

저온 열처리로 제작된 1.5 mol% 이트리아 안정화 지르코니아 세라믹스의 상 안정성 및 소결물성

김경태 · 최한철* · 박정식** · 이종국[†]

조선대학교 신소재공학과, *조선대학교 치과대학, **^(주) 메세텍

Phase stability and Sintered Properties of 1.5mol% Yttria-stabilized Zirconia Ceramics Fabricated by Low Temperature Sintering

Kyung Tae Kim, Han Cheol Choe*, Jeong Sik Park**, Jong Kook Lee[†]

Dept. of Advanced Materials Engineering, Chosun University

*College of Dentistry, Chosun University

**Mecetech Co.

Abstract Phase stability of tetragonal crystals in yttria-stabilized zirconia ceramics is dependent on the content of yttria and the heat-treatment condition, related with mechanical properties. In this study, we fabricated the 1.5 mol% yttria-stabilized zirconia (1.5Y-YSZ) ceramics by cold isostatic pressing (CIP) and post-sintering at temperature range of 1200 to 1350°C for 2 hours and investigated the sintered properties and microstructural evolution. Sintered and microstructural parameters, i.e, apparent density, grain size and phase composition of 1.5Y-YSZ ceramics were mainly dependent on the sintering temperature. Maximum sintered density of 99.4 % and average grain size of 200-300 nm could be obtained from the heat-treatment condition above sintering temperature at 1300°C for 2 hours, possessing the superior mechanical hardness with 1200 Hv. However, phase stability of tetragonal grains in 1.5 YSZ ceramics is very low, inducing the phase transformation to monoclinic crystals on specimen surface during cooling after heat-treatment.

(Received December 6, 2023; Revised January 19, 2024; Accepted January 22, 2024)

Key words : yttria-stabilized zirconia (YSZ), sintering at low temperature sintered properties, phase stability, microstructural evolution

1. 서 론

순수한 지르코니아 세라믹스는 온도에 따라 단사정상, 정방정상, 입방정상 등 세가지의 동질다형을 갖는데, 상온에서 안정한 단사정상은 온도가 증가하면 정방정상을 거쳐 입방정상으로 상전이를 하게 된다[1]. 지르코니아 소재가 세라믹스 중 가장 높은 인성을 나타내는 이유는 소재 내에서 균열 전파 시 균열 선단의 정방정상 입자가 단사정상으로 상전이 하기 때문인데, 이 과정에서 균열 선단의 높은 응력이 상전이에 흡수되면서 균열의 성장이 억제되는 것으로 알려져 있다[2-3]. 이러한 현상을 보통 응력유기 상전이에 의

한 인성강화 효과라고 부르는데, 마르텐사이트 상변태를 갖는 물질에서 주로 관찰된다.

따라서 상온에서 응력유기 상변태를 유발하는 고인성 지르코니아 세라믹스를 제조하기 위해서는 900~1100°C 이상에서 안정한 정방정상의 상온 안정화가 필수적이다. 현재 준안정상인 정방정상을 상온에서 준안정으로 안정화시키는 방법으로는 이트리아, 세리아 등 안정화제를 첨가하는 방법과 입자크기가 작은 상태에서 고밀도를 갖는 소결체 제조 방법이 있다[4-5]. 상온에서 준안정으로 존재하는 정방정상은 응력이 가해지거나 저온 열처리(150~300°C)가 진행되는 경우에도 단사정상으로의 자발적인 상전이

가 일어나는데, 응력유기 상전이의 경우 지르코니아 세라믹스의 인성강화에 기여하는 반면에, 저온에서의 등온상전이는 강도와 인성을 크게 떨어뜨리는 저온 열화를 유발하게 된다[6-7].

이와 같이 지르코니아 세라믹스의 기계적 물성과 열적 안정성은 준안정상인 정방정상으로부터 단사정상으로서의 마르텐사이트 상전이 특성(상전이 온도, 상전이 양 등)에 크게 의존하는데, 정방정상의 상 안정성 정도에 따라 상전이 특성 및 열적, 기계적 특성이 크게 달라지게 된다[3, 8]. 일반적으로 정방정상의 상 안정성은 안정화제 양이 증가할수록 증가하며, 이 외에도 입자크기를 작게 하거나 소결체의 치밀도를 높이면 정방정상의 상안정성은 증가하게 된다[9-10]. 지르코니아 세라믹스에 있어서 정방정상의 상안정성이 높으면 온도나 압력 변화 등 외부 환경 변화에 대하여 단사정상으로서의 상전이 저항성이 증가하기 때문에 저온열화는 크게 감소하는 장점이 있으나 반면에, 균열 전파 시 균열선단에서 응력유기 상전이를 유발하는 정방정상의 양도 적어지기 때문에 파괴인성은 낮아지는 단점이 있다[11].

이와는 대조적으로 이트리아 등 안정화제의 첨가량을 줄이면 정방정상의 상 안정성이 감소되는데, 이에 따라 응력유기 상전이에 의한 인성강화 효과는 증가하고, 반면에 온도나 압력 변화 등 작은 외부환경의 변화에 의하여 단사정상으로서의 자발적인 상전이가 일어날 수 있다[7, 12]. 저온에서의 등온상전이가 일어나는 경우, 부피팽창에 따른 미세균열이 치밀한 지르코니아 소결체 내부에서 발생되는데, 상전리로 발생된 미세 균열이 소재 내부에서 성장하는 경우 소결체의 강도, 파괴인성, 경도 등은 크게 감소하게 된다[13-14]. 또한 소결하는 동안 일부 큰 입자나 구속력이 적은 표면 및 계면 입자들이 냉각하는 동안 단사정상으로서 전이되면서 소결체 내부에 미세균열이 형성됨으로써 소결체의 기계적 성질을 저하시키게 된다[15].

정방정상으로서 이루어진 지르코니아 세라믹스에 있어서 저온열화가 일어나지 않으면서도 응력유기 상전이에 의한 인성강화 효과를 최대화하기 위해서는 안정화제의 양을 줄이면서 동시에 입자크기가 작고 치밀한 소결체를 제조해야만 되는데, 이를 위해서는

소결온도를 가급적 낮추면서도 소결밀도를 높일 수 있는 우수한 분말의 개발이 필수적이다.

현재 정방정상을 기지상으로 하여 개발되거나 사용 중인 지르코니아 세라믹스 중에서 이트리아로 안정화된 정방정상 다결정체(Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals, Y-TZP) 지르코니아 세라믹스의 경우, 기지상 모두가 정방정상이어서 파괴인성 등 기계적 성질이 가장 우수한 것으로 알려져 있는데, 안정화제로 첨가되는 이트리아의 양에 따라 정방정상의 상안정성이 크게 달라지기 때문에 용도에 따른 정밀한 제어가 요구되고 있다[16-17].

구조용 세라믹스나 생체용 세라믹스 분야에서 가장 많이 사용되는 이트리아 안정화 세라믹스로는 3 mol%의 이트리아 안정화제를 첨가한 3Y-TZP 세라믹스를 들 수 있는데, 모든 입자가 정방정상으로서 구성되어 파괴인성 등 기계적 물성이 우수할 뿐 만 아니라 생체적합성, 심미성 등이 매우 우수하다. 이에 따라 다양한 형상으로서의 제작이나 가공을 통하여 지르코니아 볼 등 기계구조용 부품 및 치아용 임플란트 등에 두루 활용되고 있다[18-19].

최근에 일부 선진국에서 저온에서 치밀하게 소결할 수 있는 지르코니아 분말이 개발되어 보다 높은 파괴인성 등 우수한 기계적 성질을 보유한 정방정상 지르코니아 부품의 실용화를 위한 검증 연구가 진행 중에 있는데, 1차적으로 이 분말의 경우 1300°C 이하에서 99% 이상의 상대밀도에 도달되는 것으로 보고되었다[20]. 이와 같이 저온 소결로 높은 치밀화 밀도를 얻는 정방정상 지르코니아 세라믹스의 경우에는 정방정상의 상안정성이 크게 높아지게 되는데, 응력유기 상전이 효과를 최대로 높이기 위하여 이트리아 안정제의 양을 2 mol% 이하로 첨가하는 방법이 현재 연구되고 있다[21].

본 연구에서는 최근 일본에서 저온소결 지르코니아 세라믹스 제조용으로 개발된 1.5 mol% 이트리아 안정화 지르코니아 분말의 소결특성을 1차적으로 분석한 다음, 열처리 조건과 연계하여 정방정상의 상 안정성과 미세구조적 특성과의 연관성을 분석하고자 하였으며, 최종적으로는 이 소재가 구조 및 생체소재로서의 활용이 가능한지에 대하여 평가하고자 하였다. 또한 여러 열처리 조건으로 제작된 시편에서의 미세

구조적 평가를 통하여 최적의 열처리 조건을 확보하고자 하였으며, 소결 온도에 따른 소결밀도, 경도, 입자크기, 상 조성 변화를 분석한 후, 이들 인자가 지르코니아 세라믹스의 상전이, 경도, 미세균열 생성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

2. 실험방법

저온 소결용 1.5Y-TZP(1.5 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals) 분말은 일본 Tosoh사에서 시제품으로 제공한 분말을 구입하여 사용하였다. 이 분말은 가수분해법으로 제조한 분말로서 안정화제인 이트리아가 2.9 wt%(1.5 mol%), 입성장 억제제인 알루미늄을 0.25 wt% 첨가하여 제조되었다. 제조사에서 분석한 자료에 의하면 분말 내 1차 입자크기는 29 nm, 비표면적은 16 m²/g로 제시되었으며, 분무건조 과정을 거쳐 구형의 과립 형상을 가지고 있었다[21]. 분말 내 상분포를 확인하기 위하여 분말 XRD 회절분석을 통하여 상분석을 실시한 후, 단사정상과 정방정상의 상대적인 양을 각각 백분율로 계산하였다. 또한 과립분말의 크기와 형상을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하여 미세구조와 크기 분포를 각각 고찰하였다. 소결을 하기 위한 성형체는 디스크 형태로 제작하였는데, 50 MPa의 압력으로 1축가압 성형한 후, 150 MPa의 압력 하에서 정수압 성형을 실시하여 성형체의 균질성과 조밀성을 높이고자 하였다.

성형체의 치밀화를 위한 열처리는 상압소결 공정으로 진행하였는데, 열처리 온도는 분말 제조사에서 제시한 1200°C부터 1350°C까지 50°C 구간으로 정하여 공기 중에서 각각 2시간씩 수행하였다. 소결이 끝난 시편에서 표면부와 시편 내부 간의 상 조성 변화를 비교하기 위하여 XRD 분석으로 소결 시편 표면과 연마면의 상조성을 분석하였다. 소결 후 시편의 겉보기 밀도와 흡수율은 아르키메데스법으로 측정하였는데, 소결 시편을 1시간 동안 증류수에 각각 끓인 후, 시편의 건조무게, 현수무게 및 함수무게를 각각 측정하였으며, 상대밀도와 흡수율 계산식으로 각각 구한 후 온도별로 비교하였다. 이후 각각의 시편들을 적당한 크기로 절단한 다음, #220, #400, #800번의 다이아몬드 연마판과 #1200, #2000의 탄화규소 연마포를 사용하여

차례로 표면을 연마하였다.

연마된 각각의 시편을 사용하여 상분석은 XRD로, 미세구조는 SEM 관찰로 분석하였으며, SEM 관찰을 통한 미세구조 사진으로부터 입자크기를 측정하였다. 또한 각 표면 연마를 수행한 시편 표면에서 압입법으로 비커스 경도를 측정하였는데, 130 N의 하중으로 5개의 압흔 자국을 측정한 후 최소, 최대를 제외한 3개의 압흔 자국을 평균하여 비커스 경도 값을 계산하였다. 마지막으로 SEM을 이용한 미세구조 및 파단면 분석과 XRD 회절분석을 통한 상조성을 확인하였는데, 시편의 입자크기 및 미세구조, 상 조성을 소결 온도에 따라 각각 비교하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 시판되는 상용 지르코니아 분말은 대부분 중화침전법 또는 가수분해법으로 1차 입자들을 합성한 다음, 분무건조 방법으로 구형의 과립을 제조하여 분말을 완성한다. 이렇게 제작된 과립분말은 성형시 분진이 적어 작업이 용이할 뿐만 아니라 성형체의 균질성을 크게 향상시키는 것으로 알려져 있다[22]. 성형성이 우수한 과립 분말의 경우, 분말의 형상이 완전 구형에 가까우면서도 최대 성형압 이하에서 과립이 완전하게 파괴되어 성형체 내 밀도 균질성이 확보되어야만 한다.

Fig. 1에는 본 실험에서 출발원료로 사용한 1.5 Y-TZP 분말을 XRD로 상분석한 도표를 나타내었다. 그림에서 보듯이 출발원료 분말은 약 85% 이상이 단사정상으로 구성되어 있고, 15% 정도만 정방정상을 나타내었다. 이와 같이 출발원료 분말이 이트리아 안정화제를 첨가하였음에도 주로 단사정상을 나타내는 것은 처음부터 합성 시 처음부터 단사정상 입자로 형성되었거나 또는 합성 시에는 정방정상 입자로 형성되었지만 나중에 단정정상 입자로 상전이가 일어나 형성된 것으로 보이는 데, 두 경우 모두 정방정상의 상 안정성과 연관된 것으로 판단된다. 결과적으로 1차 입자크기가 작은 지르코니아 분말일지라도 안정화제인 이트리아 함량이 적으면 단사정상이 형성되는데, 이러한 경우 a축과 c축의 비가 상대적으로 증가하여 정방정상 입자의 상 안정성이 크게 낮아질 뿐만

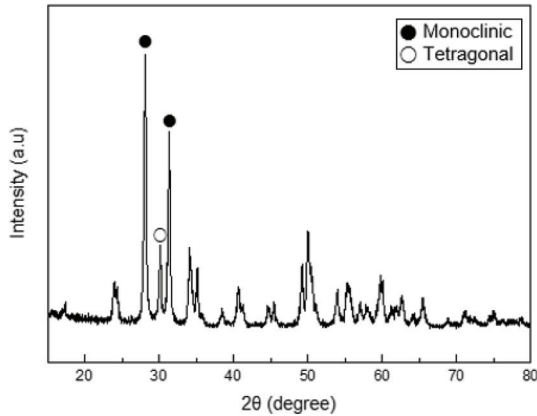


Fig. 1. XRD pattern of 1.5 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals.

아니라 분말 특성 상 1차 입자들이 독립적으로 존재하여 상전이를 억제하는 구속력(constrained force)이 작아지기 때문인 것으로 판단된다[23]. 분말 내 상전이로 인한 단사정상 입자의 형성은 보관이나 유통 과정에서 종종 발생되는데, 상안정성이 낮은 정방정상이 안정상인 단사정상으로서의 자발적인 상전이를 일으켜 생성된다.

이러한 출발 원료 내 단사정상 분말은 성형 후 소결 과정의 고온에서 다시 정방정상으로 상전이 되며, 소결 후에는 치밀한 소결체 조직으로 인하여 상온에서도 준안정상으로 유지하게 된다. 일반적으로 치밀한 조직을 갖는 정방정상 입자의 소결체 내부에서는 부피팽창을 유발하는 단사정상으로서의 상전이가 억제되는데, 이를 구속효과(constrained effect)라 한다. 따라서 치밀한 소결체일수록 서로 이웃하고 있는 입자

들이 상전이를 억제하는 입자간 구속력과 정방정상 입자의 상 안정성은 크게 증가하며, 결과적으로 소결 후 상온으로 냉각하더라도 상변화 없이 대부분의 정방정상 입자들은 준안정상으로 존재하게 된다. 이와는 반대로, 표면이나 기공 또는 느슨한 계면에 존재하는 일부 정방정상 입자의 경우에는 이웃하는 입자에 의한 구속력이 상대적으로 적어 정방정상의 입자의 상 안정성이 떨어지므로 냉각 시 단사정상으로서의 상전이가 일어나게 한다[24].

주사전자현미경으로 관찰한 과립상 분말의 형태는 Fig. 2에서 보듯이 대부분 완전 구형체를 나타내었는데, 과립의 크기는 약 50~100 μm 범위를 나타내었다. 전자현미경을 관찰하기 위하여 시편을 준비하는 과정에서 일부 과립이 파괴된 형태를 사진에서 보여주고 있는데, 이는 과립상에서 1차 입자 간 결합력이 매우 약하게 이루어져 있기 때문이며, 이러한 1차입자간 약한 결합력은 1차 가압성형 및 정수압 성형 시 과립들의 용이한 파괴를 유도하여 균질한 성형체를 제작하는데 유용한 요소가 된다[22].

소결온도에 따른 시편의 상조성을 Fig. 3에 나타내었다, 그림에서 보듯이 1200°C 2시간 소결한 시편의 경우, 대부분 준안정 정방정상을 나타내고 있는데, 아마도 소결온도가 낮아 소결체 내 정방정상 입자의 크기가 작으면서도, 소결체의 치밀화가 대부분 이루어져 구속력이 증가하기 때문인 것으로 보인다. 반면에 1250°C 이상에서 소결한 시편에서는 주상인 정방정상 외에도 단사정상이 일부 관찰되었다. 아마도 소결온도가 높아지면서 일부 정방정상 입자의 성장이 일

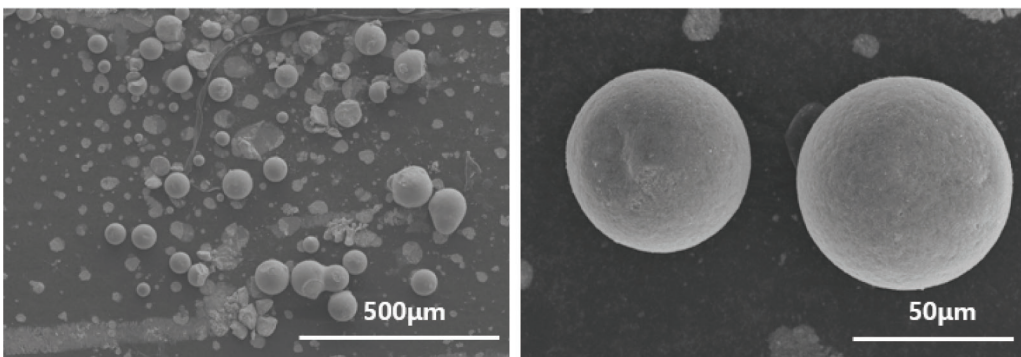


Fig. 2. SEM photographs for commercial granule powder of 1.5 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals.

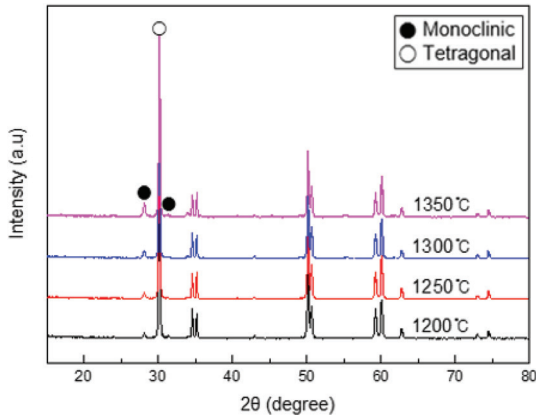


Fig. 3. XRD pattern of sintered 1.5 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at temperature from 1200 to 1350°C for 2 hours.

어나고 이로 인하여 정방정상의 상안정성이 감소하면서 냉각기간 중 단사정상으로의 전이가 발생하였기 때문인 나타난 것으로 판단되었다. 이러한 경향성에 따라 소결온도가 1350°C로 점차 증가하면서 단사정상의 양도 약간씩 증가하는 것으로 보인다.

적은 양의 안정화제 첨가로 인하여 소결 시편 내 정방정상의 상 안정성이 낮아지게 되면 정방정상 입자들에 가해지는 이웃 입자들의 구속력 차이에 따라 상전이의 발생 유무가 결정된다. 이로 인해 일어나는 대표적인 현상 중의 하나는 같은 소결 시편 내에서 시편 표면과 내부 간 상조성의 차이가 발생하는 것인데, Fig. 4에서 이러한 결과를 확인할 수 있다.

Fig. 4에는 1300°C로 2시간 열처리한 직후의 시편 표면과 표면을 일정 부분 연마하여 제거한 연마면을 대상으로 XRD로 상분석한 결과인데, 두 면에서 분석된 주된 상 조성이 표면은 단사정상이고 내부는 정방정상을 확인할 수 있다. 즉, 소결 표면에서는 대부분의 상이 정방정상에서 전이된 단사정상으로 구성되어 있으며 극히 일부 입자만이 정방정상을 나타낸 반면에, 소결체 내부를 나타내는 연마면에서는 거의 모든 입자가 상전이를 거치지 않은 준안정 정방정상으로 구성되고, 극히 일부 입자만이 전이를 거친 단사정상을 나타내고 있다.

소결 표면에서 단사정상 입자가 주로 형성되는 것은 소결 표면의 경우 한쪽 면이 자유 표면(free surface)으로 이루어져 있어 단사정상으로의 상전이

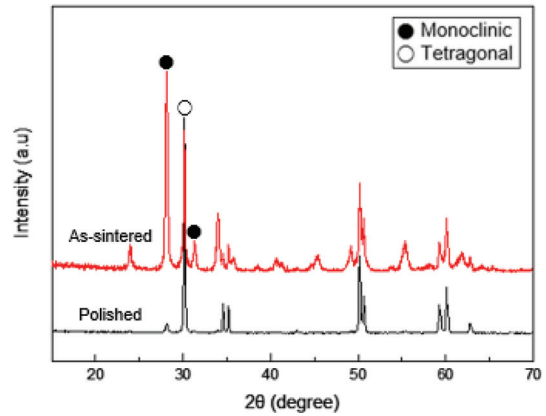


Fig. 4. Phase difference between as-sintered and polished surface of 1.5 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals after sintering at 1350°C for 2 hours.

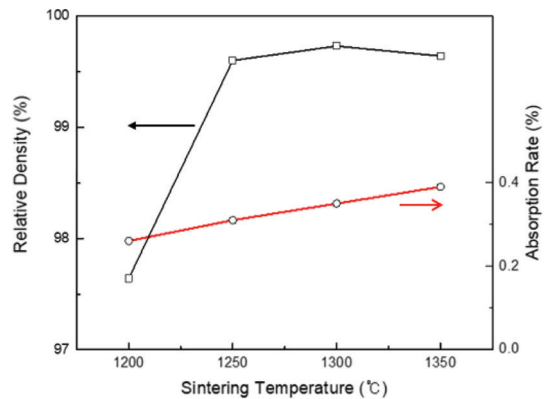


Fig. 5. Sintered density and absorption rate of sintered 1.5 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at temperature from 1200 to 1350°C for 2 hours.

를 억제하는 입자간 구속력이 크게 감소하므로 소결 후 냉각하는 동안 대부분의 정방정상 입자들은 단사정상으로 자발적인 상전이를 나타내게 된다[25]. 반면에 내부에 존재하는 정방정상 입자들은 소결하는 동안 주위의 다른 입자들과 화학결합을 형성하면서 치밀화를 이루기 때문에 상전이 시 발생하는 부피팽창을 억제하는 구속효과가 증가하게 되고, 결과적으로 상안정성이 커지게 되므로 냉각 후에도 준안정 정방정상으로 남아있게 된다.

소결온도에 따른 소결밀도 및 흡수율의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 1200°C에서 2시간 동안 열처리한 소결체의 경우 상대밀도가 97% 정도로 다소 낮게 나타

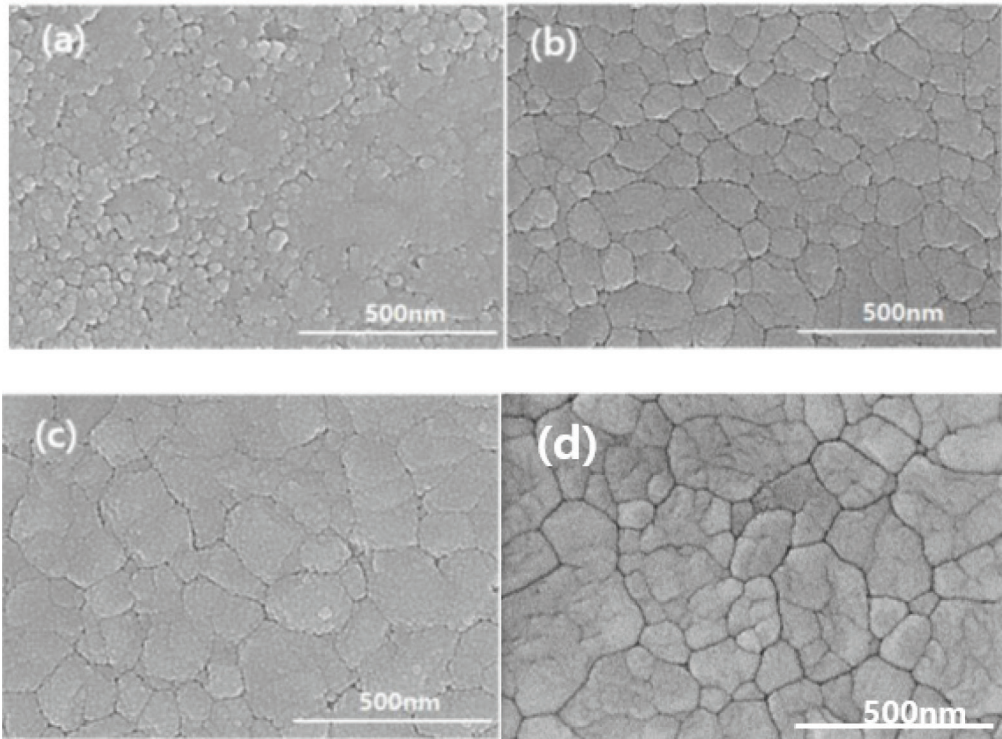


Fig. 6. Microstructure on polished surface of sintered 1.5 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at temperature from 1200 to 1350°C for 2 hours; (a) 1200°C, (b) 1250°C, (c) 1300°C, (d) 1350°C.

났지만 1250°C 이상의 온도에서 소결한 시편에서는 모두 99% 이상을 상대밀도를 나타내었다. 소결 시편 중, 최대밀도는 1300°C에서 소결한 시편에서 99.5% 이상으로 얻어졌는데, 1350°C에서 소결한 시편의 경우 냉각 시 전이되는 단사정상의 양이 증가하고 이로 인한 미세 균열이 내부에서 발생하여 밀도가 약간 낮아진 것으로 사료되었다.

소결체 표면의 개기공에 의해 나타나는 표면 흡수율의 경우, 높은 소결 밀도로 인하여 대부분 시편에서 0.25~0.4%로 비교적 낮게 나타났는데, 소결온도가 높을수록 약간씩 증가하는 경향을 나타내었다. 소결 온도가 높아지면서 흡수율이 증가하는 것은 소결 후 냉각하는 동안 소결체 표면에 상전리로 인하여 생성된 단사정상의 증가 때문인 것으로 판단되는데, 이는 앞에서 설명한 것처럼 단사정상으로의 상전이 시 부피가 4~7% 팽창하면서 시편의 표면에 미세균열을 발생시키게 되고, 이로 인하여 흡수율이 약간씩 증가하는 것으로 보인다. 이러한 표면 미세균열 발생은 소결

후 기계적 물성에 미치는 단기간의 영향은 크지 않지만 수분 침투 등이 장기간에 걸쳐 발생하게 되면 점차적으로 저온 열화를 유발하게 되므로 장기간에 걸쳐 나타나는 피로 강도에는 나쁜 영향을 준다.

Fig. 6에는 각 온도에서 소결한 시편의 표면을 연마하여 주사현미경으로 관찰한 미세조직을 나타내었다. 대부분의 정방정상 입자들은 비교적 낮은 소결 온도 조건임에도 입자크기가 작고 치밀한 형태로 결합되어 있는데, 입자크기의 경우 소결 온도가 1200°C에서는 약 40~60 nm 크기를 나타내었고, 1350°C로 열처리 온도를 높일 경우에는 입자크기가 약 200~300 nm 까지 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 3 mol% 정도의 이트리아 안정화제를 포함하는 지르코니아 소결체의 경우 상온에서 정방정상이 준 안정상으로 유지되기 위해서는 약 99% 이상의 높은 소결밀도와 300~400 nm 크기 이하의 입자크기가 요구된다[26].

본 연구에서는 안정화제인 이트리아 양이 1.5

mol%로 매우 적기 때문에 정방정상의 상온 안정화를 위해서는 임계 입자크기 250 nm 이하로 작으면서도 밀도는 99.5%에 도달해야만 가능한 것으로 판단되었다. 결과적으로 1200°C로 소결한 시편의 경우 입자크기가 40~60 nm로 작은 크기이기 때문에 소결밀도가 제시된 기준보다 다소 낮음에도 대부분의 입자가 상온에서 준안정 정방정상으로 유지된 것으로 보인다. 또한 1250°C 이상에서 소결한 시편의 경우에는 비록 대부분의 정방정상 입자크기가 200~300 nm까지 성장하였지만 소결밀도가 99.5%에 근접할 정도로 높은 치밀도를 나타내기 때문에 대부분의 입자가 단사정상으로의 상전이 없이 상온에서도 준안정 정방정상 입자로 유지되는 것으로 보인다. 그러나 이 과정에서 일부 입자가 정방정상 상온 안정화를 위한 임계 크기 이상의 큰 입자로 성장하였고, 이에 따라 냉각하는 동안 상전이가 진행되어 Fig. 3에 보는 것처럼 미량의 단사정상이 존재하였다. 또한 소결온도가 증가할수록 입성장 또한 크게 일어나기 때문에 냉각 시 상전이에 의하여 생성되는 단사정상의 양도 점차 증가하는 것으로 판단되었다.

단사정상으로의 상전이가 억제된 임계크기 이하의 준안정 정방정상은 전술한 바와 같이 단기적인 측면에서 지르코니아 세라믹스의 높은 파괴인성 및 우수한 경도의 발현에 효과적인 요소로 작용되는데, 이는 낮은 상 안정성의 정방정상 입자들이 균열 전파 시 균열 선단에서 많은 응력을 흡수하여 응력유기 상전이를 촉발시키면서 균열전파에 대한 구동력을 낮추기 때문이다.

Fig. 7에 비커스 경도계로 측정된 경도 값을 소결온도에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 1200°C에서 소결한 시편의 경우 경도 값이 900 Hv로 비교적 낮게 나타났는데, 이는 소결체의 치밀도가 낮으면서도 정방정상의 상안정성이 높아 응력유기 상전이에 의한 인성강화 효과가 적게 유발되기 때문인 것으로 보인다. 반면에 소결온도가 1250°C 이상인 소결 시편의 경우 소결밀도 차이는 크지 않지만 경도가 1150 Hv 이상으로 크게 증가하였는데, 이러한 경향은 소결 온도 증가 시 상온에서 존재하는 정방정상의 상안정성이 크게 낮아지고, 이로 인하여 균열 전파 시 응력유기 상전이에 의한 인성 강화 효과가 크게 나타

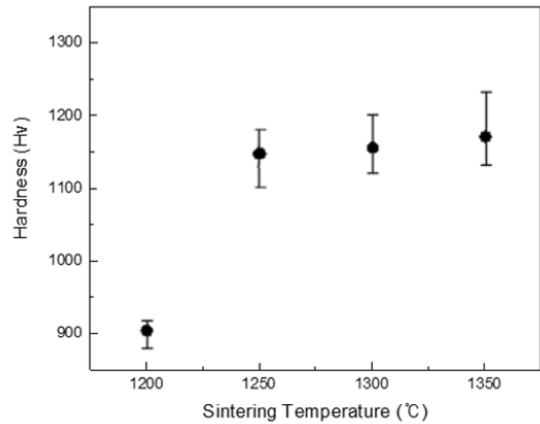


Fig. 7. Vicker' hardness of sintered 1.5 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at temperature from 1200 to 1350°C for 2 hours.

나기 때문인 것으로 판단된다.

위에서 살펴본 바와 같이 상온에서 존재하는 준안정 정방정상의 낮은 상 안정성은 파괴인성 증진 등 단기적 관점에서 도움이 되지만 장기적인 측면에서는 저온 열화를 유발할 가능성이 커지게 되므로 최적의 열처리 조건에 의하여 정방정상 입자의 상 안정성을 적절히 제어할 필요가 있다. 특히, 30~300°C 사이의 온도에서 지속적으로 유지되는 지르코니아 임플란트나 구조용 부품 등에서는 저온 열화가 발생할 확률이 높아지게 되므로 정방정상 입자의 낮은 상 안정성은 피로 강도 등 장기적인 물성 유지 측면에서 나쁜 영향을 줄 수도 있게 된다[27]. 일례로 끝이 뾰족하여 표면적이 상대적으로 크거나, 지속적으로 가해지는 압력이 큰 부품의 경우에는 단사정상으로의 자발적인 상전이가 사용 중 발생되어 표면 균열 생성을 유발하게 되므로 피로 강도는 급속하게 낮아지게 된다[28]. 따라서 상온 안정화 정방정상 지르코니아 세라믹스의 경우, 분말 특성에 따른 적절한 소결 열처리 공정에 의하여 정방정상 입자의 상 안정성을 부품 특성에 맞도록 제어해야만 단기 및 장기적 측면에서 유용하고도 적합한 소재를 제작할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2022년도 중소벤처기업부의 기술개발사업 지원에 의한 연구임(과제번호 S3312766).

4. 결 론

소결온도를 달리하여 저온 소결 공정으로 1.5 Y-TZP 지르코니아 시편을 제작하여 소결온도 별로 상조성과 입자크기, 밀도 및 경도를 열처리 온도에 따라 분석하였다. 안정화제인 이트리아의 첨가량이 적어 상온에서 존재하는 준안정 정방정상의 상안정성이 기존의 3 mol% 이트리아 첨가 지르코니아의 경우보다 크게 낮아진 결과로 소결체 내부에서 미량이 단사정상이 생성되었으며, 소결체 표면에는 열처리 온도에 의존하여 다량의 단사정상이 일부 시편에서 생성되었다. 실험에서 사용된 상용 1.5 mol% 이트리아 안정화 지르코니아 분말의 경우, 상 안정성이 떨어져 대부분이 1차 입자들이 단사정상을 나타내었지만 1200-1350°C로 2시간 소결한 시편의 내부에서는 치밀화에 의한 정방정상의 상 안정성 증가로 상온으로 냉각한 후에도 대부분 정방정상으로 안정화되어 존재하였다. 그렇지만 시편 중 비교적 고온에서 소결한 시편의 표면에는 많은 양의 단사정상이 냉각 중 상전이에 의하여 형성되었으며, 이러한 시편에서는 상전이에 따른 표면 균열 발생으로 흡수율이 다소 증가하였다. 1.5 mol% 이트리아로 안정화된 지르코니아 소결 시편은 입자크기, 소결밀도, 경도 등이 치과용 임플란트 소재 등에 대하여 단기적으로는 적합한 특성을 갖는 것으로 판단되었지만 정방정상의 낮은 상 안정성으로 인하여 추후 저온열화의 가능성이 매우 높아 보이므로 장기간에 걸쳐 상분석과 파괴인성, 피로강도 등을 측정하고, 이를 종합적으로 판단하여 소결 공정 조건에 반영하는 것이 필요한 것으로 사료되었다.

References

1. G. K. Bansal and A. H. Heuer: *Acta Metal.* **20** (1972) 1281.
2. R. C. Garvie, R. H. Hannink, and R. T. Pascoe: *Nature* **258** (1975) 703.
3. L. L. Lange: *J. Mater. Sci.* **17** (1982) 225.
4. P. Li, U. Wei Chen and J. E. Penner-Hahn: *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 118.
5. T. Charaska, A. H. King and C. C. Berndt: *Mater. Sci. Eng.* **A286** (2000) 169.
6. L. Zhang, H. Yin, R. Zhang, X. Jiang, C. Zhang, Y. Wang, S. Yan and X. Qu: *J. Mater. Res.* **38** (2023) 3383.
7. J. K. Lee and H. Kim: *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 136.
8. R. H. J. Hannink, P. M. Kelly and B. C. Muddle: *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 461.
9. T. K. Gupta, J. H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L. H. Cadoff, and B. R. Rossing: *J. Mater. Sci.*, **12** (1977) 2421.
10. Q. L. Li, Y. Y. Jiang, Y. R. Wei, M. V. Swain, M. F. Yao, D. S. Li, T. Wei, Y. T. Jian, K. Zhao, and X. D. Wang, *X.-D. Ceram. Int.*, **48** (2022) 48.
11. V. Kulyk, Z. Duriagina, A. Kostryzhev, B. Vasylyv, V. Vavrukh, and O. Marenych: *Materials*. **15** (2022) 5212.
12. K. Matsui, H. Yoshida, and Y. Ikuhara: *J. Am. Ceram. Soc.* **92** (2009) 467.
13. J. K. Lee and H. Kim: *Ceram. Inter.*, **20** (1994) 413.
14. I. G. Tredici, M. Sebastiani, F. Massimi, E. Bemporad, A. Resmini, G. Merlati, and U. Anselmi-Tamburini: *Ceram. Int.* **42** (2016) 8190.
15. E. Camposilvan, R. Leone, L. Gremillard, R. Sorrentino, F. Zarone, M. Ferrari, and J. Chevalier: *Dent. Mater.*, **34** (2018) 879.
16. J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, and D. R. Clarke: *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** (2009) 1901.
17. Z. K. Wu, N. Li, C. Jian, W. Q. Zhao, and J. Z. Yan: *Ceram. Int.*, **39** (2013) 7199.
18. I. Denry, and J. R. Kelly: *Dent. Mater.*, **24** (2008) 299-307.
19. R. B. Osman, and M. V. Swain: *Materials (Basel)*, **8** (2015) 932.
20. K. Matsui, K. Hosoi, B. Feng, H. Yoshida, and Y. Ikuhara: *PNAS*, **120** (2023) e2304498120.
21. Tosoh, "Technical Data Sheet Zgaia 1.5Y-HT", *Tech. Bull* (2023).
22. W. F. M. Groot Zevert, A. J. A. Winnubst, G. S. A. M. Theunissen, and A. J. Burggraaf: *J. Mater. Sci.*, **25** (1990) 3449.
23. J. K. Lee and H. Kim: *J. Mater. Sci. Lett.*, **12** (1993) 976.
24. I. Sanchez, D. Axinte, Z. Liao, O. Gavalda-Diaz and R. Smith: *Mater. Design* **229** (2023) 111908.
25. M. Guazzato, L. Quach, M. Albakry, and M.V. Swain: *J. Dent.* **33** (2005) 9.
26. V. Kulyk, Z. Duriagina, B. Vasylyv, V. Vavrukh, T. Kovbasiuk, P. Lyutyy, and V. Vira: *Materials* **15** (2022) 2707.
27. I. G. Tredici, M. Sebastiani, F. Massimi, E. Bemporad, A. Resmini, G. Merlati, and U. Anselmi-Tamburini: *Ceram. Int.* **42** (2016) 8190.
28. S. M. Fathy, W. Al-Zordk, M. E. Grawish, and M. V. Swain: *Dent. Mater.* **37** (2021) 711.