

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

강대석\* · 김문일\* · 박정현 · 문성환 · 백승수\*\*

\*연세대학교 금속공학과

연세대학교 요업공학과

\*\*국방 과학 연구소

(1989년 10월 5일 접수)

**A Study on the Ceria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals(Ce-TZP) (II) :  
Mechanical Properties of Ce-TZP and its Fracture Behavior at Elevated Temperature**

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

\*Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei University

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

\*\*Agency for Defense Development

(Received October 5, 1989)

요 약

상업용 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>) 분말에 12, 14, 16 mol%씩 세리아(CeO<sub>2</sub>)를 혼합하여 제조한 성형체를 1500°C에서 2시간 열처리하여 CeO<sub>2</sub> 안정화 정방정 지르코니아 다결정체(Ce-TZP)를 제조하였다. 이렇게 제조한 Ce-TZP를 상온, 200°C, 650°C 및 1000°C에서 4점 꺾임강도를 측정하였으며, 그 파단면의 파괴거동을 분석하였다. 200°C에서의 강도 감소는 비교적 적은 편이나 단사정에서 정방정으로 변태하는 온도이상에서는 강도가 급격히 감소하였다.

파괴형태는 전반적으로 볼때 CeO<sub>2</sub> 함량이 증가하고 온도가 상승할수록 입계파괴에서 입내파괴로 전환하는 경향이 뚜렷하였으며, 1000°C에서는 CeO<sub>2</sub> 함량에 관계없이 모든시편에서 입내파괴양상을 나타내었다

한편 200, 500, 600, 700, 800 및 1000°C에서의 고온 XRD 시험을 통하여 단사정상의 분율을 분석한 결과 12, 14 mol% Ce-TZP 경우 700°C에서, 16 mol% Ce-TZP 경우는 500°C에서 완전히 정방정상으로 변태하였다.

SENB 방법으로 상온 및 300°C에서 측정된 파괴인성치는 CeO<sub>2</sub> 함량이 증가함에 따라 선형적으로 감소하였다.

ABSTRACT

The high-temperature strength of Ce-TZP was measured at 200, 650 and 1000°C by 4-point bending test. And its fracture behavior was observed by SEM. Below 650°C of the temperature, where monoclinic fraction was almost zero, the decreasing rate of bending strength was relatively slow, but above this temperature, high-temperature strength was largely decreased as a result of the decrease of stress-induced transformation of zirconia. The observation of fracture surface bended at 1000°C indicated that the fracture mode changed from

intergranular-into transgranular-form with regardless of ceria contents.

### 1. 서 론

세라믹 재료의 취성과파괴를 극복하기 위한 방안으로 지르코니아 복합체의 마르텐사이트 변태에 따른 인성강화기에 의한 이론 및 실험적 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1-3)</sup>. 이중에서도 Ce-TZP는 상온에서 정방정상을 형성하는 고용범위가 넓어서 CeO<sub>2</sub> 함량이 다른 여러조성의 TZP를 제조하여 응력유기변태가 기계적성질에 미치는 영향을 연구하는데 적합한 재료일 뿐만 아니라 상온에서는 파괴인성치가 가장 높은 재료로서 크게 주목받고 있다<sup>4,5)</sup>. 반면에 500°C 이상의 고온에서는 정방정의 비변태성(untransformability)으로 인하여 강도와 파괴인성이 급격히 저하되는 결점이 있으므로, 이에 대한 해결책이 산업적 응용다변화를 이루기 위한 일차적 과제로 되어 있다.

본 연구에서는 일반적인 세라믹스 제조공정을 통하여 Ce-TZP를 제조하여 CeO<sub>2</sub>함량 및 가공특성에 의한 단사정 변태량이 고온에서의 기계적 물성과 파괴거동에 미치는 영향을 관찰하였으며, 이를 1차 연구결과<sup>6)</sup>와 비교검토하였다. 곧이어 상온 및 고온특성 개선을 위한 방안으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등 제 2상 첨가효과에 대한 연구를 발표할 예정이다.

### 2. 실험방법

#### 2.1. 시편제조

시편제조에 사용한 ZrO<sub>2</sub>와 CeO<sub>2</sub>의 분말의 화학조성은 Table 1과 같으며 이들의 평균입도는 각각 0.114 μm와 0.68 μm이었다. CeO<sub>2</sub>분말을 각각 12, 14, 16 mol%씩 ZrO<sub>2</sub>분말과 혼합한후 고순도 알루미늄 pot에서 산도를 1.5로 맞춘 증류수와 지르코니아 불과 함께 12시간 동안 습식혼합하였다. 혼합된 슬러리(slurry)는 분무건조

Table 1. Chemical Compositions of the UEP 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	0.091

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

(Sakamoto Eng., Japan)하여 사각성형 모듈드에 넣고 100 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형한후 1700 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 다시 정수압 성형하였다. 성형체는 Super Kanthal 발열체의 전기로에서 1500°C에서 2시간씩 유지한 후 노냉하였다. 이때 승온속도는 300°C/hr이었다.

꺾임강도 및 파괴인성 측정용 SENB(single edge notched beam) 시편의 가공은 세라믹 전용가공기 (Amada, SG-52 FVC, Japan)에서 Diamond Wheel # 600으로 최종 가공, 연마하였으나 가공과정중 연마면에서의 단사정 변태량을 조절하여 이에따른 기계적 물성 변화결과를 1차 연구결과<sup>6)</sup>와 비교검토하였다.

#### 2.2. 기계적 물성

고온 꺾임강도의 측정은 JIS-R 1601에 준하여 3×4×38 mm로 가공한 시편을 MTS(Model New 810, USA)의 고온시험로에 넣고 각각 상온 및 200, 650, 1000°C에서 15분간 유지한후 4점 꺾임강도시험(inner/outer span 길이 : 10/30 mm)방법으로 측정하였으며, 이때 하중하강 속도는 0.5 mm/min., 승온속도는 5°C/min이었다. 경도는 Microvickers 경도시험기로 20, 50 Kg의 하중으로 압입한후 Evans 등<sup>7)</sup>이 제안한 식에 의해 계산하였다. 파괴인성의 측정은 SENB 방법으로 측정하였으며 시편의 크기는 3×4×38 mm이었고 diamond wire saw (South Bay Tech. Model 850/Wire 직경 0.127 mm)를 사용하여 1.2 mm 길이의 notch를 내어 4점 꺾임강도 측정과 같은 방법으로 하중을 가하였다. 파괴인성치를 구한 식은 다음과 같다.

$$K_{IC} = \frac{3P(L-l)}{2tw^2} a^{1/2}Y$$

여기서 P load

L : outer span distance

l : inner span distance

t : thickness

w : width

a : notch depth

Y :  $A + A_1(a/w) + A_2(a/w)^2 + A_3(a/w)^3 + A_4(a/w)^4$

#### 2.3. 상분석

상온 및 고온에서의 상분을 측정은 연마면과 꺾임강도

측정후 파단면에 대하여 XRD(JEOL, JDX-8030)의 상온 및 고온 stage에서 상온, 200, 650 및 1000°C에서 10분간 유지후 단사정(111), (11 $\bar{1}$ ) peak와 정방정(111) peak의 적분강도로 부터 Garvie와 Nicholson 식<sup>6)</sup>의 보정식인 Toraya 등<sup>9)</sup>의 다음 식으로 부터 각온도별 상분율을 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 밀도는 ASTM C373-72에 준한 함수법으로 측정하였으며 시편의 파괴형태는 상온 및 200, 650, 1000°C에서 꺾임강도를 측정할 시편의 파단면을 주사전자현미경(JEOL, JXA-840 A)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상분석

Fig.1에 소결시편의 가공면파면에 대한 상온 및 고온에서의 단사정 분율을 나타내었다. 12 및 14 mol% Ce-TZP의 경우 500°C에서 부터 단사정량이 급격히 감소하여 700°C이상에서는 모두 단사정에서 정방정으로 변태하였으며, 16 mol% Ce-TZP의 경우는 500°C에서 완전히 단사정에서 정방정으로 변태하였다. 이는 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 평형상태도<sup>10)</sup>와 일치하고 있으며 CeO<sub>2</sub> 안정화제 첨가에 의한 고용효과로 변태온도가 강하됨을 알 수 있었다.

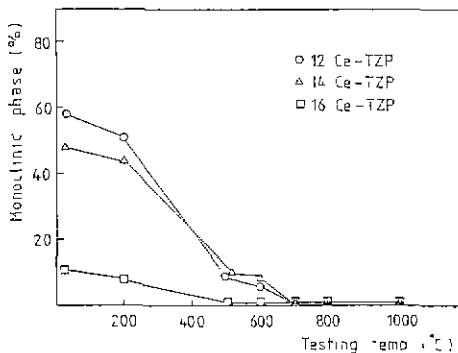


Fig.1. Monoclinic phase content on the ground surface at each temperature.

이러한 온도증가에 따른 준안정상인 정방정의 감소는 응력유기변태에 의한 파괴인성 및 강도증진 효과를 감소시키는 주요원인중 하나이며<sup>6)</sup>, 실제로 고온강도 및 파괴인성 실험결과와 일치하고 있다.

한편, 연마면에 대한 정방정상의 분율이 일차연구결과와 값<sup>6)</sup>보다 상대적으로 낮은것은 가공, 연마시 가공하중 및 연마두께등 조건을 달리하였기 때문에 연마시 표면에서의 응력유기 변태등에 의한 정방정에서 단사정으로의 변태량이 많았기 때문인 것으로 생각된다.

3.2. 기계적 성질

12, 14, 16 mol% Ce-TZP의 상온, 200, 650 및 1000°C

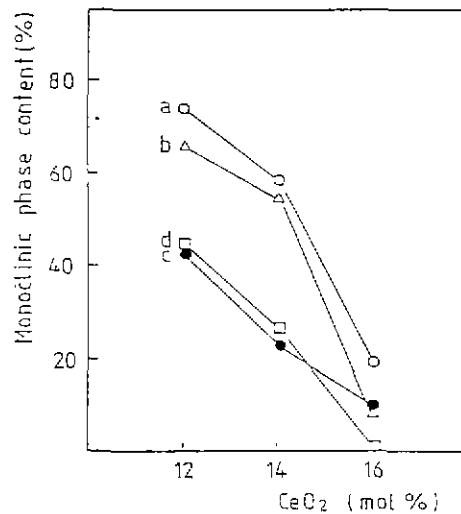


Fig.2. Monoclinic phase content measured at R.T. on the fracture surface, fractured at (a) R.T., (b) 200°C, (c) 650°C, (d) 1000°C.

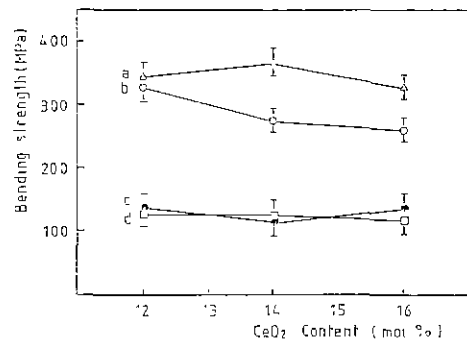


Fig.3. 4-point bending strength of Ce-TZP tested at (a) R.T, (b) 200°C, (c) 650°C, (d) 1000°C.

에서 측정된 4점 꺾임강도 값을 Fig.3에 나타내었다. 200℃의 온도에서 조성에 따라 약 10-40%의 강도저하를 보이나 Fig.1에서 나타난 바와 같이 단상정에서 정방정으로 완전히 변태하는 650℃ 이상의 온도에서는 강도값이 급격히 감소하고 있다.

변태량은 온도와 마르텐사이트 변태온도(Ms)의 차에 의존하며, 변태를 이루기 위해서는 여분의 변형에너지,  $U_v$ 가 필요하게 된다<sup>14)</sup>.

$$U_v = \Delta S_v (T - M_s)$$

여기서  $\Delta S_v$ , the entropy difference per unit volume between two phases

위 식에서 볼때, 온도가 Ms 온도보다 높아질수록 정방정상에서 단상정상으로 변태할때 필요한 에너지( $U_v$ )가 커지므로 정방정상이 보다 안정하게 된다. 이와같이 온도가 증가함에 따라 과단면에 존재하는 응력유기변태를 일으킬 수 있는 정방정상의 감소가 650℃ 이상에서 급격한 강

도 저하를 가져온 것으로 생각된다.

파괴인성 및 경도 변화를 Fig.4에 나타내었다.  $CeO_2$  함량이 증가할수록 경도는 증가하였으며, 상온과 300℃에서

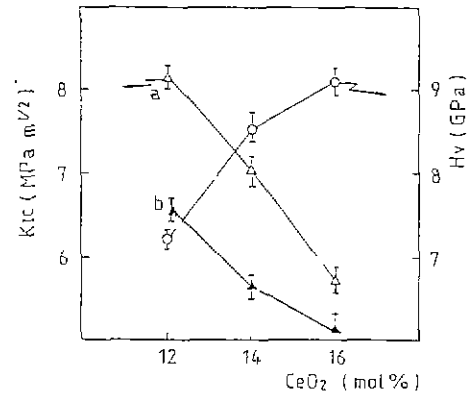


Fig.4. Microvickers hardness of Ce-TZP and its fracture toughness at (a) R.T. and (b) 300°C.

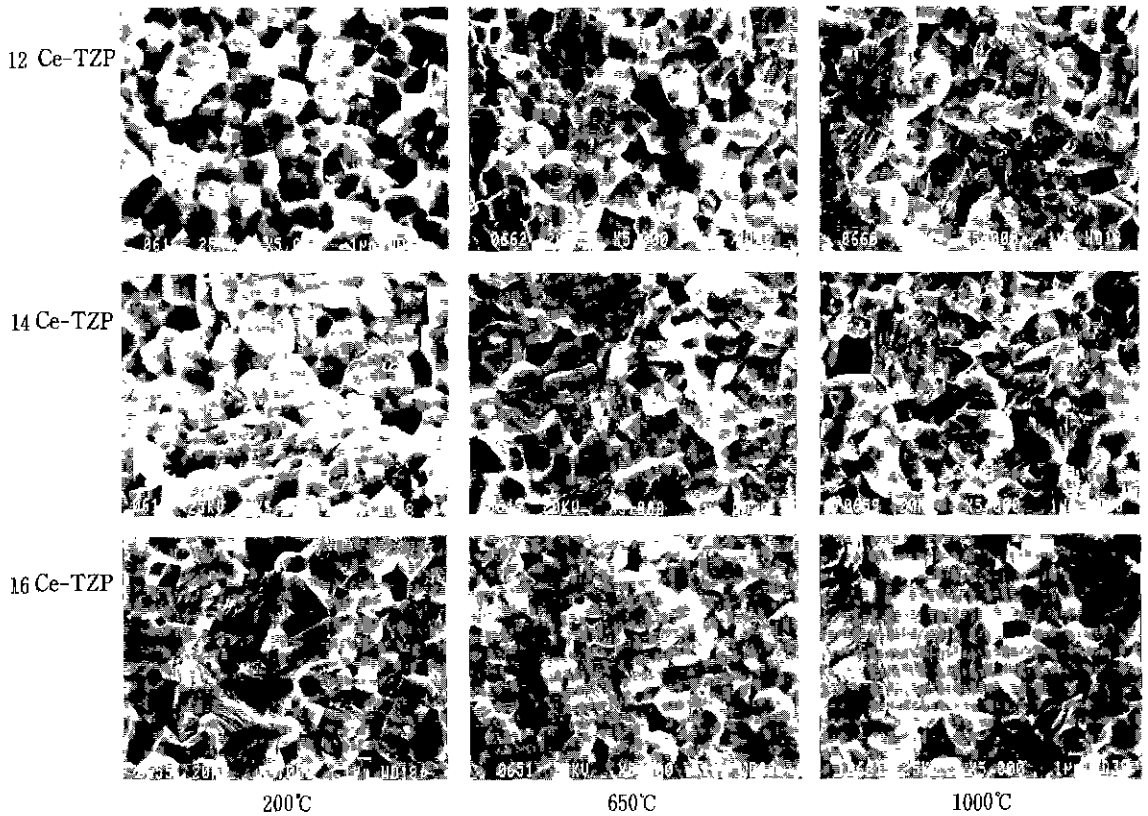


Fig.5. Scanning electron micrograph of fracture surface.

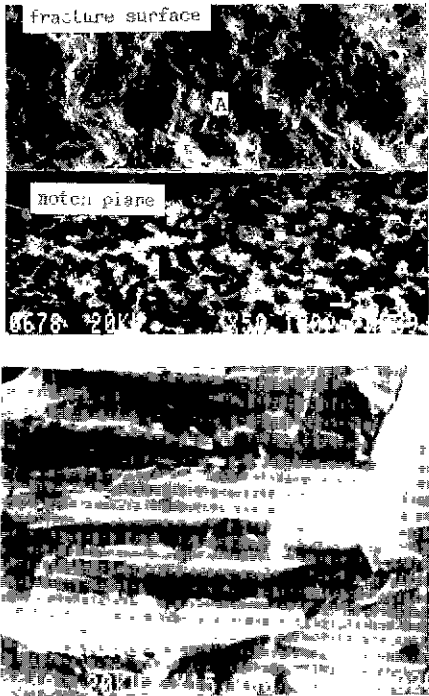


Fig. 6. Scanning electron micrograph of (a) SENB fractured surface and (b) surface rumpling suffixed A in (a).

의 파괴인성치는 선형적으로 감소하였다.

3.3. 미세구조 관찰

200, 650 및 1000°C에서 강도 측정후의 파단면의 주사전자현미경 사진을 Fig.5에 나타내었다. 1차연구논문<sup>6)</sup>에서 밝혔듯이 상온에서의 파괴양상은 CeO<sub>2</sub>의 함량이 증가함에 따라 입계파괴에서 입내파괴로 파괴형태가 전환되었으나, 1000°C에서 파괴된 시편의 파괴형태는 CeO<sub>2</sub>함량에 관계없이 거의 입내파괴를 이루고 있으며, 650°C의 경우 12, 14 mol% Ce-TZP는 입내파괴와 입계파괴가 혼합된 형태를 이루고 있다. 이것은 정방정에서 단사정으로의 응력유기변태시 결정입계를 따라 입계파괴를 이루는 반면, 비교적 응력유기 변형량이 적은 상온 및 650°C에서의 16 mol% Ce-TZP와 1000°C에서의 전조성의 파단면은 입내파괴를 이루는 것으로 생각된다.

Fig.6은 14Ce-TZP를 상온에서 SENB 방법으로 파괴인성을 측정후의 파단면을 분석하기 위한 SEM 사진이다. (a)에서 wire saw로 절단한 notch line은 하중방향에 수직하게 일직선임을 알 수 있으며, SENB 시편 제작

시 notch 폭과 더불어 세심한 주의를 요구하는 중요한 요소이다. 한편 파단면을 확대하여 본 (b) 사진에서 알 수 있듯이 표면이 매우 거친 양상을 나타내고 있다. 이와 같이 심한 surface rumpling은 균열과 변태된 입자에 의해 유발되는 국부적인 응력과의 상호작용에 기인한다고 보고되고 있다<sup>4)</sup>.

4. 결 론

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

- 1) 12, 14, 16 mol% Ce-TZP의 고온 기계적 성질은 온도가 상승함에 따라 응력유기 변태에 의한 단사정 분율의 감소로 변태온도 이상에서는 강도가 급격히 감소하였다.
- 2) 상온 및 300°C에서 SENB 방법으로 측정된 파괴인성치는 CeO<sub>2</sub>함량이 증가함에 따라 선형적으로 감소하였다.
- 3) 고온 파단면의 분석결과 1000°C의 파단면에서는 CeO<sub>2</sub>함량에 관계없이 거의 입내파괴양상을 나타내었다.

REFERENCES

1. R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, "Ceramic Steel?", *Nature*, **258**, 703-704 (1975).
2. F.F. Lange, "Transformation Toughening, Part I Size Effects Associated with the Thermodynamics of Constrained Transformations", *J. Mat. Sci.*, **17**, 225-34 (1982).
3. A.G. Evans and R.M. Cannon, "Toughening of Brittle Solids by Martensitic Transformations", *Acta Metall.* **34** (5), 761-800 (1986).
4. 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. Cerm. Soc.*, **71** (2) c-88-92 (1988).
5. 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. Mat. Sci.*, **20**, 1178-84 (1985).
6. M.I. Kim, J.H. Park, D.S. Kang and S.W. Moon, "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”, *J.  
Kor. Ceram. Soc.*, **26** (5) 719-727 (1989).
7. A.G. Evans and E.A. Charles, “Fracture  
Toughness Determination by Indentation”, *J.  
Am. Ceram. Soc.*, **59** (7-8) 371-72 (1976).
  8. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, “Phase  
Analysis in Zirconia System”, *ibid.*, **67** (6)  
303-305 (1972).
  9. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Sōmiya,  
“Calibration Curve for Quantitative Analysis of  
the Monoclinic-Tetragonal ZrO<sub>2</sub> System by X-ray  
Diffraction”, *ibid.*, **67** (6) C-119-121 (1984).
  10. E. Tang, M. Yoshimura and S. Sōmiya,  
“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).
  11. C.A. Andersson and T.K. Gupta, “Phase  
Stability and Transformations Toughening in  
Zirconia”, pp.184-201 in *Advances in Ceramics*,  
Vol.3, Edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs,  
*Am. Ceram. Soc.*, Columbus, OH, (1981).