  $\mu$ m의 두께가 되도록 disk grinder로 연마한 후 초음파 절단기(Gatan, Model 601)로 3 mm $\phi$ 로 절단후 dimple grinder로 20~30  $\mu$ m까지 가공하여 ion beam thinner(Ion Tech LTD, England)로 천공하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상분석

1350, 1400, 1450, 1500, 1550°C에서 각각 2시간 소결한 시편 표면에서의 정방정상의 분율을 Fig.1에 나타내었다. ZrO<sub>2</sub>계에서 파괴인성 증진효과를 가져오는 고온안정상인 정방정상이 상온에서 준안정상으로 유지될 수 있는 근거로는 고용효과(alloying effect), 억제효과(constraint effect) 및 결정립 크기효과(crystallite size effect)<sup>16)</sup> 등으로 설명되고 있다. 10 mol% Ce-TZP(이하, 10 Ce-TZP)의 경우는 소결온도가 낮아짐에 따라 정방정상의 분율이 증가하고 있다. 이와같은 결과는 Garvie 등<sup>17)</sup>이 주장한 비구속계(nonconstrained system)에 있어서 정방정

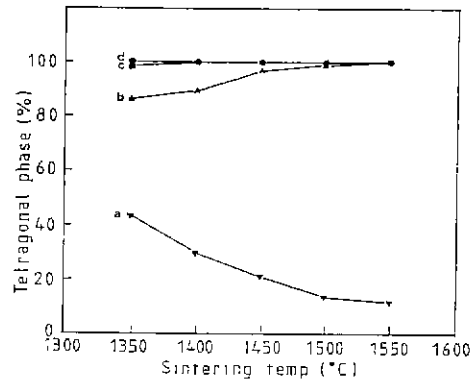


Fig.1. The amount of tetragonal ZrO<sub>2</sub> formed at given sintering temperature for 2 h., a) 10 Ce-TZP, b) 12 Ce-TZP, c) 14 Ce-TZP, d) 16 Ce-TZP.

상의 열역학적 안정론으로 설명할 수 있다. ZrO<sub>2</sub>가 정방정상에서 단사정상으로 변태시 자유에너지의 변화는 다음과 같다.

$$\Delta G_{l-m} = (G_m^* - G_l^*) + (S_m \gamma_m - S_l \gamma_l)$$

여기서 G : molar free energy

G\* : molar chemical free energy

S : surface area

$\gamma$  : surface energy per unit area

subscript l, m : tetragonal, monoclinic phase

위 식에서 결정립크기가 충분히 작으면 비표면적이 증가하며,  $\gamma_m > \gamma_l$ 이면 표면에너지의 차이 ( $S_m \gamma_m - S_l \gamma_l$ )가 화학자유에너지의 차이 ( $G_m^* - G_l^*$ )를 상회하게 되어 정방정상이 상온에서도 안정하게 유지된다. 따라서 10 Ce-TZP는 소결온도가 상승함에 따른 입성장으로 인해 정방정상의 감소를 가져올 것이다.

한편 12 mol%이상의 CeO<sub>2</sub>를 함유한 Ce-TZP에서는 고용효과 증대에 따른 상변태 온도의 강화로 정방정상을 상온에서 완전히 유지시킬 수 있었다. 소결체 표면과 연마된 표면에서의 XRD 분석을 통한 격자상수 및 tetragonality(c/a)의 변화를 Table 2에 나타내었다. CeO<sub>2</sub>함량이 증가함에 따라 정방정 상의 a, c 값이 모두 증가하여 단위격자의 부피는 증가하나 a 값의 증가율이 c 값의 증가율 보다 크기때문에 tetragonality는 감소하게 된다. 따라서 TZP 조성 범위에서는 CeO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 정방정에서 단사정으로의 변태가 잘 일어나지 않게 된다<sup>16)</sup>. 연마시편의 경우 정방정상의 Tetragonality의 변

**Table 2.** The Variation of the Lattice Constants and Tetragonality of Ce-TZP.

	mol% of CeO <sub>2</sub>	Lattice constants		Unit cell volume (Å <sup>3</sup> )	Tetragonality c/a
		a (Å)	c (Å)		
as-sintered surface	12	5.1243	5.2246	137.19	1.020
	14	5.1269	5.2281	137.42	1.020
	16	5.1360	5.2285	137.92	1.018
ground surface	12	5.1274	5.2300	137.50	1.020
	14	5.128	5.233	137.59	1.020
	16	5.141	5.232	138.26	1.018

화는 없었으나 단위격자는 팽창하였는데, 이는 연마에 따른 미소변형의 결과로 판단된다.

연마전의 표면과 연마한 후의 표면, 그리고 쥐임강도를 측정할 후의 파단면을 XRD로 분석한 결과를 Fig.2에 나타내었다. 12 Ce-TZP의 경우 연마전표면, 연마면, 파단면에서의 단사정상의 함은 각각 3.1%, 16.4%, 61.7% 이었고, 14 Ce-TZP의 경우는 각각 0.0%, 8.0%, 10.6%였으며 16 Ce-TZP는 각각 0.0%, 1.0%, 2.8%였다. 이상의 결과로 CeO<sub>2</sub>의 함량이 감소할수록 응력유기변

태량이 증가함을 알 수 있으며 이는 Table 2에서와 같이 CeO<sub>2</sub>의 함량이 감소함에 따라 tetragonality가 증가하는 것과 잘 일치하고 있다.

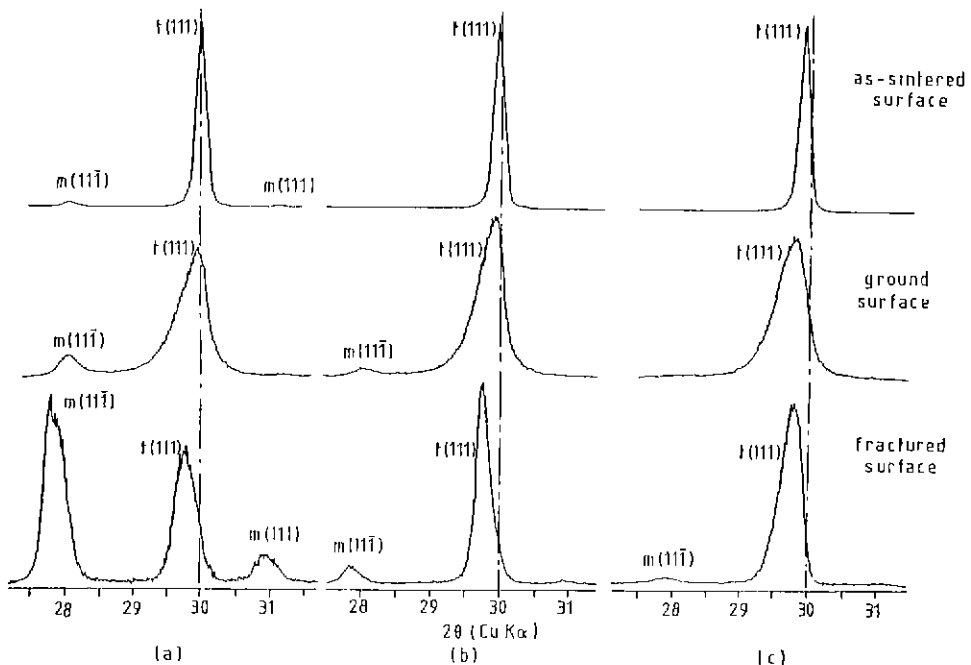
**3.2. 소결체의 밀도변화**

Table 3에 각 소결조건하에서의 소결체의 밀도를 나타내었다. 10 Ce-TZP의 경우 상대밀도가 낮은데, 이는 냉각시의 정방정으로부터 단사정으로의 상변태시 수반되는 내부 미세균열의 생성에 기인하는 것으로서 Fig.3에서와 같이 파단면의 SEM 관찰에서 확인할 수 있었다. 그러나 12 mol% 이상의 CeO<sub>2</sub>를 함유하는 소결체의 경우 어느 조성에서나 1450°C, 4시간 소결로 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으며 그 이상의 온도에서는 오히려 밀도가 저하하였다.

**3.3. 미세구조**

Fig.4는 1450°C와 1550°C에서 2시간 소결한 12 Ce-TZP의 전자현미경 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 1450°C, 2시간 소결한 시편에서도 기공이 거의 없는 치밀한 구조임을 알 수 있으며 평균입경은 a)의 경우 1.499 μm, b)의 경우 3.02 μm이다.

Fig.5 및 Fig.6은 투과전자현미경으로 관찰한 미세구조 및 SADP(selected area diffraction pattern)을 보여

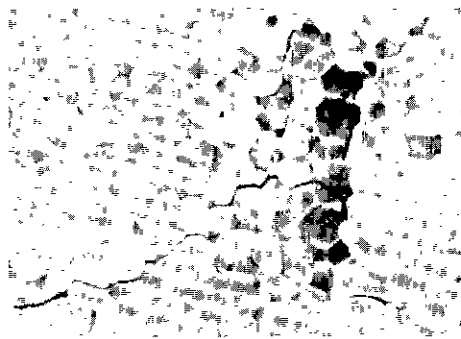


**Fig.2.** X-ray diffraction patterns of a) 12 Ce-TZP, b) 14 Ce-TZP, c) 16 Ce-TZP sintered at 1450°C for 4 h.

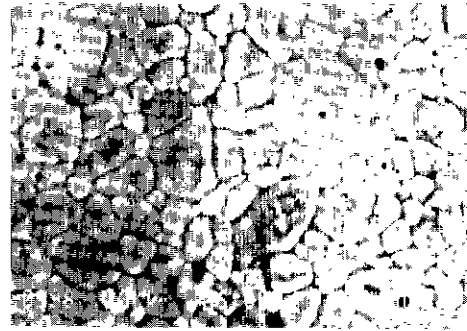
**Table 3.** Density Data for CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Ceramics.

Composition	Sintering Condition	Bulk Density (g/cm <sup>3</sup> )	Relative Density (%)
10 CeO <sub>2</sub> - -90 ZrO <sub>2</sub>	1350°C, 2 h.	5.80	—
	1400°C, 2 h.	5.80	—
	1450°C, 1 h.	5.85	—
	1450°C, 2 h.	5.87	—
	1450°C, 4 h.	6.01	—
	1450°C, 10 h.	5.97	—
	1500°C, 2 h.	5.90	—
12 CeO <sub>2</sub> - 88 ZrO <sub>2</sub> (TD=6.250)	1350°C, 2 h.	6.05	96.8
	1400°C, 2 h.	6.08	97.3
	1450°C, 1 h.	6.09	97.4
	1450°C, 2 h.	6.16	98.6
	1450°C, 4 h.	6.23	99.7
	1450°C, 10 h.	6.23	99.7
	1500°C, 2 h.	6.20	99.2
14 CeO <sub>2</sub> - 86 ZrO <sub>2</sub> (TD=6.287)	1350°C, 2 h.	6.13	97.5
	1400°C, 2 h.	6.18	98.3
	1450°C, 1 h.	6.16	98.0
	1450°C, 2 h.	6.20	98.6
	1450°C, 4 h.	6.23	99.0
	1450°C, 10 h.	6.23	99.0
	1500°C, 2 h.	6.19	98.5
16 CeO <sub>2</sub> - 84 ZrO <sub>2</sub> (TD=6.312)	1350°C, 2 h.	6.15	97.5
	1400°C, 2 h.	6.19	98.1
	1450°C, 1 h.	6.21	98.4
	1450°C, 2 h.	6.22	98.5
	1450°C, 4 h.	6.26	99.2
	1450°C, 10 h.	6.25	99.0
	1500°C, 2 h.	6.20	98.2
1550°C, 2 h.	6.22	98.5	

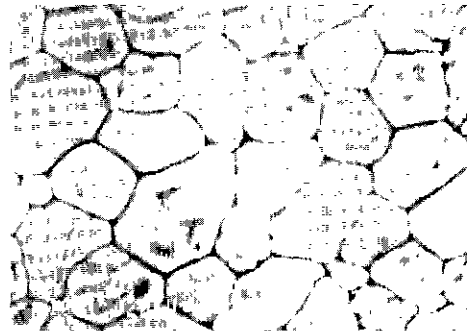
\* TD = Theoretical Density



**Fig.3.** SEM micrographs of fractured surface of 10 Ce-TZP specimen sintered at 1550°C for 2 h.



(a)



(b)

**Fig.4.** SEM micrographs of 12 Ce-TZP sintered at a) 1450°C, b) 1550°C, for 2 h. (thermal etched at 1300°C for 30 min.)

주고 있다. Fig.5(a)의 A, B 지점에서의 SADP 분석결과 Fig.5(b)와 같이 단사정구조(monoclinic structure)임을 확인하였다. 이는 12 Ce-TZP 소결체를 박막형태의 TEM 시편으로 가공하는 과정에서 발생하는 응력과 박막형태에 따른 구속효과 감소에 의해 결정구조가 단사정으로 변태한 것으로 판단된다. 또한 [001]방향에 수직인 면에 놓여 있는 결정입체를 따라서 (001)면에서 fringe가 존재하고 있다.

한편 Fig.6(a)는 결정입체와 3중점(triple junction)을 잘 보여주고 있다. D 지점에서의 SADP 분석 결과 Fig.6(b)의 경우 3중점내에는 비정질(amorphous)로 채워져 있으나, 다른 3중점의 경우는 비어있는 것도 있음을 확인하였으며 3중점 내에서는 중심으로부터 벗어날수록 결정질이 점차 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 C, E, F 위치에서의 EDS(energy dispersive spectrometer)분석에 의해 화학조성은 모든 위치에서 큰 차이가 없음을 확인했다.

### 3.4. 기계적 성질과 파괴거동

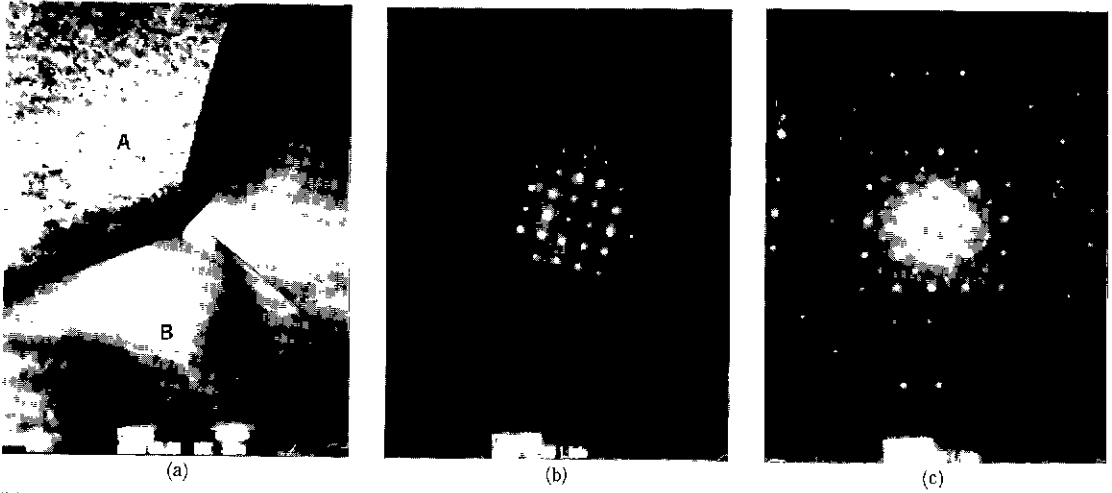


Fig. 5. (a) Electron micrograph of monoclinic zirconia with fringes along the grain boundaries, which are lying in the special plane perpendicular to the [001] direction. (b), (c) Selected area diffraction patterns of monoclinic zirconia suffixed A and B, respectively in (a).

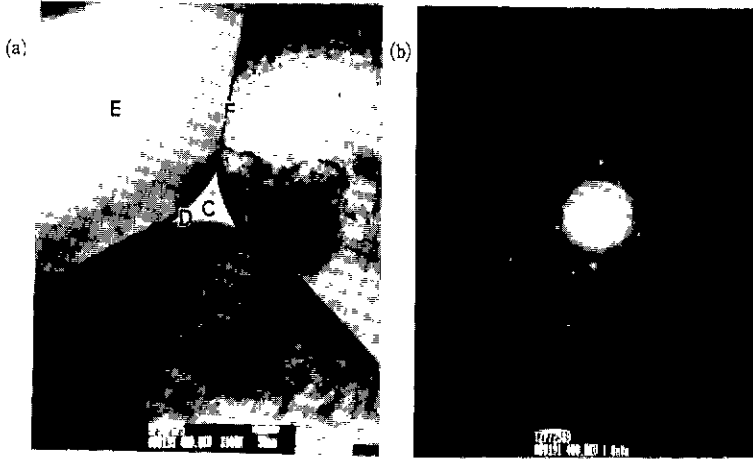


Fig. 6. (a) Electron micrograph of monoclinic zirconia showing both grain boundaries and tripple junction. (b) Selected area diffraction pattern suffixed D in (a).

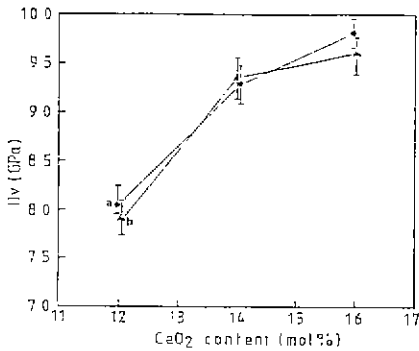


Fig. 7. Vickers microhardness of Ce-TZP sintered at 1450°C for a) 4 h., b) 10 h., determined by indentation technique.

Fig. 7은 1450°C에서 4 시간 및 10 시간 소결한 시편의 CeO<sub>2</sub> 함량에 따른 경도변화를 보여주고 있다. CeO<sub>2</sub> 함량이 증가함에 따라 경도는 8.0 GPa에서 9.7 GPa로 거의 선형적으로 증가하고 있다. 이와 같은 경도변화는 Fig. 2의 연마표면 및 파단면에서의 응력유기변태에 의해 생성된 단사정량과 밀접하게 관련됨을 알 수 있다. 즉, 경도는 파괴시 생성된 단사정량과 거의 선형적으로 역비례 하는데, 이는 응력유기변태에 의한 소성변형에 기인하는 것으로 판단된다<sup>11)</sup>.

Fig. 8은 1450°C에서 4 시간 소결한 시편(평균입경 2 μm) 및 10 시간 소결한 시편(평균입경 3 μm)에 대하여

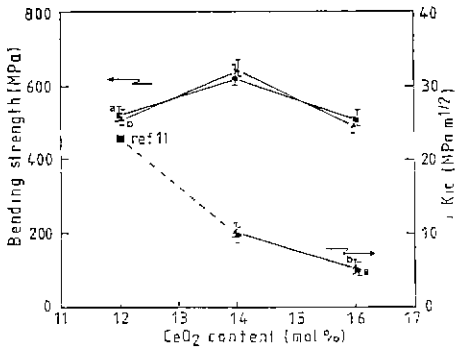


Fig. 8. 4-point bending strength and fracture toughness of Ce-TZP sintered at 1450°C for a) 4 h., b) 10 h.

CeO<sub>2</sub>함량이 썩임강도 및 파괴인성에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 12 Ce-TZP 경우는 최대하중 50 kg으로 압입하여도 Fig.9에서와 같이 균열전파가 거의 없었으며 또한 모서리 주변에 여러개의 균열이 방사형으로 동시에 발생하여 본 연구에서 사용한 측정방식으로 구한 파괴인성치는 참고데이터로만 이용하였다. 압입자(indenter) 주변의 응력유기변태입자(stress-induced transformed particle)는 소성적으로 변형하며, 이에 따른 차단효과(shielding effect)로 생성된 균열의 전파가 억제 또는 지연되므로 파괴인성치가 증가하게 된다. 따라서, 파괴인성치는 단사정으로의 응력유기변태에 의해 생성된 소성변형량에 크게 의존하므로<sup>11)</sup> 12 Ce-TZP에서 최대가 되며, Fig.2의 XRD 분석결과와 잘 일치하고 있다.

한편 썩임강도값은 14 Ce-TZP에서 최대로 되어, 강도와 파괴인성치의 최대값이 다른 조성에서 나타나고 있다.

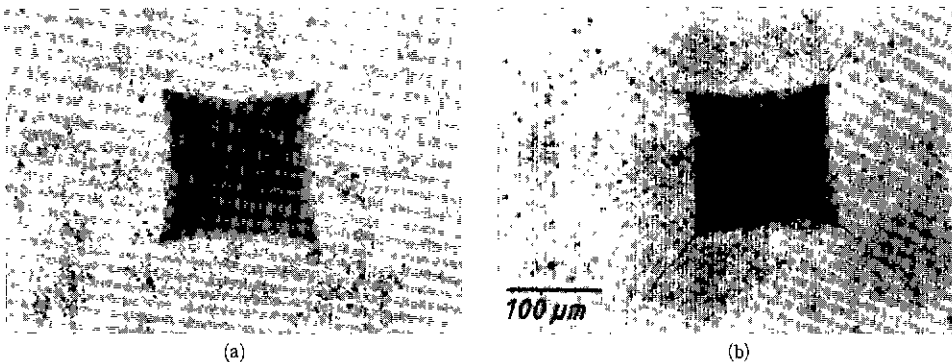


Fig. 9. Fracture around indentation for the Ce-TZP a) 12 Ce-TZP, b) 16 Ce-TZP.

이와 같은 강도-파괴인성의 상호관계는 ZrO<sub>2</sub>계와 같은 변태강화 세라믹스(transformation toughened ceramics)의 중요한 기계적 특성으로서 Swain 등<sup>19)</sup>이 최초로 제안하였다. 즉, TZP 재료에서의 최대강도는 정방정에서 단사정으로의 변태를 초기에 야기시키는데 필요한 임계응력에 의하여 지배되며, 이 임계응력이 그 재료의 최대강도값에 해당되고, 일반적으로 최대파괴인성치의 1/2~3/4에 해당하는 조성에서 나타난다고 하였다.

Fig.10은 1450°C 4시간 및 1550°C에서 2시간 소결한 시편에서 CeO<sub>2</sub>함량에 따른 파괴형태를 보여주고 있다. CeO<sub>2</sub>함량이 증가함에 따라서 파괴형태는 입계파괴(intergranular fracture)에서 입내파괴(transgranular fracture)로 뚜렷하게 바뀌고 있으며 이러한 경향이 소결체의 입자크기와는 거의 무관하게 나타나고 있다. 이것은 Fig.2에 나타난 바와같이 CeO<sub>2</sub>의 함량이 감소함에 따라 파괴시의 응력유기변태량이 증가하게 되며 이러한 변태량의 증가에 따라 변태시의 체적팽창에 의한 미세균열이 소결체의 조직중에서 비교적 취약한 결정입계를 따라서 생성될 확률이 커지고 따라서, CeO<sub>2</sub>함량이 감소할수록 입계 파괴 양상이 분명하게 나타나는 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

일반 소결법으로 제조한 Ce-TZP 계 세라믹스의 CeO<sub>2</sub> 함량에 따른 기계적 성질 및 파괴거동에 미치는 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 본 연구범위에서는 1450°C, 4시간 소결한 시편이 밀도가 가장 높은 치밀한 구조를 보였으며, 그 이상으로 소결온도가 높거나 소결시간이 길어지면 밀도는 오히려 감

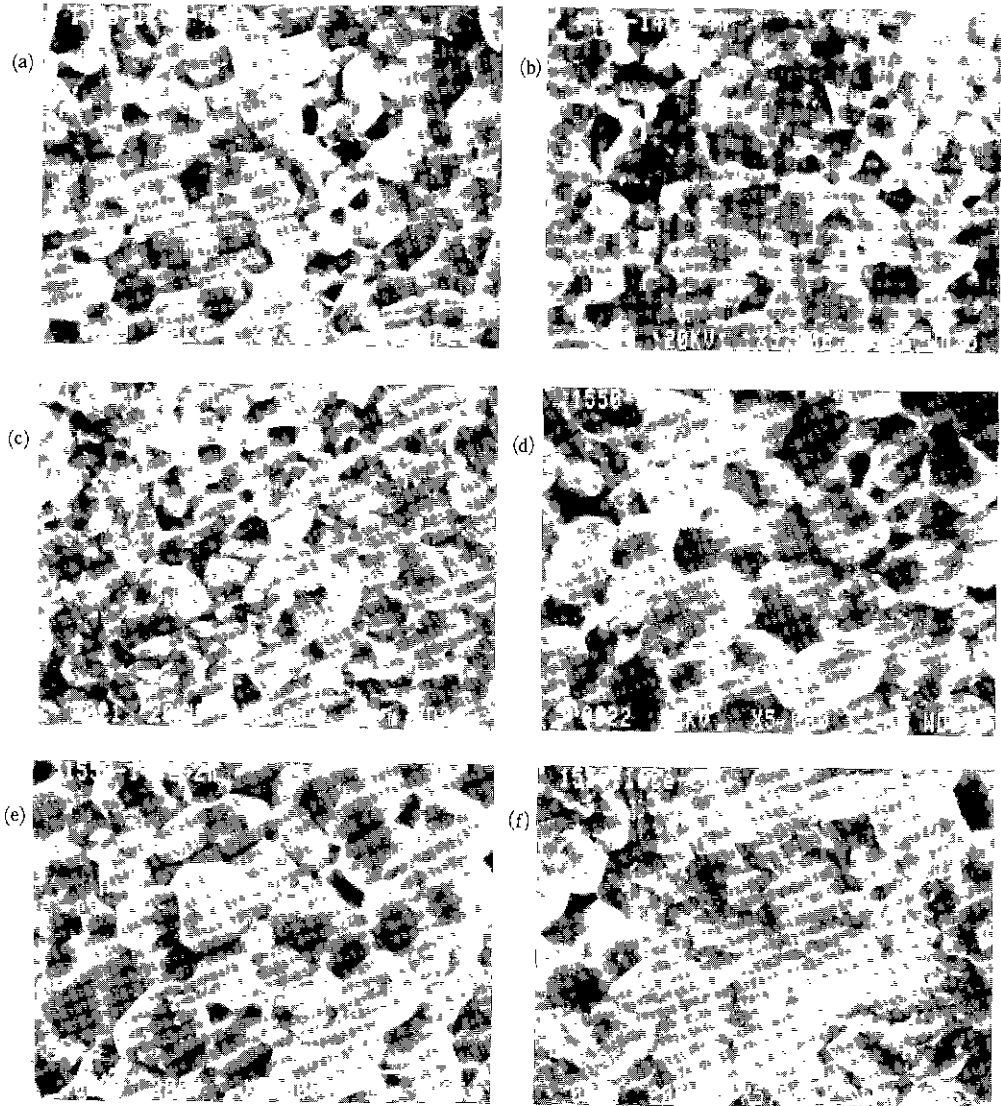


Fig. 10. SEM micrographs of fractured surfaces for Ce-TZP sintered at 1450°C for 4 h. a) 12 Ce-TZP, b) 14 Ce-TZP, c) 16 Ce-TZP and for Ce-TZP sintered at 1550°C for 2 h. d) 12 Ce-TZP e) 14 Ce-TZP f) 16 Ce-TZP

소하였다.

2) 파괴인성치는 응력유기변태에 의해 생성된 단사정량에 의존하므로 12 Ce-TZP에서 최대가 된다. 반면에 경도는 응력유기변태에 의해 생성된 단사정량에 거의 선형적으로 역비례하므로 16 Ce-TZP에서 최대가 되며, 이는 응력유기변태에 의한 조성변형에 기인하는 것으로 판단된다.

3) 한편 꺾임강도는 최대 파괴인성치의 1/2~3/4에 해당되는 조성인 14 Ce-TZP에서 최대로 되며, 이는 변태강

화 세라믹스의 중요한 기계적 특성이다.

4) 투과 전자 현미경 관찰 결과, 12 Ce-TZP의 결정구조는 특징면에 놓여있는 결정입계를 따라서 fringe가 존재하는 단사정 구조였다. 소결체의 화학조성은 전체적으로 거의 균일하였으며, 3중점 내에는 비정질이 모여있거나 비어 있었다.

5) 파괴형태는 CeO<sub>2</sub>함량이 증가함에 따라서 입계파괴에서 입내파괴 양상을 나타내었다.



## REFERENCES

1. R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, "Ceramic Steel?", *Nature*, **258**, 703-704 (1975).
2. G.K. Bansal and A.H. Heuer, "On a Martensitic Phase Transformation in ZrO<sub>2</sub>-I. Metallographic Evidence", *Acta Metall.* **20**, 1281-1289 (1972).
3. A.G. Evans and A.H. Heuer, "Review-Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformation in Crack-Tip Stress Fields", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, (5-6) 241-248 (1980).
4. T.K. Gupta, F.F. Lange and J.H. Bechtold, "Effect of Stress Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase", *J. Mater. Sci.*, **13**, 1464-1470 (1978).
5. R.M. Dikerson, M.V. Swain and A.H. Heuer, "Microstructural Evolution in Ca-PSZ and the Room-Temperature Instability of Tetragonal Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (4) 214-220 (1987).
6. D.B. Marshall and M.V. Swain, "Crack Resistance Curves in Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia", *ibid.*, **71** (6) 399-407(1988).
7. F.F. Lange, "Transformation Toughening-Part 3 Experimental Observations in the ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System", *J. Mat. Sci.*, **17**, 240-246 (1982).
8. T.W. Coyle, W.S. Coblenz and B.A. Bender, "Transformation Toughening in Large-Grain-Size CeO<sub>2</sub> Doped ZrO<sub>2</sub> Polycrystals", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (2) C-88-92 (1988).
9. I. Nettleship and R. Stevens, *Int. J. High Technology Ceramics*, **8**, 1-32 (1987).
10. M. Rühle, N. Claussen and A. H. Heuer, "Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in ZrO<sub>2</sub> Toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3) 195-197 (1986).
11. K. Tsukuma and M. Shimada, "Strength, Fracture Toughness and Vickers Hardness of CeO<sub>2</sub> Stabilized Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Polycrystals(Ce-TZP)", *J. Mater. Sci.*, **20**, 1178-1184 (1985).
12. E. Tany, M. Yoshimura and S. Somiya "Revised Phase Diagram of the System ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Below 1400°C", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (7) 506-510 (1983).
13. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation", *ibid.*, **59** (7-8) 371-372 (1976).
14. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System", *ibid.*, **67** (6) 303-305 (1972).
15. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO<sub>2</sub> System by X-ray Diffraction", *ibid.*, **67** (6) C-119-C-121 (1984).
16. E.D. Whitney, "Effect of Pressure on Monoclinic-Tetragonal Zirconia as a Crystal Size Effect", *ibid.*, **45** (12) 612-613 (1962).
17. R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", *J. Phy. Chem.*, **69** (4) 1238-1243 (1965).
18. D.J. Kim and T.Y. Tien, "Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Alloying Effect on Transformability of Y-TZP", the 89th Annual Meeting of the American Ceramic Society, PA, April 27, 1987(Basic Science Division, Paper No. 126-B-87)
19. M.V. Swain, "Strength-Toughness Relationships for Transformation Toughened Ceramics", *Fracture Mechanics of Ceramics*, **8**, 151-162 (1985).