

CeO<sub>2</sub> 안정화 정방정 Zirconia 다결정체(Ce-TZP)에 관한 연구(IV) :  
12 Ce-TZP 세라믹스에 미치는 MgO 첨가 영향

김문일\* · 박정현 · 강대석\* · 이현권 · 문성환

\*연세대학교 금속공학과

연세대학교 요입공학과

(1989년 10월 5일 접수)

A Study on the Ceria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals (Ce-TZP) (IV) ;  
Effect of MgO Addition on 12 Ce-TZP Ceramics

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

\*Dept. of Metallurgical Engineering, Yon Sei University

Dept. of Ceramic Engineering, Yon Sei University

(Received October 5, 1989)

요 약

기존의 12 Ce-TZP 세라믹스에 미치는 MgO 첨가효과를 관찰하기 위해 상용 분말을 사용하여 1300°C-1600°C의 온도 범위에서 2시간씩 열처리하여 MgO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>계 세라믹스를 제조하였다.

적당한 열처리와 MgO 고용량으로 완전한 정방정상을 상온에서도 얻을 수 있었으며, 각 소결 온도에서 상대적으로 많은 MgO가 고용되었을 때 미세한 양의 입방정상이 검출되었다. MgO 고용량의 증가는 정방정상의 안정성(stability)을 증가시켰으며 입자크기를 감소시켰다. 입자 성장에 미치는 MgO 고용의 영향을 파단면의 미세구조관찰로 확인하였다. 1500°C-1600°C의 소결온도에서 2-6 m/o의 MgO가 고용되었을 때, 표면 부풀음(surface bloating) 현상을 관찰하였는데 이로 인한 미세구조의 심한 다공성에도 불구하고 1500°C에서 2시간 소결한 2 m/o MgO 조성에서 100% 정방정상을 얻을 수 있었다. 이러한 사실로 볼때 MgO가 CeO<sub>2</sub>보다 더욱 강력한 안정화제라는 사실을 알 수 있었다. MgO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>계 세라믹스의 기계적 물성 또한 우수하였으며 정방정상의 안정성 관찰결과와 잘 일치하였다.

ABSTRACT

For the investigation of MgO addition effect on 12 Ce-TZP ceramics, MgO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics was fabricated using commercial powders under sintering condition of 1300°C-1600°C for 2 hr.

Fully tetragonal phase could be obtained by proper heat treatment and MgO addition amount. Minor cubic phase was appeared in relatively high MgO content composition at each sintering temperature. As alloying amount of MgO increased, tetragonal stability increased and grain size decreased. Grain size dependence on MgO content was verified by SEM observation of fractured surface. Surface bloating was observed from the 2 m/o to 6 m/o in the temperature range of 1500°C to 1600°C. In spite of very porous microstructure owing to

surface bloating, 100% TZP could be maintained in 2.0 m/o MgO composition by heat treatment of 1500°C. This result indicated that MgO was more powerful stabilizer than CeO<sub>2</sub>. Mechanical properties of MgO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics were consistent with the stability observation of tetragonal phase very well.

1. 서 론

지르코니아의 마르텐사이트 변태<sup>1,2)</sup>를 이용한 파괴 인성 및 강도의 향상은 세라믹스의 취성 파괴를 극복하는데 많은 도움이 되어왔으며<sup>3-5)</sup> 이에 관한 연구가 지금도 활발히 진행되고 있다.

지금까지 보고된 지르코니아에 관한 연구 결과들을 종합해볼때, 안정화제로 사용되었던 여러 산화물중 CeO<sub>2</sub>는 종래의 MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 안정화제에 비하여 넓은 고용 범위 (12 m/o-20 m/o)에 걸쳐 고온상인 정방정상을 상온으로 까지 안정화시킬 수 있으며<sup>6)</sup>, 그 기계적 물성 또한 여타의 지르코니아계 세라믹스에 비해 향상된 파괴 인성값과<sup>7-8)</sup> 열적 안정성을<sup>9)</sup> 나타내었다.

그러나 CeO<sub>2</sub>는 매우 고가의 시약이며 최고의 파괴 인성치를 보이는 TZP 세라믹스 생성을 위한 임계 고용량이 12 m/o 라는 많은 양이 필요하므로<sup>10)</sup>, 이미 상용 분말이 시판되고 있는 상황으로 볼때 경제성에 관한 문제가 생각되어져야 하며, 또 지금까지의 연구에서, 출발 물질로 대부분 침전법에 의한 미세 분말을 사용하는 관계로 임제크기 효과(critical size effect)<sup>10)</sup>에 따른 비 전이 정방정상(untransformable tetragonal phase)의 과다 문제와 제조공정상의 문제가 역시 대두되고 있다. 이에 대한 한가지 대안으로 Bhaduri 등은<sup>11)</sup> 이미 conventional process에

의한 Ce-TZP 세라믹스를 제조, 보고하여 그 가능성을 제시한 바 있다.

MgO는 이미 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 복합체<sup>12)</sup>, Ca-PSZ<sup>13)</sup>, Y-TZP<sup>14)</sup>계 세라믹스에 첨가되어 입자 성장 억제제를 통한 밀도의 향상과 제 2의 안정화제 역할을 한다는 것이 보고되었으므로 그 가격 또한 저렴하여 이미 전술한 제반 문제들을 해결 가능한 물질로 생각될 수 있다.

본 연구에서는 상업용 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O와 CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>를 사용하여 conventional process에 의한 Ce-TZP 세라믹스 제조를 시도하고, MgO 치환 효과에 따른 CeO<sub>2</sub> 절감 효과 및 기계적 물성에 미치는 제반 영향을 연구 고찰하는데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제조

본 연구에서 사용한 ZrO<sub>2</sub> 분말(U.E.P.Japan)과 CeO<sub>2</sub> 분말(Cerac. Japan) 및 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O(Junsei, Japan)의 화학 조성은 Table 1과 같으며 출발 물질의 입도물 자동입도 분석기(Malvern Autosizer IIc, U.S.A)에 의해 분석한 결과 ZrO<sub>2</sub>와 CeO<sub>2</sub>의 평균 입경은 각각 0.114 μm와 0.68 μm이었다. CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 조성을 12 m/o-88 m/o로 하고 ZrO<sub>2</sub>의 물 백분율을 고정시킨다음 여기에 MgO 물 백분율이 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0이 되도록 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O를 첨가하였다. 본

Table.1 Chemical Compositions of the Starting Materials.

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	0.091
CeO <sub>2</sub>	Component	CeO <sub>2</sub>	Al	Ca	Fe	Mg	-
	wt%	99.9	0.005	<0.001	0.01	<0.001	-
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Component	ASSAY	Cl	SO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	Fe
	wt%	99.0	0.001	0.005	0.0005	0.001	0.0003
	Component	Zn	Ba	Ca	K	Na	As
	wt%	0.002	0.002	0.01	0.005	0.005	0.0001

Table.2 Composition and Designation Employed in This Study.

Composition (mole %)	Designation
0.2MgO-11.8 CeO <sub>2</sub> -88 ZrO <sub>2</sub>	0.2 Mg
0.4MgO-11.6 CeO <sub>2</sub> -88 ZrO <sub>2</sub>	0.4 Mg
0.6MgO-11.4 CeO <sub>2</sub> -88 ZrO <sub>2</sub>	0.6 Mg
0.8MgO-11.2 CeO <sub>2</sub> -88 ZrO <sub>2</sub>	0.8 Mg
1.0MgO-11.0 CeO <sub>2</sub> -88 ZrO <sub>2</sub>	1.0 Mg
2.0MgO-10.0 CeO <sub>2</sub> -88 ZrO <sub>2</sub>	2.0 Mg
4.0MgO- 8.0 CeO <sub>2</sub> -88 ZrO <sub>2</sub>	4.0 Mg
6.0MgO- 6.0 CeO <sub>2</sub> -88 ZrO <sub>2</sub>	6.0 Mg

연구에서 선택한 조성과 그 표기를 Table 2에 나타내었다. 이 혼합분말에 에탄올을 용매로 사용하고 알루미늄 구석을 사용하여 알루미늄 pot에서 24시간 습식 혼합한 후 자기 교반기에서 가열하며 건조시키고 600°C 1시간 동안 하소 하였다. 하소 분말의 XRD 분석 결과 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O는 모두 열분해 되었으며, TGA 분석결과 이 때의 중량 감소는 6 m/o MgO 첨가의 경우 약 15.5%이었다. 하소 분말을 100 mesh 체를 사용하여 체가름 하였으며 이때 얻은 혼합 분말을 100 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 지름 10 mm의 원판 모양으로 일축성형한후 1700 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 1분간 정수압 성형을 하였다. 성형체는 Super Kanthal 발열체를 사용한 전기로로 1300°C-1600°C의 온도 범위에서 50°C 간격으로 각각 2시간씩 소결하였다.

꺾임 강도 측정용 시편은 세라믹 전용 가공기 (Amada, Model SG-52 FVC, Japan)에서 diamond wheel # 600으로 3×4×36mm의 크기로 최종 가공, 연마하여 제조하였다.

2.2. 기계적 성질

꺾임 강도는 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 경도시험기 (Matzuzawa, DVK-2 S)를 사용하여 하중 20 kg, 하중유지시간 10 sec, 하중하강속도 100 μm/sec의 조건으로 압인한 후 Marion<sup>19)</sup>이 제안한 다음 식에 의해 계산하였다.

$$Kc = \frac{1}{\pi^{3/2} \cdot \tan \psi} \cdot \frac{P}{C^{3/2}}$$

여기서, Kc : fracture toughness  
 ψ : half dihedral angle (68°)  
 P : indentation load  
 C : controlled crack length

2.3. 상분석

소결 시편의 상분석은 Cu-Kα radiation과 Ni filter를 사용한 X-선 회절에 의해 분석 하였다. 소결체 표면의 정방정상 분율은 단사정 (111), (11̄1) peak와 정방정 (111) peak의 적분 강도로 부터 Garvie와 Nicholson<sup>16)</sup> 식의 보정식인 Toraya 등<sup>17)</sup>의 다음 식을 사용하여 계산하였다.

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

여기에서  $X_m = \frac{Im(111) + Im(11\bar{1})}{I(111) + Im(111) + Im(11\bar{1})}$

이다. 소결시편내의 입방정상의 확인은 XRD step scanning 분석으로 행하였으며 step scanning 분석시의 조건은 다음과 같다.

Cu-Kα radiation, Ni-filtered  
 accelerated voltage . 30 KV-15 mA  
 scan speed : 0.25°/min  
 chart speed 2°/min  
 cps . 800  
 time constant : 1 sec

전이영역크기 (transformation zone depth)의 측정은 XRD 분석을 통한 소결시편의 단사정 분율과 파단면의 단사정 분율을 가지고 Kosmac 등<sup>18)</sup>의 계산식을 보정한 Mori 등<sup>19)</sup>의 식으로 부터 계산하였다. 이때 사용한 식은 다음과 같다.

$$d = \frac{\sin \theta}{2 \mu} \left( \frac{X_{meas} - X_{bulk}}{X_{surf} - X_{meas}} \right)$$

여기에서 d = transformation zone depth  
 θ = diffraction angle (= 15° with CuKα)  
 μ = linear absorption coefficient  
 X<sub>meas</sub> = measured m fraction on the fracture surface  
 X<sub>bulk</sub> = measured m fraction on the sintered surface  
 X<sub>surf</sub> = m fraction at the fracture surface (= 1)  
 X = monoclinic phase

linear absorption coefficient의 계산은 각 조성당 MgO, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 고용량의 비율로 환산하여 계산하였다.

2.4. 부피비중

시편의 소결성을 알아보기 위하여 부피 비중을 측정하였다. 소결 시편의 부피비중측정은 ASTM (373-72)에 준하여 함수법에 의해 행하였다.

2.5. 미세구조 관찰

소결체의 결정립 형상과 크기를 관찰하기 위하여 표면을 diamond paste로 잘 연마한 후 공기중에서 1350°C, 30분간 열에 침하였으며, 시편의 파괴거동을 관찰하기 위하여 꺾임강도 측정후의 시편을 주사전자현미경 (Jeol, JSM-840 A)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상분석

Fig.1에 1500°C에서 2시간 소결한 소결체의 XRD 분석 결과를 나타내었다. (A), (B), (C) 조성의 경우 단사정상은 검출되지 않았으나 (D) 조성에서 37.2 v/o의 단사정상이 검출되었다. MgO 고용량이 증가함에 따라 50° (2θ) 부근의 T(220) 피크 강도는 증가하였는데 이러한 경향은 T(200) 피크에서도 역시 나타났다. 이들 피크의 위치는 입방정상의 피크위치와 거의 일치하는 것이므로 피크 강도의 증가는 MgO 고용량 증가에 따른 입방정상의 생성으로 판단된다. 일반적으로 정방정상과 입방정상이 혼재되어 있는 경우의 정량 분석시 피크 겹침(overlapping)이 일어나지 않는 72°-75°회절각 구간에서 피크의 적분 강도로부터 분석을 하였는데 본 연구에서는 보통의 XRD 분석으로

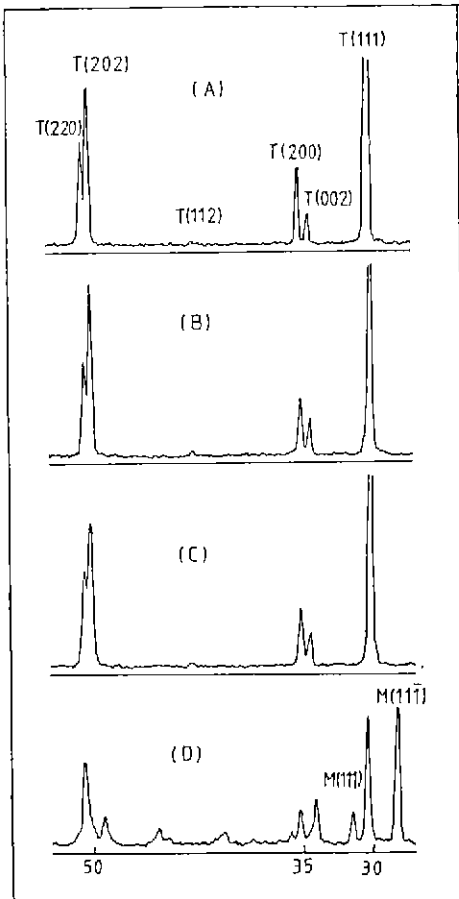


Fig.1. XRD patterns of as-sintered specimen prepared at 1500°C for 2 hr. (A) 0.2 Mg (B) 2 Mg (C) 4 Mg (D) 6 Mg.

피크 분리가 일어나지 않았으므로 해상력을 높이기 위해 XRD step scanning 분석을 하였다. 그 결과를 Fig.2에 나타내었다. 분석 결과를 비교하기 위하여 입방정 안정화 분말의 XRD step scanning 결과를 (A)에 나타내었으며 완전한 정방정상 영역인 0.6 Mg의 분석 결과를 (B)에 나타내었다. 74°부근의 C(111)과 T(400) 피크 보다 고각에 나타난 피크는 CuKα<sub>2</sub> radiation에 의한 피크였으며 Bragg's law를 통한 이론적 계산치로 확인하였다. (C)의 경우 고용량에 따른 피크 이동을 감안하여 73.7°부근에서 미세한 입방정 피크를 확인하였으나 정량적인 분석은 신뢰도 문제로 행하지 않았다. 그러나 입방정상의 양은 작을 것으로 예상된다. 전 실험 범위에서의 XRD 상분석 결과를 Table 3에 나타내었다.

1300, 1400, 1500, 1550°C에서 2시간 소결한 시편의 표면 정방정상 부피분율을 Fig.3에 나타내었다. ZrO<sub>2</sub>의 마르텐사이트 변태를 이용한 인성 증진효과를 얻기 위해서는 고온상인 정방정상이 상온에서도 준안정상(metastable phase)으로 존재하여야 하는데 이러한 고온상의 상온 존재가 유지될 수 있는 이론적 근거로는 고용 효과(alloying effect), 억제효과(constraint effect) 및 결정립

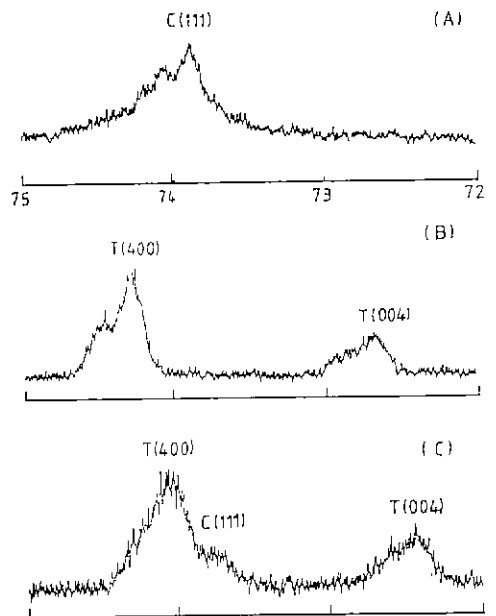


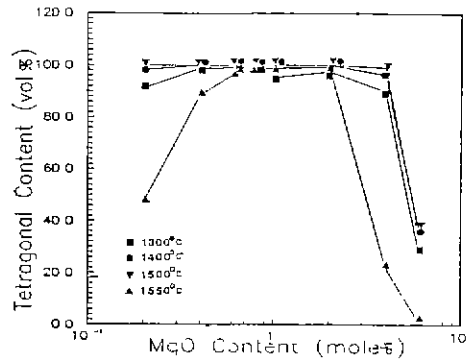
Fig.2. XRD step scanning patterns for the various phases. (A) Cubic phase (B) Tetragonal phase (0.6 Mg, 1500°C) (C) Tetragonal + Cubic phase (4 Mg, 1450°C).

**Table 3** Sintering Data at Each Sintering Temperature.

Temp. (°C)	MgO (%)	Dens -ity	Phase	Temp (°C)	MgO (%)	Dens -ity	Phase
1300°C for 2 hr.	0.2	6.17	t+m	1350°C for 2 hr.	0.2	6.19	t+m
	0.4	6.25	t+m		0.4	6.19	t+m
	0.6	6.23	t+m		0.6	6.19	t+m
	0.8	6.14	t+m		0.8	6.14	t+m
	1.0	6.10	t+m+c		1.0	6.16	t+m+c
	2.0	6.08	t+m+c		2.0	6.08	t+m+c
	4.0	6.04	t+m+c		4.0	6.08	t+m+c
	6.0	5.91	m+t+c		6.0	5.79	m+t+c
1400°C for 2 hr.	0.2	6.15	t+m	1450°C for 2 hr.	0.2	6.20	t+m
	0.4	6.13	t		0.4	6.14	t
	0.6	6.17	t		0.6	6.18	t
	0.8	6.14	t		0.8	6.14	t
	1.0	6.18	t		1.0	6.23	t
	2.0	6.08	t+c		2.0	5.85	t+c
	4.0	6.08	t+m+c		4.0	5.85	t+m+c
	6.0	5.66	m+t+c		6.0	5.57	m+t+c
1500°C for 2 hr.	0.2	6.20	t	1550°C for 2 hr.	0.2	6.11	m+t
	0.4	6.25	t		0.4	6.13	t+m
	0.6	6.25	t		0.6	6.18	t+m
	0.8	6.20	t		0.8	6.18	t+m
	1.0	6.26	t		1.0	6.13	t+m
	2.0	5.73	t+c		2.0	5.51	t+m
	4.0	5.74	t+m+c		4.0	5.56	m+t+c
	6.0	5.59	m+t+c		6.0	5.44	m+t+c
1600°C for 2 hr.	0.2	6.14	m+t	1600°C for 2 hr.	1.0	5.43	t-m
	0.4	5.96	m+t		2.0	5.21	m+t+c
	0.6	5.54	t+m		4.0	4.72	m+t+c
	0.8	6.12	t+m		6.0	4.70	m+t+c

t : tetragonal phase m : monoclinic phase  
 c : cubic phase(trace)  
 t+m : tetragonal is major phase  
 m+t : monoclinic is major phase  
 density unit is g/cc MgO content is mole %

크기 효과(crystallite size effect)등을 들 수 있다. 고용 효과는 ZrO<sub>2</sub>에 MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>등의 안정화제를 고용시켜 ZrO<sub>2</sub>의 상변태에 따른 구조 자유에너지(structural free energy)를 낮춰 입자의 안정화제 조성 범위에서 상전이 온도를 낮추는 것으로 이해되고 있으며, 억제 효과<sup>20)</sup>는 단일상일 경우에는 자기 다른 결정학적 방향



**Fig. 3.** Effect of MgO addition on tetragonal content for the specimen sintered at various temperature.

상을 가진 결정립이 서로에 대하여 비등방성 형태 변화를 억제하며 복합체의 경우에는 전혀 다른 기지에 의해 결정립이 억제되는데 이때 발생하는 내압에 의해 억제되지 않은 상태보다 훨씬 낮은 온도에서 상전이가 일어나게 되는 것으로 설명할 수 있다. 결정립 크기 효과<sup>21)</sup>는 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 표면 에너지 증가가 정방정 ZrO<sub>2</sub>의 표면 에너지 증가보다 크기때문에 입체 크기보다 ZrO<sub>2</sub>입자가 작아지면

$$G_m + V_m A_m \geq G_t + V_t A_t$$

- G molar free energy of ZrO<sub>2</sub>
- V surface energy
- A molar surface
- t tetragonal phase
- m : monoclinic phase

인 경우가 생길 수 있으며 이때 정방정상이 저온에서 안정하게 된다. 실제의 계에서 위의 3 가지 인자는 복합적으로 작용하게 되며 본 연구 범위에서도 이를 확인할 수 있다. 1300, 1400, 1500°C에서 2 시간동안 소결한 소결체의 경우 MgO 고용량이 증가함에 따라 정방정상의 부피 분율은 증가하였으며 1400°C-1500°C 온도 범위에서 100% 정방정상을 얻을 수 있었다. 1500°C 2 시간 소결 시편이 가장 높은 고용 효과를 나타내고 있으며, 1550°C 조건에서 0.2 Mg의 낮은 부피 분율은 온도 상승에 따른 입자 성장을 상대적으로 적은양의 MgO 고용으로 억제하지 못하여 전이가 일어난 결과이다. 이는 MgO 고용량이 증가할수록 영향력이 증대되어 부피 분율이 증가하는 것으로 확인할 수 있다.

그러나 전체적으로 다른 온도에 비하여 입자 성장에 의

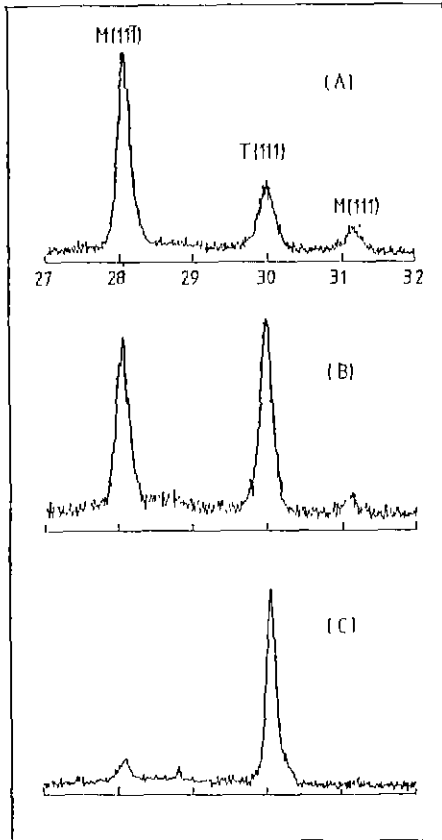


Fig.4. XRD patterns of fractured surface for specimen sintered at 1500°C for 2 hr. (A) ; 0.2 Mg (B) ; 0.6 Mg (C) ; 1.0 Mg.

한 낮은 정방정상 부피분율을 나타내고 있다. 전체 온도 범위에서 2Mg 조성에서 부터 정방정상의 양은 미세하게 감소하며 4 Mg에서는 급격히 감소하였다. 이때, MgO 고용량의 증가에 따른 정방정상의 증가는 MgO 고용 효과에 의한 상변태 온도의 감소로 생각되며 2 Mg 조성 이상에서의 감소는 부피 밀도의 감소로 인한 억제 효과의 감소로 단사정상의 부피 분율이 증가한 것으로 생각된다. 억제 효과가 안정화에 미치는 영향은 뒤에가서 다시 고찰될 것이다. 0.2 Mg의 부피분율을 12Ce-TZP<sup>9)</sup>의 동일 온도 부피 분율과 비교해 볼때 정방정상의 부피 분율은 증가하였는데 이는 MgO가 CeO<sub>2</sub>보다 더욱 강력한 안정화제라는 증거이며 Jenq 등의 결과와도 일치하는 것이다<sup>22)</sup>.

1500°C 2시간 소결시편의 꺾임강도 측정후의 파단면 XRD 분석 결과와 파괴시 생성된 단사정상의 양을 Fig.4, 5에 각각 나타내었다. MgO 고용량이 늘어갈 수록 단사

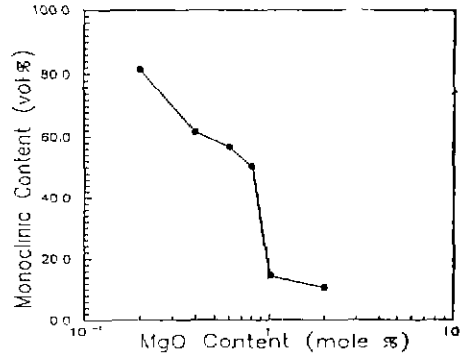


Fig.5. Variation of monoclinic content induced on fractured surface with MgO content for specimen sintered at 1500°C for 2 hr.

정오로의 전이량은 각각 81.6, 61.5, 56.8, 50.4, 14.3, 10.5 v/o로 감소하였다.

꺾임강도 측정용 시편의 정방정상 분율이 모두 100%였던 것을 감안해 볼때 이러한 감소는 MgO 고용량 증가에 따른 ΔG°의 감소와 입자미세화에 따른 안정성의 상대적인 증가로 판단된다.

### 3.2. 소결체의 밀도변화 및 미세구조

Table 3에 각 실험조건에서의 밀도변화를 나타내었다. 각 소결 온도에서 소결체의 부피 밀도는 MgO 고용량 증가에 따라 서서히 증가 또는 유지되는데 이는 입자 미립화에 따른 치밀화의 증진으로 해석할 수 있으며 최고점 이후 서서히 감소하였다.

1500°C 소결 온도이상의 소결체는 2 Mg, 4 Mg에서 낮은 밀도를 나타내었는데 이는 표면 부풀음(surface bloating)의 결과였다. 1550°C의 결과를 1500°C와 비교해 볼 때 각 조성에서의 전체적인 밀도 저하는 소결 온도 상승으로 인한 입자성장으로 전이가 발생하여 미세균열이 발생했기 때문이다. 표면 부풀음의 원인으로는 MgO 고용량이 많은 고온 영역에서 불순물의 용융, 승화로 인한 기체의 외부발산에 의한 것으로 추정할 수 있으나 실험적으로 확인할 수 없었다.

Fig.6, 7에 1500°C 2시간 소결시편의 표면과 파단면의 SEM 관찰결과를 나타내었다. 평균 입자크기는 0.8 Mg에서 약 1.5-2.0 μm 정도이며, 파단면 관찰결과 MgO 고용 증가에 의한 입자미세화를 확인하였다. 아울러 내부 구조가 점점 다공성 구조로 변화하는 것을 관찰하였는데 이는 밀도값과 일치하는 경향을 보이고 있다. 2 Mg의 경우 미세구조가 매우 porous 함에도 불구하고 100% TZP를

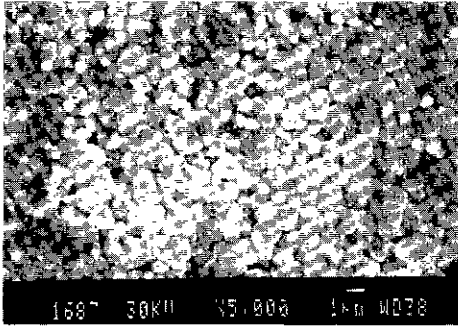


Fig. 6. SEM micrograph of 0.8 Mg specimen sintered at 1500°C for 2 hr.

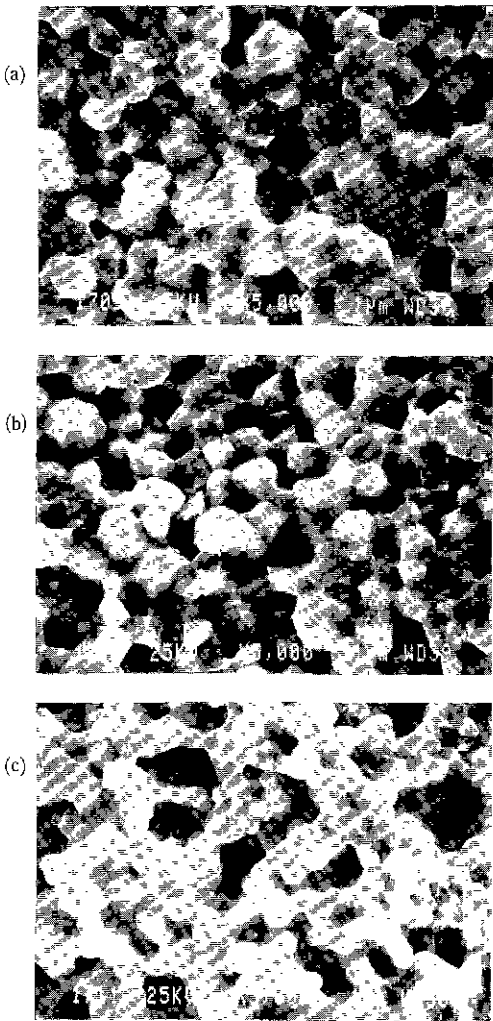


Fig. 7. SEM micrographs of fractured surface for the specimen sintered at 1500°C for 2 hr. (a) 0.4 Mg (b) 0.8 Mg (c) 2.0 Mg.

얻을 수 있다는 사실은 특이할만 하며 이제까지의 보고들과는 상반된 결과를 보이는 것이다. 파괴 형태는 거의 입계파괴형태를 나타내었고 이로부터 높은 파괴 인성치를 예상할 수 있었다<sup>9)</sup>.

소결체의 상분석, 밀도 및 미세구조 관찰로부터 다음과 같은 해석을 할 수 있다. 전체 실험조건에서 소결온도 상승과 MgO 고용량 증가에 따라 정방정상의 안정성은 증가하였으나 소결온도 1550°C 이상의 전조성과 각 온도의 2 Mg 조성이상에서 오히려 감소하는데 이러한 현상은 온도가 1550°C 이상의 경우 입자성장에 의한 정방정상의 구조 자유에너지 증가와 이에 따른 단사정으로의 전이로 설명할 수 있으며, 2 Mg 조성 이상에서의 안정성 감소는 고온영역에서의 표면 부풀음에 따른 밀도 감소 즉, 역체효과와 저온영역에서의 많은 양의 안정화제 고용이 필요한 입방정상 생성으로 인한 정방정상 고용량의 상대적인 부족으로 생성된 단사정량의 증가로 설명할 수 있다.

### 3.3. 기계적 성질과 파괴 거동

Fig. 8에 1300, 1400, 1500, 1600°C에서 각각 2 시간 소결한 시편의 MgO 함량에 따른 경도 변화를 나타내었다. MgO 함량이 증가함에 따라 경도는 거의 선형적으로 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있다. Jenq 등<sup>22)</sup>은 Ce-TZP 세라믹스의 경도는 소결체의 밀도와 매우 밀접한 관계가 있다고 보고하였으며, 밀도의 감소에 따른 경도의 감소를 관찰하였다.

Tsukuma<sup>9)</sup>는 Ce-TZP 세라믹스에서 CeO<sub>2</sub> 양과 입자크기가 경도에 미치는 영향을 관찰하였는데 안정성이 증가하고 입자크기가 감소할수록 경도가 증가한다고 보고한

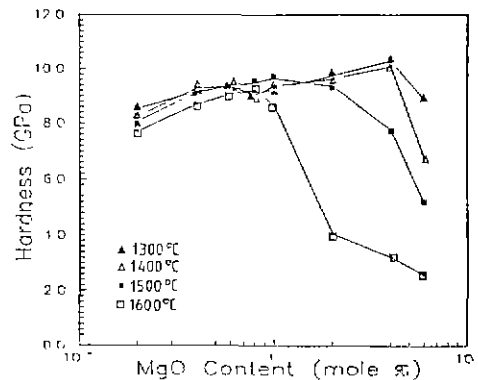


Fig. 8 Vickers microhardness of MgO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics as a function of MgO content and sintering temperature.

바 있다. 즉, 경도는 응력유기상전이와 매우 밀접한 관계가 있으며 본 연구에서도 입자크기가 감소하고 안정성이 증가할수록 경도는 증가하였다. 온도 상승에 의한 입자성장의 영향과도 잘 일치하였다. 경도의 감소는 소결체의 밀도감소와 관계가 있으며 이 결과는 앞에서 언급한 미세구조, 상분석 및 안정성의 감소에 따른 단상정상의 생성결과와도 잘 일치하였다.

Table 4는 MgO 함량과 소결온도가 파괴인성에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 각 소결온도에서 MgO 함량이 증가할수록 파괴인성은 감소하였으며 1300, 1400, 1500°C의 경우 4 Mg 조성까지 소결체의 표면 정방정상 분율이 거의 90% 이상이므로 정방정상의 응력유기상전이효과가 충분히 나타날 수 있다고 예상되며 0.2 Mg 조성의 정방정상 분율이 0.2 Mg 고용량 이상의 조성보다 적음에도 불구하고 MgO 증가에 따라 파괴인성이 감소하는 이유는 안정성의 증가에 따른 비전이정방정상(untransformable tetragonal zirconia)의 양이 증가하기 때문으로 생각할 수 있다. 6 Mg 조성에서의 낮은 파괴 인성은 소결체의 높은 단상정량에 기인하는 것이며, 1600°C 소결체의 경우도 같은

결과에 기인한다. 0.2, 0.4 Mg 조성에서는 균열 전파가 거의 없었으며 입자 주위의 표면 용기(surface swelling)를 관찰할 수 있었다. 1500°C 소결체의 파다면 XRD 분석으로 부터 전이영역크기(transformation zone depth)를 측정하여 Fig.9에 나타내었다. 이 역시 파괴인성 결과와 일치하였다.

파괴 인성과 전이영역크기와의 관계를 Fig.10에 나타내었다. McMeeking 과 Evans<sup>23)</sup>는 파괴 인성과 전이영역크기와의 관계를 다음 식으로 일반화하였는데,

$$K_{Ic} = K_{Ic}^m + \eta V_f \Delta V E d^{1/2} / (1-\nu)$$

$K_{Ic}^m$  : fracture toughness of a matrix

$V_f$  : volume fraction of transformable tetragonal phase

$\Delta V$  : volume dilation associated with the trans-

Table.4 Fracture Toughness of MgO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Ceramics.

Temp.	MgO (%)	K <sub>Ic</sub> (MN/m <sup>3/2</sup> )	Temp.	MgO (%)	K <sub>Ic</sub> (MN/m <sup>3/2</sup> )
1300°C for 2 hr	0.2	no crack	1400°C for 2 hr	0.2	no crack
	0.4	no crack		0.4	no crack
	0.6	12.1		0.6	12.2
	0.8	11.6		0.8	10.3
	1.0	11.6		1.0	11.4
	2.0	7.7		2.0	10.7
	4.0	6.4		4.0	9.7
	6.0	5.5		6.0	not estimate*
1500°C for 2 hr	0.2	no crack	1600°C for 2 hr	0.2	no crack
	0.4	no crack		0.4	no crack
	0.6	12.3		0.6	11.5
	0.8	10.1		0.8	9.6
	1.0	9.9		1.0	9.1
	2.0	7.8		2.0	*
	4.0	*		4.0	*
	6.0	*		6.0	*

\* Fracture toughness estimate is not meaningful for low bulk density.

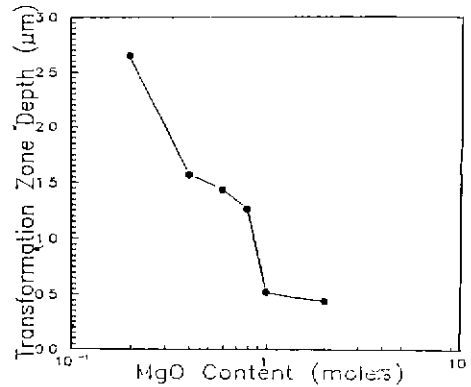


Fig.9. Variation of transformation zone depth as a function of MgO content for a specimen sintered at 1500°C for 2 hr.

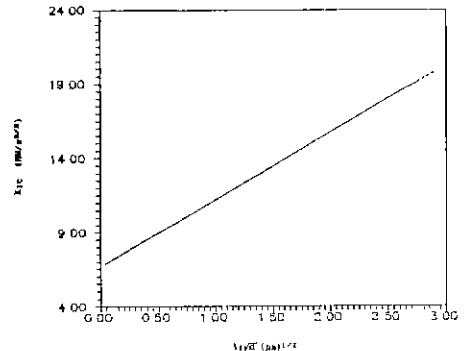


Fig.10. Experimental plot of K<sub>Ic</sub> vs V<sub>f</sub> · d<sup>1/2</sup>.



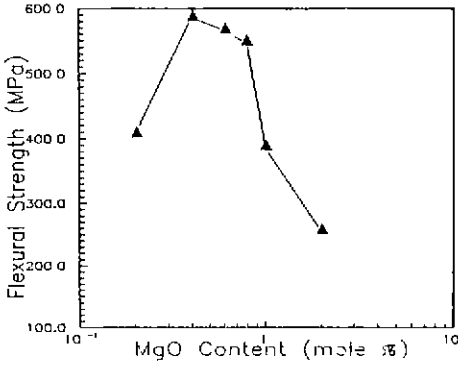


Fig. 11. Effect of MgO content on flexural strength for the specimen sintered at 1500°C 2 hr.

formation

E : Young's modulus

$\eta$  : constant

$\nu$  : Poisson's ratio

d : transformation zone depth

여기에서  $\Delta V$ ,  $\eta$ ,  $\nu$  그리고 E를 MgO와 CeO<sub>2</sub>의 함량에 무관하다고 가정한다면 transformation toughening이 주된 인성 증진기구일 경우 파괴 인성과  $V_f \cdot d^{1/2}$  사이에 직선적인 관계가 성립한다고 보고할 바 있다. 본 연구에서는 0.2 Mg와 0.4 Mg의 파괴 인성치를 구할 수 없었으므로 Tsukuma 등<sup>24)</sup>의 결과를 인용하여 사용하였다.

그림에서 보듯이 거의 직선적인 관계를 얻을 수 있었으므로 MgO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>계 역시 응력유기상전이인 인성증진의 주된 기구(mechanism)라는 것을 알 수 있었다.

Fig. 11에 MgO 함량이 꺾임강도에 미치는 영향을 1500°C 2 시간 소결체에 대하여 나타내었다. 0.4 Mg까지 강도는 증가하다가 0.8 Mg까지는 미세한 감소를, 그 이후에는 급격한 감소를 보이고 있다. Swain<sup>25)</sup>은 TZP나 PSZ계 세라믹스에서 강도는 결함크기와 마르텐사이트 전이를 유발하는 임계 응력에 의해 지배된다고 제안하였다. 즉 파괴 인성과 강도가 비례하는 영역에서는 결함크기(flaw size)에 의해 지배되며 비례하지 않는 영역에서는 높은 파괴 인성치로 인해 소성 변형(plastic deformation)이 발생하고 이에 따른 미세 균열로 강도는 제한된다고 하였다. 본 실험 범위에서 측정된 파괴인성과 강도와의 관계를 Fig. 12에 나타내었다.

본 실험에서의 결과도 Swain의 제안과 같은 경향을 나타내었다.

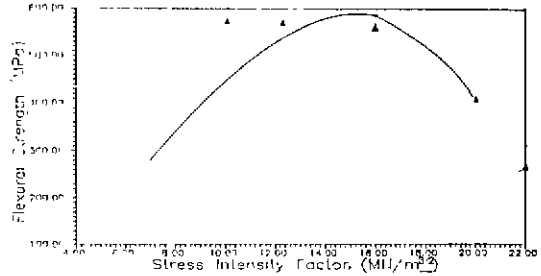


Fig. 12. Strength vs Toughness relationship for MgO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system sintered at 1500°C for 2 hr.

#### 4. 결론

일반 소결법으로 제조한 MgO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>계 세라믹스에서 MgO의 CeO<sub>2</sub>치환에 따른 미세구조, 기계적 성질 및 파괴 거동에 미치는 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 본 연구 범위에서 1500°C 2 시간 소결한 시편이 밀도가 가장 높은 치밀한 구조를 보였으며 동일 온도에서 MgO 함량이 증가함에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었다.

2) 각 소결온도에서 MgO 함량이 2 m/o 이상일 때 입방정상이 나타났으나 기계적 물성에 커다란 영향을 끼치지 못하였다.

3) 파괴 인성치는 파괴시 생성되는 단사정상에 의존하므로 MgO 고용량이 감소할 수록 증가하였다. 소결온도가 증가할 수록 입자성장에 의한 전이정방정상(transformable tetragonal phase)의 증가로 파괴 인성은 증가하였으나, 1600°C에서는 전 조성범위에서 감소하였다.

4) 경도는 MgO 함량이 증가할 수록 정방정상의 안정성 증가와 입자크기 감소에 따라 증가하다가 밀도감소에 의해 급속한 감소를 보였으며 온도가 감소할 수록 증가하였다.

5) 꺾임강도는 1500°C 2 시간 소결 0.4 m/o MgO 조성에서 587 MPa로 최대치였으며 그 이상의 조성에서는 밀도감소에 따른 결함크기의 증가로 감소하였다.

6) 주사전자현미경 관찰결과 파괴는 거의 입체파괴양상을 나타내었다.

## REFERENCES

1. G.K. Bansal and A.H. Heuer, "On a Martensitic Phase Transformation in Zirconia( $ZrO_2$ )-I. Metallographic Evidence", *Acta Metall.*, **20**, 1281-1289 (1972).
2. G.K. Bansal and A.H. Heuer, "On a Martensitic Phase Transformation in Zirconia( $ZrO_2$ )-II. Crystallographic Evidence", *Acta Metall.*, **22**, 409-417 (1974).
3. A.G. Evans, D.B. Marshall and N.H. Burlingame, "Transformation Toughening in Ceramics", pp.202-216 *Advances in Ceramics*, Vol.3, Edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, OH, (1981).
4. D.B. Marshall, "Strength Characteristics of Transformation-Toughened Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (3), 173-80 (1986).
5. A.G. Evans and R.M. Cannon, "Overview No. 48: Toughening of Brittle Solids by Martensitic Transformations", *Acta Metall.*, **34** (5) 761-80 (1986).
6. E. Tani, M. Yoshimura and S. Somiya, "Revised Phase Diagram of the System  $ZrO_2$ - $CeO_2$  Below  $1400^\circ C$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (7) 506-510 (1983).
7. K. Tsukuma and M. Shimada, "Strength, Fracture Toughness and Vickers Hardness of  $CeO_2$ -Stabilized Tetragonal  $ZrO_2$  Polycrystals (Ce-TZP)", *J. Mater. Sci.*, **20**, 1178-1184 (1985).
8. K. Tsukuma, "Mechanical Properties and Thermal Stability of  $CeO_2$  Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65** (10), 1386-89 (1986).
9. 김문일, 박정현, 강대석, 문성환, " $CeO_2$  안정화 정방정 Zirconia 다결정체 (Ce-TZP)에 관한 연구 (I):  $CeO_2$  함량에 따른 Ce-TZP의 기계적 성질과 파괴거동의 변화", *한국요업학회지*, **26**(5), 719-727 (1989)
10. F.F. Lange, "Transformation Toughening, Part I. Size Effects Associated with the Thermodynamics of Constrained Transformations", *J. Mater. Sci.*, **17**, 225-234 (1982).
11. S.B. Bhaduri, A. Chakraborty and R. Mohan Rao., "Method of Fabrication of Ceria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (9) C-410 C-411 (1988).
12. T. Kosmac, J.S. Wallace and N. Claussen, "Influence of  $MgO$  Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, C-66 C-67 (1982).
13. Suxing Wu and R.J. Brook, "Sintering Additives for Zirconia Ceramics", *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **82**, 200-205 (1983).
14. T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo and M. Shimada, "Improvement to the Thermal Stability of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Alloying with Various Oxides", pp.29-37 *Advances in Ceramics*, Vol. 24 A, Edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Hanagida, The American Ceramic Society, Westerville, OH, (1988).
15. R.H. Marion, "Use of Indentation Fracture to Determine Fracture Toughness", *Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials*, pp.103-111 *ASTM STP 678* (1979).
16. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (6), 303-305 (1972).
17. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal  $ZrO_2$  System by X-ray Diffraction", *ibid.*, **67** (6). C-119 C-121 (1984).
18. T. Kosmac, R. Wagner and N. Claussen., "X-Ray Determination of Transformation Depth in Ceramics Containing  $ZrO_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (4) C-72 C-73 (1981).
19. Y. Mori, Y. Kitano and A. Ishitani, "X-Ray Determination of Transformation Zone Size in Toughened Ceramics", *ibid.*, **71** (7) C-322 C-324 (1984).

20. F.F. Lange, "Phase Retention and Fracture Toughness of Materials Containing ZrO<sub>2</sub>", Cambridge, England, IMC 3, Vol.3 (1979).
21. R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", *J. Phys. Chem.*, **69**, 1238 (1965).
22. G.D. Jenq, T.D. Hsing and Y.H. Wei, "Synthesis and Sintering Behaviour in CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Ceramics", *J. Mater. Sci.*, **23**, 2786-91 (1988).
23. R.M. McMeeking and A.G. Evans, "Mechanics of Transformation Toughening in Brittle Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (5), 242-45 (1982).
24. K. Tsukuma, T. Takahata and M. Shiomi, "Strength and Fracture Toughness of Y-TZP, Ce-TZP, Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", pp.721-728, in *Advances in Ceramics*, Vol.24 B Edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida. The American Ceramic Society, Westerville, OH. (1988).
25. M.V. Swain and L.R.F. Rose, "Strength Limitation of Transformation-Toughened Zirconia Alloys", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (7), 511-518 (1988).