

HIP법으로 제조한 (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체의 기계적 특성

이득용 · 김대준* · 이명현* · 황해진**

대림대학 금속재료과

*KIST 재료연구부

**일본 나고야 공업기술연구소

(1999년 10월 2일 접수)

Mechanical Properties of Hot Isostatic Pressed (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ Composites

Deuk-Yong Lee, Dae-Joon Kim*, Myung-Hyun Lee* and Hae-Jin Hwang**

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Daehim College of Technology, Anyang 431-715, Korea

*Materials Research Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

**Engineering Ceramics Laboratory, National Industrial Research Institute of Nagoya, Nagoya 462, Japan

(Received October 2, 1999)

초 록

90.24 mol% ZrO₂-5.31 mol% Y₂O₃-4.45 mol% Nb₂O₅ 조성의 (Y,Nb)-TZP와 (Y, Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체를 1500°C에서 2 시간 1차 소결하고 1500°C에서 100 MPa의 압력 하에서 30분간 2차 hot isostatic press (HIP)하여 제조하였다. HIP한 시편들을 상압소결과 hot-press법으로 제조한 시편들과 기계적 특성을 비교 조사하였다. 제조공정에 상관없이 시편들은 180°C 온도와 3.5 MPa 수증기 압력 하에서 20 시간 열처리를 하여도 정방정에서 단사정으로 상전이가 전혀 일어나지 않는 우수한 상 안정성이 관찰되었다. 1차 소결한 (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체와 HIP한 복합체의 경우 2.8 μm Al₂O₃ 입자가 30 vol% 첨가되었을 때 최적의 기계적 특성이 관찰되었다. HIP한 (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체의 경우 최적의 강도와 인성값은 각각 944 MPa, 9.9 MPa·m^{1/2}이었다. 본 복합체의 인성 증가 기구는 결정립 가로 인화, 균열편향, K_{IC}/R-curve 효과에 의한 것으로 추정된다.

ABSTRACT

(Y,Nb)-TZP with a composition of 90.24 mol% ZrO₂-5.31 mol% Y₂O₃-4.45 mol% Nb₂O₅ and (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ composite were sintered for 2 h at 1500°C and subsequently isostatically hot pressed for 0.5 h at 1500°C under 100 MPa in argon gas to evaluate mechanical properties of (Y,Nb)-TZPs, prepared by different methods. Regardless of preparation methods, no monoclinic ZrO₂ phase was observed for specimens after annealing for 20 h at 180°C under 3.5 MPa water vapor pressure, indicating that specimens are stable under autoclave conditions. The optimized mechanical properties of the sintered (Y, Nb)-TZP/Al₂O₃ composite and the HIPed (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ composite were observed when 30 vol% of 2.8 μm Al₂O₃ was added respectively. The optimized strength and fracture toughness of the HIPed (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ composite were 944 MPa and 9.9 MPa·m^{1/2}, respectively. The increase in fracture toughness of the composite is likely attributed to the combined effects of grain bridging, crack deflection, and K_{IC}/R-curve toughening.

Key words : ZrO₂, Dental Implant Abutment, Hot Isostatic Press, K_{IC}/R-Curve Toughening

1. 서 론

생체재료용 세라믹으로써 지르코니아는 생체 친화성 재료로 우수한 강도와 인성을 갖고 있으나 공기중에서 100~400°C 온도에서 장시간 사용 시 정방정에서 단사정으로 상전이가 일어나는 저온열화 (low temperature degradation) 현상에 의한 기계적 불성 저하로 사용에 제약이 되어왔다.^{1,2)} 수분 분위기 하에서는 Zr-O-Zr과 H₂O

와의 반응 때문에 저온열화 현상이 더욱 심화되었다.³⁾ 생체재료중 인공치아 (dental implant)로 사용되는 지르코니아는 시술 전 120°C 온도부근에서 멸균작업 (sterilization)을 행하여야만 하고, 시술 후에는 구강 내에서 분비되는 타액 분위기 하에서 사용되어야 하므로 혹독한 분위기 하에서의 저온열화 현상을 제거하는 것은 필수적이다. 저온열화 현상을 억제하기 위하여 최근까지 많은 연구가 진행되어 왔다.³⁻⁶⁾ 일반적으로 저온열화를 제어하는 세가

지 방법은 결정립 크기를 0.5 μm 이하로 작게 하거나, 안정화제를 첨가하거나,^{3,5)} 복합체를 제조하는⁶⁾ 것이다.

지르코니아에 안정화제인 Y_2O_3 ,³⁾ CeO_2 ,⁴⁾ TiO_2 ⁵⁾ 및 Al_2O_3 ⁶⁾를 첨가한 경우 상 안정성이 증진되었다고 보고되었다. Y_2O_3 가 첨가된 지르코니아의 (Y-TZP) 경우 Al_2O_3 를 20~40 wt% 첨가하여 hot isostatic press (HIP)법으로 복합체를 제조한 결과, 강도가 2 GPa의 높은 값을 보였으나 180°C의 autoclave에서 5시간 열처리하면 저온 열화에 의하여 단사정 상이 25% 관찰되었다.⁷⁾ CeO_2 와 Al_2O_3 를 첨가한 (Y,Ce)-TZP/ Al_2O_3 복합체의 경우에도 180°C의 뜨거운 물에서 5시간 열처리하였을 때 10%의 저온열화 현상이 발생하였다.⁸⁾

최근에 불안정화제인 5가 산화물의 Nb_2O_5 나 Ta_2O_5 를⁹⁾ 3가 산화물인 Y_2O_3 와 함께 적절히 지르코니아에 첨가한 지르코니아 고용체 ((Y,Nb)-TZP)가 우수한 상 안정성을 보인다고 보고되었다.⁶⁾ 1550°C 온도에서 15 시간 소결한 (Y,Nb)-TZP는 평균 결정립 크기가 4.6 μm ¹⁰⁾인데도 불구하고 Y-Nb ordering¹¹⁾과 산소공공의 수 감소^{10,12)}에 의하여 150°C~250°C 온도와 4 MPa 압력의 수증기 분위기 하에서 5시간 열처리를 하여도 정방정에서 단사정으로 상전이가 전혀 일어나지 않는 상 안정성이 관찰되었다.⁶⁾ 또한, (Y,Nb)-TZP 단미체와 Al_2O_3 가 첨가된 복합체를 이용하여 ISO 10993-1 기준에 의한 생체 적합성 실험과 생체 실험 결과가 보고되었다.¹⁾ 생체 적합성 실험은 독성 실험 (cytotoxicity test)중 세포 증식과 생존을 검사 (cell growth and survival test), Millipore 여과지 실험과 Agar overlay 검사를 시행하였고, 동물실험중 피하조직 메식범 (subcutaneous implant test)을 이용하여 생체실험을 하여 연조직 (soft tissue)과 생체적합성을 평가하였다. 실험결과, 독성이 전혀 발생하지 않으며 세포 증식이 정상적이었고, 동물 피하조직에 매식한 후 12주 후에는 동물 조직내부에 규칙적인 섬유결합 조직성 피막으로 덮여 있으며 염증세포가 전혀 발생하지 않는 등 생체 적합성 (biocompatibility)이 우수한 것으로 발표되었다.¹⁾

우수한 상 안정성과^{6,9,10)} 생체 적합성에도¹⁾ 불구하고 상압소결법으로 제조한 (Y,Nb)-TZP의 강도값은 540 MPa로¹⁰⁾ 상용 3Y-TZP의 800 MPa에⁶⁾ 비해 현저히 낮은 값을 보였다. 강도값을 증진시키고자 (Y,Nb)-TZP를 1400°C에서 30 MPa의 압력 하에서 1시간 hot-press (HP)법을 이용하여 제조한 결과 1010 MPa의 높은 강도값이 관찰되었다.¹³⁾ 하지만, 400°C 이상의 온도에서 열처리 시 제조공정 중에 유입된 CO가 CO_2 기스로 휘발하면서 시편표면에 공동 (cavity)이 형성되어 강도값이 저하되는 고온열화 (high temperature degradation) 현상이 발생하였다.¹³⁾ 따라서, 본 연구에서는 상압소결법과 HP법으로 제조한 상구조상의 (Y,Nb)-TZP 문제점등을 보완하고자

HIP 방법을 이용하여 원편형 시편을 제조하여 이축강도 (biaxial strength) 실험법으로 기계적 특성을 조사하였고, 강도값을 더욱 증가시키기 위하여 (Y,Nb)-TZP에 Al_2O_3 를 첨가한 (Y,Nb)-TZP/ Al_2O_3 복합체를 제조하여 비교하였다.

2. 실험방법

(Y,Nb)-TZP를 제조하기 위하여 ZrO_2 (Tosoh Inc., Tokyo, Japan), Y_2O_3 (Aldrich Inc., 99.99%, USA), Nb_2O_5 (Aldrich Inc., 99.9%, USA)를 출발물질로 사용하여 혼합된 분체를 폴리에틸렌 병에 지르코니아 볼과 함께 에탄올을 매체로 하여 24시간동안 습식 혼합하여 90.24 mol% ZrO_2 -5.31 mol% Y_2O_3 -4.45 mol% Nb_2O_5 의 (Y,Nb)-TZP를 원료 조성물을 준비하였다. 건조된 혼합 원료 분말을 1100°C에서 4시간 하소한 다음 attrition mill을 이용하여 지르코니아 볼과 에탄올을 매체로 하여 480 rpm의 속도로 2시간 분쇄하였다. (Y,Nb)-TZP/ Al_2O_3 복합체의 경우에는 건조된 (Y,Nb)-TZP 분말에 2.8 μm Al_2O_3 입자를 부피비로 10~40% 첨가한 후 지르코니아 볼과 에탄올을 매체로 하여 24시간 습식 혼합하였다. 건조된 분말은 100 메쉬 체에서 체조립하여 과립을 얻었으며 1차 성형후 140 MPa의 압력으로 정수압 성형하였다. 원편형 성형체는 6°C/min의 속도로 900°C까지 승온시킨 후 3°C/min의 속도로 (Y,Nb)-TZP는 1450°C~1650°C, (Y,Nb)-TZP/ Al_2O_3 복합체는 1500°C까지 승온한 후 2 시간 유지한 후 로냉하였다. 1차 소결한 시편을 HIP 장비에 넣어 Ar 가스를 이용하여 27 MPa/h의 승압속도와 400°C/h의 승온속도로 증가시킨 후 소결온도인 1500°C에서 100 MPa의 압력에서 30분간 유지하여 제조하였다.^{7,14)}

소결체 시편의 길보기 밀도는 아르키메데스 방법을 이용하여 측정하였으며 미세구조는 소결시편의 표면을 자동연마기로 1 μm 까지 연마한 후 소결온도보다 50°C 낮은 온도에서 12분간 에칭 후 주사전자현미경 (SEM)을 이용하여 관찰하였다. 결정립 크기는 SEM 사진으로부터 linear intercept 방법으로 측정하였다.¹⁵⁾

연마한 시편들은 연마 중 발생할지 모를 잔류응력을 제거하기 위하여 1200°C에서 2시간 열처리하였다. 시편의 강도값은 이축강도 실험법으로^{16,17)} 측정하였다. 이축 강도 실험을 위한 측정 지그의 제일 위에 존재하는 steel ball은 직경 12.7 mm로 crosshead와 만나는 부분이고, 그 밑의 top plate는 경화강으로 제작된 3개의 직경 1.6 mm의 원통형 실린더들은 하중이 시편에 직각으로 전파되도록 고안되었다. 바닥부분에 있는 bottom plate는 시편이 수평을 유지하면서 정중앙에 위치할 수 있도록 12

mm의 직경에 120° 각도마다 위치하는 3개의 3.175 mm 크기의 steel ball들이 존재하여 그 위에 시편을 위치할 수 있도록 제작되었다. 시편의 두께마다 stress rate가 23 MPa/s가 되도록 crosshead speed를 ASTM F394-78 규격의 표준 그래프에 의거 결정하고, 만능시험기 (Instron, Model 4465, UK)를 이용하여 시편을 이축강도 지그 위에 위치한 후 시편과 지그 사이에 하중이 균일하게 전파되도록 폴리에틸렌 필름을 위치한 후 파단하여 이축강도를 결정하였다.¹⁶⁾ 파괴인성은 indentation-strength 방법으로 측정하였다.^{16,17)} 원관형 소결체 중심부에 비커스 압흔체를 이용하여 균열의 길이가 압흔체 대각선의 길이보다 2.5 배가 넘는 490 N의 하중으로 압흔한 후 수분에 의한 균열 전파를 방지하기 위하여 실리콘 오일을 도포하였다. 압흔한 시편들은 이축강도 측정법과 같은 방식으로 파단한 후 Chantikul 등이¹⁸⁾ 제안한 식을 이용하여 파괴인성값을 계산하였다. 파괴인성값 결정시 강도와 탄성계수의 비는 시편 표면에 Knoop 압흔체를 이용하여 압흔체 모서리 부분에 균열이 발생하지 않는 하중의 조건에서 압흔한 후 압흔체의 대각선의 길이를 측정하여 Marshall 등이¹⁹⁾ 제안한 식에 의거 결정하였다.

시편의 상 안정성 실험은 180°C 온도와 35 MPa 수증기 압력 하에서 20시간 유지시킨 후 X-선 회절분석기를 이용하여 상 분석을 하였으며, 단사정 상분율은 Garvie와 Nicholson이 제안한 방법에²⁰⁾ 의거 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

1450°C-1650°C 온도에서 2시간 1차 소결한 (Y, Nb)-TZP 시편과 1차 소결 후 1500°C 온도에서 30분간 HIP한 시편들의 상대밀도 값이 Fig. 1에 도시되어있다. 1450°C 온도에서 1차 소결한 (Y,Nb)-TZP의 경우 상대밀도가 95.7%로 가장 작았으나 소결온도가 증가할수록 밀도 값은 98.8%까지 증가하였다. 하지만, HIP한 모든 시편의 소결밀도는 이론밀도의 99.8% 이상이었다. Fig. 2에서 보는 것처럼 HIP한 시편들의 강도값은 1차 소결온도가 1450°C에서 1650°C로 증가함에 따라 감소하였다. Table I에 요약된 것처럼 1차 소결온도가 증가함에 따라 지르코니아의 평균 결정립 크기는 0.72 μm에서 3.28 μm로 증가하였는데, 결정립 크기의 증가는 Hall-Petch 관계식의 강도와 결정립 크기의 상관관계에 의거 강도값은 감소하였다.²¹⁾ 인성값은 1차 소결온도가 1500°C까지 급격히 증가하다가 서서히 증가하는 경향을 보였다. 응력유기 상변태 (stress-induced phase transformation)로 인한 파괴인성의 증진 효과를 조사하기 위하여 HIP한 (Y, Nb)-TZP 파단면을 X-선 회절분석하여 단사정 량 (m-ZrO₂)을 측정된 결과, 소결온도가 1450°C에서 1650°C로

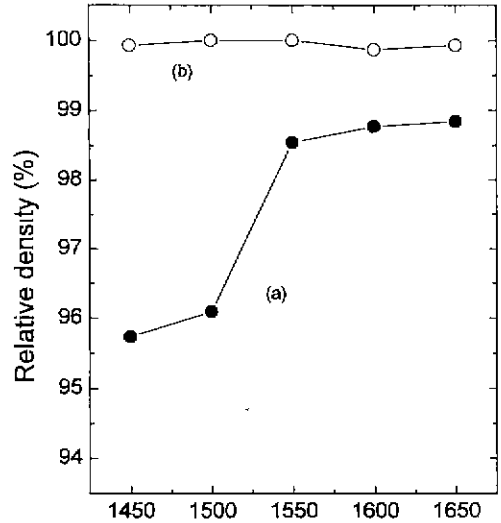


Fig. 1. Relative densities of (Y,Nb)-TZPs; (a) sintered for 2 h at temperatures from 1450°C to 1650°C in air and (b) subsequently isostatically hot-pressed for 0.5 h at 1500°C under 100 MPa in argon gas.

Table I Grain Size of (Y,Nb)-TZP Sintered for 2 h at Variable Temperatures in Air and Subsequently Isostatically Hot-Pressed for 0.5 h at 1500°C under 100 MPa in Argon Gas

Sample	1st sintering temperature (°C)				
	Grain size (μm)				
	1450	1500	1550	1600	1650
(Y, Nb)-TZP	0.72	1.26	1.60	2.68	3.28

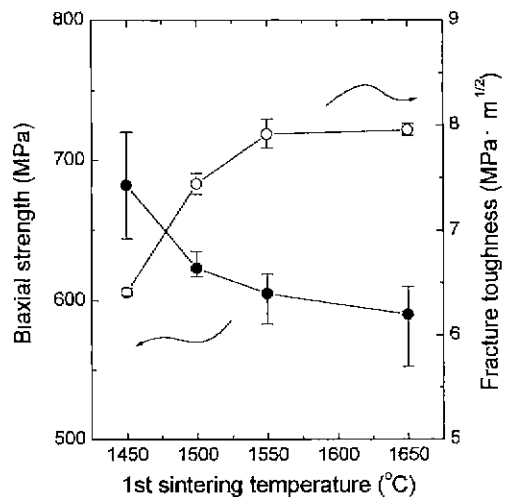


Fig. 2. Strength and fracture toughness of (Y,Nb)-TZPs sintered for 2 h in air and subsequently isostatically hot-pressed for 0.5 h at 1500°C under 100 MPa in argon gas.

50°C씩 증가함에 따라 26.3%, 37.1%, 38.0%, 40.1%, 40.2%로 증가하였다. 소결온도 증가함에 따라 Fig. 2에 서처럼 (Y,Nb)-TZP의 인성값 증가는 파단면의 m-ZrO₂ 변화와 유사한 경향을 보였다. 그러므로, HIP한 (Y,Nb)-TZP의 인성값의 증가는 응력유기 상변태 효과 (stress-induced phase transformation toughening)에 기인하였다.²²⁻²⁶⁾

세가지 다른 방법으로 제조된 (Y,Nb)-TZP의 강도와 인성값들이 Fig. 3에 도시되어있다. 1400°C 온도에서 30 MPa의 압력으로 1 시간 HP한 시편의 경우 강도와 인성값은 각각 1010 MPa, 7.4 MPa·m^{1/2}이었다.¹⁵⁾ HIP한 시편의 강도와 인성값은 각각 630 MPa, 7.5 MPa·m^{1/2}로 HP 시편보다 강도값은 낮았다. 하지만, HP 시편의 경우 HP 제조공정 중에 graphite 몰드의 산화에 의하여 시편에 유입된 CO가 400°C 이상의 온도에서 열처리 시 CO₂ 가스로 휘발하면서 시편표면에 공동을 형성시켜 강도 값이 급격히 저하되는 고온열화 현상으로 구조재료로 사용하기에는 부적합하였다.¹⁵⁾ HIP한 시편의 기계적 특성은 1차 소결한 (Y,Nb)-TZP의 강도와 인성값인 500 MPa, 5.0 MPa·m^{1/2}보다는 우수하였으나 HP한 시편의 강도값인 1010 MPa보다는 낮았다. HIP한 (Y,Nb)-TZP의 평균 결정립 크기는 1.26 μm로 HP한 시편의 평균 결정립 크기인 0.48 μm보다 두배이상 크므로 HIP 시편의 낮은 강도값은 Hall-Petch 관계식에 따른 평균 결정립 크기 차이 때문으로 추정된다.²¹⁾

(Y,Nb)-TZP에 2.8 μm 크기의 Al₂O₃ 입자를 부피비로 20% 첨가하여 1550°C에서 2 시간 상압소결한 (Y,Nb)-

TZP/Al₂O₃ 복합체의 경우 우수한 강도와 인성값 (700 MPa, 8.1 MPa·m^{1/2}), 결합에 뛰어난 저항성을 나타내는 R-curve (m=0.13) 거동, Weibull modulus (m=18.5)를 나타낸다고 보고되었다.²²⁾ HIP한 (Y,Nb)-TZP의 강도와 인성값을 증진시키기 위하여 2.8 μm 크기의 Al₂O₃ 입자를 부피비로 10~40% 첨가하여 (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체를 제조하였다. 본 실험에서 (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체는 1500°C에서 2 시간 1차 소결후 1500°C에서 30분간 HIP하여 제조하였다.

1차 소결한 (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체와 HIP한 복합체의 기계적 특성은 Figs. 4와 5에 나타나있다. 상압소결한 복합체와 HIP한 복합체의 경우 강도와 인성값은 Al₂O₃ 입자가 30 vol% 첨가되었을 때까지 증가하다가 감소하였다. 위 경향은 ZrO₂/Al₂O₃ 복합체에서 일반적으로 관찰되었지만 체계적으로 설명되어지지는 않았다.^{7,23,24)} ZrO₂/Al₂O₃ 복합체의 기계적 특성을 결정하는 상 변태율 (transformation instability)은 소결온도와 Al₂O₃ 함량, 밀도 (bulk density)와 정방정 상의 양 (t-phase content)들 간의 상호관계에 의하여 결정된다고 보고되었지만 아직 확실한 기구 (mechanism)는 규명되지 않았다.^{29,30)}

Figs. 4와 5에서 보는 것처럼 복합체의 파괴인성값은 강도값과 같은 경향을 보였는데 Al₂O₃가 부피비로 30%가 첨가되었을 때 최대값을 보였다. Al₂O₃ 첨가에 따른 인성 강화 현상을¹⁷⁾ 조사하기 위하여 압흔에 의한 균열 전파 (crack propagation)를 SEM을 이용하여 관찰하였다. (Fig. 6) 상압소결로 제조한 Al₂O₃가 20 vol% 첨가된 (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체의 SEM 사진에서 보는 것처럼

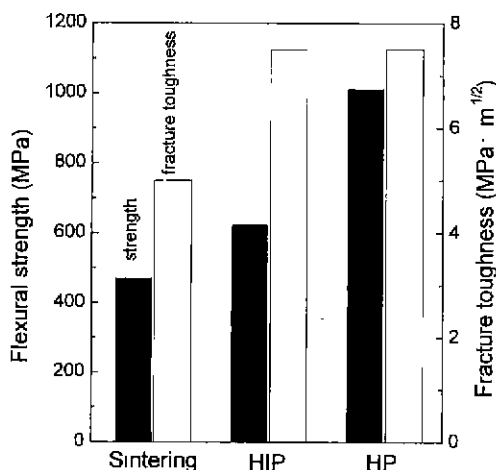


Fig. 3. A comparison of mechanical properties of (Y,Nb)-TZPs sintered for 2 h at 1500°C in air, sinter/hot isostatic pressed for 0.5 h at 1500°C under 100 MPa in argon gas, and hot pressed for 1 h at 1400°C under 30 MPa in argon gas.

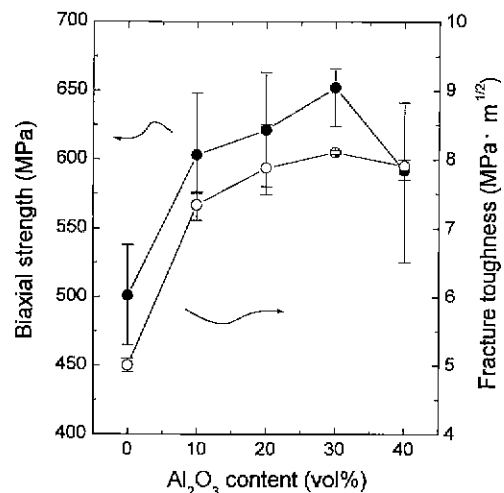


Fig. 4. Strength and fracture toughness of (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ composites containing various amount of Al₂O₃ content. The composites were sintered for 2 h at 1500°C in air.

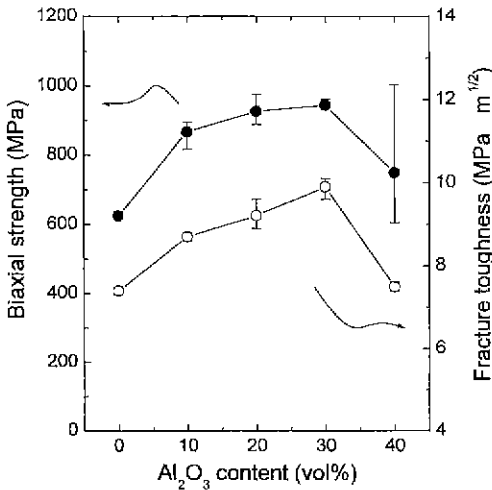


Fig. 5. Strength and fracture toughness of (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ composites containing various amount of Al₂O₃ content. The composites were sintered for 2 h at 1500°C in air and subsequently isostatically hot-pressed for 0.5 h at 1500°C under 100 MPa in argon gas.

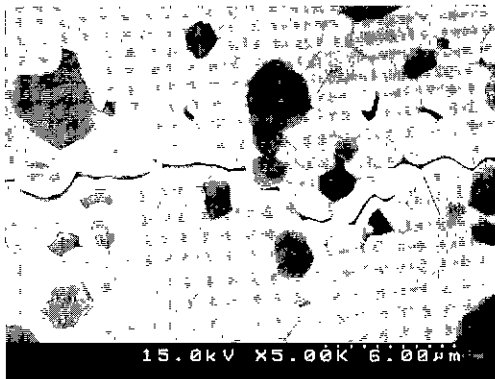


Fig. 6. SEM micrographs of typical crack path induced by 196 N Vickers indentation in (Y,Nb)-TZP/20 vol% of 2.8 μm Al₂O₃ composite. The composite was sintered for 2 h at 1550°C in air.

균열은 결정립계를 따라 성장하는 입계파괴모드 (intergranular mode)이었으며 결정립에서 균열이 불연속적으로 연결되는 결정립 가교 인화 (grain bridging toughening)현상이 관찰되었다. 균열의 입계파괴모드와 결정립 가교는 각각 균열의 길이를 증가시키고 균열의 연속적이고 지속적인 성장 (crack growth)을 억제시켜 인성값을 증진시키는 것으로 추정된다. 따라서, Al₂O₃가 (Y,Nb)-TZP에 30 vol%까지 첨가됨에도 불구하고 밀도값이 변하지 않고 치밀한 조직이 유지되어 t-ZrO₂ 기지상에 의한 결정립 가교 인화에 의하여 인성이 증가한 것으로 추정되었다.^{17,21-23} 결정립 가교 효과식인 식 (1)을 이용하

여 계산하면 (f_n 는 Al₂O₃ 부피분율, E는 Al₂O₃ 탄성계수, $\Delta\alpha$ 는 열팽창계수 차이, ΔT 는 1200°C, R은 Al₂O₃의 반지름) ΔK_{IC} 는 0.4 MPa·m^{1/2}이었다. Al₂O₃가 30 vol% 첨가된 복합체와 (Y,Nb)-TZP 단미와의 인성 차이인 2.5 MPa·m^{1/2}에서 Al₂O₃의 입자 크기에 의한 효과는 15%에 해당하였다.^{22,24,25}

$$\Delta K_{IC} (\text{grain bridging}) = 2.5 f E (\Delta \alpha) \Delta T R^{0.5} \quad (1)$$

분산상의 부피분율이 30%까지는 분산상 입자 (second-phase particle)들이 기지상에 random하게 분포하므로 압축응력 분위기 (compressive stress field)에 의해 균열의 성장을 억제하는 효과 (pinning effect)와 분산 강화 효과 (dispersion toughening)를 나타내지만 부피분율이 40%이상일 때는 분산상 결정립들끼리 연결되고 분산상들 간에 overlapping에 의하여 인성이 감소한다고 보고되었다.^{27,28} 분산강화 (dispersion toughening) 기구중 균열편향 (crack deflection) 효과는 Faber와 Evans²⁸ model의 graph를 이용하면 Al₂O₃가 30 vol%로 증가함에 따라 인성은 0.7 MPa·m^{1/2}만큼 증가하였다. 하지만, 균열편향과 결정립 가교 효과에 의한 인성 증가는 1.1 MPa·m^{1/2}로 전체의 ~44%에 해당하였다. 기지상 (9.92×10⁶/°C)과 분산상 (9.0×10⁷/°C)간의 열팽창계수와 탄성계수의 차이로 인한 균열 선단 (crack tip) 주위에 형성되는 미세균열 (microcracking)^{29,30}과 분산상에 의한 crack bowing²⁵에 의하여 인성이 증진된다고 보고되었지만 상기에서 언급한 두 효과에 비하면 미미하였다

응력유기 상변태 (stress-induced phase transformation toughening) 효과를 조사하기 위하여 HIP한 (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체 파단면의 m-ZrO₂량을 측정된 결과, Al₂O₃ 양이 증가함에 따라 m-ZrO₂은 37.1%, 34.0%, 33.7%, 27.2%, 24.0%로 점차적으로 감소하였다. Al₂O₃ 첨가에 따른 응력 유기 상변태율의 감소는 파괴인성의 증가보다는 t-ZrO₂의 상 안정성을 증진시키는데 효과적이었다. 즉, 상 변태율 (transformability)의 감소는 Al₂O₃ 부피분율이 증가함에 따라 상대적으로 응력 유기 상변태 할 수 있는 t-ZrO₂의 부피분율이 감소하였기 때문으로 추정된다. 균열 전파와 관련있는 응력유기 상변태 효과로 본 복합체의 인성 증진 현상을 설명하기에는 부적합하였다. 본 실험의 인성 측정방법은 indentation-strength 방법을 사용하였는데, 파괴인성값은 다음과 같이 결정하였다.^{18,19}

$$K_{IC} = 0.59 (E/H)^{1/8} (\sigma P^3)^{3/4} \quad (2)$$

식 (2)에서 탄성계수와 경도의 비인 (E/H)^{1/8}과 압흔시 하중 (P)을 상수로 가정하면 파괴인성 (K_{IC})은 강도 (σ)

와 연관된 것을 알 수 있다. 압흔 시 하중값은 균열 길이가 압흔체 대각선 길이의 2.5배 이상이 되는 하중을 사용하였기 때문에 균열의 형태는 radial에서 median crack (half-penny crack) 형태로 균열 주위에 잔류응력이 존재하여 인성의 변화를 초래 할 것으로 예상된다.³¹⁻³³⁾ Al₂O₃ 첨가된 ZrO₂/Al₂O₃ 복합체의 경우에는 균열이 어떻게 성장하는가를 결정하는 crack-driving stress intensity에 따라 인성값이 변화했다.³²⁾ 우수한 Weibull modulus (defect insensitivity)와 R-curve 거동 (rising R-curve behavior)을 가진 복합체에서 균열이 임계균열로 (stable crack extension) 성장시키는데 필요한 인자는 (K_{tot} , total crack-driving stress intensity factor) applied stress intensity (K_{app} , $K_{app} \propto \sigma_a C^{1/2}$)와 압흔시 형성된 잔류응력에 의한 residual stress intensity (K_{res} , $K_{res} \propto C^{3/2}$)의 상호관계에 의하여 식 (3)과 (4)처럼 인성값은 결정되었다.^{31,32)}

$$K_{tot} = K_{app} + K_{res} \quad (3)$$

$$K_{tot} = \sigma_a Y^* C^{1/2} + xP/C^{3/2} \quad (4)$$

식 (4)에서 Y*는 균열과 시편의 형상에 의한 상수이다. 일정 압흔 하중조건 하에서 균열이 파단이 일어나기 전까지 재료내의 많은 부분을 균열이 전파되기 때문에 강도와 인성은 균열의 형상과 전파에 의해 결정된다 (dependence of toughness on crack extension).³¹⁻³³⁾ 균열의 안정적 성장 (stable crack growth)은 재료내의 잔류응력이 ($K_{res} \neq 0$) 존재하고 균열의 길이가 임계균열 (C_m) 보다 작을 때 ($C < C_m$) 발생한다고 발표되었다.³⁴⁾ Indentation-strength 인성실험 시 K_{app} 의 증가는 균열을 지속적으로 성장시키고 K_{res} 는 식(4)에 의거 균열의 길이가 증가함에 따라 감소하였다. 균열 성장에 따른 K_{app} 의 증가와 K_{res} 의 감소는 K_{tot} 의 최소값, 즉 인성을 증가시켰다. 하지만, 압흔시 균열의 길이 (C_0 , initial length of indentation crack)는 Al₂O₃ 양이 증가함에 따라 Al₂O₃ 입자의 분산강화 효과에 의하여 감소할 것으로 예상되었으며 실험적으로 Al₂O₃가 30 vol% 첨가될 때까지 감소하다가 증가하는 것이 관찰되었다 (784→766→683→680→704 mm). 일반적으로 C_0 는 graphically K_{res} 와 R-curve 간의 교차점으로 정의되는 바 C_0 의 감소는 K_{res} 의 증가를 의미한다.³¹⁾ 즉, $K_{res} \propto C^{-3/2}$ (식(4))에 의거 K_{res} 의 효과가 증가되는 것으로 추정된다.

Al₂O₃ 첨가에 의한 (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체의 파괴 인성의 증가는 균열의 전파에 의해 결정되지만, 균열의 전파는 재료가 갖고 있는 내재된 결함 저항성 (flaw tolerance)과 R-curve 특성에 의하여 결정되는 것으로 추정된다.³¹⁻³³⁾ 다시말해서, $K_{res} = 0$ 일때는 압흔체의 하중이

작아 radial crack 형태로 R-curve에 의한 (very limited and obviously R-curve dominated crack growth) 균열 성장으로 R-curve가 K_{app} curve에 의해 결정된다. 하지만, 본 복합체의 경우에는 $K_{res} \neq 0$ 이므로 residual stress에 의한 균열 형태는 median crack이며 상당한 균열 전파 (significant stable crack extension)가 발생하여 K_{res} 효과가 K_{app} 효과에 첨가되어 식 (4)에 의거 인성값을 증진시켰다.³³⁾ 따라서, 압흔에 의한 잔류응력, K_{res} 와 재료가 갖고 있는 R-curve 특성이 균열이 임계균열까지 성장하는데 영향을 미쳐 인성값을 증진시킨 것으로 추정된다.³¹⁻³²⁾ 고인성 지르코니아의 경우, 인성에 대한 K_{res} /R-curve 효과에 대한 이론적/실험적 연구가 차후 지속적으로 요구된다.

HIP한 복합체의 강도는 Al₂O₃ 부피비가 30 vol%까지 증가하다가 감소하였다. 따라서, Al₂O₃의 첨가가 복합체의 강도값에 효과적인 것을 알 수 있다. 복합체의 t-ZrO₂ 결정립 크기는 Al₂O₃가 첨가되지 않은 (Y,Nb)-TZP는 1.26 μm 이었으나 Al₂O₃가 10-40 vol%까지 첨가한 (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체의 t-ZrO₂ 결정립 크기는 첨가한 Al₂O₃의 입자에 의한 결정립 성장 억제 (grain refinement) 효과로 인하여 1.23 μm →1.18 μm →1.14 μm →1.07 μm 로 점차적으로 감소하였다. 따라서, 밀도값이 99.9%이상으로 (≤ 30 vol% Al₂O₃) 결합이 거의 존재하지 않는 상태에서 Al₂O₃의 입자 첨가에 의한 (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체의 t-ZrO₂ 결정립 크기의 감소와 Al₂O₃ 입자 첨가가 강도값을 증가시킨다고 추정된다. 또한, HIP한 복합체에서 강도값의 증가는 Griffith 관계식

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{K_c}{\pi c}} \quad (5)$$

(σ_f 는 파괴강도, K_c 는 임계 응력세기 인자 (critical stress intensity factor), c 는 결함크기)에 의한 파괴인성의 강도 의존성에 기인하였다.

Griffith 관계식에서 일정한 결합 크기를 갖는 재료의 경우 임계 응력세기 인자 (K_c)는 파괴인성에 해당하므로 강도값 (σ_f)은 파괴인성값 (K_c)에 비례하였다. Al₂O₃가 30 vol%까지 첨가된 HIP 복합체들의 상대밀도 값은 99.9%이상으로 차이가 없으므로 결합의 크기가 일정하다고 가정하면 Fig. 5에서의 인성값의 증진은 강도값을 증가시켰다.^{22,23)} 하지만, Al₂O₃양의 증가로 인하여 Al₂O₃가 40 vol% 첨가된 HIP한 (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체는 상대밀도 값이 99.2%로 감소하였다. 밀도값의 감소는 결합 크기를 증가시켜 Griffith 관계식 ($\sigma_f \propto c^{-1/2}$)에 의거하여 강도값이 감소하였다.²³⁾ 밀도값의 감소는 Al₂O₃ 양이 증가함에 따라 Al₂O₃ 입자 때문에 지르코니아 기지상들의 결정립계 이동도 (mobility)가 감소하여 치밀화 (densifi-

cation)가 저해되었기 때문으로 추정된다.²²⁻²³⁾ HIP한 복합체의 SEM 관찰결과, Al₂O₃ 양에 상관없이 상대밀도 값이 99.2% 이상으로 Fig. 7에서처럼 치밀한 조직이 관찰되었다. 본 실험에서 HIP법으로 제조한 (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체는 Al₂O₃가 부피비로 30%가 첨가되었을때 최적의 기계적 특성조건으로 강도와 인성값은 각각 944 MPa, 9.9 MPa · m^{1/2}이었다.

1차 소결한 시편과 2차 HIP한 시편들을 autoclave에서 180°C와 3.5 MPa 수증기 분위기 하에서 20시간 열처리 한 후 정방정에서 단사정으로 상 전이량을 X-선 회절분석을 이용하여 측정한 결과 전부 정방정 상만이 존재하였다. (Y,Nb)-TZP와 (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체의 경우, 소결온도 조건에 상관없이 열처리 후에도 우수한 상 안정성 관찰되었는데 이는 Y-Nb ordering에 의하여

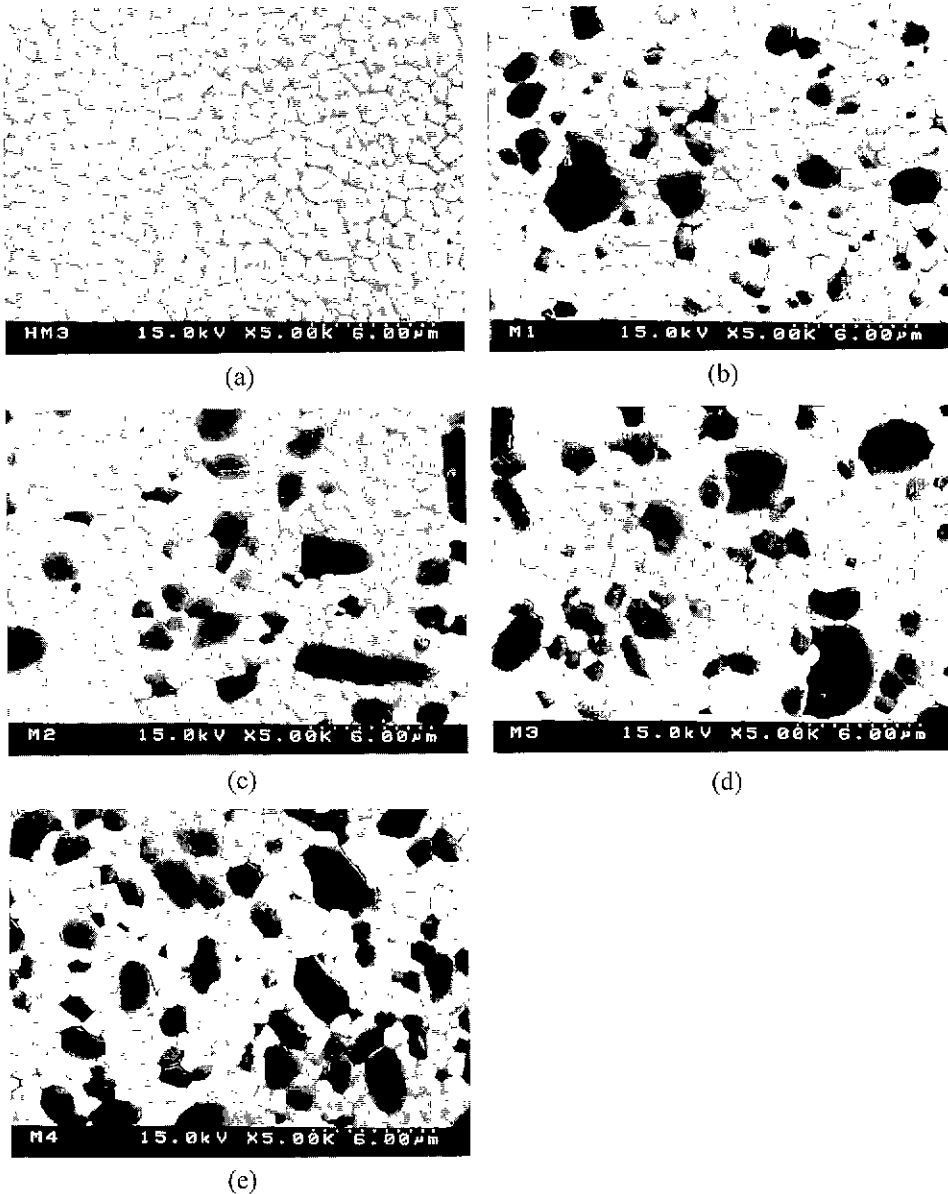


Fig. 7. SEM micrographs of (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ composites having, (a) 0 vol%. (b) 10 vol%. (c) 20 vol%, (d) 30 vol%, and (e) 40 vol% of Al₂O₃. The composites were sintered for 2 h at 1500°C in air and subsequently isostatically hot-pressed for 0.5 h at 1500°C under 100 MPa in argon gas.

scheelite 형태의 결정구조를 형성하였고^{16,11)} 3가와 5가 산화물의 적절한 첨가에 의한 전하보상에¹²⁾ 의해 산소공공이 생성되지 않았으며 Y^{3+} 와 Zr^{4+} 양이온들간의 치환에 의하여 Zr에 의해 발생하는 내부응력을 제거함으로써 정방정 상 안정성이 유지되었다.^{6,10,13)} HIP한 복합체의 경우에는 상기 효과뿐만 아니라 Al_2O_3 첨가에 의하여 t-ZrO₂ 결정립의 relaxation을 억제 (suppression)하는 효과가 부가되어 상 안정성이 더욱 효과적이었다. 일반적으로 안정화제 양이 증가 시 입방정 상의 생성에 의해 격자의 안정성이 이루어졌으나, 3가와 5가를 적절히 첨가한 (Y, Nb)-TZP와 (Y,Nb)-TZP/ Al_2O_3 복합체에서는 지르코니아와 비슷한 정방정 구조의 $YNbO_4$ 의 생성에 의해 격자의 안정성이 이루어져 열화 현상을 억제하였다.^{10,11)} 따라서, 생체 적합성이 우수한 본 복합체를 HIP법으로 제조한 결과 열수 상 안정성과 강도와 인성값이 HIP법으로 제조하여 상용되는 알루미늄이나 모든 면에서 우수하므로 영구치아 지대주용 (dental implant abutment) 소재로 사용 가능한 것으로 추정된다

4. 결 론

3가와 5가 산화물이 적절히 첨가된 (Y,Nb)-TZP (90.24 mol% ZrO₂-5.31 mol% Y₂O₃-4.45 mol% Nb₂O₅)와 (Y,Nb)-TZP/ Al_2O_3 복합체의 경우 1차 소결과 HIP 시편들 전부 180°C 온도와 3.5 MPa 수증기 압력 하에서 20시간 열처리를 하여도 Y-Nb ordering에 의한 scheelite 형태의 결정구조 형성으로 정방정에서 단사정으로 상전이가 전혀 일어나지 않는 우수한 상 안정성이 관찰되었다.

HIP한 (Y,Nb)-TZP의 경우 1차 소결온도가 증가함에 따라 강도와 인성은 결정립 크기 증가와 응력유기 상변태 효과에 의하여 각각 감소하고 증가하였다. 1500°C에서 2시간 1차 소결과 1500°C에서 30분간 HIP한 (Y, Nb)-TZP/ Al_2O_3 복합체의 경우 Al_2O_3 가 30 vol% 첨가되었을 때 강도와 인성값은 각각 944 MPa, 9.9 MPa · m^{1/2}으로 최적의 기계적 특성이 관찰되었다. 복합체의 우수한 기계적 특성과 상 안정성은 생체재료로서 응용이 가능하였으며 인성의 증가는 우수한 R-curve 특성을 가진 (Y,Nb)-TZP/ Al_2O_3 복합체에서 균열 크기가 임계 크기까지 성장하면서 발생하는 균열편향, 결정립 가교, K_{Ic} /R-curve의 효과에 의한 것으로 추정된다.^{31,23)}

REFERENCES

1. D. Y. Lee, D.-J. Kim, M.-H. Lee, and J.-S. Han, "Mechanical Properties, Phase Stability, and Biocompatibility of (Y, Nb)-TZP/ Al_2O_3 Composite Abutments for Dental Implant." *Inter: Symp. on Advanced Materials with Biomedical Applications*. Gaithersburg, MD, USA, June 7-8 (1999).

2. S. Lawson, "Environmental Degradation of Zirconia Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**, 485-502 (1995).

3. H. Lu and S. Chen, "Low-Temperature Aging of t-ZrO₂ Polycrystals with 3 mol% Y₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(8), 537-41 (1987).

4. M. M. R. Boutz, A. J. A. Winnubst, B. Van Langerak, R. J. M. O. Scholtenhuis, K. Kreuwel, and A. J. Buiggraaf, "The Effect of Ceria Co-doping on Chemical Stability and Its Fracture Toughness of Y-TZP," *J. Mater. Sci.*, **30**, 1854-1862 (1995).

5. H. Hoffmann, B. Michel, L. J. Gauckler, and J. Allemann, "Effects of Oxide Additions on the Stability of the Tetragonal Phase in TZP Ceramics," pp. 961-970 in *Ceramic Transactions Vol. 12, Ceramic Powder Science III* edited by G.L. Messing, S. Hirano, and H. Hausner, American Ceramic Society, OH, 1990.

6. D. Y. Lee, D.-J. Kim, J.-W. Jang, D.-W. Choi, and S.-J. Lee, "Phase Stability of (Y, Nb)-TZP/ Al_2O_3 Composites under Low Temperature Hydrothermal Conditions," *Mater. Lett.*, **39**(4), 221-226 (1999).

7. K. Tsukuma, K. Ueda, and M. Shimada, "Strength and Fracture Toughness of Isostatically Hot-Pressed Composites of Al_2O_3 and Y₂O₃-Partially-Stabilized ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1), C4-C5 (1985).

8. M. Hirano, H. Inada, "Fabrication and Properties of (YCe)-TZP/ Al_2O_3 and Y-TZP/ Al_2O_3 Composites from Fine Powders Prepared by a Hydrolysis Technique," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(2), 124-130 (1991).

9. 이득용 김대준 장주용 이명현, "Y₂O₃-Ta(Nb)₂O₅-ZrO₂ 삼성분계 상태도," *한국결정성장학회지*, **7**(3), 377-383 (1997).

10. D. Y. Lee, D.-J. Kim, and D.-H. Cho, "Low-Temperature Phase Stability and Mechanical Properties of Y₂O₃ and Nb₂O₅ Co-doped Tetragonal Zirconia Polycrystal Ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**(3), 185-187 (1998).

11. P. Li, I. Chen, and J. E. Penner-Hahn, "Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: III. Charge-Compensating Dopants," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 1289-95 (1994).

12. D. Y. Lee, D.-J. Kim, D.-H. Cho, and M.-H. Lee, "Effect of Nb₂O₅ and Y₂O₃ Alloying on the Mechanical Properties of TZP Ceramics," *Ceram. Inter.*, **24**(6), 461-465 (1998).

13. D. Y. Lee, D.-J. Kim, and K.-S. Cho, "Mechanical Properties of Hot-Pressed TZP Ceramics Doped with Y₂O₃ and Nb₂O₅," *Mater. Trans., JIM*, **39**(2), 262-267 (1998).

14. K. Tsukuma, K. Ueda, K. Matsushita, and M. Shimada, "High-Temperature Strength and Fracture Toughness of Y₂O₃-Partially-Stabilized ZrO₂/ Al_2O_3 Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(2), C56-C58 (1985).

15. E. E. Underwood, Quantitative Stereology; pp. 81, Addison-Wesley Publishing Co., New York, USA. 1970.
16. ASTM Standard F394-78, "Biaxial Flexure Strength (Modulus of Rupture) of Ceramic Substrate"; pp. 446-450 in *ASTM Annual Book of Standards*, Vol 15.02, Section 15, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA 1996.
17. M. J. Readey and C. L. McCallen, "Microstructure, Flaw Tolerance, and Reliability of Ce-TZP and Y-TZP Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(10), 2769-2776 (1995)
18. P. Chantikul, G. R. Anstis, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(9), 539-543 (1981).
19. D. B. Marshall, T. Noma, and A. G. Evans, "A Simple Method for Determining Elastic-Modulus-to-Hardness Ratios using Knoop Indentation Measurements," *Conm. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C175-C176 (1982).
20. R. C. Garvie and P. S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(6), 303-305 (1972).
21. B. R. Lawn, Fracture of Brittle Solids, 2nd ed., pp. 332-334. Cambridge University Press. Cambridge. UK, 1993.
22. D. Y. Lee, D.-J. Kim, and B.-Y. Kim, "R-curve Behavior and Hydrothermal Stability of (Y, Nb)-TZP/Al₂O₃ Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, in press.
23. D. D. Upadhyaya, P. Y. Lalvi, and G. K. Dey, "Processing and Properties of Y-TZP/Al₂O₃ Composites," *J. Mater. Sci.*, **28**, 6103-6106 (1993)
24. J. L. Shi, B. S. Li, and T. S. Yen, "Mechanical Properties of Al₂O₃ Particle-Y-TZP Matrix Composite and its Toughening Mechanism," *J. Mater. Sci.*, **28**, 4019-4022 (1993).
25. J.-F. Li and R. Watanabe, "Fracture Toughness of Al₂O₃-Particle-Dispersed Y₂O₃-Partially Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(4), 1079-1082 (1995)
26. P. F. Becher, A. B. Alexander, A. Bleier, S. B. Waters, and W. H. Warwick, "Influence of ZrO₂ Grain Size and Content on the Transformation Response in the Al₂O₃-ZrO₂ (12 mol% CeO₂) System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(43), 657-663 (1993).
27. D. Fan and L. Chen, "Computer Simulation of Grain Growth and Ostwald Ripening in Alumina-Zirconia Two-Phase Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(7), 1773-1780 (1997).
28. K. T. Faber and A. G. Evans, "Crack Deflection Processes-I Theory," *Acta Metall.*, **31**(4), 565-576 (1983).
29. M. V. Swain, "Limitation of Maximum Strength of Zirconia-Toughened Ceramics by Transformation Toughening Increment," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(4), C97-99 (1985)
30. M. V. Swain and L. R. F. Rose, "Strength Limitations of Transformation-Toughened Zirconia Alloys," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(7), 511-518 (1986)
31. M. S. Kaliszewski, G. Behrens, A. H. Heuer, M. C. Shaw, D. B. Marshall, G. W. Dransmann, R. W. Steinbrech, A. Pajares, F. Guiberteau, F. L. Cumbreira, and A. Dominguez-Rodriguez, "Indentation Studies on Y₂O₃-Stabilized ZrO₂: I. Development of Indentation-Induced Cracks," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(5), 1185-1193 (1994).
32. G. W. Dransmann, R. W. Steinbrech, A. Pajares, F. Guiberteau, A. Dominguez-Rodriguez, and A. H. Heuer, "Indentation Studies on Y₂O₃-Stabilized ZrO₂: II, Toughness Determination from Stable Growth of Indentation-Induced Crack," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(5), 1194-1201 (1994)
33. B. R. Lawn, A. G. Evans, and D. B. Marshall, "Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(9-10), 574-581 (1980).
34. R. G. Munro and S. W. Freiman, "Correlation of Fracture Toughness and Strength," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(8), 2246-2248 (1998).