

Properties of yttria-stabilized zirconia ceramics for optical ferrule

Kyu-Seog Hwang, Yeon-Hum Yun, Bo-An Kang, Sun-Ho Yang*, Jeong-Sun Oh**, Byung-Hoon Kim*** and Sang-Bok Kim†

School of Automotive & Mechanical Eng. and Institute of Industrial Technology, Nambu University, Gwangju 506-824, Korea

*Primepotek Co. Ltd., Gwangju 500-460, Korea

**Department of Chemistry, College of Natural Science, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

***Department of Ceramic Eng., Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received October 23, 2002)

(Accepted July 7, 2003)

Abstract In order to evaluate the properties of the sintered zirconia for optical ferrule, specimens were prepared at 1350, 1400 and 1450°C using starting materials supplied by A, B and C providers. Crystallinity, microstructure and mechanical strength were tested as a function of sintering temperature. Crystallinity of the sintered specimens was determined by X-ray diffraction analysis. A field emission-scanning electron microscope was used for studying the microstructure after sintering. Bending strength and Vickers' hardness were also examined by universal tester and 'Vickers' hardness tester, respectively. The specimen B sintered at 1350°C was favorable because of its high tetragonality and good mechanical strength for practical usage.

Key words Zirconia, Optical ferrule, Tetragonality

광패용 이트리아 안정화 지르코니아 세라믹스의 특성

황규석, 윤연흠, 강보안, 양순호*, 오정선**, 김병훈***, 김상복†

남부대학교 자동차기계공학부, 산업기술 연구소, 광주, 506-824

*프라임 포텍(주), 광주, 500-460

**조선대학교 화학과, 광주, 501-759

***전남대학교 세라믹공학과, 광주, 500-757

(2002년 10월 23일 접수)

(2003년 7월 7일 심사완료)

초 록 광패용 안정화 지르코니아 소결체의 특성을 평가하기 위하여, A, B와 C사의 원료를 이용하여 1350, 1400 및 1450°C로 소결하여 시편을 제작하였다. 각각의 열처리 온도에 따른 결정화도, 미세구조 및 기계적 특성을 조사하였다. X-선 회절 분석법과 전계방사 주사형 전자현미경을 이용하여 소결된 시편의 결정화도와 미세구조를 분석하였으며, 만능재료 시험기와 비이커스 경도계를 이용하여 꺾임 강도와 비이커스 경도를 측정하였다. 실용적인 측면에서 볼 때, 비교적 저온인 1350°C로 소결한 시편 B의 경우가 tetragonality도 높고 좋은 기계적인 강도를 나타냈다.

1. 서 론

지르코니아(ZrO_2)는 고융점이며 화학적으로 안정하고 내열성, 고인성, 고강도 및 내식성 등으로 인하여 기계구조용 재료로서 널리 사용되고 있다[1-3]. 그러나, 900°C 부근에서의 정방정(tetragonal) - 단사정(monoclinic)의

상전이에 따른 3~5%의 부피팽창으로 인한 균열 발생에 의하여 구조용 세라믹스로의 이용에 제한이 있으며, 이러한 단점을 극복하기 위하여 안정화제인 Y_2O_3 , MgO 또는 CaO를 첨가함으로써 고온상인 입방정(cubic)과 정방정을 석출시켜 정방정-단사정 전이를 억제한 부분 안정화 ZrO_2 (PSZ, Partially Stabilized Zirconia)를 제조하였다[4, 5].

1975년 Gracie 등[6]에 의해 PSZ의 기계적 물성이 검토되어, 이 계에 있어서는 정방정에서 단사정으로의 martensite 전이가 파괴에너지의 흡수에 이용된다는 사실

†Corresponding author

Tel: +82-62-970-0113

Fax: +82-62-972-6200

E-mail: saboki@mail.nambu.ac.kr

이 밝혀진 후에, PSZ의 응력유기상전이(SIPT, Stress Induced Phase Transformation)에 의한 고인성의 발현이 주목되기 시작했다. Gravie 등의 CaO-PSZ 연구에 대해서, Gupta 등[7]이 Y_2O_3 -PSZ에 대해서도 똑같은 효과를 확인했으며, 각종 세라믹스 중 최고의 꺾임강도를 나타내는 등의 특성때문에 PSZ는 기계구조용 세라믹스로서 극히 유망 시 되었다. 이들 재료의 기계적인 강도는 특히 입자의 크기에 큰 영향을 받으며, 일반적으로 $1\mu m$ 이하의 입자 크기일 때 큰 기계적 강도를 나타낸다.

따라서, 고강도의 ZrO_2 소결체를 제조하기 위해서는 먼저 나노크기이고, 잘 분산되어 있어서 응집되지 않고, 또한 순수하며 완전히 정방정으로 된 ZrO_2 분말을 제조하여 소결체의 제조에 이용하는 것이 소결체의 특성 향상에 있어서 선행되어야 할 과제이다. 특히 미세한 나노 분말을 사용하여 제조한 $1\mu m$ 이하의 입자 크기를 가진 소결체는 매우 높은 강도와 경도 값을 나타낸다[8].

본인 등은 1차 연구를[8] 통하여 5개의 원료 공급회사로부터 각각 다른 입자 형상 및 입도분포 특성을 가진 ZrO_2 분말을 공급 받아 3 mol% Y_2O_3 로 안정화된 정방정 ZrO_2 다결정(Y-TZP, Y_2O_3 -stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystal)을 제조하여 이들의 결정학적 및 미세구조적인 특성을 조사한 바 있다. 1차 연구를 통하여 본인 등은 미세한 입자크기와 높은 tetragonality를 가진 분말 원료로 제조된 Y-TZP 소결체가 가장 좋은 기계적 특성을 나타냄을 확인하였다.

본 연구에서는 현재 판매되고 있는 광패를 제품의 제조에 사용되고 있는 ZrO_2 원료인 A와 1차 연구에서 좋은 특성을 보인 원료 B와 C를 선택하여 비교 분석 하였다. 이 때, 원료 B와 C로 제조한 시편의 소결온도를 변화시켜 결정화도, 미세구조와 기계적 강도를 A와 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

3개의 각각 다른 ZrO_2 분말 원료 공급회사(A, B와 C사)로부터 공급받은 원료를 액상의 유기 결합제와 $100\sim 150^\circ C$ 에서 혼합한 후, 사출 성형으로 성형체를 제조하였다. 시판되고 있는 광패물과 같은 실린더형의 시편을 공기 분위기에서 $1350, 1400$ 과 $1450^\circ C$ 로 2시간 동안 소결하여 소결체를 제조하였으며, 냉각은 전기로 내에서 실시하였다.

소결체의 결정화도를 X선 회절 분석법(XRD, X-ray diffraction analysis, Rigaku Co., D-Max-1200)으로 분석하였고, 이 때 소결체를 마노유발을 이용하여 미분하여 사용하였으며 X선 회절 패턴은 $CuK\alpha$ 선을 이용하여 $20^\circ < 2\theta < 40^\circ$ 의 범위에서 각각 40 kV와 30 mA의 가

속 전압과 가속 전류로 분석하였다. 소결체의 tetragonality는 아래의 식을 이용하여 구하였다.

$$T(\%) = I_t(111)/I_m(111) + I_m(-111) + I_t(111)$$

여기에서 $I_m(111)$, $I_m(-111)$ 과 $I_t(111)$ 은 각각 단사정(111), 단사정(-111)과 정방정(111)의 반사면이다.

본 연구에 사용된 분말의 특성을 투과형 전자 현미경(TEM, Transmission Electron Microscope, JEOL Co., JEM-2000FXII, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

소결체의 표면 및 파단면의 미세구조는 전계방사 주사형 전자현미경(FE-SEM, Field Emission-Scanning Electron Microscope, Hitachi Co., S-4700, Japan)을 이용하여 관찰하였으며, 꺾임 강도와 비이커스 경도는 재료 만능 시험기(Universal tester, Instron 4302, Instron Co., England)와 비이커스 경도 측정기(Vickers' hardness tester, Shimadzu Co., HMV-2 series, Japan)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 본 연구에 사용한 지르코니아 원료 분말의 TEM 사진을 나타냈다. TEM 분석 전에 원료는 분쇄하지 않고 분석에 이용하였다. C사의 원료는 직경이 약 $100\sim 150\text{ nm}$ 정도의 형상을 하고 있었으며, 반면에 A사와 B사의 원료는 100 nm 이상의 응집체가 관찰되고 있기는 하지만 평균적으로 50 nm 이하의 입자 크기를 나타냈다.

Fig. 2에 본 연구에서 사용한 지르코니아 원료 분말의 XRD 패턴을 나타냈으며, 전체적으로 정방정과 단사정상의 혼합 스펙트럼을 나타냈다. A와 B사의 원료는 (111)과 (220) 반사면($2\theta = 30\sim 31^\circ$ 와 $2\theta = 49\sim 50^\circ$) 부근에 존재하는 정방정상의 강도가 매우 높은 값을 나타냈다. 그러나, C사에서 공급한 지르코니아 원료의 정방정상의 피크강도는 매우 낮은 값을 나타냈으며, A, B사와 비교하여 단사정상의 강도도 높지 않았다.

일반적으로 입자의 결정화도는 입자의 성장과 관련이

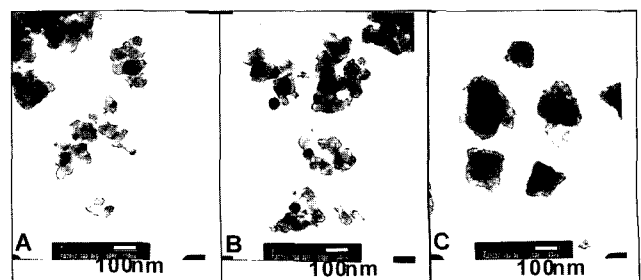


Fig. 1. TEM bright-field image of the YSZ powders.

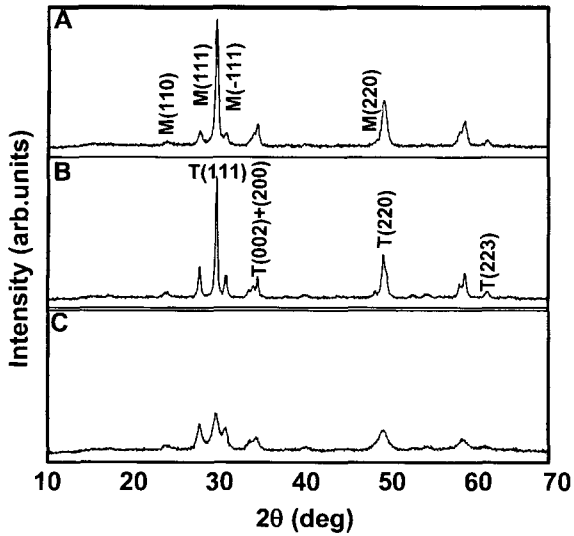


Fig. 2. XRD patterns for the raw materials.

크며, 이에 따라 입자의 성장에 따라 분말의 비표면적이 감소하고 XRD 피크의 강도도 증가하게 된다[9]. 그러나 Figs. 1과 2에 나타난 바와 같이 C사의 원료는 A와 B 사의 원료와 비교하여 상대적으로 큰 입자 크기를 나타냈으나, 결정화도는 매우 낮았다. 본 연구에서는 원료의 형상 변화를 방지하기 위하여 분쇄를 실시하지 않고 TEM 분석을 행하였으므로 입자의 응집 등을 배제할 수 없으므로, C사의 원료에 대한 보다 정확한 입도 분석 데이터를 얻기 위하여 용매를 이용한 입도분석을 2차 실험에서 실시할 예정이다.

Figs. 3과 4에 B와 C사의 원료를 사용하여 1350,

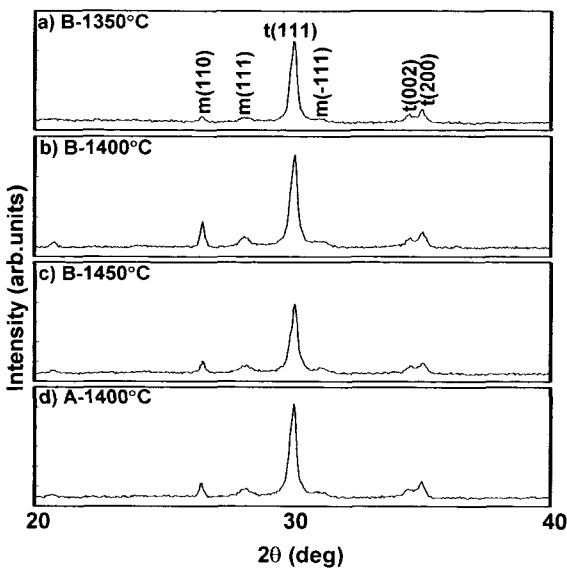


Fig. 3. XRD patterns of the specimen B sintered at 1350°C (a), at 1400°C (b) and at 1450°C (c), and the specimen A sintered at 1400°C (d).

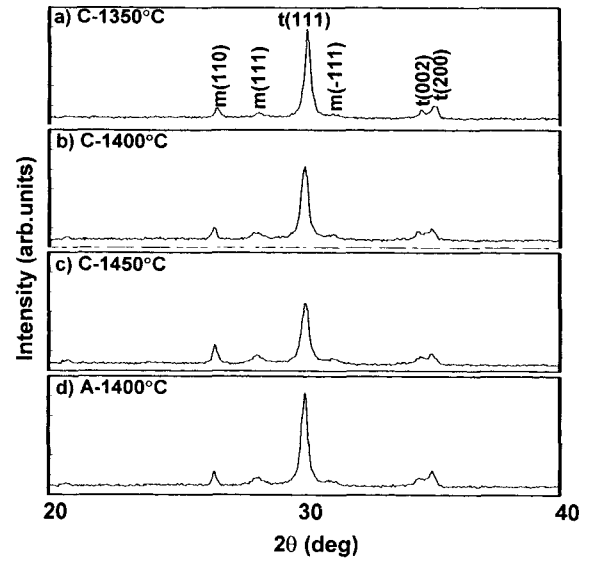


Fig. 4. XRD patterns of the specimen C sintered at 1350°C (a), at 1400°C (b) and at 1450°C (c), and the specimen A sintered at 1400°C (d).

1400과 1450°C의 온도로 소결한 소결체의 XRD 회절 패턴을 시편 A와 비교하여 나타냈으며, Figs. 1과 2에 나타난 바와 같이 정방정과 단사정 Y-TZP를 제외한 회절피크는 검출되지 않았다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 시편 B는 1400°C에서 정방정(111)반사면에 의한 회절 피크강도가 가장 높았으며, 1450°C로 소결온도가 증가함에 따라 결정성이 점차적으로 감소하였다. 한편 시편 C의 경우는 소결온도의 증가에 따라 정방정(111) 반사면에 의한 회절 피크가 점차적으로 감소하는 경향을 보이고 있다(Fig. 4).

보다 정확하게 정방정과 단사정에 의한 회절 피크 강도를 비교하기 위하여, 정방정(111), 단사정(110), 단사정(111) 및 단사정(-111)의 피크 강도를 Fig. 5에 그래

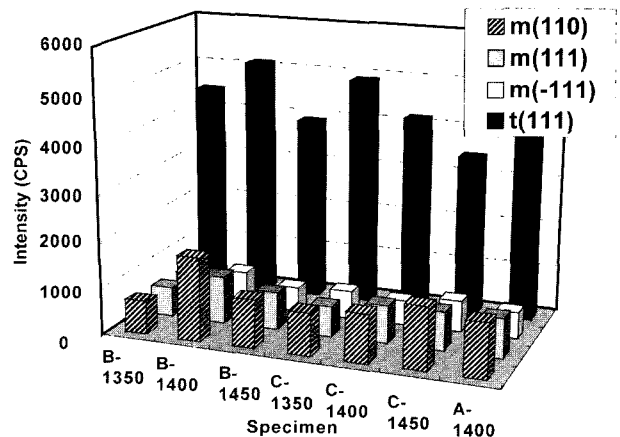


Fig. 5. XRD peak intensities of tetragonal or monoclinic reflections [m(110) : monoclinic(110), m(111) : monoclinic(111), m(-111) : monoclinic(-111) and t(111) : tetragonal(111)].

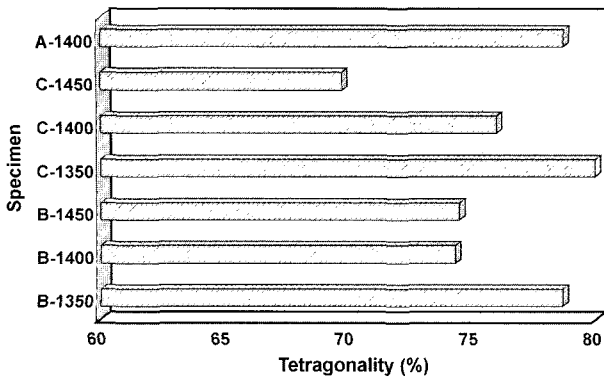


Fig. 6. Variation of tetragonality of specimens at various sintering temperatures.

프로 나타내 보았다. 1400°C로 소결한 시편 B와 1350°C로 소결한 시편 C의 정방정(111)면에 의한 피크강도가 다른 시편들에 비해 높은 값을 보이고 있다. 또한 1400°C로 소결한 시편 B의 정방정에 의한 피크강도가 1차 연구에서 [8] 가장 좋은 기계적 강도와 치밀한 미세 소결 조직을 나타냈던 1400°C로 소결한 시편 A와 거의 비슷한 높은 값을 보이고 있으나, 단사정(110)면에 의한 회절피크의 강도 또한 다른 시편들에 비하여 매우 높았다.

소결 시편의 결정구조를 비교해 보기 위하여, Fig. 6에 소결 시편의 tetragonality 변화를 나타냈다. 1450°C

로 소결한 시편 C를 제외하고는 모든 시편의 tetragonality는 70 % 이상으로 매우 높았다. 그러나, 시편 B와 C의 경우에는 소결온도가 1350°C에서 1450°C로 증가함에 따라 tetragonality는 감소하였다. 따라서 시편 B와 C의 경우에는 1450°C 보다는 낮은 온도에서 소결하는 것이 소결체의 tetragonality를 증가 시키는데 더 효과적일 것으로 생각되며, 가장 높은 tetragonality(79.95 %)는 시편 C를 1350°C로 소결했을 때, 얻을 수 있었다.

Figs. 7과 8에 소결된 시편의 파단면을 FE-SEM으로 관찰한 사진을 나타냈다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 모든 시편이 0.2~0.4 μm 크기의 잘 발달된 입자를 가진 구조를 보였으며, 시편의 파괴가 입자의 내부와 입자 사이에서 동시에 일어나고 있었다. 그러나 시편 C의 경우는 Figs. 7의 (d), (e) 및 (f)에 나타난 바와 같이 약간의 기공이 소결체의 내부에 존재하고 있었다.

Fig. 9에 소결체의 꺾임강도 값을 나타냈다. 시편되고 있는 표준 시편인 A가 가장 높은 꺾임 강도 값을 보였으며, 시편 B는 비교적 높은 강도값을 보인 반면에 현미경 관찰에서 내부에 약간의 기공이 존재했던 시편 C는 매우 낮은 꺾임 강도 값을 갖고 있었다. 이는 소결체 C의 내부에 존재하는 기공이 시편의 기계적 강도를 낮춘 결과로 사료된다.

소결된 시편의 경도를 분석하기 위하여 비커스 경도계로 시험한 결과를 Fig. 10에 나타냈다. 1350°C로 소결

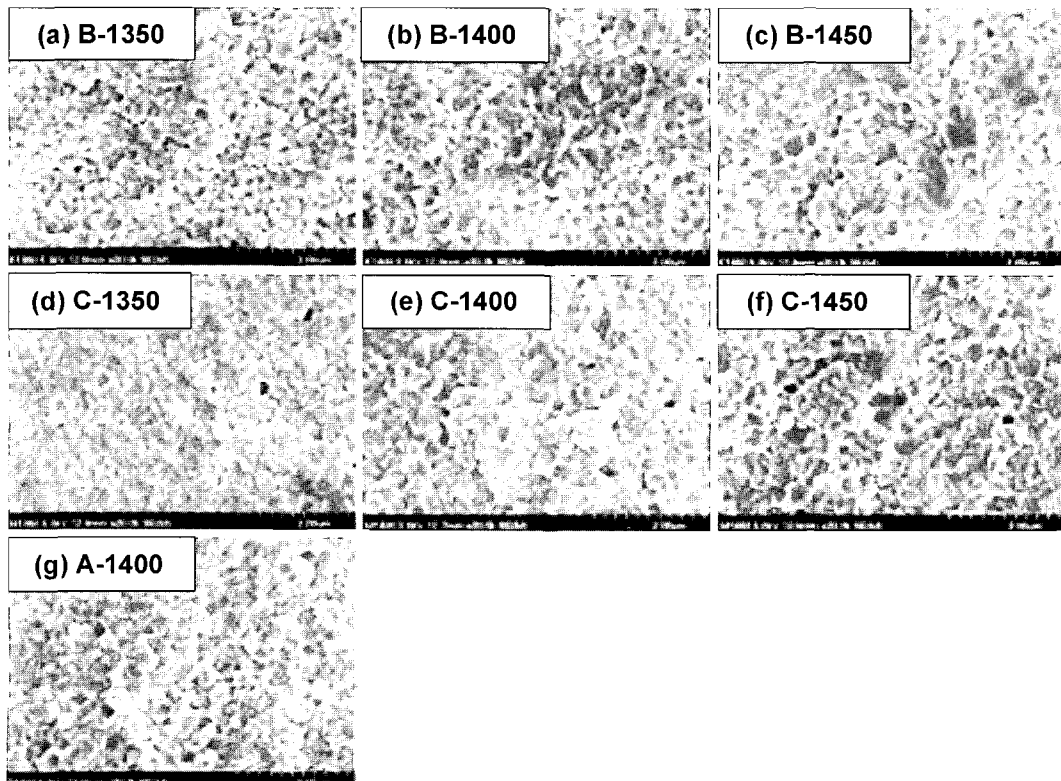


Fig. 7. FE-SEM images of fractured cross section of the specimens (×20,000).

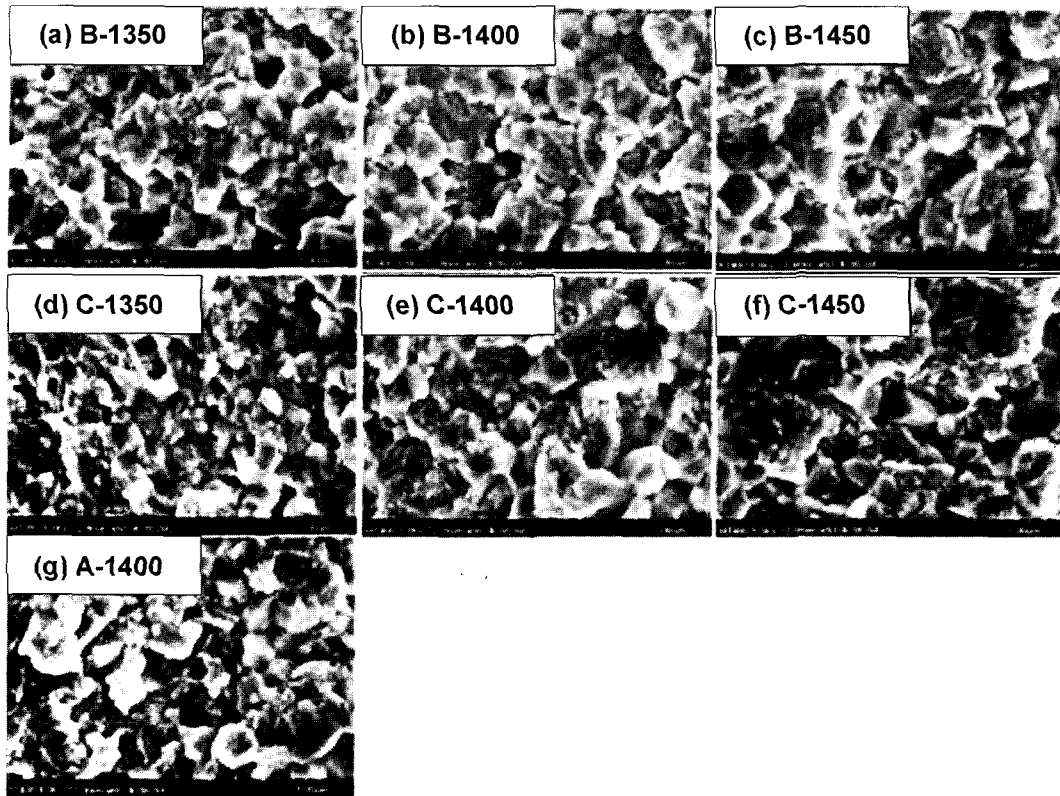


Fig. 8. FE-SEM images of fractured cross section of the specimens ($\times 50,000$).

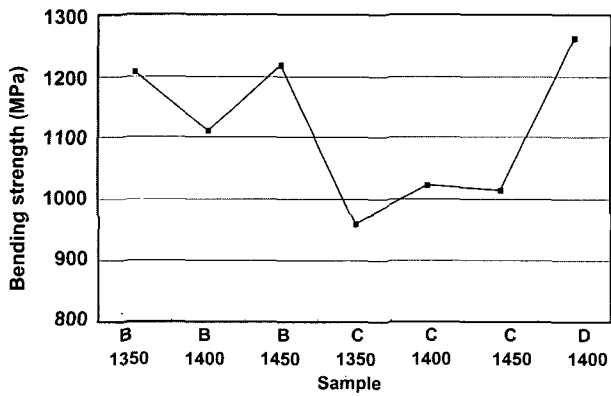


Fig. 9. Bending strength of the specimens at various sintering temperatures.

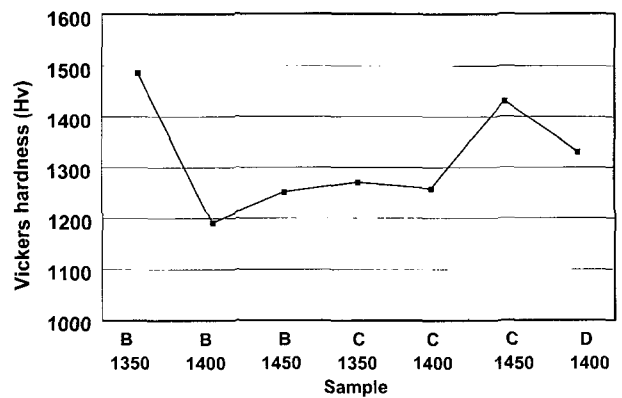


Fig. 10. Vickers' hardness of the specimens at various sintering temperatures.

한 시편 B와 1450°C로 소결한 시편 C가 가장 높은 경도값을 나타냈다. 그러나 시편 C의 경우에는 실용화가 가능한 1200 이상의 높은 비이커스 경도값을 보였으나, 소결체의 내부에 존재하는 기공과 낮은 꺾임 강도 값은 실용화에 큰 걸림돌이 될 것으로 생각된다. 또한 시편 B의 경우에는 고온 소결에서 약간 경도가 감소하는 경향을 보였는데, 이는 Fig. 7의 (c)에 나타난 것처럼 소결체에 존재하는 약간의 유리상이 경도의 감소를 가져온 것으로 생각된다. 따라서 시편 B의 경우는 소결체가 높은 tetragonality와 좋은 기계적 특성을 발현하기 위해서

는 낮은 소결온도가 효과적일 것으로 생각된다.

Fig. 11에 1350°C로 소결된 시편 B를 이용하여 제조한 광페롤의 표면 미세구조와 완성품의 사진을 나타냈다. Fig. 11의 (a)에 나타난 것처럼 1 μm 이하의 미세한 입자가 매우 치밀하게 성장해 있었다. 본 연구에서 제조한 시편 B의 경우에는 소결 후에 ZrO_2 소결체의 입계 등에서 일반적으로 나타나는 기공이나 결함 등을 거의 발견하기 어려웠으며, 연마 공정을 거친 후 기계가공 등의 과정에서 발생한 스크래치 등의 결함을 제거한 결과, 매끄러운 표면특성을 가진 제품을 제조할 수 있었다.

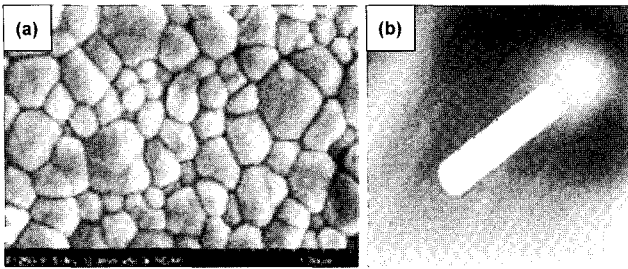


Fig. 11. Surface morphology (a) and photograph (b) of prepared optical ferrule sintered at 1350°C by using raw material B.

4. 결 론

본인 등의 1차 연구를 통하여 가장 좋은 소결성을 보였던 두 회사의 광페룰용 ZrO_2 원료(B와 C)를 선택하여 현재 상용화 되어 있는 원료로 제조한 시편(A)과 비교 분석을 행하였다. 시편 B와 C의 경우에는 저온 소결($<1400^\circ C$) 소결체의 tetragonality를 높이는데 효과적이었으며, 소결체의 파단면을 FE-SEM으로 관찰한 결과에 따르면, 모든 소결 시편이 $\sim 1 \mu m$ 크기를 가진 입자로 성장하여 있었다. 시편 B의 경우에는 1350°C의 소결온도가 tetragonality와 기계적 강도를 높이는데 더 효과적이었으며, 시편 C의 경우에는 소결체의 낮은 꺾임 강도와 내부에 존재하는 기공 등의 결함을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 한국과학재단 산업현장 기술지원 과제의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다. 또한 FE-SEM 분석을 해주신 한국기초과학지원 연구소 광주 분소 오석균 선생님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] W. Pada and K. Haberko, "Zirconia stabilized with a mixture of the rare earth oxides", *J. Eur. Ceram. Soc.* 10 (1992) 453.
- [2] G.S.A.M. Theunissen, A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, "Effect of dopants on sintering behaviour and stability of tetragonal zirconia ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 9 (1992) 251.
- [3] M.V. Swain and L.R. Rose, "Strength limitation of transformation-toughened zirconia alloys", *J. Am. Ceram. Soc.* 69(7) (1986) 511.
- [4] T. Sato and M. Shimada, "Control of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water", *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 3988.
- [5] J.G. Duh, H.T. Dai and B.S. Chiou, "Sintering, microstructure, hardness, and fracture toughness behavior of $Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* 71(10) (1988) 813.
- [6] R.C. Gravie, R.H.J. Hannink and R.T. Pascoe, "Ceramic steel?", *Nature* 258(5537) (1975) 703.
- [7] 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(7) (1978) 1464.
- [8] S.H. Yang, S.B. Kim, B.A. Kang, Y.H. Yun, Y.H. Kim and K.S. Hwang, "Preparation of yttria-stabilized tetragonal zirconia ceramics for optical ferrule", *J. Mater. Syn. & Proc.* 9(5) (2001) 275.
- [9] E.K. Hur and J.S. Kim, "Synthesis of nano-sized NiCuZn-ferrites for chip inductor and properties with calcination temperature", *J. Kor. Ceram. Soc.* 40(1) (2003) 31.