

CeO<sub>2</sub>안정화 정방정 Zirconia 다결정체(Ce-TZP)에 관한 연구(III) :  
Ce-TZP의 기계적성질 및 미세조직에 미치는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가의 영향

김문일\* · 박정현 · 강대석\* · 문성환 · 안계원\*\*

\*연세대학교 금속공학과

연세대학교 요업공학과

\*\*한국 뉴세라믹스 연구소

(1989년 10월 5일 접수)

A Study on the Ceria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals(Ce-TZP) (III) :  
Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on the Mechanical Properties and Microstructures of Ce-TZP

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

\*Dept. of Metallurgical Engineering, Yon Sei University

Dept. of Ceramic Engineering, Yon Sei University

\*\*Korea New Ceramics Tech. Lab.

(Received October 5, 1989)

요 약

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가가 Ce-TZP의 기계적 성질 및 미세구조에 미치는 영향을 연구하였다.

12, 14, 16 Ce-TZP에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 0, 5, 10, 20, 30, 40 wt% 첨가하여 1550°C에서 2시간 공기중에서 소결하였다. 각 소결체의 밀도, 수축률, 꺾임강도, 응력유기 변태량, 경도 및 미세구조를 관찰하였다.

12, 14, 16 Ce-TZP 모두 30 wt의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가했을 때 꺾임강도가 최대로 나타났으며, 그 이상의 첨가시는 감소하였다. 파괴시 정방정상으로 부터 단사정상으로의 응력유기 변태량은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가함에 따라 선형적으로 감소하였으며, 이에 따라 파괴인성 또한 감소하였다. 경도는 모든 조성의 Ce-TZP에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다. 모든 조성의 Ce-TZP에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 TZP의 입성장을 억제했으며, 선수축율 및 상대밀도는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다.

ABSTRACT

Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the mechanical properties and microstructure of Ce-TZP were studied.

12, 14, 16 Ce-TZP containing 0-40 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared by sintering at 1550°C for 2 h. in air. Density, linear shrinkage, bending strength, Vickers hardness, microstructure and the amount of stress induced phase transformation were examined

Vickers hardness increased linearly with increasing amounts of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The amount of transformation and fracture toughness decreased linearly with increasing amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Linear shrinkage and relative density

decreased with increasing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in all composition of Ce-TZP. Grain growth of Ce-TZP was inhibited by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersion and fracture mode of Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites transformed from intergranular to transgranular fracture as the amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> increased. TEM observation revealed that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles were located mainly at grain boundaries of ZrO<sub>2</sub>.

1. 서 론

Gupta 등<sup>3)</sup>이 결정립의 미세화로 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 정방정 지르코니아(Y-TZP)의 안정화에 성공한 이래로 이와 관련해 많은 연구가 진행되었다. Y-TZP는 적정 조성(2-3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에서 1000 MPa 이상의 꺾임강도값과 10 MPam<sup>1/2</sup> 이상의 파괴인성값을 가지는 등의 우수한 기계적성질을 나타낸다<sup>2,3)</sup>. 그러나 Y-TZP는 200°C 근처의 저온에서의 숙성(annealing)에 의해, 특히 수분의 존재하에서 정방정상이 단사정상으로 표면으로부터 변태하기 시작하여 심각한 강도저하를 가져오는 등의 문제점이 있다<sup>4)</sup>. 최근 CeO<sub>2</sub> 안정화 지르코니아(Ce-TZP)에 대한 관심이 높아지고 있으며 12 Ce-TZP의 경우 파괴인성값이 15 MPam<sup>1/2</sup>을 상회하며, 특히 저온에서의 숙성에서도 열적 안정성이 매우 큰 것으로 보고되고 있다<sup>5,6)</sup>. 이와같은 물성에도 불구하고 Ce-TZP는 Y-TZP에 비해 강도값이 비교적 낮게 나타나고 있다. 이에 2차상의 분산에 의한 강도증진의 목적으로 Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합체의 연구가 진행중이며 Sato 등은 12 Ce-TZP에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 분산시켜 Ce-TZP 자체의 파괴인성값을 그다지 저하시키지 않고 강도값을 향상시킬 수 있음을 보고한 바 있다<sup>7)</sup>.

본 연구에서는 12, 14, 16 Ce-TZP 조성 각각에 상용 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말을 0, 5, 10, 20, 30, 40 wt% 첨가하여 이에 따른 소결성, 미세구조의 변화와 함께 각 조성의 Ce-TZP에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 응력유기변태량을 측정하여 이와 기계적 성질과의 상호 연관성을 고찰해 보고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 시편제조

본 연구에서 사용한 ZrO<sub>2</sub>분말, CeO<sub>2</sub>분말 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말의 화학조성을 Table 1에 나타내었으며 자동입도분석기(Malvern Autosizer IIc, U.S.A)에 의해 분석한 결과 ZrO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 평균입径은 각각 0.114 μm와 0.410 μm이었다. ZrO<sub>2</sub>분말에 CeO<sub>2</sub>분말을 각각 12, 14, 16 mol% 첨가한 후 다시 여기에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말을 5, 10, 20, 30, 40

wt% 첨가하여 HCl로 pH를 1.5로 맞춘 증류수를 분산매로 하여 고순도 alumina pot에서 12시간동안 습식 혼합하였다. slurry 상태의 혼합분말을 분무건조기(Sakamoto Eng., Japan)로 분무건조하여 구형으로 균일하게 과립화시켰다. 이렇게 얻어진 과립분말을 100 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 5×30×55 mm의 크기로 일축성형한 후 1700 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 2분간 냉간 정수압성형(CIP)하였다. 성형체는 모두 super kanthal을 발열체로 사용한 전기로에서 승온속도 300°C로 하여 1550°C에서 2시간 공기중에서 상압소결한 후 로딩시켰다. 꺾임강도 측정용 시편은 소결체를 세라믹 전용 가공기(Amada, Model SG-52 FVC, Japan)로 연마한 후 3×4×36 mm의 크기로 절단하였다.

2.2. 밀도측정

소결시편의 밀도측정은 ASTM C 373-72에 준하여 함수법으로 하였으며 상대밀도는 부피비중과 이론밀도의 비로 하였다.

2.3. 선수축율의 측정

선수축율의 측정은 CIP 후의 성형체의 길이의 소성수축으로 부터 구하였다.

2.4. 기계적 성질

2.4.1. 꺾임강도의 측정

꺾임강도는 JIS-R 1610에 따라 4점 꺾임시험(inner/outer span 길이 : 10/30 mm)방법으로 구하였으며 하중하

Table 1. Chemical Compositions of the UEP Zirconium Oxide, C-1064 Cerium Oxide and AES-11 Aluminium 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	CeO <sub>2</sub>	Al	Ca	Fe	Mg	-
	wt%	99.9	0.005	≤0.001	0.01	≤0.001	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Component	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
	wt%	99.8	0.04	0.01	0.1	0.03	0.2

강속도는 0.5 mm/min으로 하였다.

2.4.2. 상변태량의 측정

파단면에서의 응력유기 상변태량을 측정하기 위해서 꺾임강도 측정후의 시편의 파단면을 XRD로 분석하여 t(111)과 m(111), m(111̄) peak intensity의 상대량으로부터 Garvie와 Nicholson 식<sup>1)</sup>의 보정식인 Toraya 등의 다음 식<sup>2)</sup>으로부터 계산하였다.

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

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

2.4.3. 경도의 측정

경도는 Microvickers 경도시험기(Matsuzawa, DVK-2S)를 사용하여 20 kg의 하중으로 압입하여 구하였으며 압자하강속도를 100 μm/sec로 하여 10 초간 유지하였다.

2.4.4. 파괴인성의 측정

파괴인성의 측정은 Microvickers 경도시험기로 경도측정사와 같은 조건으로 하여 압입한 후 (dihedral angle=136°)Marion이 제안한 다음식으로 계산하였다<sup>10)</sup>.

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

여기서, K<sub>Ic</sub>: fracture toughness

ψ: half dihedral angle

P: indentation load

C: controlled crack length

2.4.5. 미세구조

소결체의 입자크기 및 ZrO<sub>2</sub> 기지 내에서의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분산위치 등은 소결체의 파단면으로부터 SEM(Jeol, JSM-840 A)을 사용하여 2차전자영상(secondary electron image)과 후방산란전자영상(back scattered electron image)으로 관찰하였다. 내부결정형태는 투과전자현미경(Jeol, Model 4000 FX)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 선수축율 및 밀도변화

각 성형체를 1550°C, 2시간 공기중에서 소결한 소결체의 상대밀도의 변화 및 선수축율의 변화를 각각 Fig 1과 Fig.2에 나타내었다. 12, 14, 16 Ce-TZP 모두 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의

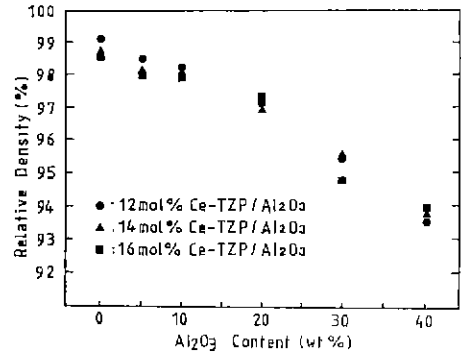


Fig.1. Density variation of Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites as a function of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

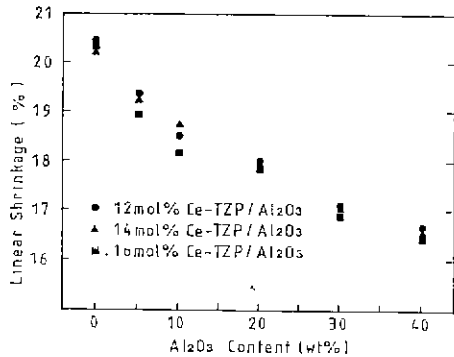


Fig.2. Linear shrinkage variation of Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites as a function of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

첨가량이 증가함에 따라 선수축율이 감소하고 있다 상대 밀도 또한 모든 조성의 Ce-TZP에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 의해 저하하고 있다.

3.2. 미세구조

1550°C에서 2시간 소결한 12 Ce-TZP와 12 Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합체의 파단면을 2차전자영상과 후방산란전자영상으로 관찰한 전자현미경 사진을 Fig 3에 나타내었다. 후방산란전자 영상에서 비교적 흰 부분이 ZrO<sub>2</sub>결정이며 검게 나타난 부분이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>결정이다. 12 Ce-TZP 단미의 경우 약 3 μm 평균입자 크기를 보이고 있으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분산량이 증가함에 따라 ZrO<sub>2</sub>결정립의 크기는 거의 선행적으로 감소함을 알 수 있으며 12 Ce-TZP/40 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 평균입자 크기는 약 0.7 μm 이었다. Zener<sup>11)</sup>는 소결체의 한계입자 크기에 대하여 다음식을 제안하였으며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분산에 의한 Ce-TZP 결정립 크기의 감소는 Zener 효과 주된 작용을 했을 것으로 생각된다.

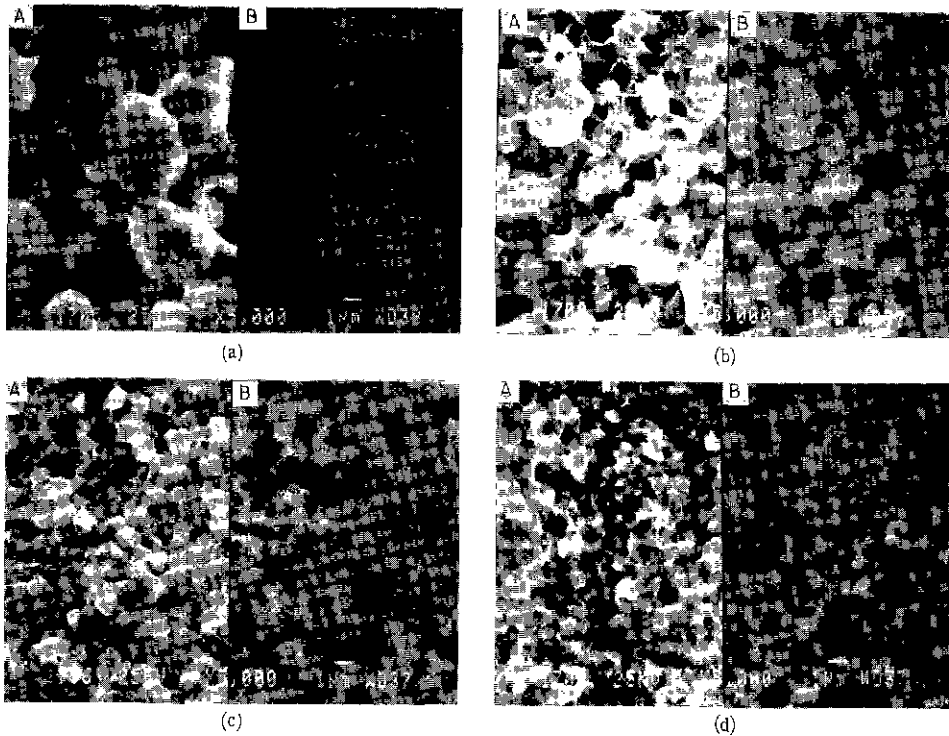


Fig. 3. SEM photographs of fracture surfaces ; (a) 12 Ce-TZP, (b) 12 Ce-TZP/5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) 12 Ce-TZP/20 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) 12 Ce-TZP/40 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A : Secondary electron image B : Backscattered electron image

$$G_L = K \cdot r / f$$

여기서,  $G_L$  입자의 한계크기

$r$  : 분산된 구형입자의 반경

$f$  : 분산된 입자의 부피분율

$K$  : 초기입자크기 및 모상과 제 2 상의 계면에너지에 의존하는 상수

또한 사진으로 부터 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 대부분 ZrO<sub>2</sub> 결정입자에 존재함을 알 수 있다. 파괴형태는 12Ce-TZP 단미의 경우 대부분 입계파괴를 하고 있으며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분산량이 증가함에 따라 입내파괴 양상이 커짐을 알 수 있다. 이는 Fig.4 에서와 같이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분산량의 증가에 따라 파괴시의 응력유기변태량이 감소하며, 상변태량이 감소할수록 입계에 미세균열이 생성될 확률이 감소하게 되고, 따라서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분산량의 증가할수록 ZrO<sub>2</sub>에서 입내파괴가 우세해지는 것으로 설명될 수 있다.

Fig.5 에 12Ce-TZP/10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합체의 TEM 사진과 EDS 분석결과를 나타내었다 사진에서 흰 부분(1, 2, 3

지점)이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>결정이며, 검은 부분(4 지점)이 ZrO<sub>2</sub>결정이다. 1지점과 4지점의 상을 EDS로 확인하였으므로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 대부분 ZrO<sub>2</sub>의 입계에 존재함을 알 수 있다.

### 3.3. 응력유기 상변태

Fig.4 에 각 Ce-TZP 와 12 Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합체의 꺾

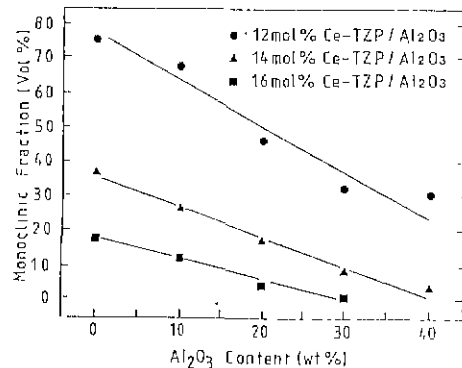


Fig. 4. Monoclinic fraction on the fracture surfaces of Ce-TZP and Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites.

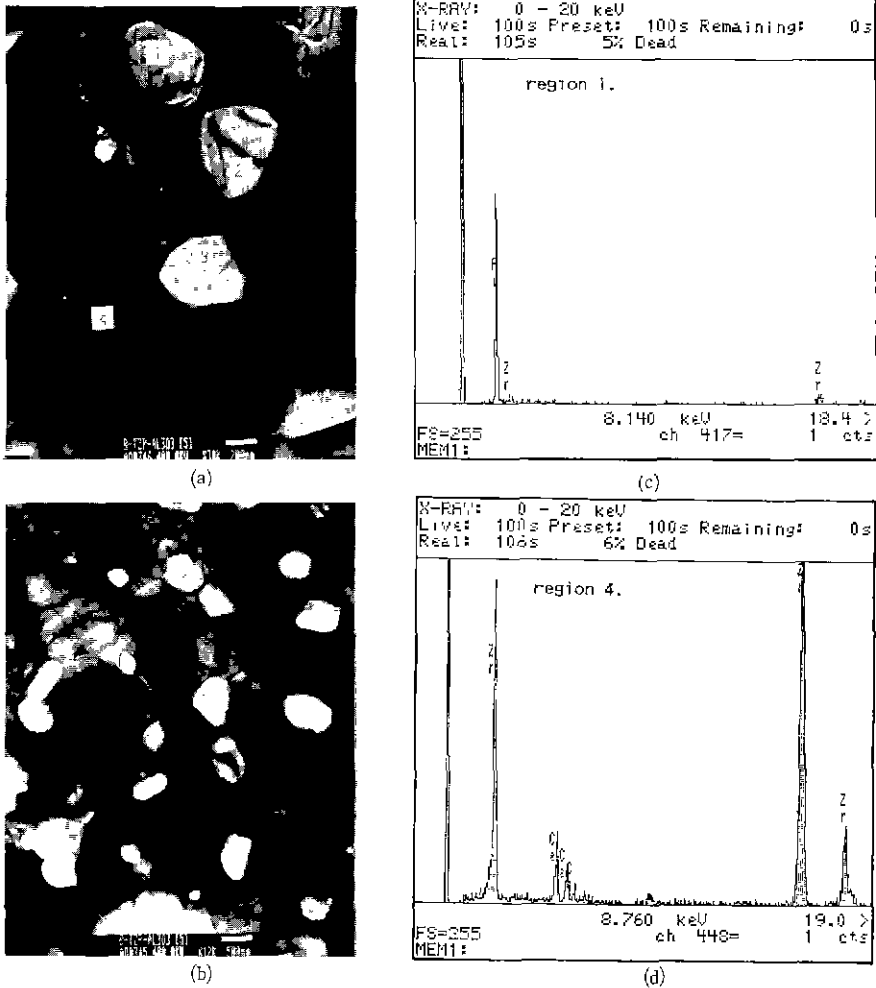


Fig.5. Transmission electron micrograph and EDS spectrum of 12 Ce-TZP/10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ; (a), (b) TEM image, (c) EDS spectrum from region (1), (d) EDS spectrum from region (4).

임강도 시험후의 파단면을 XRD로 분석한 결과를 나타내었다. 모든 조성의 TZP에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량 증가에 따라 응력유기상변태의 양이 선형적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 Fig.3의 전자현미경 사진으로부터 알 수 있는 바와 같이 ZrO<sub>2</sub>의 결정립 크기는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가할수록 감소하며, 결정립 크기효과에 의해 ZrO<sub>2</sub>의 결정립 크기가 감소할 수록 정방정상의 안정성이 증대하기 때문으로 판단된다.

### 3.4. 꺾임강도

각 조성의 Ce-TZP와 12 Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합체의 꺾임강도값을 Fig.6에 나타내었다. 모든 조성의 Ce-TZP에서 강도값은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분산량이 증가할 수록 증가하여

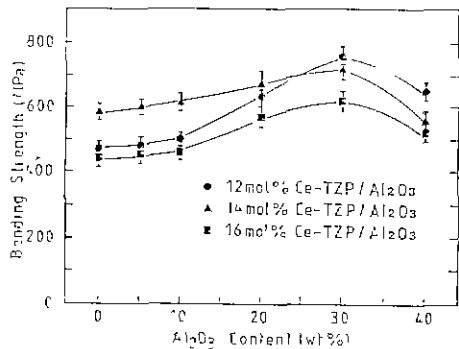


Fig.6. Fracture strength of Ce-TZP and Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites.

30 wt%  $Al_2O_3$  조성에서 최대값을 나타내며 그 이상에서는 감소하는 경향을 보이고 있다.  $Al_2O_3$ 의 함량이 증가함에 따라 꺾임강도값이 증가하는 것은 Fig.3에 나타난 바와같이  $Al_2O_3$ 에 의한  $ZrO_2$ 입자크기의 감소효과는 물론 탄성이 큰  $Al_2O_3$ 의 분산에 의한 기지강화의 영향으로 판단되며 30 wt%이상의  $Al_2O_3$ 를 첨가하는 상대밀도의 감소에 의해 강도값이 감소하는 것으로 생각된다.

3.5. 경도

Fig.7에 각 소결체의 Vickers 경도를 첨가된  $Al_2O_3$ 의 함량에 따라 나타내었다. 모든 조성의 Ce-TZP에서  $Al_2O_3$ 의 함량이 증가함에 따라 경도값이 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 이는  $Al_2O_3$ 의 함량이 증가함에 따른 응력유기변태량의 감소에 따른 소성변형량의 감소와 함께, Ce-TZP에 비해 탄성이 큰  $Al_2O_3$ 의 분산에 의한 가성성(rule of mixture)에 기인한 것으로 판단된다.

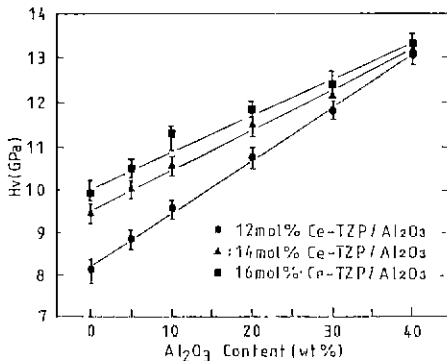


Fig.7. Vickers microhardness of Ce-TZP/ $Al_2O_3$  composites as a function of  $Al_2O_3$  content.

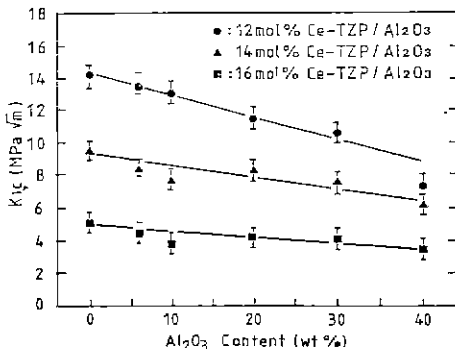


Fig.8. Fracture toughness of Ce-TZP and Ce-TZP/ $Al_2O_3$  composites.

3.6. 파괴인성

Fig.8에 각 소결체의 파괴인성값을 첨가된  $Al_2O_3$ 의 함량에 따라 나타내었다. 모든 조성의 Ce-TZP에서  $Al_2O_3$ 의 함량이 증가함에 따라 파괴인성이 선형적으로 감소하고 있다. 이는  $Al_2O_3$ 의 함량이 증가함에 따른 응력유기변태량의 감소에 기인한 것으로 판단된다.

4. 결론

$Al_2O_3$ 의 첨가가 Ce-TZP의 기계적 성질 및 미세구조에 미치는 영향을 연구한 결과 본 연구범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 12, 14, 16 Ce-TZP의 상대밀도는  $Al_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 감소한다.
- 2) 파괴에 의한 응력유기변태량은 모든 조성의 Ce-TZP에서  $Al_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 감소하며 파괴인성치는 응력유기변태에 의해 생성된 단사정량에 의존하므로  $Al_2O_3$ 의 분산에 의해 Ce-TZP의 파괴인성은 감소한다.
- 3)  $Al_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 Ce-TZP의 입자성장 억제되어 꺾임강도가 증가하게 되며 30 wt%의  $Al_2O_3$ 를 첨가할 경우 모든 조성의 Ce-TZP에서 최대의 강도값을 나타내었다.
- 4) 12 Ce-TZP의 파괴형태가 대부분 입체파괴인 것에 비해  $Al_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 12 Ce-TZP/ $Al_2O_3$  복합체의 파괴형태는 입내파괴 양상이 커지며, 투과 전자현미경 관찰 결과  $Al_2O_3$ 는 대부분  $ZrO_2$ 의 입계에 분포하였다.

REFERENCES

1. 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. T. Masaki, "Mechanical Properties of Toughened  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  Ceramics", *J. Am Ceram. Soc.*, 69 (8) 638-640 (1986).
3. 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 edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Hanagida, the American Ceramic Society, Westerville, OH, (1988).
4. M. Matsui, T. Soma and I. Oda, "Stress-Induced Transformation and Plastic Deformation for Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (3) 198-202 (1986).
  5. R.L.K. Matsumoto, "Aging Behavior of Ceria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals", *ibid.*, **71** (3) C-128-C-129 (1988).
  6. T. Sato and M. Shimada, "Transformation of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Annealing in Water", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** (10) 1382-1384 (1985).
  7. T. Sato, 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).
  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. 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).
  10. R.H. Marion, "Use of Indentation Fracture to Determine Fracture Toughness", *Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials*, pp. 103-111, ASTM SPT 678 (1970).
  11. C. Zener; Reported by J.E. Burke, "Some Factors Affecting the Rate of Grain Growth in Metals[70.30 Brsaa]", *Trans. AIME*, **180**, 73-91 (1949).
  12. R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", *J. Phys Chem.*, **69** (4) 1238-1243 (1965).