

CeO₂와 각종 산화물에 의해 동시 안정화한 정방정 ZrO₂ 다결정체의 소결성과 안정성

박정현 · 문성환

연세대학교 요업공학과
(1991년 6월 24일 접수)

Sinterability and Stability of Tetragonal Zirconia Polycrystals Co-Stabilized by CeO₂ and Other Oxides

Jeong-Hyun Park and Sung-Whan Moon

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received June 24, 1991)

요 약

ZrO₂에 12 mol%의 CeO₂와 2가 및 3가 산화물을 각각 1 mol% 이내로 동시에 첨가하여 제조한 TZP계 세라믹스의 치밀화와 상의 안정성에 대하여 연구한 결과, CeO₂와 2가 및 3가 산화물로 동시 안정화시켰을 때 CeO₂ 단일성분으로 안정화시켰을 때에 비하여 정방정상의 안정성이 증대되어 TZP계 세라믹스의 정방정상의 분율이 증가하였으며, 1500°C, 2시간 소결시 12 mol%의 CeO₂와 0.2 mol%의 CaO 및 MgO의 동시 안정화에 의해 100%의 정방정상 ZrO₂만으로 이루어진 TZP를 제조할 수 있었다. 2가 및 3가 산화물은 ZrO₂에 고용되어 치밀화를 촉진시켰으며, ZrO₂의 입자성장을 억제하였다. 특히 CaO가 ZrO₂에 대한 가장 효과적인 소결조제인 동시에 입자성장 억제제로 작용함을 알 수 있었다. 12Ce-TZP에 비하여 12Ce, 0.4Ca-TZP는 강도값이 증가하여 약 2배의 꺾임강도 증가를 나타내었다.

ABSTRACT

Sinterability and stability of TZP ceramics co-stabilized by 12 mol% CeO₂ and divalent or trivalent oxides less than 1 mol% were investigated. Divalent and trivalent oxides increased stability of tetragonal ZrO₂. 100% tetragonal ZrO₂ phase was obtained by doping 12 mol% CeO₂ and 0.2 mol% CaO and MgO respectively when sintering was carried out at 1500°C for 2 hours. Divalent and trivalent oxides improved sinterability and inhibit grain growth of ZrO₂. And it was found that CaO was the most effective sintering aid and grain growth inhibitor for ZrO₂ in this study. Incorporation of divalent and trivalent oxides into 12Ce-TZP increased the strength of 12Ce-TZP and particularly 12Ce, 0.4Ca-TZP exhibited a flexural strength of about twofold greater than 12Ce-TZP.

1. 서 론

ZrO₂의 고온상인 정방정상을 상온까지 안정화시킨 TZP(tetragonal zirconia polycrystals) 세라믹스는 파괴시 정방정상이 단사정상으로 마르텐사이트 전이를 하면서 파괴응력을 완화시킴과 동시에 상전이에 따른 부피 팽창의 효과에 의해 입자주위에 압축응력을 발생시켜 균열의 전파를 억제함으로써 높은 강도값과 파괴인성값

을 갖는 것으로 알려져 있다¹⁻⁵⁾.

100%의 정방정상으로부터 이루어진 TZP를 형성할 수 있는 안정화제로는 Y₂O₃, Sc₂O₃, Yb₂O₃⁶⁾와 Er₂O₃⁷⁾ 등이 있으며, 이중 Y₂O₃로 안정화시킨 Y-TZP는 강도값이 매우 높은 것으로 보고되고 있다⁸⁾ 그러나 Y-TZP의 경우에 있어서는 저온에서의 수축에 의해 정방정상이 표면으로부터 단사정상으로 전이하여 심각한 강도 저하를 가져 오는 것으로 알려져 있으며, 이러한 저온열화현상을 개

선하기 위하여 ZrO₂에 고용되어 정방정 ZrO₂상의 안정성을 증진시킬 수 있는 CaO, MgO 또는 CeO₂ 등을 Y₂O₃와 동시에 ZrO₂에 고용시켜 효과를 가져오고 있다⁹⁾. 또한 CeO₂로 안정화시킨 Ce-TZP는 파괴인성값이 매우 높아 주목을 받고 있으나¹⁰⁻¹³⁾ Y-TZP 등에 비해 파괴강도값과 소결성이 다소 저하하는 등의 단점을 가지고 있다¹²⁾. 고밀도의 지르코니아계 세라믹스를 제조하기 위한 방법으로는 (1) 가압소결과 같은 특수한 제조공정을 사용하는 방법¹⁴⁾, (2) kaolin이나 TiO₂와 같이 액상을 형성하는 소결조제를 첨가하는 방법, (3) 고용체를 형성하여 지르코니아의 결함구조를 변화시켜 소결을 촉진시킬 수 있는 소결조제를 첨가하는 방법 등이 있다. 그러나 통상적인 방법의 가압소결시는 탄소 등에 의해 CeO₂가 Ce₂O₃로 환원되기 때문에 정방정상이 단사정상으로 전이하여 Ce-TZP를 제조하기 어려우며¹⁴⁾, 또한 TZP계에 액상이 형성되면 파괴시 정방정상의 전이를 어렵게 하여 강도와 파괴인성을 저하시키는 것으로 알려져 있다¹⁵⁾.

결과적으로 ZrO₂와 고용체를 형성하여 Ce-TZP의 소결성을 증진시킬 수 있는 소결조제를 찾는 것이 바람직할 것으로 생각된다. ZrO₂의 소결은 격자확산에 의하여 이때의 율속종은 격자간 침입기구(interstitial mechanism)에 의해 이동하는 양이온(Zr⁴⁺)으로 알려져 있다¹⁶⁾. 본 연구에서는 Ce-TZP 세라믹스의 기계적 성질과 소결성을 증진시키기 위하여 2가 및 3가 산화물을 CeO₂와 동시에 ZrO₂에 고용시켜 소결성이 높은 고강도의 삼성분계 TZP 세라믹스를 제조함을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제조

CeO₂와 각종 산화물에 의한 동시 안정화 효과를 알

아보기 위해서 ZrO₂에 대한 CeO₂의 함량을 12 mol%로 고정하고 여기에 각 산화물을 1 mol% 이내로 첨가하여 증류수와 alumina 불과 함께 plastic 용기에서 습식혼합 후 건조하였다. 건조분말을 800°C에서 1시간 하소한 후 80 mesh체를 통과하여 과립화하였다. 과립분말은 100 kg/cm²의 압력으로 1차 성형한 후 180 kg/cm²의 압력으로 정수압 성형하였다. 성형체는 모두 super kanthal 발열체를 사용한 전기로에서 1350°C~1500°C로 2시간 소결한 후 로빙하였다.

본 연구에서 사용한 시편의 조성별 표기방법은 Table 1과 같다. 꺾임강도 측정용 시편은 세라믹 전용 가공기 (Amada, Model SG-52FVC, Japan)에서 diamond wheel #600으로 최종 가공, 연마하여 제조하였으며 가공면의 표면조도(R_{max})를 표면조도 측정기(Surfcorder SEF-30 D, Kosaka Lab. Ltd., Japan)에 의해 측정된 결과 1.5 μm였다.

2.2. 상분석

소결체 표면의 정방정 상의 분율은 단사정 (111), (11 $\bar{1}$) 피크와 정방정 (111) 피크의 적분강도로부터 Garvie와 Nicholson식¹⁷⁾의 보정식인 Toraya 등¹⁸⁾의 다음 식을 사용하여 계산하였다

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

$$\text{여기서 } X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_r(111) + I_m(111) + I_m(11\bar{1})} \quad (2)$$

V_m : 단사정 ZrO₂의 부피분율

I_m : 단사정 ZrO₂ 피크의 적분강도

I_r : 정방정 ZrO₂ 피크의 적분강도

Table 1. Compositions and Designations of Material Systems in this Study

Designation	Composition		
12Ce-TZP		12.00 mol%	CeO ₂ - 88.00 mol% ZrO ₂
12Ce, 0.2Ca-TZP	0.20 mol%	CaO-	11.98 mol% CeO ₂ - 87.82 mol% ZrO ₂
12Ce, 0.4Ca-TZP	0.40 mol%	CaO-	11.95 mol% CeO ₂ - 87.65 mol% ZrO ₂
12Ce, 0.6Ca-TZP	0.60 mol%	CaO-	11.93 mol% CeO ₂ - 87.48 mol% ZrO ₂
12Ce, 1.0Ca-TZP	0.99 mol%	CaO-	11.88 mol% CeO ₂ - 87.13 mol% ZrO ₂
12Ce, 0.2Mg-TZP	0.20 mol%	MgO-	11.98 mol% CeO ₂ - 87.82 mol% ZrO ₂
12Ce, 0.2Sr-TZP	0.20 mol%	SrO-	11.98 mol% CeO ₂ - 87.82 mol% ZrO ₂
12Ce, 0.2Sc-TZP	0.20 mol%	ScO _{1.5} -	11.98 mol% CeO ₂ - 87.82 mol% ZrO ₂
12Ce, 0.2Y-TZP	0.20 mol%	YO _{1.5} -	11.98 mol% CeO ₂ - 87.82 mol% ZrO ₂
12Ce, 0.2La-TZP	0.20 mol%	LaO _{1.5} -	11.98 mol% CeO ₂ - 87.82 mol% ZrO ₂

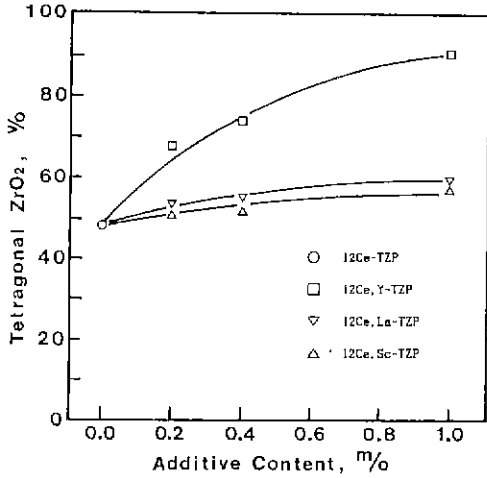


Fig. 1. Variations of the amount of tetragonal ZrO₂ formed in the various TZP ceramics as a function of additive content. Sintering was carried out at 1350°C for 2 h.

XRD로 입방정상의 존재를 확인할 때 저각에서는 정방정상과 입방정상의 피크 분리가 잘 일어나지 않기 때문에 비교적 피크 분리가 뚜렷이 일어나는 72°-75° 범위에서의 입방정 (400) 피크의 존재유무로 입방정상의 존재를 확인하였다.

ZrO₂ 중의 미반응 CeO₂상의 분율은 각 상의 XRD 피크의 적분강도로부터 직접 비교법을 사용하여 다음 식¹⁹⁾으로부터 계산하였다.

$$V_{Ce} = \frac{(R_z/R_{Ce})I_{Ce}}{I_z + (R_z/R_{Ce})I_c} \quad (3)$$

$$R = \frac{1}{V^2} \cdot (F^2) \cdot P \cdot (L) \cdot e^{-2M} \quad (4)$$

여기서

- V_{Ce}: ZrO₂와 CeO₂의 혼합상에서 CeO₂상의 체적분율
- I_z, I_c: ZrO₂와 CeO₂ 피크의 적분강도
- R_z, R_{Ce}: (4)식에 의한 ZrO₂와 CeO₂의 R값
- V: 단위격자의 체적(unit cell volume)
- F: 구조인자(structural factor)
- L: Lorentz-polarization factor
- e^{-2M}: 온도인자(temperature factor)

2.3. 밀도 및 미세구조

소결시편의 밀도측정은 ASTM C 373-72에 준하여 함수법에 의해 행하였다. 소결체의 입자크기와 결정립

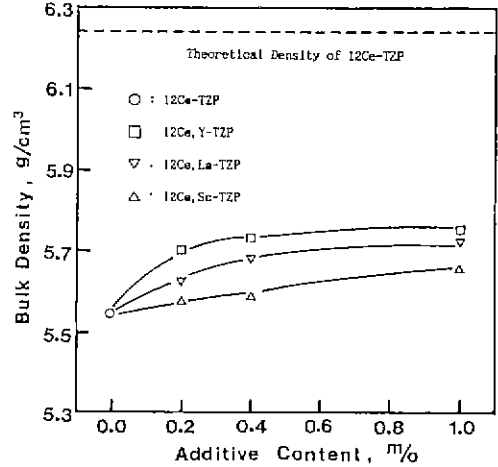


Fig. 2. Density variation of various TZP ceramics as a function of additive content. Sintering was carried out at 1350°C for 2 h.

형상을 관찰하기 위하여 소결체의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

2.4. 기계적 성질

취임강도는 JIS-R1601에 따라 3점 취임시험(span 길이: 30 mm) 방법으로 하였으며, 하중하강속도는 0.5 mm/min.로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CeO₂와 각종 산화물에 의한 동시 안정화 효과

Fig. 1에는 12 mol%의 CeO₂와 3가 산화물을 1 mol% 이내로 첨가하여 1350°C, 2시간 소결한 소결체 표면의 정방정상의 분율을 XRD로 분석하여, 첨가한 산화물의 함량변화에 따라 나타내었으며, 이하 가로축에 첨가량을 표시할 때 3가 산화물의 경우 M₂O₃(M=Sc, Y, La)의 몰비로 나타내었다. 전 조성에서 입방정 ZrO₂상은 관찰되지 않았다. Sc₂O₃와 La₂O₃의 첨가에 의해서도 정방정상의 분율이 다소 증가하나 3가 산화물 중에서는 Y₂O₃의 첨가시 정방정 ZrO₂상의 생성이 가장 촉진됨을 알 수 있다. Fig. 2는 1350°C에서 2시간 소결한 소결체의 밀도 변화를 첨가한 3가 산화물의 함량변화에 따라 나타내었다. 이 경우에서도 역시 Y₂O₃의 첨가가 Ce-TZP의 치밀화를 촉진시킴을 알 수 있다.

Fig. 3에는 12 mol%의 CeO₂와 2가 산화물을 첨가하여 1350°C에서 2시간 소결한 소결체의 정방정상 분율의 변

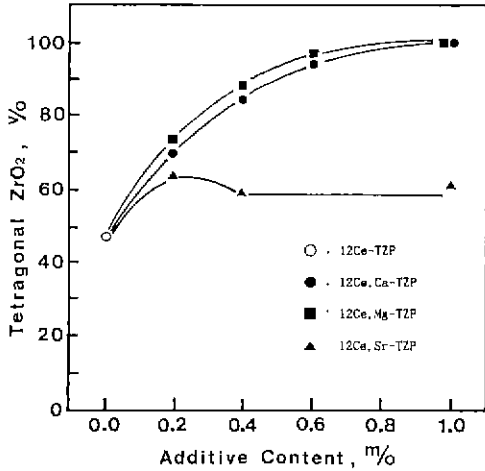


Fig. 3. Variations of the amount of tetragonal ZrO_2 formed in the various TZP ceramics as a function of additive content. Sintering was carried out at $1350^\circ C$ for 2 h.

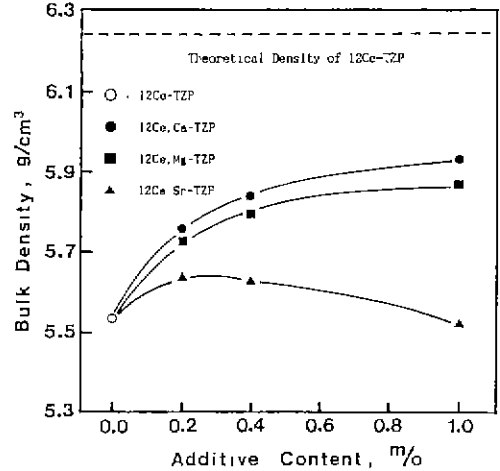


Fig. 4. Density variations of various TZP ceramics as a function of additive content. Sintering was carried out at $1350^\circ C$ for 2 h.

Table 2. Data Necessary for Calculating R Values of ZrO_2 and CeO_2

Material	Reflection	$V(\text{\AA}^3)$	θ	F^2	P	L	R
ZrO_2	(111)	137.2	15.0	16848	8	27.05	193.7
CeO_2	(111)	158.3	14.4	38950	8	30.41	378.1

화를 나타내었다. CaO와 MgO의 첨가량이 증가함에 따라 정방정상의 분율이 증가함을 알 수 있다. 또한 Fig. 4에는 각 소결체의 밀도를 나타내었으며, 이 경우에 있어서도 CaO와 MgO의 첨가에 의해 Ce-TZP의 밀도 증가를 가져올 수 있음을 알 수 있다.

$1350^\circ C$ 에서 2시간 소결한 각 소결체의 경우 반응온도가 낮고 반응시간이 짧기 때문에 대부분의 시편에서 ZrO_2 에 고용되지 않은 미반응 CeO_2 상이 관찰되었다. 각 소결체내의 미반응 CeO_2 상의 체적분율을 Fig. 5에 나타내었으며, CeO_2 상의 체적분율을 계산할 때 사용한 자료들을 Table 2에 나타내었다. 12Ce, La-TZP의 경우는 La_2O_3 의 ZrO_2 에 대한 고용범위가 작아서 일정량 이상이 고용되면 pyrochlore상인 $La_2Zr_2O_7$ 의 형성되는 것으로 알려져 있으며, XRD로 분석할 때 이 상의 주피크인 (222)면의 면간거리가 3.11\AA 으로써 CeO_2 상의 주피크인 (111)면의 면간거리 3.124\AA 와 매우 유사하기 때문에 두 상의 피크를 분리하기가 어려웠다. 따라서 Fig. 5에서는 La_2O_3 첨가의 영향은 제외하였다. ZrO_2 (111) 피크의 적분강도는 ZrO_2 의 고용상인 정방정상의 (111)면이 저온에서 단사정상 (111)면과 단사정상 ($11\bar{1}$)면으로 분해한다는

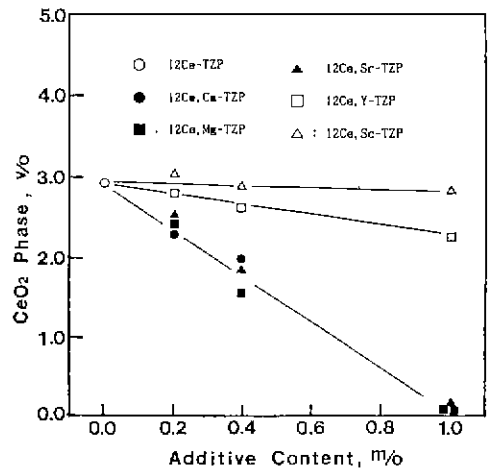


Fig. 5. Amount of unreacted CeO_2 phase in the specimens sintered at $1350^\circ C$ for 2 h.

개념하에¹⁷⁾ $I_c(111) + I_m(111) + I_m(11\bar{1})$ 의 값을 사용하였으며, 온도인자는 모두 1.0으로 하였다. 미반응 CeO_2 상의 분율이 CaO와 MgO의 함량이 증가함에 따라 감소하여 CaO와 MgO가 각각 1 mol% 첨가되었을 때는

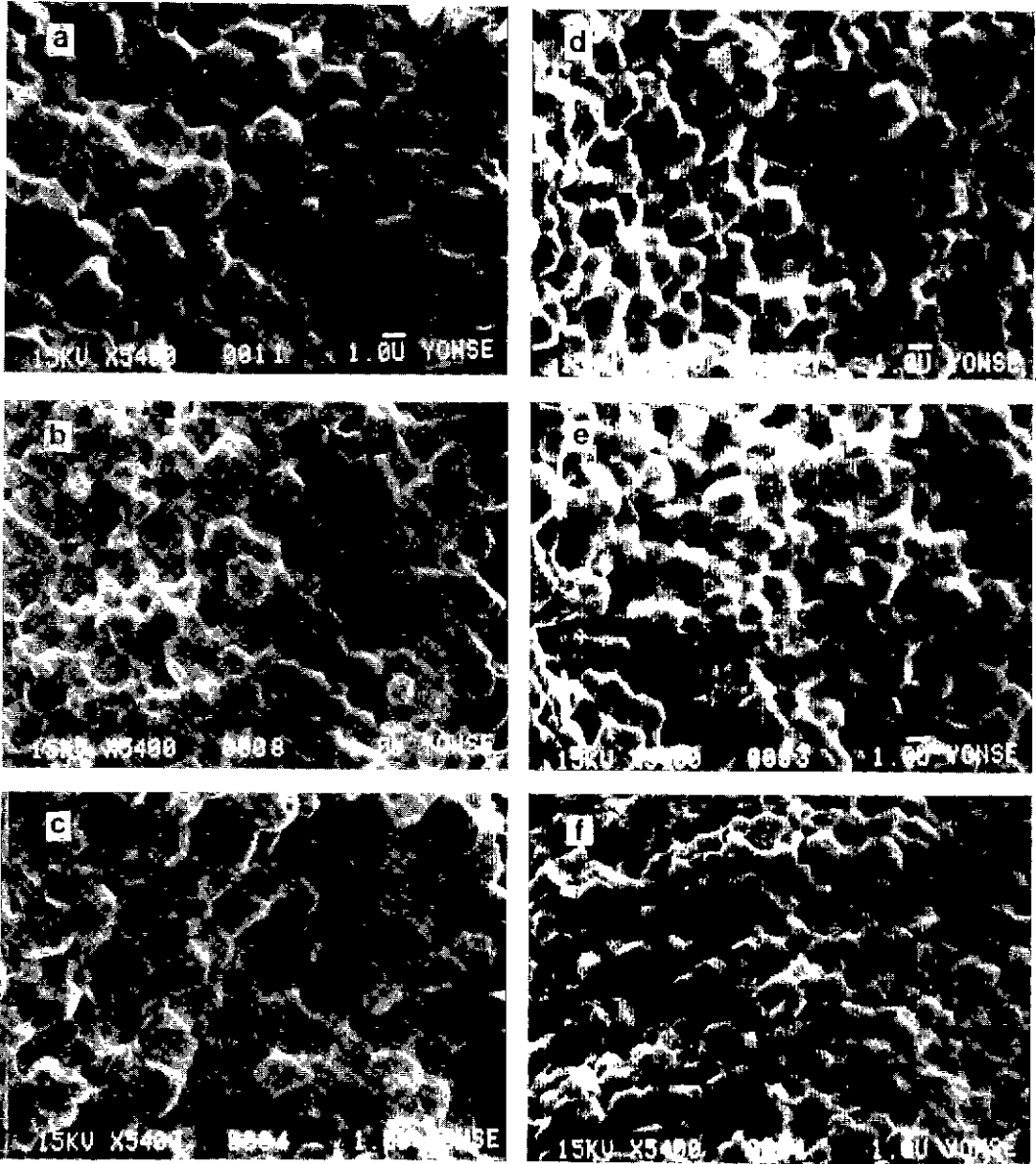


Fig. 6. SEM micrographs of fracture surfaces of a) 12Ce-TZP, b) 12Ce, 0.4Sc-TZP, c) 12Ce, 0.4Y-TZP, d) 12Ce, 0.4Sr-TZP, e) 12Ce, 0.4Mg-TZP, and f) 12Ce, 0.4Ca-TZP specimens sintered at 1500°C for 2 h.

미반응 CeO₂의 피크가 관찰되지 않았다. 반면 3가 산화물이 첨가되었을 때는 1 mol% 첨가되었을 경우에도 미반응 CeO₂상이 남아 있었다. CeO₂와 ZrO₂는 고온에서 모두 fluorite 구조를 가지며, CaO나 Y₂O₃ 등의 저원자가 산화물을 CeO₂와 ZrO₂에 첨가하면 산소 공격자나 양이온 격자간극을 생성하여 격자확산계수를 증가시키는 것으로 알려져 있다²⁰⁾. 따라서 2가 및 3가 산화물의 첨가에 의해

CeO₂와 ZrO₂간의 반응이 촉진되는 것은 2가 및 3가 산화물이 우선적으로 CeO₂와 ZrO₂에 고용되어 각 상의 격자확산계수를 증진시키기 때문으로 생각되며, 3가 산화물에 비해 2가 산화물이 첨가될 때 CeO₂와 ZrO₂간의 반응이 더욱 촉진되는 것은 3가 산화물에 비해 2가 산화물이 첨가될 때 격자결합의 생성량이 더욱 커지므로 격자확산계수의 증가폭이 더욱 커지기 때문으로 생각된

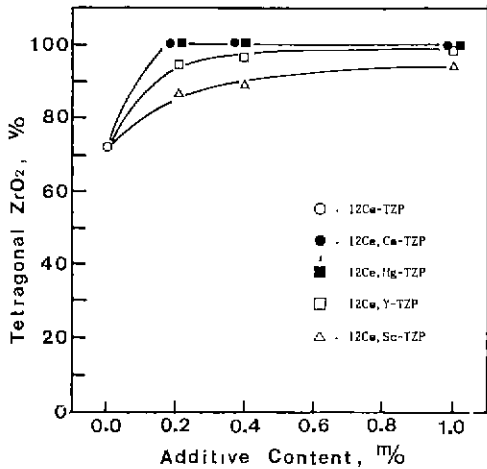


Fig. 7. Variations of the amount of tetragonal ZrO_2 formed in the various TZP ceramics as a function of additive content. Sintering was carried out at $1500^\circ C$ for 2 h.

다. 예를 들어 하나의 Ca^{2+} 이온과 2개의 Y^{3+} 이온은 각각 1개의 V_o^{2-} 를 생성시킬 수 있으며, 혹은 2개의 Ca^{2+} 이온과 4개의 Y^{3+} 이온은 각각 1개의 Zr_i 를 생성시킬 수 있다^{16,20,21}.

2가 및 3가 산화물이 첨가되었을 때 정방정상의 분율이 증가하는 것은 첫째, 본 연구에서 사용한 산화물들이 직접 안정화제로 작용하여 정방정상을 생성시킬 수 있으며, 둘째, 2가 및 3가 산화물이 ZrO_2 에 먼저 고용되어 ZrO_2 에 대한 CeO_2 의 고용을 촉진시켰기 때문으로 생각된다.

$1400^\circ C$ 에서 2시간 소결하였을 때도 12Ce-TZP(부피밀도=5.71, 정방정상 분율=64.4%)에 비해 2가 및 3가 산화물이 첨가된 TZP가 높은 밀도와 정방정상의 분율을 나타내었으며 12Ce-TZP에는 아직도 미량의 미반응 CeO_2 상이 관찰되었다.

CeO_2 가 완전히 고용된 상태에서의 정방정상 분율의 변화와 소결성의 변화를 알아보기 위하여 소결온도를 $1500^\circ C$ 로 하여 2시간 소결하였다. Fig. 6에 각 소결체의 미세구조 사진을 나타내었다. TZP 세라믹스에 있어서 Zr보다 저가의 양이온이 입계에 편석되는 경향이 있는 것으로 알려져 있다²². 본 연구에서의 결과에 의하면 첨가된 양이온 중에서 ZrO_2 에 대한 입자성장 억제효과 의 크기가 다음의 순으로 나타났다. $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Y^{3+}, Sc^{3+}$. 이는 입계편석에 의한 입자성장 억제효과가 양이온의 원자크기에 의해 크게 좌우되며, 또한 이온의 크기와의도 연관되어 있음을 보여준다. 그러나 Sr 이온의

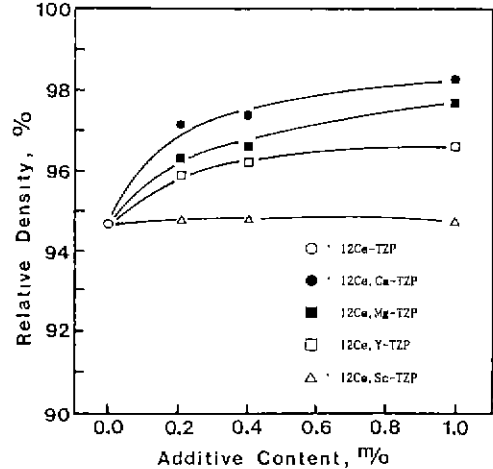


Fig. 8. Density variations of various TZP ceramics as a function of additive content. Sintering was carried out at $1500^\circ C$ for 2 h.

이온반경이 Ca이온의 이온반경보다 큼에도 불구하고 입자성장 억제효과가 크지 않은 것은 SrO가 ZrO_2 에 첨가되면 불순물과 반응하여 액상을 형성하며²³) 따라서 입계편석에 의한 입자성장 억제효과를 나타내지 못한 것으로 생각된다. 12Ce, Sr-TZP의 파단면 미세구조 사진에서 파괴가 모두 입계파괴 형태를 나타낸 것이 액상형성 가능성을 뒷받침해준다.

Fig. 7과 Fig. 8에는 $1500^\circ C$, 2시간 소결한 소결체의 정방정상 분율의 변화와 밀도변화를 각 산화물의 함량 변화에 따라 나타내었다. XRD 분석결과 모든 조성의 소결체에서 미반응 CeO_2 는 관찰되지 않았다. CaO와 MgO가 각각 0.2 mol% 첨가된 경우 정방정상으로만 이루어진 소결체를 얻을 수 있었다. 이와 같이 CeO_2 가 완전히 고용된 상태에서 3가 산화물보다 2가 산화물이 정방정상의 생성량을 크게 증가시키는 것은 CaO와 MgO 등의 2가 산화물이 3가 산화물에 비해 보다 강력한 안정화제라는 것을 나타내준다.

비구속계(nonconstrained system)에 있어서 ZrO_2 가 정방정상에서 단사정상으로 전이할 때 자유에너지의 변화는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = (G_c^m - G_c^t) + (G_s^m - G_s^t) = -|\Delta G_c| + \Delta G_s$$

여기서 G_c : molar chemical free energy

G_s : molar surface energy

t and m represent tetragonal and monoclinic ZrO_2 phase respectively

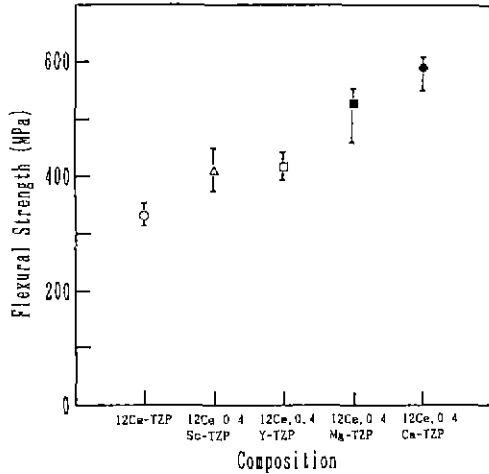


Fig. 9. Flexural strength of various TZP ceramics sintered at 1500°C for 2 h.

안정화제의 양이 증가할수록 ΔG_c 값은 감소하게 되며, 또한 비표면적 증가에 따른 표면에너지의 증가율이 정방정 ZrO₂에 비해 단사정 ZrO₂가 크기 때문에 결정입자가 미세할수록 ΔG_c 값은 커지게 된다. 결과적으로 위식에서 ΔG_{c-m} 값이 커질수록 정방정상의 안정성은 커지게 되며, 이 값이 양의 값을 가지면 정방정상에서 단사정상으로의 상전이가 일어나지 않게 된다. CaO나 MgO는 ZrO₂에 고용되어 ΔG_c 값을 감소시키며, Fig. 6의 결과에서와 같이 결정입자를 미세화하여 정방정상의 안정성을 크게 증가시킨 것으로 생각된다.

2가 및 3가 산화물의 첨가에 의한 ZrO₂의 밀도증가의 원인으로서는 첫째, 상대적으로 밀도가 낮은 단사정상 분율의 감소에 의한 밀도증가와 둘째, Zr⁴⁺보다 저가의 양이온이 Zr 자리에 치환하여 고용됨으로써 Zr_{1-x}의 농도가 증가하여 ZrO₂의 적자확산계수가 증가하기 때문으로 생각된다²⁰⁾.

3.2. 기계적 성질

Fig. 9에는 0.4 mol%의 2가 및 3가 산화물을 함유한 각 TZP의 굽임강도값을 나타내었다. 2가 및 3가 산화물이 첨가된 TZP가 12Ce-TZP에 비하여 높은 강도값을 가짐을 알 수 있다. 특히 12Ce, 0.4Ca-TZP의 경우 12Ce-TZP에 비해 약 2배의 강도값을 나타내었다. 이와 같은 강도값의 증가는 다음과 같은 이유들에 기인하는 것으로 생각된다.

첫째, 12Ce-TZP의 정방정상의 분율이 약 72%인데 반해 12Ce, 0.4Sc-TZP와 12Ce, 0.4Y-TZP는 각각 90%와

97%이며, 12Ce, 0.4Mg-TZP와 12Ce, 0.4Ca-TZP는 100%이므로 정방정상의 분율이 작은 TZP는 소결온도로부터 냉각될 때 상전이에 의해 미세균열이 생겨 강도가 저하될 것으로 생각된다.

둘째, 12Ce-TZP의 상대밀도값이 약 94.7%인데 반해 12Ce, 0.4Sc-TZP와 12Ce, 0.4Y-TZP는 각각 94.8%와 96.2%이며, 12Ce, 0.4Mg-TZP는 96.5%, 12Ce, Ca-TZP는 97.3%(Fig. 8)이므로 이러한 치밀화 정도의 차이가 강도값의 차이를 가져왔으리라 생각된다.

셋째, Ce-TZP에서는 입계편석이 거의 없기 때문에 입계는 높은 입계에너지를 가지게 된다. 반면 2가 및 3가 산화물이 첨가된 경우 2가 및 3가 양이온의 입계편석에 의하여 낮은 입계에너지를 갖게 되며, 따라서 높은 결합강도를 가질 수 있다.

넷째, Ce-TZP에서는 정방정상의 안정성이 CeO₂의 함량 증가에 따라 증가하며 강도값은 정방정상의 안정성의 증대에 따라 증가하여 CeO₂의 함량이 14 mol%가 될 때까지 증가하게 된다. 이러한 영역에서 강도는 전이를 일으키는데 필요한 임계응력에 의해 지배되는 것으로 알려져 있다. 그러므로 12Ce-TZP에 비해 2가 및 3가 산화물을 함유한 TZP의 강도가 큰 것은 결정입자 크기를 포함한 정방정상의 안정성의 차이에서 기인한 것으로 생각된다.

4. 결 론

ZrO₂에 12 mol%의 CeO₂와 2가 및 3가 산화물을 각각 1 mol% 이내로 동시에 첨가하여 제조한 TZP계 세라믹스의 치밀화와 상의 안정성에 대하여 연구한 결과 본 연구범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 2가 및 3가 산화물의 고용에 의해 정방정 ZrO₂의 안정성이 증진되었다
2. 2가 및 3가 산화물의 첨가에 의해 ZrO₂의 입장정상이 억제되며, 이 중 CaO가 가장 큰 억제효과를 나타내었다.
3. MgO와 CaO는 Ce-TZP의 치밀화에 크게 기여하며, 이 중 CaO가 가장 효과적인 소결 조제로 작용함을 알 수 있었다.
4. 12Ce-TZP에 비하여 2가 및 3가 산화물이 첨가된 TZP는 높은 강도값을 가지며, 12Ce, 0.4Ca-TZP의 경우 12Ce-TZP의 약 2배의 강도값(약 600 MPa)을 나타내었다. 이는 상대밀도값의 증가, 입자의 미세화와 정방정상의 안정성의 증대에 기인한 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 90년도 학술진흥재단 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

2. 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).
2. M. Matsui, T. Soma and I. Oda, "Stress-Induced Transformation and Plastic Deformation for Y_2O_3 -Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 198-202 (1986).
3. A.G. Evans and A.H. Heuer, "Review-Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformation in Crack-Tip Stress Fields," *ibid.*, **60**(5-6), 241-248 (1980).
4. M.V. Swain, "Strength-Toughness Relationships for Transformation Toughened Ceramics," pp. 151-162 in Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 8, Ed. by R.C. Bradt, A.G. Evans, D.P. Hasselman and F.F. Lange, Plenum Press, New York and London, 1985.
15. F.F. Lange, "Transformation Toughening-Part 3 Experimental Observations in the ZrO_2 - Y_2O_3 System," *J. Mat. Sci.*, **17**, 240-246 (1982).
6. O. Yamamoto and Y. Taketa, "Electrical Conductivity of Polycrystalline Tetragonal Zirconia ZrO_2 - M_2O_3 ($M = Sc, Y, Yb$)," *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 198-200 (1989).
7. P. Durán and P. Recio, "Preparation, Sintering, and Properties of Translucent Er_2O_3 -Doped Tetragonal Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(11), 2088-2093 (1989).
8. T. Masaki, "Mechanical Properties of Toughened ZrO_2 - Y_2O_3 Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(8), 638-640 (1986).
9. 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," pp. 29-37 in Advances in Ceramics, Vol. 24 Ed. by S. somiya, N. Yamamoto and H. Hanagida, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
10. P.E.R. Morel and I.W. Chen, "Transformation Plasticity of CeO_2 -Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals: I, Stress Assistance and Autocatalysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(5), 343-353 (1988).
11. T.W. Coyle, W.S. Coblenz and B.A. Bender, "Transformation Toughening in Large-Grain-Size CeO_2 -Doped ZrO_2 Polycrystals," *ibid.*, **71**(2), C-88-C-92 (1988).
12. 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).
13. K. Tsukuma, T. Takahata and M. shiomi, "Strength and Fracture Toughness of Y-TZP, Ce-TZP, Y-TZP/ Al_2O_3 , and Ce-TZP/ Al_2O_3 ," pp. 721-728 in Advances in Ceramics, Vol. 24 Ed. by S somiya, N. Yamamoto and H. Hanagida, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
14. T. Sato, T. Endo and M. Shimada, "Postsintering Hot Isostatic Pressing of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia/Alumina Composites in an Argon-Oxygen Gas Atmosphere," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(5), 761-764 (1989).
15. M.L. Mecartney, "Influence of an Amorphous Second Phase on the Properties of Ytria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP)," *ibid.*, **70**(1), 54-58 (1987).
16. Suxing Wu and R.J. Brook, "Sintering Additives for Zirconia Ceramics," *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **82**, 200-205 (1983).
17. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(6), 303-305 (1972).
18. 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).
19. B.D. Cullity, pp. 407-415 in Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1978.
20. Suxing Wu, pp. 150-155 in Research Reports in Materials Science, Vol. 7, in Sintering Additives for Zirconia Ceramics. Ed. by P.E. Evans, Parthenon Press, England, 1986.
21. S. Maschio, E. Bischoff, O. Sbaizero and S. Meriani, "Sintering Aids for Ce-TZP," pp. 171-180 in Proceedings of the international conference Zirconia 88-Advances in Zirconia Science and Technology, Ed. by S. Meriani and C. Palmonari, Elsevier Applied Science, London and New York, 1988.
22. I.W. Chen and L.A. Xue, "Development of Superplastic Structural Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(9), 2585-2609 (1990).
23. J. Drennan and R.H.J. Hannink, "Effect of SrO Additions on the Grain-boundary Microstructure and Mechanical Properties of Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(7), 541-546 (1986).