

지르코니아 세라믹의 열수 상 안정성

이득용[†] · George A. Gogotsi* · 김대준** · 박노진***

대림대학 재료정보공학과

*Institute for Problems of Strength, National Academy of Sciences of Ukraine

**한국과학기술연구원 복합기능세라믹센터

***금오공과대학교 재료공학과

(2001년 11월 26일 접수; 2001년 12월 28일 승인)

Hydrothermal Stability of Zirconia Ceramics

Deuk Yong Lee[†], George A. Gogotsi*, Dae-Joon Kim** and No-Jin Park***

Department of Materials Engineering, Daelim College of Technology, Anyang 431-715, Korea

*Institute for Problems of Strength, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev 252014, Ukraine

**Multifunctional Ceramics Research Center, KIST, Seoul 136-650, Korea

***Department of Materials Engineering, Kumho National University of Technology, Kumi 730-701, Korea

(Received November 26, 2001; Accepted December 28, 2001)

초 록

3Y-TZP에 희토류 산화물(CeO₂, Tb₂O₃)을 0.5% 이하로 첨가시킨 지르코니아 단결정을 skull melting법으로 제조하여 오토클레이브 하에서 열수 상 안정성을 조사하였다. 극점도 측정결과, skull melting법으로 제조한 CeO₂와 Tb₂O₃가 첨가된 시편들은 단결정이었으며 150~250°C에서 5시간 수증기 분위기 하에서 열처리한 후에도 정방정 상이 유지되는 우수한 열수 상 안정성이 관찰되었다.

ABSTRACT

3 mol% Y₂O₃ Partially-Stabilized Zirconia single Crystals (PSZCs) containing a small quantity (<0.5%) of rare-earth oxides (CeO₂, Tb₂O₃) were prepared by using a direct high-frequency skull melting technique to evaluate hydrothermal stability in an autoclave. Pole figure measurements indicate that both CeO₂ and Tb₂O₃ containing specimens prepared by the skull melting are single crystals. PSZCs exhibited no t → m phase transformation during aging for 5 h at temperatures from 150 to 250°C and 4 MPa water vapor pressure in an autoclave, resulting in excellent hydrothermal stability.

Key words : Zirconia, Skull melting, Single crystal, Hydrothermal stability

1. 서 론

Y₂O₃가 첨가된 안정화 정방정 지르코니아(Y-TZP)는 파괴 강도 및 R-curve 거동등의 우수한 기계적 특성을 가지고 있다.¹⁻³⁾ 하지만, 상용 3 mol% Y₂O₃가 첨가된 TZP(3Y-TZP)는 저온에서 (100~400°C)에서 장시간 사용 시 정방정에서 단사정으로 상 전이에 의한 강도가 저하되는 저온열화의 문제점을 갖고 있다.⁴⁾ 3Y-TZP의 저온열화 현상은 물속에서 산소공공의 확산에 의한 내부응력의 축적으로 인하여 더욱 가속화된다. 일반적으로, 저온열화를 억제하는 방법은 세가지가 있다고 발표되었다. 첫 번째는 결정립 크기를 작게하는 것이고, 두 번째는 안정화제의 양을 증가시키는 것이고 마지막으로서는 복합체를 제조하는 방법이다.^{4,5)} 하지만,

위 세가지 방법은 상 변태가 억제되는 대신 파괴인성이 감소하는 문제점을 가지고 있다.

Y₂O₃와 Nb₂O₅의 산화물을 적절히 첨가한 TZP((Y,Nb)-TZP)는 우수한 상 안정성 및 인성값을 갖는다고 보고되었다.⁷⁾ (Y,Nb)-TZP의 저온열화 억제는 scheelite 구조를 가진 정방정 지르코니아의 국부적 Y-Nb ordering이 일어나고 3가와 5가 산화물의 적절한 첨가로 인한 산소공공의 수 감소로 인한 정방정 격자내의 내부 응력을 감소시킴으로써 일어나는 것으로 발표되었다.⁸⁻¹⁰⁾ 하지만, 강도값을 증진시키고자 Al₂O₃를 첨가한 (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체의 강도값이 700 MPa로 상용 3Y-TZP의 850 MPa의 강도값 보다 작은 문제점을 갖고 있다.¹¹⁾ 따라서, 기계적 특성의 저하없이 상 안정성을 유지하는 새로운 제조공법의 도입이 요구된다.

최근 제조공정의 발달은 지르코니아 단결정을 skull

[†]Corresponding author : dylee@daelim.ac.kr

melting법을 이용하여 가능하게 하였다.¹²⁾ 특히, 지르코니아 단결정의 기계적 특성은 Y-PSZ(Partially Stabilized Zirconia)에 희토류 산화물의 0.01~0.5% 첨가 시 결정입계가 존재하지 않으므로 더욱 증가 된다고 보고되었다.¹²⁻¹⁴⁾ 따라서, 본 연구에서는 기존의 3Y-TZP, 3Y-TZP/Al₂O₃, (Y,Nb)-TZP, (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃, 0.3 mol% CeO₂가 첨가된 PSZC(Y-Ce-PSZC), 0.3 mol% Tb₂O₃가 첨가된 PSZC(Y-Tb-PSZC)를 150°C~250°C의 온도범위에서 4 MPa의 오토클레이브 조건 하에서 5시간 열처리를 한 후 열 수 상 안정성을 조사하였다.¹⁶⁾

2. 실험방법

TZP, TZP/Al₂O₃ 복합체, Y-Ce-PSZC, Y-Tb-PSZC의 제조방법은 본 논문 저자들의 참고문헌에 자세히 기술된 것에 따라 제조하였다.^{7,8,10-14)} TZP 및 TZP/Al₂O₃ 복합체의 성형체는 1550°C에서 2시간 상압 소결하였다. 다결정 및 단결정 시편 제조 시 출발물질은 고순도 시약을 사용하였다. 시편의 열 수 상 안정성은 4 MPa 수증기 압력의 오토클레이브에서 150, 200, 250°C의 각각의 온도에서 5시간 열처리 하였다. 열처리 후의 시편은 X-선 회절분석기를 이용하여 상분석을 행하였으며 단사정 상분율은 Garvie와 Nicholson¹⁵⁾이 제안한 방법에 의거 결정하였다. 단결정을 조사하기 위한 극점도(pole figure) 측정은 Bruker-D5005 automatic texture goniometer를 이용하여 5° 간격으로 70°까지 tilting을 하면서 행 하였다. 소결체 미세구조는 소결온도 보다 50°C 낮은 온도에서 12분간 에칭한 후 전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

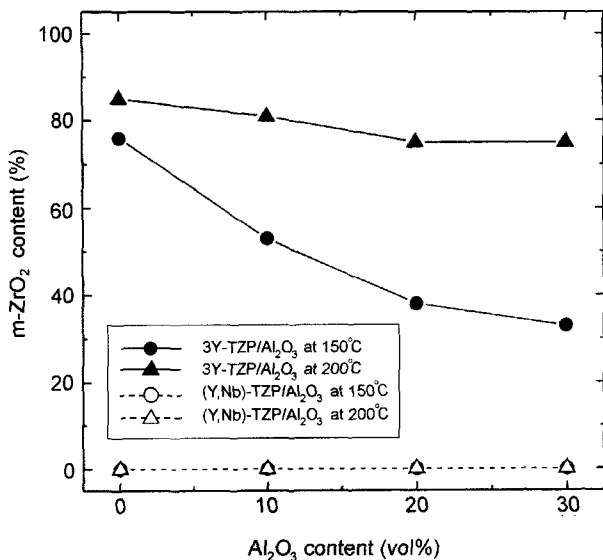
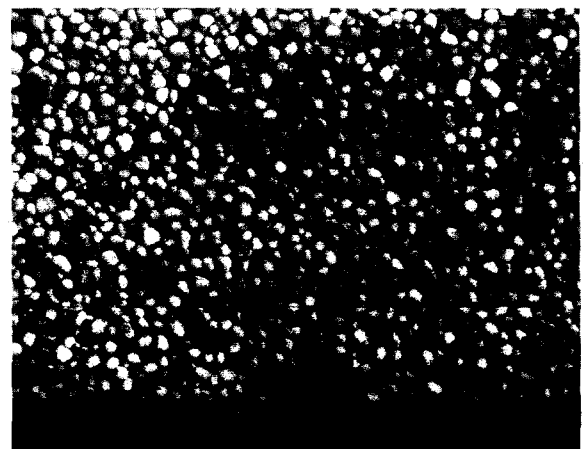


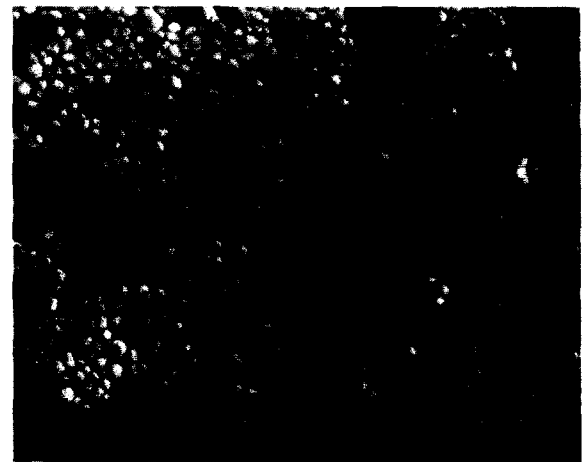
Fig. 1. Influence of Al₂O₃ content on the extent of t → m phase transformation of 3Y-TZP and (Y,Nb)-TZP after aging for 5 h at 4 MPa water vapor pressure in an autoclave.

3. 결과 및 고찰

TZP와 TZP/Al₂O₃ 복합체의 열수 상 안정성 실험 결과가 Fig. 1에 나타나 있다. (Y,Nb)-TZP와 (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ 복합체는 4 MPa, 200°C의 오토클레이브에서 5시간 열처리를 하여도 정방정에서 단사정으로 상 전이가 관찰되지 않았다. 하지만, 3Y-TZP와 3Y-TZP/Al₂O₃ 복합체는 거의 모든 정방정 상이 단사정으로 상 전이가 발생하였다. (Y,Nb)-TZP의 상 안정성은 정방정 지르코니아 격자내의 Y-Nb ordering⁷⁻⁹⁾과 3가와 5가 산화물의 적절한 첨가로 인한 산소공공의 수 감소로 인한 내부응력의 감소로 이루어진 것으로 보고되었다.¹⁰⁾ 또한, (Y,Nb)-TZP의 정방정 지르코니아의 결정립 크기는 알루미늄이 첨가됨에 따라 감소하므로 강성의 알루미늄 입자에 의한 정방정 결정립 크기의 억제 효과도 상 안정성에 기여하는 것으로 보고되었다.^{11,17,18)} 열처리 온도가 150°C일 때 강성의 Al₂O₃ 입자의 첨가로 인하여 정방정 지르코니아 격자의 이완을 제어하여 3Y-TZP의 저온열화를 억



(a)



(b)

Fig. 2. Scanning electron micrographs of (a) 3Y-TZP and (b) 3Y-TZP/20 vol% 2.8 μm Al₂O₃.

제하는 것으로 Fig. 1에서 관찰되었다. 그러나, Al_2O_3 입자에 의한 3Y-TZP의 정방정 지르코니아의 결정립 크기를 감소시키는 현상은 Fig. 2에서 보는 것처럼 관찰되지 않았다. Fig. 2의 3Y-TZP와 3Y-TZP/ Al_2O_3 복합체의 결정립 크기는 각각 $0.65 \mu m$, $0.80 \mu m$ 이었다. 3Y-TZP와 3Y-TZP/ Al_2O_3 복합체의 단사정 양이 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 열처리 온도가 $200^\circ C$ 로 증가함에 따라 상 안정성에 대한 알루미늄의 첨가 효과는 산소공공의 확산에 필요한 열적 에너지가 충분하기 때문에 감소하는 것이 관찰되었다. 열처리 온도가 $250^\circ C$ 일 때는 3Y-TZP와 3Y-TZP/ Al_2O_3 복합체는 알루미늄 첨가량에 관계없이 정방정 상이 거의 단사정으로 상 전이에 의한 부피팽창으로 인하여 시편이 파괴가 되었다. 반면에, (Y,Nb)-TZP와 (Y,Nb)-TZP/ Al_2O_3 복합체는 $250^\circ C$ 의 열처리 온도에서도 (Y,Nb)-TZP의 내재된 상 안정성에 의하여 정방정 상이 유지되었다.^{7,8,19)}

Y-Ce-PSZC와 Y-Tb-PSZC의 두 개의 {101}와 {200} 불완전 극점도 측정 결과가 Figs. 3과 4에 나타나 있다. 극점도 측정은 5° 간격으로 70° 까지 tilting을 하면서 측정하였다. Fig. 3에서 보는 것처럼 Y-Ce-PSZC는 정방정 격자가 [101] 방향으로 성장되었으며, Y-Tb-PSZC는 [200] 방향에 7° 정도 기울어져 성장한 것이 Fig. 4에서 관찰되었다. 극점도 실험결과, 두 시편 모두 단결정이었다. 오토클레이브의 $150\sim 250^\circ C$ 온도에서 5시간 열처리를 한 후 X-선 회절 분석을 한 결과, 두 시편 모두 정방정 상이 유지되었다.

최근까지 보고된 상 안정성 억제방법은 (1) 결정립 크기 제어(grain size refinement), (2) 안정화제 첨가, (3) 복합체 제조등 세가지 방법만이 보고되었으나 첨가제의 양이 0.5% 이하로 작게 첨가 할 지라도 단결정으로 제조하면 상 안정성이 유지된다는 것이 관찰되었다. (Y,Nb)-TZP/ Al_2O_3 복합체는 우수한 상 안정성¹⁸⁾과 생체적합성¹⁷⁾이 관찰되지만 강

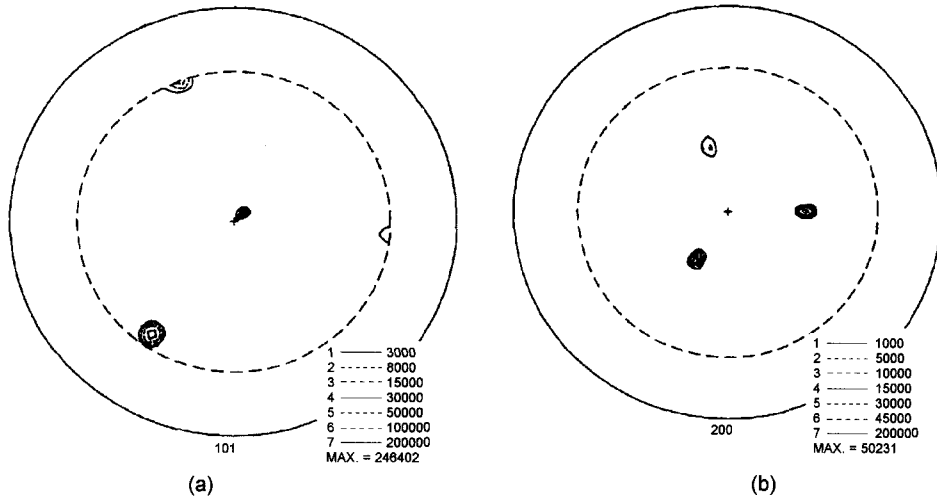


Fig. 3. (a) {101} and (b) {200} pole figures of Y-Ce-PSZC.

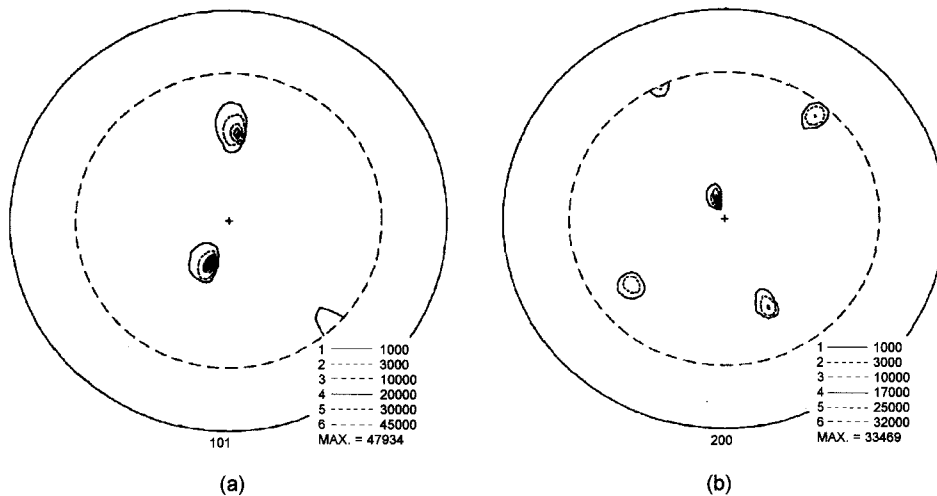


Fig. 4. (a) {101} and (b) {200} pole figures of Y-Tb-PSZC.

Table 1. Properties of Zirconia Ceramics

Materials	Density (g/cm ³)	Strength (MPa)	Toughness (MPa · m ^{1/2})
3Y-TZP	6.09	850 ^a	6.1 ^{c,ref. 18]}
(Y,Nb)-TZP	5.95	480 ^a	5.9 ^{c,ref. 7]}
(Y,Nb)-TZP/Al ₂ O ₃	5.53	700 ^a	8.1 ^{c,ref. 11]}
Y-Ce-PSCZ	6.07	1197 ^b	10.0 ^{d,ref. 14]}
Y-Tb-PSCZ	6.06	1698 ^b	10.7 ^{d,ref. 14]}

^a biaxial strength

^b three-point bending strength

^c indentaion-strength method

^d SENB

도가 상용 3Y-TZP의 850 MPa¹⁸⁾ 보다 작은 문제점이 있다. 하지만, 단결정으로 성장시킨 시편들은 우수한 기계적 특성¹⁴⁾ (Table 1)과 생체 적합성¹³⁾뿐만 아니라 파괴인성이 감소하지 않으면서 상 안정성을 유지하기 때문에 구조재료 및 생체재료 분야에 응용이 가능하다. 특히, 의료용 소재 (medical device)로 사용 전 120~135°C의 온도에서 20~30 분간 오토클레이브에서 멸균작업(sterilization)을 거쳐야 하기 때문에 단결정으로 성장시킨 시편들은 기계적 특성 및 상 안정성이 우수하므로 의료용 칼(scapel) 및 임플란트(implant)등 생체재료로 사용이 가능한 것으로 사료된다.

4. 결 론

정방정 지르코니아 단결정(PSCZ)을 skull melting법을 이용하여 제조하여 4 MPa의 수증기 분위기하의 오토클레이브에서 150~250°C에서 5시간 열처리하여 열수 상 안정성을 조사하였다. 극점도 측정결과 Y-Ce-PSZC와 Y-Tb-PSZC는 단결정이었으며, 우수한 기계적 특성¹⁴⁾과 생체적합성¹³⁾을 갖는 Y-Ce-PSZC와 Y-Tb-PSZC는 열처리 후에도 정방정 상이 유지되는 우수한 열수 상 안정성이 관찰되었다. 따라서, 단결정 제조가 지르코니아의 저온열화 현상을 억제하는 새로운 방법으로 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 보건복지부 보건의료기술연구개발사업의 지원에 의하여 이루어진 것임(01-PJ4-PG4-01VN02-0036).

REFERENCES

1. M. J. Readey and C. L. McCallen, "Microstructure, Flaw Tolerance and Reliability of Ce-TZP and Y-TZP Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2769-2776 (1995).
2. J. Li, A. Kawasaki and R. Watanabe, "R-curve Determination of 3Y-PSZ by the Indentation Strength-in-bending Method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**, 88-90 (1997).
3. R. M. Anderson and L. M. Braun, "Technique for the R-curve Determination of Y-TZP Using Indentation-produced Flaws," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3059-3062 (1990).
4. S. Lawson, "Environmental Degradation of Zirconia Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**, 485-502 (1995).
5. M. Hirano and H. Inada, "Fabrication and Properties of (Y,Ce)-TZP/Al₂O₃ and Y-TZP/Al₂O₃ Composites from Fine Powder Prepared by a Hydrolysis Technique," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 124-130 (1991).
6. D-J. Kim, "Influence of Aging Environment on Low-temperature Degradation of Tetragonal Zirconia Alloys," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 897-903 (1997).
7. 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**, 185-187 (1998).
8. D. Y. Lee, J-W. Jang and D-J. Kim, "Raman Spectral Characterization of Existing Phases in the ZrO₂-Y₂O₃-Nb₂O₅ System," *Ceram. Intl.*, **27**, 291-298 (2001).
9. P. Li, I-W. 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**, 1289-1295 (1994).
10. 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. Intl.*, **24**, 461-465 (1998).
11. D. Y. Lee and D-J. Kim, "Strength and Fracture Toughness of Isostatically Hot-pressed (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ Composites," *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 1233-1235 (2000).
12. G. A. Gogotsi, V. I. Galenko, B. A. Ozerskii, E. E. Lomonova, V. A. Myzina, M. A. Vishnyakova and V. F. Kalabukhova, "Strength and Crack Resistance of Zirconium Dioxide Crystals Containing Yttrium and Terbium Oxides," *Refractories*, **34**, 247-358 (1993).
13. G. A. Gogotsi, E. E. Lamonova, Y. A. Furmanov and I. M. Savitskaya, "Zirconia Crystals Suitable for Medicine: 1. Implants," *Ceram. Intl.*, **20**, 343-348 (1994).
14. G. A. Gogotsi and D. Yu. Ostrovoy, "Mechanical Behaviour of Partially Stabilized Zirconia Crystals with Terbia and Ceria Additives," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**, 1177-1184 (1995).
15. R. C. Garvie and P. S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 303-305 (1972).
16. M. J. Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(8), 443-446 (1969).
17. D-J. Kim, M-H. Lee, D. Y. Lee and J-S. Han, "Mechanical Properties, Phase Stability and Biocompatibility of (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ Composite Abutments for Dental Implant," *J. Biomed. Mater. Res.*, **53**, 438-443 (2000).
18. D. Y. Lee, D-J. Kim, J-W. Jang, D-W. Choi and S-J. Lee, "Phase Stability of (Y,Nb)-TZP/Composites under Low Temperature Hydrothermal Conditions," *Mater. Lett.*, **39**, 221-226 (1999).
19. J-W. Jang, D-J. Kim and D. Y. Lee, "Size Effect of Trivalent Oxides on Low Temperature Phase Stability of 2Y-TZP," *J. Mater. Sci.*, **36**(22), 5391-5395 (2001).