

部分安定化 지르코니아의 파괴거동

金 煥 · 林應樞 · 高正奎 · 黃圭洪*

서울대학교 無機材料工學科

*경상대학교 材料工學科

(1984年 6月 11日 接授)

Fracture Behaviour of PSZ Composite

Hwan Kim, Eung-Keuk Lim, Jeong-Kyu Koh and Kyu-Hong Hwang*

Dept. of Inorganic Mat. Eng., Seoul National Univ.

*Dept. of Materials Eng., Kyung Sang National Univ.

(Received 11 June 1984)

ABSTRACT

The effect of tetragonal ZrO_2 phase on the mechanical behavior in 7 mole% calcia partially stabilized zirconia has been studied.

The ZrO_2 powder containing 7 mole% CaO prepared by Hot Petroleum Drying Method calcined at $800^\circ C$ for 1 hour was nearly 100% tetragonal, but as the calcining temperature increased, certain amount of monoclinic phase appeared.

The sintered specimen at $1700^\circ C$ for 5 hours was aged at $1300^\circ C$ for 0, 24, 48, 72 hours. X-ray diffraction data showed that in the aged specimen monoclinic, tetragonal, and cubic phase coexisted.

The K_{IC} value of aged specimen for 48 hr was about $4.5 MN/m^{3/2}$, much greater than unaged sample. But aged for 72 hr, the K_{IC} value was decreased.

The increasing of toughness in PSZ is based on the Stress-Induced Phase Transformation, that is, metastable tetragonal ZrO_2 changes to stable monoclinic phase within the stress field of crack, and the mechanical fracture energy absorption is occurred. But in this case due to certain amount of tetragonal phase transformed to monoclinic phase during cooling, the microcrack effect by transformation also considered.

Therefore both Stress-Induced Phase Transformation and inclusion induced microcracking effect contribute to the increase of fracture toughness of 7 mole% CaO- ZrO_2 containing monoclinic and tetragonal phase simultaneously.

I. 序 言

Zirconia의 單斜晶 $\xrightleftharpoons{1000\sim 1200^\circ C}$ 正方晶 相變態는 速度가 다르고 diffusionless 한 轉移⁽¹⁾를 하므로 이의 억제가 어려우며 이때 수반되는 팽창 및 수축 때문에 耐熱 및 構造材料로서의 利用에 큰 缺點이 되어 왔다^{1,10)}. 따라서 ZrO_2 에 CaO, MgO, Y_2O_3 등을 添加하여 立方構造를 갖는 安定化 ZrO_2 를 만들어 耐熱材料 및 고체 절緣體를 使用하여 왔으나 완전히 立方晶相으로 安定化시킨 ZrO_2 는 높은 酸堊이온 傳導度를 나타내는 反

而 燒結體가 치밀하지 못하며 熱충격에 弱하다는 단점을 갖는다¹⁰⁾.

ZrO_2 의 單斜晶 \leftrightarrow 正方晶 變移는 athermal 한 martensitic 變移이므로 高溫인 正方晶相은 急冷에 依해서 常溫에서 安定化시킬 수 있으나 粒子가 微細하고 또는 正方晶 주위의 matrix 가 正方 \rightarrow 單斜 變移에 수반되는 부피 및 形狀變化를 억제할 수 있는 경우 常溫에서도 安定化가 可能하며^{1,8,20)} 이와같이 常溫에서 安定化된 正方晶 ZrO_2 相은 crack tip 에서의 應力場에서 應力에 依해 單斜晶相으로 轉移하면서 파괴 變形이 起

를 吸收하므로써 強度와 파괴인성을 增進시킬수 있다¹⁻⁶⁾. 따라서 matrix 를 立方晶相으로 하고 分散相은 準安定 正方 ZrO_2 相을 析出し킨 部分安定化 ZrO_2 는 이 正方晶 ZrO_2 相의 응력 유도 相轉移(Stress-Induced Phase Transformation)로 인해 일층적 저항 및 機械的 性質이 向上될뿐 아니라^{1,10)} 燒結體가 緻密하여 近來 蒸業材料의 構造材料에의 利用이라는 측면에서 많은 注目を 받고 있다¹⁻⁶⁾.

一般的으로 Ca-PSZ 는 相應圖上的 立方晶相 領域¹⁹⁾ 에서 1次 燒結을 시켜 均一한 立方的 ZrO_2 相을 만든 다음 다시 1300~1400°C 에서 aging 處理를 하여 正方晶 相을 析出し킴으로써^{21,22)} 機械的 性質의 向上을 가져 오는 方法이 主로 利用되나 이 方法은 1次 燒結 溫度가 높다는 문제점이 있다. 따라서 本 實驗에서는 粒子 크기가 작고 均一한 粒子를 얻을 수 있는 석유 증발법을 사용하여 7m/o CaO 를 포함하는 PSZ 粉末을 만들어 立方晶과 正方晶의 共存 領域에서 一次 燒結을 한 다음 1300°C 에서 isothermal aging 처리를 할 경우 部分 安定化 ZrO_2 의 파괴 거동에 關하여 檢討하였다.

II. 實驗 方法

II-1. Ca-PSZ 粉末의 製造

7m/o CaO 를 含有하는 部分 安定化 ZrO_2 를 만들기 위하여 粒子의 크기가 작고 均一하게 混合된 粉末을 얻을 수 있는 석유 증발법¹³⁾을 擇하였다. 먼저 日本 純正化學(株)의 化學用 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 및 一級 試藥인 $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 를 93:7의 mole 比로 2M의 수용액을 만든다음 이미 보고한 석유 증발법¹³⁾에 따라 微細한 混合鹽의 粉末을 얻었다. 그리고 이 混合鹽의 低溫溫度를 決定하기 위하여 DTA 分析을 한 다음 Pot furnace에서 800, 1000, 1200°C 에서 1時間 低소하였다. 이와같이 얻어진 粉末의 相分析을 위해 X-線 回折分析과 粒子의 크기를 求하기 위한 比表面積 測定(Micromeritics社 Hodel 2100D)을 하였으며 粒子의 形態를 관찰하기 위해 粉末을 acetone 에 넣은後 초음파 洗淨자로 充分히 分散시킨 後 TEM 을 利用하여 加速電壓 100KV 로 관찰하였다. 또한 最適의 低소溫度를 決定하기 위하여 800, 1000, 1200°C 에서 低소한 各各의 粉末에 1 wt/o PVA 接結劑를 添加하여 1.5ton/cm²의 壓力으로 5mm ϕ × 5mm 크기의 시편으로 成形하고 1500°C 에서 2時間 燒結한 後 燒結密度를 測定하였다.

II-2. Ca-PSZ 시편의 製造 및 밀도 測定

1000°C 에서 1時間 低소한 Ca-PSZ 粉末에 1 wt/o PVA 接結劑를 少量 添加한 後 2ton/cm²의 壓力으로

5mm ϕ × 5mm로 成形하여 1400, 1500, 1600, 1700°C 空氣中에서 5時間 燒成하였으며 加熱 및 冷却速度는 5°C/min으로 하였다. 이 中 1700°C 에서 5時間 燒成한 試片을 1300°C 에서 0, 24, 48, 72時間 aging 시켜 K_{IC} 測定用 시편으로 取하였다.

한편 密度 測定은 燒成 및 aging 한 試片의 表面에 vaseline 을 얇게 바른후 空氣中 및 水中에서의 무게差로 부피를 求하여 測定하였다.

II-3 燒結體의 特性

II-3-1. X-線 回折分析

各 溫度에서 燒成 및 aging 한 試片의 單斜晶, 正方晶 및 立方晶相을 求하기 위해 試片 表面에 對한 X-線 回折分析을 하였다. 測定條件은 Cu-target, Ni-filter, 加速電壓 30KV, 15mA, time const. 2, Scanning speed 4°/min, Chart speed 40mm/min, range 500 cps 로 하였으며 各 相의 量的 比는 다음 式으로 計算하였다^{1,15,16)}.

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

$$\frac{X_c}{X_c + X_m} = \frac{I_c(400) + I_c(004)}{I_c(400) + I_c(004) + I_c(400)}$$

여기서 X는 體積分率이며 m, l, c는 各各 單斜晶, 正方晶 및 立方晶을 表示.

II-2-3. 열팽창률 測定

Ca-PSZ의 加熱 및 冷却時의 相轉移에 따른 열팽창 特性을 조사하기 위하여 1700°C 에서 5時間 燒結한 다음 1300°C 에서 48時間 aging 시킨 試片의 熱팽창율을 측정하였다. 使用 儀器는 Rigaku社製의 TMA 를 使用하였다.

II-3-3 임계 응력 확대 계수(K_{IC})測定

各 試片의 파괴인성을 求하기 위해 表面을 充分히 연마한 다음 Vicker's 경도 測定器(Type VKH-1)를 使用하여 10Kg의 荷重으로 indentation 하여 이미 報告한 方法^{13,14)}으로 K_{IC} 를 測定하였다.

II-3-4. SEM 관찰

燒成한 試片의 微細構造를 觀察하기 위하여 充分히 연마한 다음 37% HF 溶液에서 30초간 etching 시켜 SEM(JSM-35/FCS)으로 加速電壓 25KV 下에서 1000 倍로 觀察하였다.

III. 結果 및 考察

III-1. 粉末의 特性

석유 증발법에 의해 제조된 Ca와 Zr의 混合鹽 粉末의 DTA 및 TG 曲線을 Fig.1에 나타내었다. 240°C 에서의 吸熱反應은 混合鹽의 熱分解 때문이며 430°C

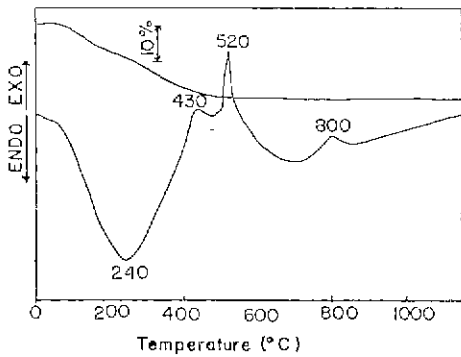


Fig. 1 DTA and TG curves for Zr-oxychlorate+7mol % Ca-Acetate prepared by Hot Petroleum Drying Method.

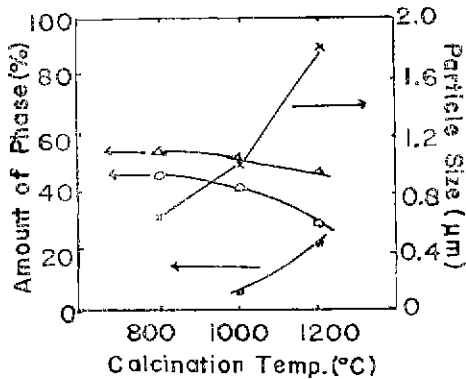


Fig. 2 The amount of monoclinic, tetragonal and cubic phase (volume %) and particle size as a function of calcining temp. (● monoclinic △ cubic, x tetragonal phase)

의 강한 발열 peak는 잔류 석유 의 연소에 起因하며 520°C에서의 강한 발열 peak는 ZrO_2 의 結晶化 그리고 800°C 부근의 강한 발열 peak는 CaO가 ZrO_2 로

固溶되어가는 것으로 推定된다.

Zr와 Ca의 混合鹽을 800, 1000, 1200°C에서 各 1時間 燒成하였을 경우 存在하는 單斜晶, 正方晶 및 立方晶의 量과 BET法에 依해 求한 粒子의 크기를 Fig.2에 나타내었다. 燒成溫度가 上昇함에 따라 粒子의 成長과 더불어 比表面積의 감소가 일어나며 正方晶相의 量은 감소하고 單斜晶의 量은 增加함을 볼 수 있는데 이더한 結果는 燒成溫度의 增加에 따른 粒子 成長에 起因한다¹¹⁾. 한편 TEM으로 관찰한 結果를 Fig.3에 나타내었는데 800°C에서는 심한 응집이 되어 있으나 1200°C에서는 응집의 程度가 줄어들고 있음을 알 수 있다.

III-2. 燒成溫度 및 燒成溫度에 따른 燒結密度의 變化

燒成溫度를 1500°C, 5時間으로 一定하게 하였을 경우 燒成溫度에 따른 燒結밀도의 變化를 Fig.4에 나타내었다. 이 結果에서 1000°C일때의 燒結密度가 가장 높는데 이는 燒成溫度에 따른 粒子 크기 및 응집 정도에 起因하는 것으로 생각된다¹²⁾. 즉 800°C에서는 粒子들

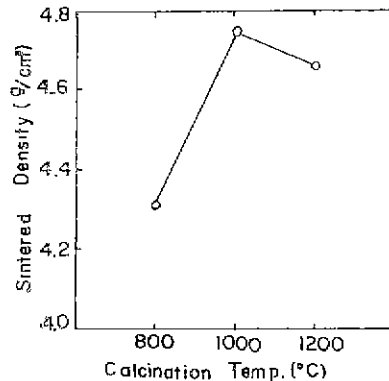


Fig. 4 The sintered density vs. calcination temperature sintered at 1500°C in air for 5 hours.

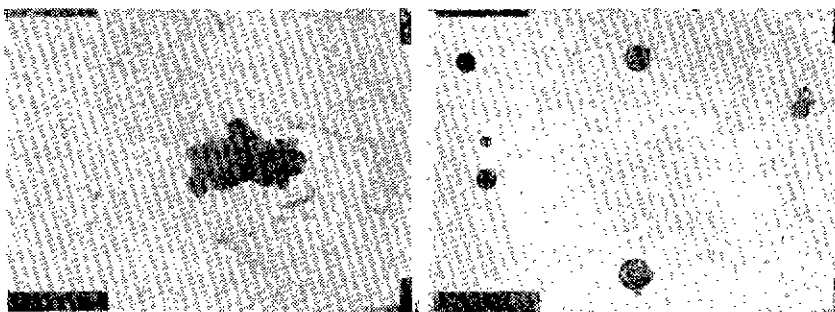


Fig. 3 Transmission electron micrographs of 7mol % CaO-doped ZrO_2 powder, a) calcined at 800°C, and b) calcined at 1200°C

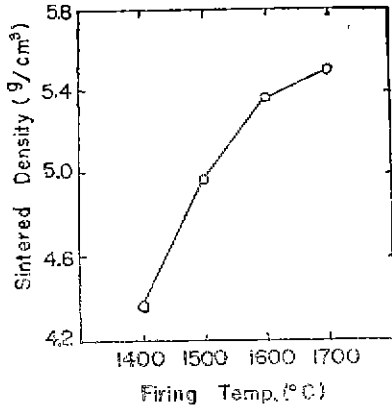


Fig. 5 The sintered density of Ca-PSZ powder vs. sintering temp. calcined at 1000°C for 1hour.

의 응집이 심하여 成形密度 및 燒結密度가 감소하며 溫度가 1200°C로 增加하면 粒子크기가 커져 比表面積의 감소로 인한 소결 反應性이 低下되었기 때문에 밀도가 다시 감소하는 것으로 생각된다¹²⁾. 따라서 치밀한 소결체를 얻기 위한 最適의 燒結溫度는 粒子的 크기(또는 比表面積)와 응집정도의 함수임을 나타낸다. 한편 Fig. 5에 燒結溫度를 1000°C, 1시간으로 一定하게 하였을 경우 燒結溫度에 따른 密度의 變化를 나타내었다. 여기서 보면 密度는 燒成溫度가 높을수록 增加하며 1700°C에서 5시간 燒成하였을 경우 理論密度²⁰⁾의 약 94.5%의 燒結體를 얻을 수 있었다.

III-3. Aging 處理 試片의 燒結特注

1700°C에서 5시간 燒成한 다음 1300°C에서 0, 24, 48, 72시간 aging 시킨 試片의 X-線 回折分析에 依한

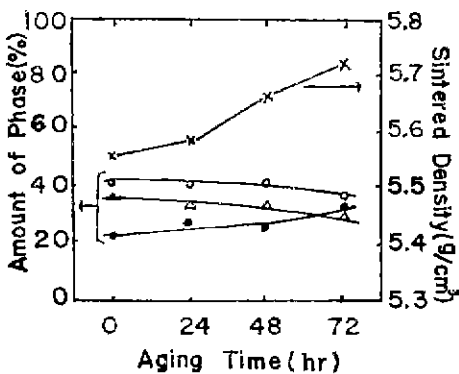


Fig. 6 The amount of monoclinic, tetragonal and cubic phase(volume %) and sintered density as a function of aging time at 1300°C after sintered at 1700°C for 5 hours.(●monoclinic, △cubic, ○tetragonal phase)

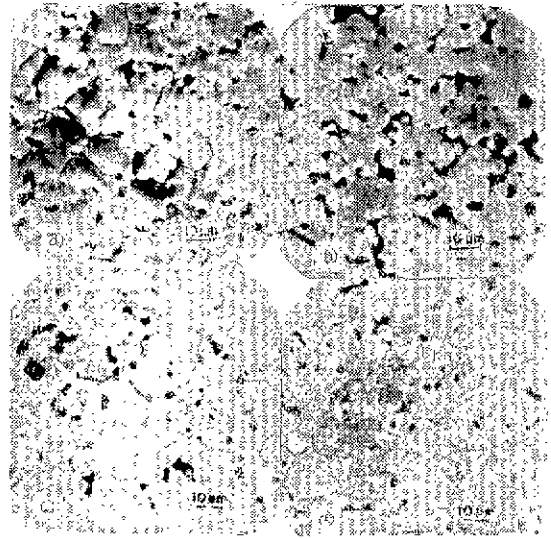


Fig. 7 The SEM photographs of polished surface fired at 1700°C for 5 hours, and aged at 1300°C for a) 0hr. b) 24hr, c) 48hr and d) 72 hours.(x 1000)

單斜晶, 正方晶 및 立方晶相의 量과 燒結密度를 Fig. 6에, SEM 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 全體的으로 Garvie 등²⁰⁾의 結果, 즉 立方晶 領域에서 1차 燒結하였을 경우와는 달리 모든 試片에서 어느程度的 單斜晶이 存在하는데 이것은 1次 燒結을 立方晶과 正方晶의 共存 領域에서 行하였기 때문에 燒結溫度에서 存在했던 正方晶의 경우 粒子가 임계크기 以上으로 커져 冷却時 單斜晶으로 轉移한 때문으로 생각된다. 또한 常溫에서 存在하는 正方晶相은 燒結溫度에서는 立方晶相이던 것이 冷却時 折出되어 나타난 것으로 推定된다²⁰⁾ 한편 SEM 사진에서 보듯이 存在하는 立方晶相의 粒子크기는 약 60~80μm로 거의 一定한데 이는 1300°C 程度的 溫度에서는 立方晶의 粒子成長은 어려운 것을

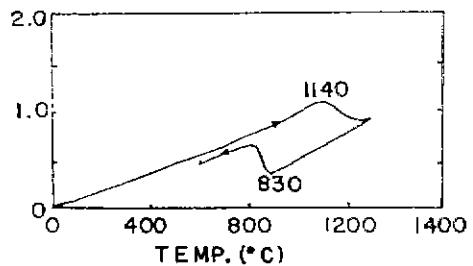


Fig. 8 Linear expansion of 7 mol% CaO-doped ZrO₂ specimen fired at 1700°C for 5hr and aged at 1300°C for 48hr.

意味한다. 그러나 比較의 粒子가 작은 正方晶相의 경우는 粒子가 계속 成長하는 것으로 報告되어 있다²⁰⁾. 한편 SEM 사진에서 正方晶相의 區別은 어려운데 이는 立方晶과 正方晶相이 coherent^{1,2,20)}하기 때문이다. 그리고 밀도는 aging 時間에 따라 약간의 增加를 보이고 있으며 單斜晶 및 正方晶相의 畧은 48時間까지는 그다지 變化가 없다가 72時間이 되었을 경우 약간의 正方晶相의 감소와 함께 單斜晶相이 增加함을 보이고 있다. Fig. 8에는 48時間 aging 시킨 試片의 열팽창曲線을 나타내었는데 전형적인 部分安定化 ZrO₂의 特性을 나타내고 있다.

III-4. Aging 試片의 機械的 性質

燒結한 試片의 機械的 性質을 測定함에 있어 K_{IC}를 擇하였기 때문에 比較의 燒結密度가 높은 것, 즉 1700°C에서 5時間 燒結後 aging 시킨 試片만을 取하여 K_{IC}를 測定하였으며 그 結果를 Fig. 9에 圖示하였다.

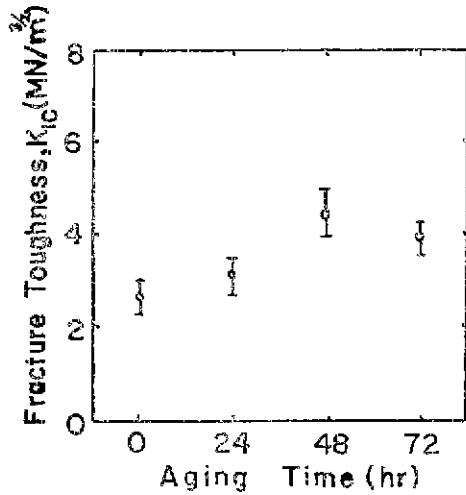


Fig. 9 Fracture toughness (K_{IC}) of 7mol% CaO-doped ZrO₂ specimen fired at 1700°C for 5hr as a function of aging time at 1300°C

더기서 보면 1次 燒成한 시킨 試片의 경우 K_{IC} 값이 약 2.7MN/m^{3/2}이었는데 24時間 aging 處理를 하였을 경우 ≈3.2MN/m^{3/2}이 되고 48時間 處理하면 ≈4.5 MN/m^{3/2}까지 增加하였다가 72時間이되면 다시 ≈4.1 MN/m^{3/2}로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 結果는 一般적으로 準安定 正方 ZrO₂相을 포함하는 部分安定化 ZrO₂의 경우 正方晶相의 응력 유도 相轉移에 의해 파괴인성의 增加되더^{1~3,17,20)}, aging 處理에 의해 折出 正方晶相의 粒子가 直径 크기인 60~90nm로 成長하던 파괴인성이 增加되나²⁰⁾ 이어상 粒子 成長이 일어

나도록 aging 時間이 길어지면 오히려 파괴인성의 값이 감소한다고 報告된 研究 結果^{17,20)}와 잘 一致하고 있다. 그러나 이와는 달리 單斜晶相이 存在하는 경우에는 冷却時 正方晶→單斜晶 轉移時 부피팽창에 따른 주위 matrix에 생기는 압축應力이나, 微細 均裂의 生成 때문에 파괴인성이 增加한다고 알려져 있으며⁴⁾ 한편 氣孔의 영향도¹⁴⁾ 고려하여야 한다. 따라서 本 實驗에서 求한 K_{IC} 값은 Garvie^{18,20)} 등의 結果 보다 전반적으로 낮지만 ≈2.7~4.5MN/m^{3/2}의 범위에서 파괴인성 값의 變化를 나타내는 理由는 正方晶相의 응력 유도 相轉移 効果¹⁾ 以外에 微細 均裂의 變形에너지 감소 効果⁴⁾와 存在하는 氣孔의 영향¹⁴⁾이 複合的으로 作用한 때문으로 推定된다. 또한 K_{IC} 測定後 試片을 粉砕하여 X-線 回折 分析한 結果, K_{IC} 測定前에 비해 單斜晶相의 畧이 급격히 增加한 사실로 미루어 正方晶相의 응력 유도 相轉移 效果임을 確認할수 있었으나 전자현미경의 分解能限界때문에 微細 均裂의 效果 및 氣孔의 영향을 體系的으로 考察할수는 없었다.

IV. 結 論

적용 證발법에 의해 만든 Zr 및 Ca의 混合鹽을 800°C 以上으로 燒소하여 Ca-PSZ 粉末을 製造하였으며, Ca-PSZ 粉末 및 燒結體의 物性과 파괴인성을 測定한 結果를 要約하면 다음과 같다.

- 1) 混合鹽의 燒소 溫度가 높아지면 正方晶相의 畧은 감소하고 單斜晶相의 畧은 增加하며 粒子크기는 커지는 反而 응점의 程度는 줄어든다.
- 2) 燒소 溫度가 增加하면 처음에는 燒結密度가 增加하다가 다시 감소하는 것으로 부터 粒子크기 및 응점 程度의 함수로 적정의 燒소溫度를 求할수 있었다.
- 3) 1700°C에서 5時間 燒結한 다음 1300°C에 0~72時間 aging 處理한 結果, aging 時間이 길어질에 따라 K_{IC} 값이 ≈4.5MN/m^{3/2}까지 增加하는데 이는 正方晶相의 응력유도 相轉移, 單斜晶相에 의한 微細 均裂의 效果 및 氣孔의 영향이 複合的으로 作用하여 K_{IC} 增加에 기여한 것으로 推定하며 한편 aging 時間이 너무 길어지면 單斜晶相의 增加와 더불어 K_{IC}가 감소하였다.

“이 論文은 1983年度 文教部 學術연구조성비에 依하여 연구되었음”

References

1) R. C. Garvie, et al., "Ceramic Steel?" Nature, 258 (1975) 703~704

- 2) D. L. Porter, et al., "Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia", *J. Am. Cer. Soc.*, **60** (3~4) 183~84 (1977).
- 3) D. L. Porter, et al., "Transformation toughening in Partially Stbilized Zirconia (PSZ)", *Acta Metall.*, **27**, (2) 1649~54 (1979).
- 4) N. Claussen, et al., "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** (6) 559-62 (1977).
- 5) N. Claussen, "Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO Particles in Ceramic Matrices", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (1~2) 85-86 (1978).
- 6) A. G. Evans, et al., "Review-Transformation in Ceramics; Martensitic Transformation in Crack-Tip Stress Fields," *ibid.*, **63** (5~6) 241-48 (1980).
- 7) E. C. Subbarao, et al., "Martensitic Transformation in Zirconia," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **21**, 9-40 (1974).
- 8) R. C. Garvie, "Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals," *J. Phys. Chem.*, **82** (2) 218-224 (1978).
- 9) G. K. Bansal, et al., "Precipitation in Partially Stabilized Zirconia," *J. Amer. Cer. Soc.*, **58** (5-6) 235-238 (1975).
- 10) R. C. Garvie, et al., "Structure and Thermomechanical Properties of Partially Stabilized Zirconia in the CaO-ZrO₂ System," *J. Am. Cer. Soc.*, **55** (3) 152-157 (1972).
- 11) D. J. Green, et al., "Microstrutural Development in Partially Stabilized ZrO₂ in the system CaO-ZrO₂," *J. Am. Cer. Soc.*, **57** (3) 136-39 (1974).
- 12) 전승범 外, "습식화학 방법에 의한 안정화된 ZrO₂ 의 제조 및 특성에 대한 연구", *요업학회지*, **16** (3) 155-163 (1979).
- 13) 고경규, "MgAl₂O₄-ZrO₂ 계에서 준안정 ZrO₂ 의 분산효과" 서울대학교 공학석사 학위논문 (1984).
- 14) 김진영 外, "Al₂O₃-ZrO₂ 계에서 기계적 성질에 미치는 준안정 정방 ZrO₂ 상의 효과", *요업학회지* **21** (2) 61-67 (1984).
- 15) R. C. Garvie, et al., "Phase Analysis in Zirconia System," *J. Am. Cer. Soc.*, **55** (6) 303-305 (1972).
- 16) R. A. Miller, et al., "Phase Stability in Plasma-Sprayed Partially Stabilized Zirconia-Yttria," pp. 241~253 in *Advanced in Ceramics*, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia, edited by A. H. Heuer, et al., The American Ceramic Society. Inc., (1981)
- 17) R. C. Garvie, et al., "Fracture Mechanics Study of Transformation Toughened Zirconia Alloy in the CaO-ZrO System"
- 18) R. C. Garvie, et al., "Strengthening of Lime-Stabilized Zirconia by Post Sintering Heat Treatment," *Mater. Sci. Res.*, **11** 263-74 (1978)
- 19) V. S. Stubican, "Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO-CaO," *J. Am. Cer. Soc.*, **60** (11-12) 534-37 (1977).
- 20) R. H. J. Hannink, et al., "Microstructural Changes during Isothermal Aging of a Calcia Partially Stabized Zirconia Alloy," pp. 116-136. in *Advance in Ceramics*, Vol. 3, "Science and Technology of Zirconia," The American Ceramic Society Inc., (1981).