

Joining Behavior of YSZ Ceramics to $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2\text{O}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ Glass Systems

Jinsam Choi[†] and Won Tae Bae

Department of Ceramic Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea
(Received July 31, 2014; Revised November 28, 2014; Accepted December 1, 2014)

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ 와 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ 계 유리와의 부분안정화 지르코니아간의 접합거동

최진삼[†] · 배원태

경상대학교 세라믹공학전공

(2014년 7월 31일 접수 ; 2014년 11월 28일 수정 ; 2014년 12월 1일 채택)

ABSTRACT

The joining behavior of YSZ ceramics to the glasses used in the $9\text{Al}_2\text{O}_3\text{-24ZrO}_2\text{-51SiO}_2\text{-16R}_2\text{O}$ and $9\text{Al}_2\text{O}_3\text{-24ZrO}_2\text{-51SiO}_2\text{-7La}_2\text{O}_3\text{-9R}_2\text{O}$ (wt%) glass systems was investigated. The glass transition and softening temperatures were determined to be 430°C and 760°C , respectively. The behavior of the contact angle was inversely proportional to an increase in the temperature. The Zr element in YSZ acted as a nucleation agent and contributed to the bonding behavior at the interface.

Key words : Glass-YSZ, Zirconia, Nucleation agent, Joining behavior

1. 서 론

세라믹 접합모듈을 기계, 전기·전자, 화공, 그리고 의료 분야 등에 적용하기위해 접합거동에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 이 접합거동은 물질이동에 의한 계면의 표면에너지 또는 표면장력변화, 2차상형성, 그리고 산소 공유 등 화학결합에 의해 결정되기 때문에 매개물로 사용되는 재료의 고유물성에 직접적인 의존성을 가진다.¹⁾ 접합모듈 적용처 중에서 동일하중의 반복모멘텀과 수용액에 노출되는 장소에서는 고신뢰성의 물리·화학적 물성이 요구된다.

구조용 또는 비활성(inert) 바이오 세라믹 소재로 사용되는 지르코니아는 상전이에 의한 기계적인 물성저하를 보완하기 위하여 Y_2O_3 를 3~12 mol% 첨가하여 부분안정화시킨 지르코니아(YSZ) 특성에 관한 보고는 매우 잘 알려져 있다.²⁾ 그러나 YSZ를 이용한 인공치아 응용처 중에서 크라운(crown)과 코핑(coping)의 접합거동에 영향을 미치는 기립(build-up) 매개재의 물성에 관한 보고는 희소하

다.³⁾ 이는 본 연구의 관심대상물인 유리-YSZ 세라믹의 접합특성 역시 매개유리 조성이 영향을 미친다는 것을 의미한다.

따라서 사례별 접합연구로 기계적인 물성에 관점을 둔 현 연구에서는 YSZ 세라믹과 유사한 열팽창계수와 우수한 화학내구성을 가진다고 알려진 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ 계, 그리고 유리내에 La_2O_3 이 도입되면 점도와 밀도증가가 나타난다고 알려져 있는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ 계⁴⁾ 유리를 기립매개재로 선택하였다. 이 물질을 온도의 함수로 계면에서 젖음각, 물질이동, 미세구조, 접합거동, 그리고 YSZ 세라믹 접합시 꺾임강도 등을 상호비교 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 매개유리합성

현 연구에서 설계된 접합 매개유리 조성의 시편명은 Table 1과 같다. 설계된 AZS와 ZSL계 조성의 출발물질(특급시약)을 무게비로 칭량하고 12 h 건식혼합한 후 Al_2O_3 도가니에 담아 1350°C 에서 2 h 30 min 동안 용융한 후 물에 부어 급냉 시켰다. 이 급냉물과 지르코니아 볼($\Phi = 10$ mm)을 1 : 2 (vol%)로 넣고 건식으로 분쇄한 유리입자($D_{50} = 2 \mu\text{m}$)를 접합매개재로 사용하였다.

[†]Corresponding author : Jinsam Choi

E-mail : jinsamchoi@yahoo.co.kr

Tel : +82-55-752-8091 Fax : +82-55-772-1689

Table 1. Glass Compositions in Present Work (wt%)

Component		Al ₂ O ₃ ^o	ZrO ₂ ^o	SiO ₂ ^o	La ₂ O ₃ [*]	R ₂ O ^o		
						Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O
Code	AZS	9	24	51	-	7	6	3
	ZLS	9	24	51	7	10	6	-
Raw Materials		Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	La ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃

^oJunsei Chemicals and ^{*}Yakuri Pure Chemicals Co. Ltd., Japan

2.2. 접합거동 및 적임강도 시편제작과 평가

여러 형상의 가공 용도로 개발된 Prettau[®] (Zirkonzahn, Italy) 블록을 다이아몬드 톱으로 막대형태로 절단하여 대기하에서 1500°C, 1 h 동안 상압소결하여 YSZ 소결시편을 얻었다. ASTM F417 방법으로 연마한 YSZ 소결시편 (31 × 7.5 × 5.5 mm, 가로 × 세로 × 높이) 위에 AZS와 ZSL 유리분말을 올린 후 진공로(Pro200, Whip Mix, USA)에서 온도에 따른 젖음각의 변화를 관찰하였다. 이때 온도는 900, 1000, 1100°C이며, 승온속도와 유지시간은 5°C/min와 30 min이었다. 또한 YSZ/유리/YSZ 접합시편의 제조방법은 다음과 같다. 결합제(PEG-20000) 3%를 넣어 혼합한 유리분말 0.2 g을 몰드에 넣고 성형(Φ = 5 mm)한다. 치구로 기립시킨 YSZ 소결시편 선단부에 성형한 유리분말과 YSZ 소결시편을 올린 후 1100°C의 진공에서 접합시켰다 (Fig. 1). ASTM F417 방법으로 가공하여 최종 적임강도 측정시편을 각각 5개씩 얻었다. 젖음각도는 일반 카메라로 촬영한 화일을 이미지 프로그램(GIMP 2.8)을 이용하여 5회이상 접촉각을 실측하였다. 합성물의 결정상(XRD, D8 Advance, Bruker, USA), 유리전이온도(TG-DTA 8120, Rigaku, Japan), 접합계면의 미세구조와 성분분석(SEM/

EDS, JSM-6380LV, Jeol, Japan), 그리고 4-점 적임강도 (5900 System, Instron[®], USA)를 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

접합매개 유리들의 XRD 패턴은 2θ 전체에 걸쳐 특정 결정피크가 관찰되지 않아 1350°C에서 유리합성이 용이하게 진행되었음을 확인할 수 있었다. 또한 1500°C에서 소결한 YSZ는 zirconium yttrium oxide의 결정상을 가지는 것으로 나타났다(Fig. 2(a), (b)).

Fig. 3은 AZS와 ZSL 유리의 T_g/DTA 측정 결과를 나타

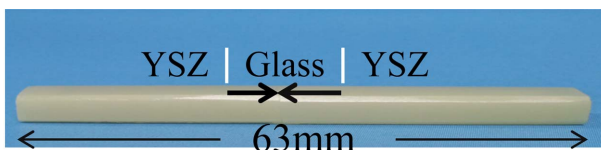


Fig. 1. Joined YSZ/glass/YSZ sample.

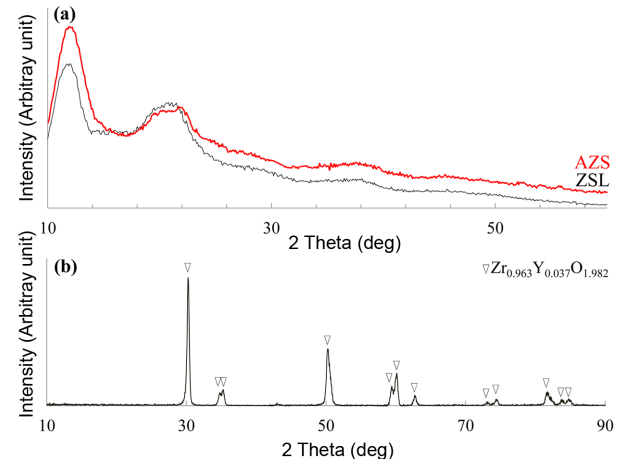


Fig. 2. XRD patterns: (a) designed glasses and (b) sintered YSZ ceramics (Prettau[®], Zirkonzahn, Italy).

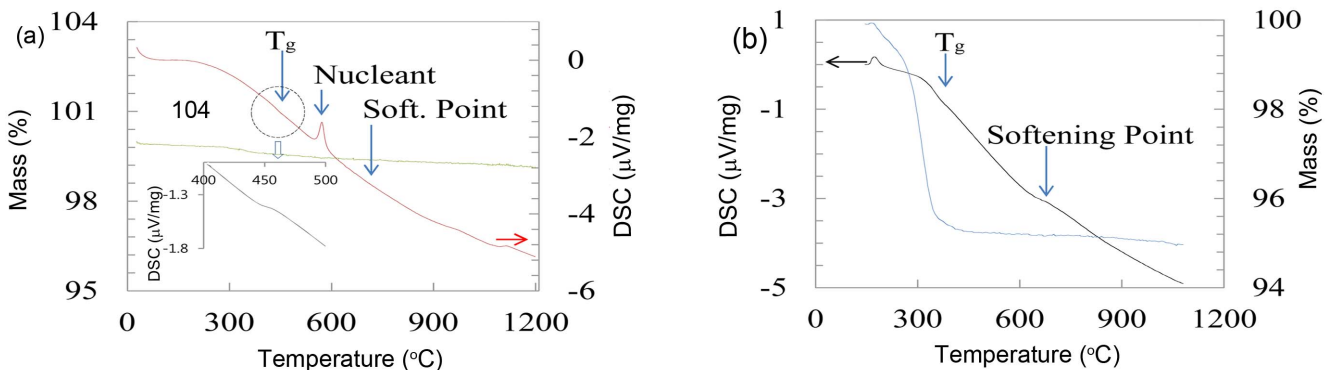


Fig. 3. T_g curves of present work glasses: (a) Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂-R₂O (AZS) and (b) Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂-La₂O₃-R₂O (ZSL) glass system.

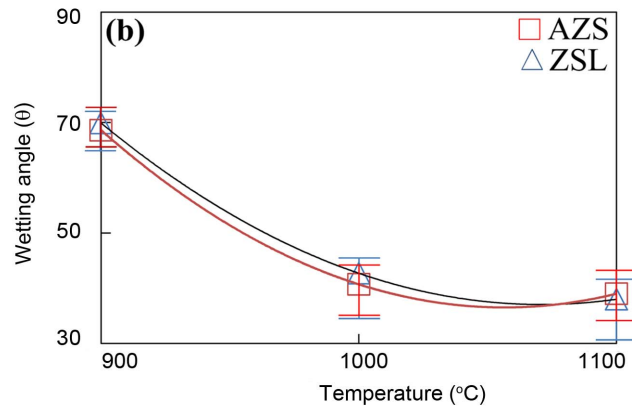
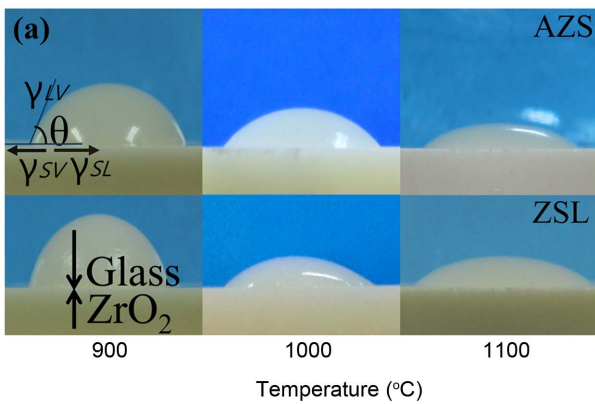


Fig. 4. Schematic diagrams of sessile drop configurations: (a) Wetting over ZrO₂ ceramics by glass frit and (b) Measured contact angles of glasses on YSZ ceramics as a function of temperature.

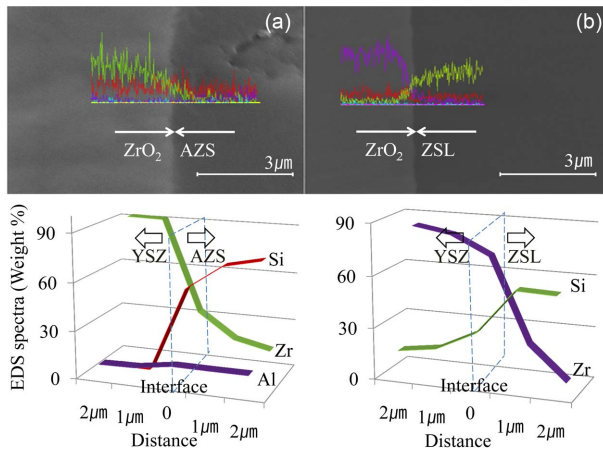


Fig. 5. Cross sectional SEM images: (a) Interface of YSZ ceramics to glass and (b) Element profiles by EDS analysis.

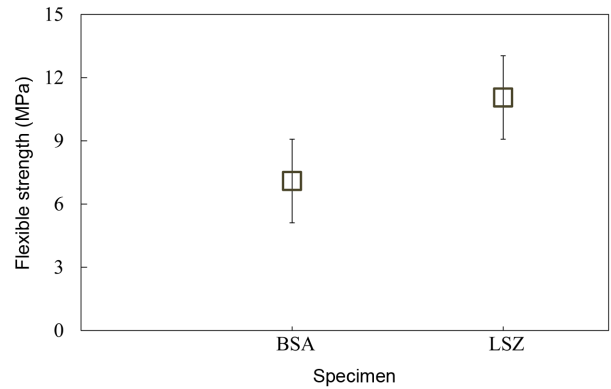


Fig. 6. Flexible strength of YSZ/Glass/YSZ samples.

낸 것이다. 570°C 부근에서는 결정화에 의한 발열피크가 나타났다. 이는 AZS 조성에 포함된 알칼리 이온이 핵생성체로서 역할을 하기 때문으로 생각된다(Fig. 3(a)).

AZS의 유리전이온도(T_g)와 연화온도는 440°C와 760°C 부근에서 관찰되었고 ZSL 유리 또한 430°C와 780°C 부근에서 관찰되어 열적물성의 차이는 미미하였다. 이러한 경향은 유리-YSZ간의 젖음거동을 관측한 Fig. 4(a)에서 조성 관계없이 온도가 증가하면 접촉각, θ 는 감소하는 경향을 보이고 있다. 자유에너지(γ), 고체(s), 기체(g), 액체(l) 간의 상관관계는 Young식⁵⁾에서 유래한 $\cos\theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}$ 관계식을 이용하여 젖음각 변화거동을 나타낸 Fig. 4(a)에서와 마찬가지로 젖음각이 90° 미만이므로 $\gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} \geq \gamma_{LV}$ 관계가 성립하여 젖음거동이 나타나며, 또한 두 조성간의 젖음각 차이는 크지 않았다.

유리-YSZ 세라믹간 계면은 부착이 잘 발달된 미세구조를 보이고 있다(Fig. 5). YSZ-AZS 계면에서의 EDS 분석

의 물질분포는 Zr, Si >> Al 순이며 특히 Zr 원소의 분포량은 AZS측으로 2 μm 깊이까지 이동한 경향을 보이고 있다. 이 경향은 YSZ-ZSL 계면에서도 Zr, Si >> Al 원소 분포가 관찰되었다. 한편 접합계면에서 Si 원소의 상대적 이동성은 Zr과 Si 원소의 이온반경 0.79 Å와 0.42 Å의 차이 때문으로 보인다. 그러나 Al 원소의 이온반경, 0.51 Å로 Zr보다 작지만 유리구조의 비가교산소를 감소시키는 전기안정성 기여 혹은 유리계에서 Al이 망목형성제(network former)로의 역할 때문에 원소이동이 상대적으로 제한되기 때문에 확산이 거의 일어나지 않은 것으로 판단된다.⁶⁾ 따라서 Fig. 4의 결과로부터 Zr의 역할에 대한 이해가 필요하다. 기존의 연구에 따르면 clino-enstatite상의 결정화는 550 ~ 700°C에서 핵형성으로 만들어진 전구체 유리가 800 ~ 1100°C에서 결정화단계를 거쳐 진행된다고 하였다. 그러나 Barry 등은 정방정 지르코니아는 clino-enstatite 초기상과 동일하다고 주장하였다.⁷⁾ 이 때문에 ~0.2 μm 정방정 지르코니아의 평균입자 크기가 열처리과정에서 1 ~ 2 μm 로 성장하고 중국에는 clino-enstatite상이 쉽게 형성된다고 보고하였다. 따라서 유리와 계면을 이루는 정방정 지르코니

아의 ZrO_2 는 우수한 핵형성제(nucleant)로 작용하여 계면에 국한된 새로운 결정상을 형성하기 때문에 강한 접합 거동을 보이는 것으로 판단된다. 이는 기존의 연구에서 용질에 의한 표면에너지 변화의 접합반응기구와는 상이한 것으로 생각된다.⁸⁾

Fig. 6은 YSZ/유리/YSZ 접합시편의 4-점 꺾임강도 측정값을 나타낸 것이다. YSZ/AZS/YSZ와 YSZ/ZSL/YSZ 세라믹 접합부의 꺾임강도는 7 ± 3.5 MPa와 11 ± 4.5 MPa로 각각 나타나 ZSL 유리의 접합강도가 상대적으로 높게 나타났다.

4. 결 론

매개재로서 $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2-R_2O$ 와 $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2-La_2O_3-R_2O$ 계 유리를 YSZ와 온도의 함수로 젖음각, 접합 거동, 미세구조, 그리고 꺾임강도 등을 조사하였다. 설계된 유리조성의 T_g 와 유리연화온도는 $440^\circ C$ 와 $760^\circ C$ 부근에서 관측되었다. YSZ-유리의 젖음각은 온도증가에 감소하는 경향을 보였다. 접합계면은 Zr, Si 원소의 상호이동으로 치밀하게 접합된 미세구조와 YSZ/유리/YSZ 접합시편의 4-점 꺾임강도는 7 ± 3.5 MPa ~ 11 ± 4.5 MPa로 관찰되어 $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2-R_2O$ 와 $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2-La_2O_3-R_2O$ 계 유리가 접합매개제로 가능성이 확인되었다.

REFERENCES

1. W. D. Kingery, "Role of Surface Energies and Wetting in Metal-Ceramics Sealing," *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **35** 108-12 (1956).
2. R. W. Rice, C. C. Wu, and F. Boichel, "Hardness-Grain-Size Relations in Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [10] 2539-53 (1994).
3. T. Y. Kim, J. N. Je, K. M. Kim, and S. Y. Choi, "Physical Properties and Biocompatibility of Stabilized Zirconia Ceramics for Dental Artificial Tooth (II) : Yttria-stabilized Zirconia(in Korean)," *Biomat. Res.*, **15** [1] 34-42 (2011).
4. A. G. Schott, "X-ray Opaque Barium-free Glasses and Uses Thereof," U.S. Patented U.S. 8,168,693 B2, 2011.
5. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*; 2nd Ed., pp. 209-11, John Wiley & Sons, New Jersey, 1976.
6. C. R. Das, "Chemical Durability of Sodium Silicate Glasses Containing Al_2O_3 and ZrO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [4] 188-93 (1981).
7. T. I. Barry, J. M. Cox, and R. Morrell, "Cordierite Glass-Ceramics-Effect of TiO_2 and ZrO_2 Content on Phase Sequence During Heat Treatment," *J. Mater. Sci.*, **13** [3] 594-610 (1978).
8. C. E. Hoge, J. J. Brennan, and J. A. Pask, "Interfacial Reaction and Wetting Behavior of Glass Iron System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** [2] 51-54 (1973).