



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2018년 2월  
석사학위 논문

우레아 가수분해법에 의한 Y-TZP  
분말의 응집제어와 분무건조에 의한  
정방정 지르코니아 과립분말의 제조

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

정 형 도

우레아 가수분해법에 의한 Y-TZP  
분말의 응집제어와 분무건조에 의한  
정방정 지르코니아 과립분말의 제조

**Suppression of agglomeration during urea hydrolysis and  
homogeneous granulation by spray drying in Y-TZP powder**

2018년 02월 23일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

정 형 도

우레아 가수분해법에 의한 Y-TZP  
분말의 응집제어와 분무건조에 의한  
정방정 지르코니아 과립분말의 제조

지도교수 이 종 국

이 논문을 공학석사학위 신청 논문으로 제출함

2017년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

정 형 도

## 정형도의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 신동찬 (인)

위 원 조선대학교 교수 이종국 (인)

위 원 조선대학교 교수 강현철 (인)

2017년 11월

조선대학교 대학원

## 목 차

List of Tables .....	III
List of Figures .....	IV
ABSTRACT .....	VI
제 1 장. 서론 .....	1
제 2 장. 이론적 배경 .....	4
제 1 절. 지르코니아의 구조 및 특성 .....	4
1. 지르코니아 구조 .....	4
2. 지르코니아의 물성 .....	8
3. 임플란트용 지르코니아 물성 요건 .....	10
제 2 절. 액상법에 의한 지르코니아 분말 합성 .....	11
1. 침전법 .....	11
2. 졸-겔법 .....	11
3. 수열합성법 .....	12
4. 가수분해법 .....	12
제 3 절. 분무 건조법을 통한 지르코니아 과립분말 제조 ..	13
제 3 장. 상용 3Y-TZP 분말 및 소결특성 분석 .....	14
제 1 절. 서론 .....	14

제 2 절. 실험방법 .....	15
제 3 절. 결과 및 고찰 .....	17
제 4 절. 결론 .....	37
제 4 장. 우레아 가수분해법에 의한 단분산 지르코니아 분말의 합성 및 특성분석 .....	38
제 1 절. 서론 .....	38
제 2 절. 실험방법 .....	39
제 3 절. 결과 및 고찰 .....	42
제 4 절. 결론 .....	54
제 5 장. 분무 건조법을 통한 과립분말 제조 시 지르코 니아 슬러리 내 고체 함량이 과립화 공정 에 미치는 영향 .....	55
제 1 절. 서론 .....	55
제 2 절. 실험방법 .....	57
제 3 절. 결과 및 고찰 .....	61
제 4 절. 결론 .....	69
제 6 장 종합결론 .....	70
참고문헌 .....	71

## List of Tables

Table 1. Apparent density and grain size as functions of sintering temperature ·····	31
Table 2. Detailed processing parameters for spray drying ·····	58
Table 3. Slurry and granule properties depending on zirconia solid content ·····	63



## List of Figures

Fig. 1. Crystal structure of zirconia .....	6
Fig. 2. Phase diagram for zirconia-yttria system .....	7
Fig. 3. Inhibition of crack propagation by stress-induced phase transformation of tetragonal zirconia .....	9
Fig. 4. Flowchart of experimental procedure .....	16
Fig. 5. Microstructure of 3Y-TZP powders ; (a) C, (b) J, (c) K, (d) T .....	18
Fig. 6. Agglomerate size and amount of commercial 3Y-TZP powders ; (a) C, (b) T .....	19
Fig. 7. Agglomerate size in commercial 3Y-TZP powders (a) primary and (b) secondary agglomerate size .....	20
Fig. 8. Percentage of secondary agglomerates in commercial 3Y-TZP powders .....	22
Fig. 9. Specific surface area in commercial 3Y-TZP powders .....	23
Fig. 10. Phase analysis of commercial 3Y-TZP powders .....	24
Fig. 11. Morphology of 3Y-TZP granules ; (a) C, (b) J, (c) K, (d) T .....	25
Fig. 12. Fracture surfaces of 3Y-TZP green compacts ; (a) C, (b) J, (c) K, (d) T .....	28
Fig. 13. Phase analysis of 3Y-TZP specimen sintered at (a) 1450 °C and (b) 1550 °C for 2h .....	29
Fig. 14. Polished surfaces of sintered specimen at 1450 °C for 2h ; (a) C, (b) J, (c) K, (d) T .....	33
Fig. 15. Grain growth in sintered specimen of (a) C and (b) T at 1450 °C and 1550 °C for 2h .....	34
Fig. 16. Effect of secondary agglomerate on the sintered density at 1450 °C for 2h in 3Y-TZP compacts; (a) agglomerate size and (b) agglomerate percentage .....	36
Fig. 17. Flowchart for the experimental procedure .....	41
Fig. 18. Microstructure of Y-TZP powders synthesized from initial $ZrOCl_2$ concentrations of 0.25 and 1 M ; (a) with and (b) without dispersing agent .....	44

Fig. 19. Agglomerate size of Y-TZP powder synthesized by urea hydrolysis ; (a) primary and (b) secondary agglomerate size ..... 45

Fig. 20. Percentage of secondary agglomerates in 3Y-TZP powders synthesized by urea hydrolysis ..... 47

Fig. 21. Specific surface area of 3Y-TZP powders synthesized by urea hydrolysis .... 48

Fig. 22. Phase analysis of Y-TZP powders synthesized by urea hydrolysis at 110 °C for 5h (a) before and (b) after calcination at 850 °C for 2h ..... 49

Fig. 23. Relative density of 3Y-TZP specimens sintered at 1450 °C for 2h ..... 52

Fig. 24. Polished surfaces of 3Y-TZP specimens from 0.25 and 1 M ZrOCl<sub>2</sub> concentrations sintered at 1450 °C for 2h ; (a) with and (b) without dispersing agent ..... 53

Fig. 25. Mini spray drier (SB-Basic, Lab Plant, UK) ..... 59

Fig. 26. Flowchart for the experimental procedure ..... 60

Fig. 27. Granule powder from solid contents of (a) 30, (b) 40, (c) 50 wt% ..... 64

Fig. 28. Fractured surfaces of green body with solid content of (a) 30, (b) 40, (c) 50 wt% ..... 67

Fig. 29. Polished and fractured surfaces of 3Y-TZP sintered specimens from solid contents of (a) 30 (b) 40, (c) 50 wt% ..... 68

## ABSTRACT

### Suppression of agglomeration during urea hydrolysis and homogeneous granulation by spray drying in Y-TZP powder

Hyeong Do Jeong

Advisor : Prof. Jong Kook Lee

Dep. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

To apply useful materials for dental zirconia implants, sintered yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP) must have small grain size ( $<0.3 \mu\text{m}$ ) and high sintered density of approximately 99.5 %. In this study, three research fields for 3Y-TZP powder processing were investigated to apply a zirconia dental implant.

Firstly, commercial Y-TZP powders for dental implant were analyzed. From four types of commercial 3Y-TZP powder, particle size, agglomeration, specific surface area, microstructure, and phase were characterized and their influences on the relative density and microstructure after sintering.

Secondly, nanoscale yttria-stabilized zirconia powder with less-agglomeration and high yield was synthesized from homogeneous precipitation by urea hydrolysis. To achieve an experimental purpose, dispersion agent and highly initial  $\text{ZrOCl}_2$  concentration (0.25~1 M) were used in mixed solution and their effects on the particle agglomeration and yield content of synthetic powders were investigated.

Finally, to obtain homogeneous green compacts of 3Y-TZP, optimal granulation was performed using a stable zirconia slurry with solid contents of 30, 40, 50 wt%. It also investigated that the effects of additive agent and solid content in zirconia slurry on the granule shape, size and sintered properties.

From the above experimental study, final conclusions are as follows:

Firstly, primary zirconia nanoparticles of commercial 3Y-TZP powders have a similar morphology of sphere-like shape and size of 10~15 nm. All of commercial 3Y-TZP powders have two types of agglomerates from the analysis of particle size distribution. Agglomerate sizes are 220~293 nm in primary and 1.6~5.3  $\mu\text{m}$  in secondary agglomerate. The percentage of secondary agglomerate in commercial 3Y-TZP powder varied from 12 to 40 %. The specific surface area was dependent on the powder properties, from 6.4 to 13.8  $\text{m}^2/\text{g}$ . Sintered zirconia specimens at 1450 and 1550  $^{\circ}\text{C}$  for 2h composed of all tetragonal phase, with relative density of 97.8~99.8 %. Highly dense specimen was obtained from the starting powder with small size, less amount of secondary agglomerate, and high specific surface area.

Secondary, yttria-stabilized zirconia powder was synthesized from homogeneous precipitation by urea hydrolysis and investigated the influence of dispersion agent and initial  $\text{ZrOCl}_2$  concentration on the powder properties and yield content. Synthetic powders have agglomerates size of 190 to 362 nm in primary scale, and 1.6~3.9  $\mu\text{m}$  in secondary scale. The percentage of secondary agglomerate is varied with 6 to 20 % by reaction condition. Agglomeration among particles was reduced by adding a dispersing agent, especially primary agglomerate size. Synthetic powder from initial  $\text{ZrOCl}_2$  concentration of 0.5 M revealed simultaneously less-agglomeration and high yield content. Sintered density and microstructure were influenced by the  $\text{ZrOCl}_2$  concentration and dispersing agent and the highest density was obtained from 0.25 M  $\text{ZrOCl}_2$  concentration with dispersing agent.

Finally, 3Y-TZP granules fabricated from spray drying show a sphere-like shape with a diameter of 40~70  $\mu\text{m}$ . But a donut-like shape and a few cracks were observed on granule surface fabricated from the slurry of high solid content(50 wt%). Specific surface area of granule powder were 5.1~5.6  $\text{m}^2/\text{g}$ . Green density after cold isostatic pressing of 200 MPa were 2.1~2.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ . After sintering at 1500  $^{\circ}\text{C}$  for 2h, all specimens have apparent density of 96.2~98.3 %. With increasing a solid content, grain size increased from 0.3 to 0.6  $\mu\text{m}$ , but apparent density was decreased from 98.3 to 96.2 %. It concluded that highly sinterable zirconia granule powder was obtained by the control of slurry composition and processing condition of spray-drying.

## 제 1 장. 서론

지르코니아 세라믹스는 고인성, 고강도를 갖는 대표적인 세라믹스이면서도 내마모성, 생체친화성, 생체불활성, 내식성, 심미성, 투광성과 같은 성질을 가지고 있어 치과용 임플란트 재료로 널리 사용되고 있다. 또한 지르코니아 소재는 산소 공공(vacancy)을 통한 이온전도성을 활용하여 산소센서 및 고체연료전지 소재로 사용되고 있다.[1, 2]

지르코니아는 자연에서 baddeleyite라는 광석 또는 지르콘사(zircon sand,  $ZrSiO_4$ )에 단사정상(monoclinic) 형태로 존재하는데, 지르코니아 결정은 온도 범위에 따라 단사정상(monoclinic), 정방정상(tetragonal), 입방정상(cubic)의 3 가지 동질이상(polymorph)을 가지고 있다.[3] 자연에서 산출되는 순수한 단사정 지르코니아는 공업적으로 사용하기가 어려운데, 이는 고온에서 정방정상으로 구조가 변하는 상변태와 이로 인한 부피 변화 때문이다. 즉, 순수한 단사정상 성형체를 고온으로 소결할 경우, 상변태 후 정방정상 영역에서 치밀화가 진행되는데, 치밀화가 끝난 후 상온으로 냉각하게 되면 단사정상으로의 역 상변태를 수반하게 된다. 치밀한 정방정상 소결체가 단사정상으로 역 상변태를 시작하면 약 3~5 %의 부피팽창이 일어나는데, 이 과정에서 열응력이 발생하여 소결체 내에는 많은 균열이 발생하고, 이로 인하여 작은 파편으로 분리하게 된다. 따라서 산업적으로 사용하는 지르코니아는 다른 산화물로 안정화시킨 준안정 정방정 또는 입방정상을 사용하게 된다.[4, 5]

고온에서 안정한 정방정상 또는 입방정상을 상온에서 안정시키기 위해서는 약 3~8 mol%의 산화물 안정화제를 첨가하는데, 대표적인 안정화제로는  $Y_2O_3$ , CaO, MgO,  $CeO_2$  등이 있다.[6] 이 중에서 구조용 또는 치과용으로 사용하는 지르코니아 세라믹스는 3 mol%의 이트리아를 첨가한 정방정 안정화 지르코니아(3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals, 이하 3Y-TZP라 약칭함)인데, 이러한 형태의 정방정 지르코니아는 응력유기 상변태(stress induced phase transformation)로 인하여 지르코니아 세라믹스 중에서 가장 큰 인성과 강도를 나타내는 것으로 알려져 있다. 정방정상 안정화 지르코니아(Tetragonal Zirconia Polycrystals, TZP)는 우수한 기계적 성질 외에도 높은 굴절성 및 투광성, 심미성 때문에 금속을 대체한 치과용 임플란트 재료로 널리 활용되고 있다.[7, 8]

치과용 임플란트 소재로 지르코니아가 활용되기 위해서는 3~5 mol%의 이트리아를 고용을 통해 정방정 지르코니아로 제조할 수 있으며, 소결 후 99.5 % 이상의 밀도와

0.3  $\mu\text{m}$  이하의 입자크기가 요구된다.[9] 본 실험에서는 현재 치과용 상용 지르코니아 분말로 선전하고 있는 시판용 3Y-TZP 분말을 구입하여 분말특성을 비교하고, 이들 특성이 소결체 및 임플란트 특성에 미치는 영향을 고찰하였으며, 임플란트 소재로 사용하기 위한 우수 분말의 요건을 확보하고자 하였다. 이에 따라 일본, 중국, 한국 등에서 제조된 3Y-TZP 분말 4 종류를 구입하였으며, 이들의 주요 분말 특성 및 소결 물성을 분석한 후, 상호 연관성에 대하여 고찰하고자 하였다.

지르코니아 분말 특성으로는 1차 입자크기, 응집특성, 비표면적, 과립특성, 상을 분석하였으며, 성형물성으로는 파단면 미세구조를 분석하였다. 또한 열처리 온도에 따른 소결체의 밀도와 미세구조, 상 분석을 행하였고, 분말특성과의 연관성에 대하여 고찰하였다.

일반적으로 합성된 지르코니아 분말의 특성은 분말의 제조방법과 커다란 상관성이 있는데, 성형 및 소결과 밀접한 연관이 있는 분말의 요소로는 입자크기, 응집특성, 비표면적, 과립분말 특성 등이 있다. 이러한 분말특성 요소들은 분말 합성법 외에도 건조 방법, 분쇄 방법, 과립공정 등에 의하여 크게 달라질 수 있다. 따라서 성형 및 소결 특성이 우수한 분말을 합성하기 위해서는 입자크기, 응집특성, 비표면적 등의 제어가 가능한 분말 합성법을 선택하여야 한다.

지르코니아 분말을 합성하는 대표적인 방법으로는 공침법, 가수분해법, 졸-겔법, 열분해법 등이 있으며, 그 중에서도 공침법을 이용하여 지르코니아 분말을 합성하는 방법이 공정이 단순하며 수율 또한 비교적 우수한 것으로 알려져 있다.[10, 11] 그러나 공침법에 의한 분말 합성법은 나노 크기 입자의 합성이 용이하지만, 침전제 적하 시에 국부적 침전이 발생함에 따라, 침전 반응 중 지속적으로 pH 변화하게 되어 합성 분말에 균질도를 저하시키게 된다. 또한 응집입자를 제어하는 것이 어렵고, 분말 합성 및 건조 과정 중에 입자 간 2차 응집이 발생하여 분말에 활성을 저하시킨다. 이는 성형균질도 및 소결물성에 영향을 미치게 되어 재료에 특성을 저하시키게 된다. 이러한 공침법에 단점을 보완할 수 있는 합성법으로는 균일침전법이 있는데, 가장 대표적인 합성법으로는 우레아를 이용한 가수분해법이 있다. 이 방법은 공침법에 비해 비교적 입도가 균질하며, 화학반응에 의한 입자간 응집을 억제할 수 있으며, 안정화제로 사용되는 이트리아에 고용 또한 용이한 것으로 알려져 있다. 균일침전법은 분말에 입자크기 및 응집특성을 제어할 수 있으며, 성형성과 소결물성을 개선 할 수 있는 대표적인 분말합성 방법이다.[12]

본 연구에서는 공침법의 단점을 보완할 수 있으면서 응집 제어가 가능한 우레아 가수분해를 통하여 균질한 정방정 지르코니아 분말을 합성하고자 하였다. 우레아 ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )는 80  $^{\circ}\text{C}$  이상에서 가수분해에 의하여 암모니아( $\text{NH}_4\text{OH}$ )와 이산화탄소

(CO<sub>2</sub>)를 생성함으로써 암모니아수를 대체하는 침전제로 사용할 수 있다. 또한 가열에 의하여 모든 침전용액 내에서 암모니아가 동시다발적으로 생성시키기 때문에 공침법에 비해 균일한 침전반응을 유도하게 된다.[13] 따라서 분말 합성 시 입자간 응집을 억제하여 균일한 응집특성을 갖는 고회성 분말을 합성 할 수 있다.[14, 15] 그러나 공침법에 비해 분말의 수율 저하 및 공정시간 증가라는 단점이 존재하게 되는데, 이러한 문제점을 개선하기 위해 출발원료인 ZrOCl<sub>2</sub>의 농도를 0.25~1 M 까지 변화시켜 실험을 진행하였다. 출발원료 농도를 증가시킴에 따른 높은 점도 및 응집특성을 개선하기 위해 분산제(Darvan C)를 사용하였으며, 합성 한 지르코니아 분말을 이용하여 분말특성 및 소결 물성을 분석하여, 최적의 합성조건을 확립하고자 하였다.

일반적으로 세라믹 합성 분말을 이용하여 성형 및 소결을 통하여 소결체를 제조할 경우, 소결체 표면 및 내부에 기공, 미세균열 같은 결함들이 존재하게 된다. 이러한 결함은 성형체의 불균질성이나 불완전 소결에 의하여 발생되는데, 이 중 성형체의 불균질성을 개선하기 위하여 대개 공장에서는 과립분말을 사용하고 있다.[16] 일반 건조분말에 비하여 과립분말을 사용 할 경우에는 성형체 내 유동성, 충전성, 균질성을 크게 개선되는데, 이를 통하여 비교적 균질하고도 고밀도로 치밀화된 소결체를 얻을 수 있다. 따라서 치과용 임플란트 지르코니아 분말로 활용하기 위해서는 지르코니아 분말 합성 후 과립화 공정이 반드시 필요하다.

본 실험에서도 지르코니아 분말의 성형균질도 및 소결체 밀도 증가를 위해 과립화 공정을 행하였다. 이를 위하여 고체함량을 달리한 3 종류의 슬러리를 제조하였으며, 각종 첨가제를 사용하여 슬러리 안정성을 개선하였다. 사용한 첨가제로는 결합제(PVB), 가소제(PEG 4000), 분산제(Triton X-100)를 사용하였으며, 암모니아를 이용하여 슬러리의 pH 조절하여 점도 및 작업성을 개선하였다. 이렇게 제조 된 지르코니아 슬러리를 Two-fluid type의 분무 건조기를 이용하여 분무 건조하여 과립분말을 제조하였으며, 과립분말의 물성을 관찰하여 최적의 지르코니아 슬러리 조성을 확립하고자 하였다.



## 제 2 장. 이론적 배경

### 제 1 절. 지르코니아의 구조 및 특성

#### 1. 지르코니아 구조

지르코니아는 온도 범위에 따라 단사정(monoclinic ; m), 정방정(tetragonal ; t), 입방정(cubic ; c)의 3 가지 동질이상(polymorph)을 가지는 것으로 알려져 있다. 단사정 지르코니아는 상온에서 약 1170 °C 까지 안정한 상태로 존재하고, Zr 이온은 7 개의 O 이온들과 결합하고 있으며, 3 개의 O<sub>I</sub> 이온과 4 개의 O<sub>II</sub> 이온이 Zr 이온에 결합하고 있다.[17, 18]

정방정상은 1170~2370 °C에 구간에서 안정한 상이며, Zr 이온이 8 개의 O 이온에 둘러싸여 결합되어 있으며, O 이온은 4 개에 Zr 이온과 결합하고 있다. O 이온들은 정위치에서 벗어난 뒤틀린 구조를 하고 있으며, a 와 b의 격자길이가 같으며 c 축은 이들과 다르다.

입방정상은 2370 °C 이상의 온도에서 안정하며, Zr 이온과 O 이온의 결합이 정방정상과 같으며, O 이온들이 등거리 결합하는 이상적인 O 이온들의 격자 내 위치에서 벗어남에 따라 얻어진다. O 이온 위치에 따라 8 개의 O 이온들 중 4 개씩 O 이온들이 Zr 이온과 결합하는 길이가 달라지며, 다른 2 쌍의 O 이온들은 Fluorite(CaF<sub>2</sub>) 결정구조를 가지며, 뒤틀리게 된다. 이 뒤틀림의 정도는 정방정 지르코니아 a 와 c 격자길이의 비(c/a) 로 표시되며, 안정화제 첨가량과 종류에 따라 변화한다. Fig. 1에서 이러한 지르코니아의 결정상의 구조를 각각 나타내었다.[19]

지르코니아는 단사정-정방정상 간에 무열, 무확산 변태인 마르텐사이트 상전이가 발생하게 되는데, 단사정에서 정방정상으로 상전이는 1170 °C 부근에서 일어나게 된다. 냉각 시에는 정방정상에서 단사정상으로 940 °C 부근에서 상전이가 발생하는데, 이때 3~5 %의 부피 팽창이 수반된다. 소결체 제조 시에 정방정상에서 단사정상으로 상전이가 발생할 때 비등방성 부피팽창이 이루어져 소결체에 균열이 발생하게 되고, 이로 인해 고밀도, 고인성을 갖는 소결체를 제조 할 수 없게 된다. 이러한 상전이를 억제시키기 위해서 지르코니아 분말 합성 시 3~8 mol%에 안정화제를 첨가하여 상온에서도 안정한상으로 안정화 시켜 사용되고 있다.



안정화제로는 Zr 이온에 반경 인 0.79 Å 보다 크거나 유사한 반경을 가져야하며, 지르코니아 분말 합성 시 주로 사용되는 안정화제로는  $Y_2O_3$ , CaO, MgO,  $CeO_2$  등에 희토류 산화물을 사용하고 있다. 안정화제의 첨가량에 따라 결정구조가 변화하게 되는데, 크게는 부분안정화 지르코니아(Partially Stabilized Zirconia, PSZ), 안정화 지르코니아(Fully Stabilized Zirconia, FSZ), 정방정상 지르코니아 다결정체(Tetragonal Zirconia Polycrystal, TZP)로 나뉘게 된다. 부분안정화 지르코니아는 안정화제를 3~8 mol% 첨가하여 정방정상(t), 입방정상(c)으로 제조하게 되는데, 약 3 mol%의 안정화제를 첨가하게 되면 정방정상의 형태로 존재하게 되며, 이는 주로 치과용 재료로 사용되고 있다. 8 mol% 안정화제를 첨가하게 되면, 입방정상을 갖는 지르코니아가 제조 되는데 이는 주로 산소센서용 재료로 활용되고 있다. 안정화 지르코니아는 12~16 mol% 정도의 안정화제를 첨가하는데, 안정화제의 종류에 따라 양이 달라진다. 이렇게 제조 된 안정화 지르코니아는 우수한 이온전도성을 갖고 있어, 산소센서 재료 및 고체 연료전지 분야에 활용되고 있다.[20-22]

정방정상 지르코니아 다결정체(Tetragonal Zirconia Polycrystal, TZP)의 경우는  $Y_2O_3$  나  $CeO_2$ 를 고용시킨 지르코니아에서 나타나는데, 예를 들어 이트리아( $Y_2O_3$ )를 3~5 mol% 첨가한 후 1350~1500 °C의 온도에서 약 1시간 소결하면 약 0.5  $\mu m$ 의 정방정상 입자만으로 이루어진 다결정체를 갖는 정방정상 지르코니아 소결체를 제조 할 수 있다.[23] 다결정 정방정상 지르코니아는 모든 상이 단일 상으로 이루어져 있어 지르코니아 세라믹스 중에서도 기계적 물성이 가장 우수한 것으로 알려져 있으며, 이러한 이유 때문에 구조세라믹, 치과용 임플란트 소재 등으로 사용되어 지고 있다.[24, 25] Fig. 2에 나타낸 이트리아-지르코니아 상태도를 보면 넓은 고용영역에서 정방정상을 갖는 지르코니아 다결정체를 제조할 수 있는 것을 확인 할 수 있다. 이트리아 고용량에 따라 정방정상의 상전이 특성, 투광성, 기계적 특성이 크게 변화하므로 용도에 따라 이트리아 고용량을 제어해야만 한다.[26-28]

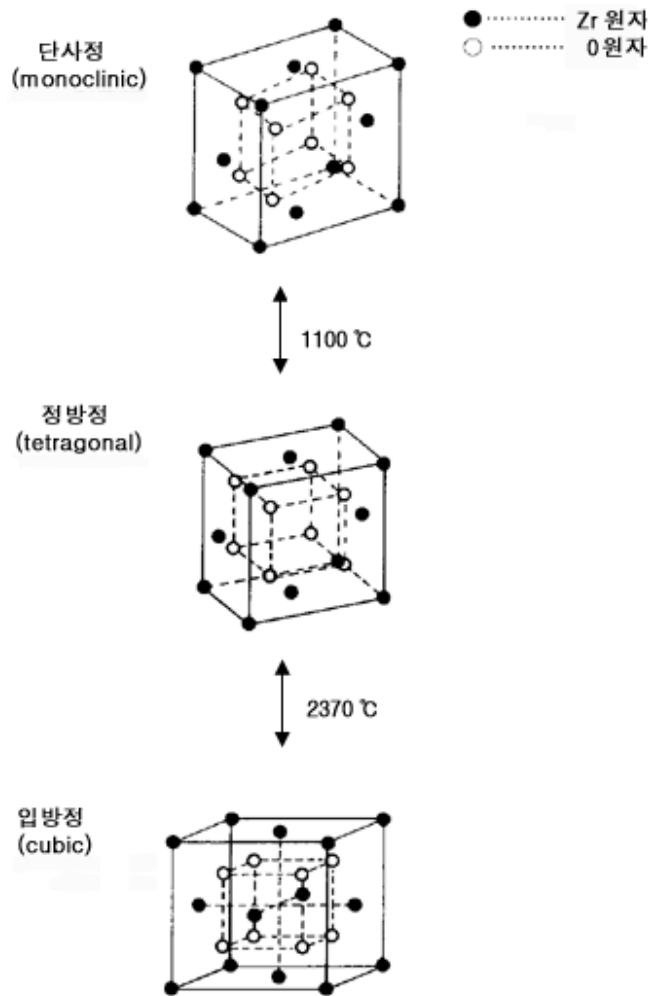


Fig. 1. Crystal structure of zirconia

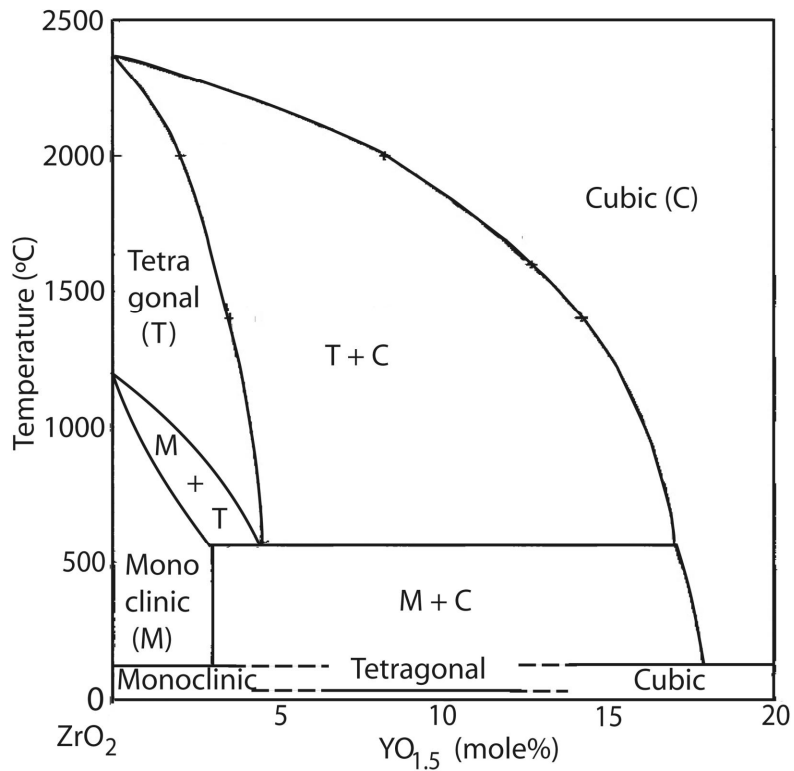


Fig. 2. Phase diagram for the zirconia-yttria system

## 2. 지르코니아 물성

지르코니아 세라믹스는 고강도, 고인성을 갖는 우수한 기계적 특성을 가지고 있으며, 낮은 열전도도, 내열성 및 내식성을 가지고 있다. 또한 이론밀도에 근접하는 소결조건 확립과 표면처리 기술의 발달함에 따라 고광택과 고투과성을 갖는 소결체 제작이 가능하다. 이러한 특성들 때문에 여러 분야에서 폭넓게 사용되고 있다.[29, 30]

1976년 Gravie 등은 3~8 mol%의 소량의 안정화제를 첨가하여 응력 유기 상전이를 발생시켜 소결체 내에서 정방정상이 단사정상( $t \rightarrow m$ )으로 전이하면서 파괴응력을 흡수하는 현상을 발견하였다. 이는 응력을 흡수하여 균열의 진행을 억제하고, 미세균열을 발생시켜 급격한 파괴를 억제하게 한다.(Fig. 3) 이를 통해 높은 파괴인성과 고강도와 같은 특성을 갖게 된다.[31]

지르코니아는 고인성, 고강도를 갖는 대표적인 세라믹스이지만, 상변이에 의해 재료의 물성을 크게 저하시키는 저온열화현상(Low Temperature Degradation, LTD)을 주의하여야 한다. 이 현상은 주로 100~300 °C의 습윤한 환경에 장시간 노출시키거나, 분말 합성 시에 낮은 안정화제 함량에 의해서 자발적으로 정방정상에서 단사정상으로 상전이를 발생시켜 재료의 강도를 급격히 저하시키는 것으로 알려져 있다. 이러한 저온열화현상을 억제시키기 위해서는 안정화제 함량을 높이거나, 소결 후 99.5 % 이상의 높은 밀도를 가져야하며, 입자크기를 0.3  $\mu\text{m}$ 이하로 제어하여 균질한 미세구조를 갖는 소결체를 제조하는 것이 중요하다.[31-35]

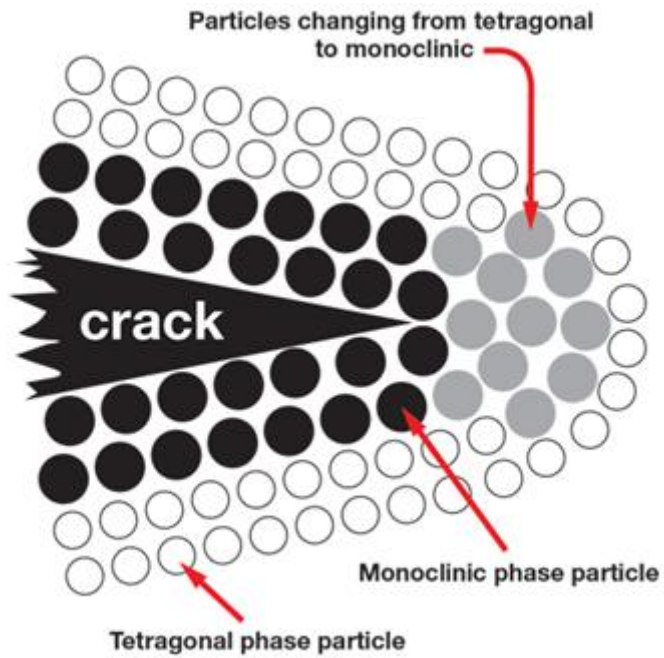


Fig. 3. Inhibition of crack propagation by stress-induced phase transformation of tetragonal zirconia

### 3. 임플란트용 지르코니아 물성 요건

지르코니아(zirconia,  $ZrO_2$ )는 응력 유기 상 변태에 의해 고인성, 고강도와 같은 뛰어난 기계적 물성과 생체불활성, 화학적 안정성, 자연치와 유사한 심미성과 같은 장점이 있어 금속을 대체하는 치과용 재료로 선호되고 있다.[37-39] 지르코니아가 치과용 임플란트 재료로 활용하기 위해서는 필수적으로 3 mol%의 이트리아( $Y_2O_3$ )를 첨가한 3Y-TZP(3 mol% Ytria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals) 분말을 사용하여야 한다.

지르코니아는 색상이 불투명한 백색으로 존재하여 자연치와 비교 시 색조 재현성이 부족하다. 이에 따라 다양한 색상을 발현시키는 유색 지르코니아 개발이 요구되고 있다. 대표적인 방법은  $Fe_2O_3$ ,  $MnO_2$ 과 같은 금속산화물 등을 첨가하는 혼합법과  $FeCl_3$ ,  $MnCl_3$  등의 착색용액에 침지하는 방법이 대표적으로 사용되고 있으며, 이러한 방법을 통해 자연치와 유사한 색상을 재현하여 사용하고 있다.[40]

지르코니아 세라믹스가 치과용 임플란트로 사용하기 위해서는  $0.3 \mu m$  이하의 입자 크기를 갖고 있으면서도 99.5% 이상의 고밀도를 갖추어야 한다.  $0.3 \mu m$  이상의 입자 크기를 갖는 소결체 인 경우 저온열화현상(Low Temperature Degradation, LTD) 발생 가능성이 증가한다. 이 현상은 입자크기 및 안정화제의 함량과 큰 연관성이 있으며, 입자크기가 크고 안정화제 함량이 적을수록 발생 가능성은 증가하게 된다. 또한 이 현상은 습윤한 환경과 저온( $200 \sim 300 \text{ }^\circ C$ )에서 서서히 정방정상에서 단사정상으로 ( $t \rightarrow m$ ) 상전이가 일어나면서 미세균열이 진행되고 강도를 저하시킨다. 저온열화 현상은 재료에 특성을 저하시키므로 입경크기 및 안정화제 함량 제어에 하여야 한다.[41-45]

## 제 2 절. 액상법에 의한 지르코니아 분말 합성

지르코니아 분말을 제조하는 방법은 고상법, 액상법, 기상법으로 구분되는데, 액상법은 고상법과 기상법에 비해 제조 비용이 낮으면서도 고순도의 균질한 조성 및 크기 제어가 가능한 장점을 가지고 있다. 액상법을 이용하여 지르코니아 분말을 합성하는 방법으로는 공침법, 졸-겔법, 수열합성법, 가수분해법 등이 있다.[46]

### 1. 침전법

침전법은 액상법 중에서도 가장 공정이 단순하며, 생산 비용이 낮으면서도 우수한 분말을 대량생산 할 수 있는 합성법이다. 또한 간단한 반응조건 제어를 통해 분말의 특성을 제어할 수 있는 장점을 가지고 있다. 수용성의 지르코늄염( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )과 안정화제( $Y_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $CeO_2$ )를 증류수에 혼합하고 용액 내에 암모니아수를 첨가하여 중화 침전반응을 유도한 후, 지르코니아 수화물을 합성하는 방법이다.[46-49] 이때 지르코니아 수화물 이외에  $NH_4Cl$ 과 같은 불순물이 잔존하게 되는데, 이에 따라 고액 분리 여과나 수세 공정을 통해 반드시 제거하여야 한다. 이 방법은 비교적 공정이 단순하며, 공정 시간이 짧은 장점을 가지고 있지만, 암모니아수로 인한 국부적인 pH의 변화에 의해 분말의 크기 및 응집제어가 어렵다는 단점이 있다. 또한 얻어지는 수화물이 비정질상의 형태로 존재하므로 결정화를 위한 열처리 공정이 요구된다.

### 2. 졸-겔법

졸-겔법은 알콕사이드로부터 지르코니아를 제조하는 방법인데, 알콕사이드는 금속원료(지르코늄 및 이트륨)와 알코올의 반응으로부터 합성된다. 일반적으로 졸의 생성 반응은 알콕사이드를 알코올에 혼합 후 용해시켜 제조한다. 졸 용액에 물을 균질분산시켜 가수분해와 축합반응을 유도하며, 이 과정을 거치면 수산화물의 미립자가 석출된 초기 겔이 형성된다. 이 후 겔화 과정을 거친 후, 하소를 통해 결정화 과정을 거치면 산화물이 제조된다. 졸 및 겔화 과정에서 반응조건을 잘 제어하면, 다양한 크기 및 형상의 세라믹 분체를 얻을 수 있다.[50]

### 3. 수열합성법

수열합성법은 가수분해 용액을 원료로 하며, 여기에 열과 압력을 가하여 분말을 합성하는 방법이다. 합성 중 계면활성제를 첨가하여 반응을 촉진시키기도 하는데, 물질을 과포화 상태의 용액으로 만든 후 숙성(aging)을 통하여 화합물의 결정화 조건을 유도한다. 그러나 100 °C 이하에서는 용해도가 낮아 결정성장 속도가 느리므로 온도를 조절하여 용해도를 증가시키기도 한다.[51-53]

수열합성법을 통해 지르코니아를 얻는 방법으로는 지르코늄 염화물 수용액을 출발물질로 하여 용액을 제조하고, 고온 가압 하에서 반응시켜 결정상을 얻는 합성법이 널리 알려져 있다. 그러나 수열합성법을 이용한 지르코니아 분말 합성방법은 대량생산이 어렵고, 이트리아의 고용이 어렵다는 단점이 있다.

### 4. 가수분해법

가수분해법은 수용액 내에서 금속염이 물과 반응하여 결정질 또는 비정질의 침전수화물을 합성하는 방법이다. 가수분해법을 이용한 지르코니아 분말 합성방법은 보통 출발원료로  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 사용하고, 안정화제로  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 를 첨가하며, 우레아( $CO(NH_2)_2$ )를 침전제로 사용한다. 보통은 반응조(reaction bath)를 이용하여 높은 온도에서 합성하는데, 110 °C의 온도로 천천히 가열하여 균일 침전반응을 유도하여 비정질의 지르코니아 수화물 또는 결정질 지르코니아 입자를 생성시킨다. 입자 생성 및 침전물을 얻은 후, 수세과정을 통하여 잔존하는  $Cl^-$  이온을 제거하고, 고체-액체 분리·여과과정을 거쳐 침전물로부터 물을 제거한다. 건조 및 분쇄과정을 거친 후, 하소공정을 거치면 미세한 고순도의 지르코니아 분말이 얻어진다. 이렇게 합성된 분말은 입도분포가 공침법에 비해 균질한데, 반응과정에서 응집특성의 제어도 가능하다. 그러나 가수분해법은 공침법에 비해 반응시간이 길며, 분말 합성 수율이 낮아지는 단점이 있다.[54, 55]



### 제 3 절. 분무 건조법을 통한 지르코니아 과립분말 제조

분무 건조법은 챔버 내로 가열된 공기와 노즐을 이용하여 슬러리를 구형으로 분무한 후, 뜨거운 공기로 액적을 건조시켜 구형의 과립입자를 제조하는 방법이다. 이 건조방법은 균일한 크기의 구형 과립의 제조가 가능하기 때문에 세라믹 분말 제조분야에서 널리 사용되고 있다.

일반적으로 성형 및 소결을 통하여 제조된 세라믹 치밀체의 경우, 공정특성 상 소결체 표면과 내부에 기공, 미세균열과 같은 결함이 다수 존재하는데, 이러한 결함들은 재료의 기계적 특성 및 신뢰성을 크게 떨어뜨리게 된다.[56, 57] 따라서 세라믹 소결체의 기계적 물성과 신뢰성을 높이기 위해서는 균질한 미세조직을 갖는 성형체의 제작이 필수적이다.

균질한 미세조직을 갖는 성형체 제작을 위해서는 무엇보다도 충전성, 유동성, 이형성, 성형 균질성이 담보된 우수한 물성의 과립분말 제조가 필수적이며, 구형의 과립분말을 만들기 위해서는 슬러리 특성을 제어하는 것이 가장 중요하다. 안정하고도 균질한 지르코니아 슬러리 제조를 위해서는 용매, 슬러리 내 고체함량, 첨가제 조성, 점도를 최적조건으로 제어해야만 한다.

보통 용매의 경우, 종류에 따라 수계, 비수계로 크게 나누어지는데, 용매 종류에 따라 첨가제를 달리 선택하여 슬러리를 제조해야만 한다. 슬러리 제조 시 사용되는 첨가제로는 가소제, 결합제, 분산제, 소포제, 윤활제 등이 있는데, 원료 및 분체의 종류, 분무 건조기, 분무 조건 등에 따라 종류와 양을 정하여 사용하여야 한다.

성형성이 우수한 과립분말을 얻기 위해서는 과립의 형상과 크기를 제어하는 것이 가장 중요하다. 분무 건조법을 이용한 이상적인 과립의 형상은 일정한 크기와 완전한 구형의 형상을 보유하면서도 내부가 분말로 가득 찬 형태로 알려져 있다. 그러나 상용으로 판매하는 과립분말을 살펴보면, 분화구, 위성, 도넛 모양의 결함을 갖는 과립분말이 다수 존재한다. 이렇게 불완전한 과립의 형태는 결합제의 선택이나 첨가량 조절이 잘못되어 나타나는데, 건조 시 과립의 표면으로 결합제가 이동하여 딱딱해지거나, 과립 내부 입자들이 건조 시 과립표면으로 이동하여 두꺼운 표면층을 형성하기 때문이다. 이러한 불완전 구형형태를 갖는 과립들은 가압 성형 시 불완전 파괴 및 성형 불균질성을 유발하게 되며, 이는 성형밀도 및 소결물성의 저하로 연결된다. 따라서 분무건조 시 슬러리 물성과 분무건조 조건을 엄밀히 제어하여 균질한 크기의 구형과 내부가 입자로 완전 충전 된 과립을 제조해야만 한다. 이 외에도 구형 과립을 형성하는 1차 입자끼리 응집력이 적절히 조절되어 분말에서는 구형을 유지하여 유동성을 나타내고, 압력이 가해진 성형체에서는 완전파괴를 이루어 미세구조 균질성을 담보해야만 한다.

## 제 3 장. 상용 3Y-TZP 분말 및 소결특성 분석

### 제 1 절. 서 론

지르코니아(zirconia,  $ZrO_2$ )는 자연에서 baddeleyite라는 광석으로 산출되거나 강바닥에 적치된 지르콘사( $ZrSiO_4$ )를 원료로 하여 제조되고 있다. 지르코니아는 세라믹스 중 가장 높은 인성을 나타내는 물질인데, 이는 응력유기 상변태를 나타내기 때문인 것으로 알려져 있다. 또한 내마모성, 화학적 안정성, 고체전해 특성 및 심미성과 같은 우수한 물성들을 가지고 있어 구조재료, 고체 연료전지 재료, 치과용 재료 등 다양한 분야에서 사용되고 있다.

그 중에서도 지르코니아는 고령화 사회의 진입에 따른 치과용 임플란트의 수요 증가에 따라 그 가치가 점차 증가하고 있다. 치과용 지르코니아 임플란트는 기존 티타늄 금속합금에 비하여 심미성 및 투광성이 매우 뛰어나며, 이로 인하여 치주대(abutment), 크라운, 임플란트용으로 그 사용 빈도가 점차 증가하고 있다.[58]

치과용 임플란트 재료로 지르코니아를 사용하기 위해서는 반드시 갖추어야 기본 물성은 다음과 같이 요구된다. 첫째 3~5 mol% 이트리아를 고용시킨 정방정상 지르코니아 분말이 요구되는데, 이 분말은 1차 입자크기가 나노 크기이면서 활성이 높은 단분산 분말이어야 한다. 두 번째로 지르코니아 소결체의 경우에는 저온열화현상 억제를 위하여 입자크기가 0.3  $\mu m$  이하여야 하며, 밀도는 투광도를 높이기 위하여 99.5 % (이론밀도 6.1  $g/cm^3$ ) 이상이어야만 한다.[59-61]

본 실험에서는 시중에서 판매되는 시판용 3Y-TZP 분말이 상기에 제시한 지르코니아 물성 요건에 합당하는지 일본, 한국, 중국에서 제조된 4가지 종류의 상용 분말을 구입하여 분말 특성과 성형 및 소결체 물성을 분석하였다. 분말 특성으로는 1차 입자크기, 응집특성, 비표면적, 상변화, 과립특성을 관찰하였으며, 성형 및 소결 특성으로는 성형 균질성, 성형체 미세구조, 소결밀도, 소결체 미세구조, 상조성을 각각 고찰하였다. 또한 각각의 분말이 갖는 분말특성들과 소결 물성과의 연관성에 대하여 고찰하였는데, 특히 소결밀도에 가장 큰 영향을 미치는 분말 특성에 관심을 가지고 고찰하였다.

## 제 2 절. 실험방법

투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 및 입도분석기(Particle Size Analyzer, PSA)를 이용하여 1차 입자크기, 응집입자크기 및 응집입자의 양을 분석하였다. 약 0.5 g 지르코니아 분말을 300 ml 에탄올에 희석하여 이를 초음파 분산기를 이용하여 균질 분산시켜 현탁액을 만들었을 제조하였다. 샘플링 작업을 행하였다.

BET 측정법(Brunauer Emmett Teller)을 이용하여 비표면적을 측정하였으며, 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 이용하여 과립입자 크기 및 형상을 관찰하였으며, X-선 회절분석기(X-ray Diffraction Spectroscopy, XRD)를 이용하여 상 조성을 분석하였다.

디스크 형태의 성형체 제작을 위하여 약 2 g의 분말을 금속몰드에 충전 시킨 후, 1축 가압 성형한 다음, 정수압 성형기(Cold Isostatic Pressing, CIP)에서 200 MPa 압력으로 5분 동안 성형하여 치밀하고 균질한 성형체를 제작하였다. 또한 소결온도에 따른 치밀화 거동을 분석하기 위하여 1450, 1550 °C에서 각각 2시간 소결하였다. 표면 연마 후, 미세구조 관찰을 위해 thermal etching 행하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 표면 및 과단면의 미세구조를 관찰하였다. 또한 소결체의 상조성은 X-선 회절분석기를 사용하여 확인하였다. 시편의 소결밀도는 아르키메데스법으로 측정하였는데, 전체 실험공정도를 Fig. 4에 나타내었다.

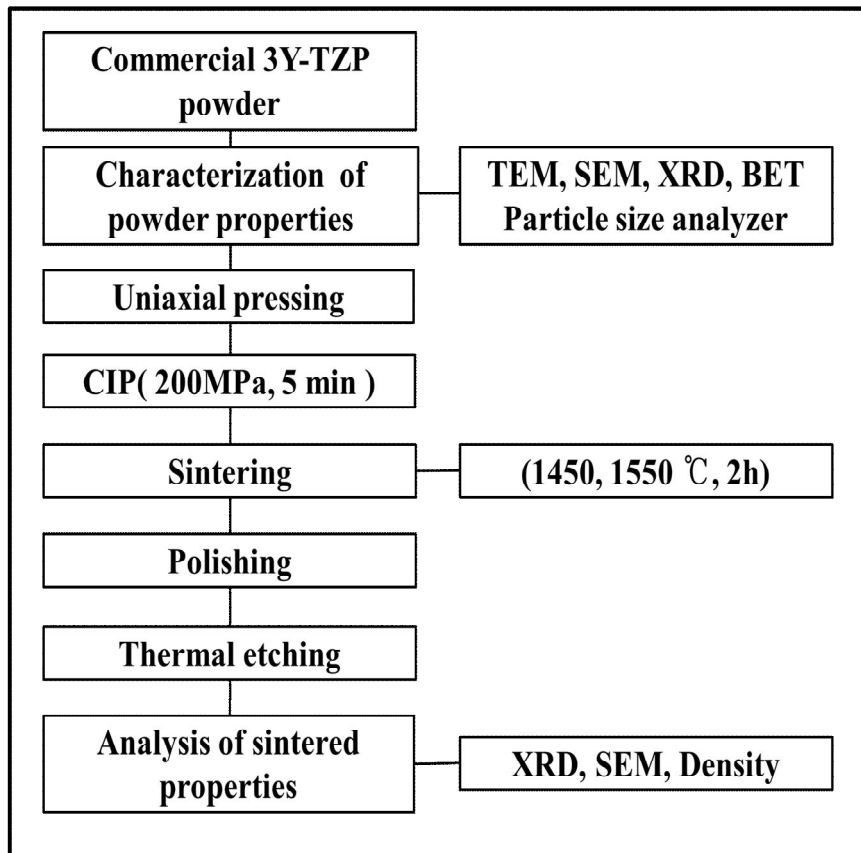


Fig. 4 Flowchart of experimental procedure

### 제 3 절. 결과 및 고찰

4 종류의 상용 3Y-TZP 분말의 특성을 분석한 결과, 1차 입자크기, 응집특성, 비표면적, 과립입자 크기 및 형상이 각각 다르게 나타났다. Fig. 5는 투과전자 현미경을 이용하여 1차 입자크기 및 입자간 응집정도를 관찰 한 사진인데, 전체적으로 1차 입자크기는 모든 분말에서 10~15 nm로 분포하고 있었으나 응집 정도는 분말에 따라 다소 다르게 나타났다. C, K, T 분말의 경우 1차 입자 크기가 10~20 nm로 비교적 작게 관찰되었으며, 반면에 J 분말은 20~30 nm로 1차 입자크기가 가장 크게 관찰되었다. 모든 1차 입자는 상호 간에 응집된 형태로 존재하였는데, 대부분의 분말에서 입자 간 응집도는 크지 않은 것으로 판단되었으며, 그 중에서도 T 분말의 경우 입자간 응집력이 가장 낮고 응집 입자크기도 비교적 작은 것으로 관찰되었다.

지르코니아 분말 내 1차 입자 간 응집입자 크기 및 분포를 입도 분석기를 이용하여 확인하였는데, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 에탄올에 뭍게 희석한 상용분말 현탁액을 가지고 입도분석을 행한 결과 1차 입자 간 응집에 의하여 두 종류의 응집입자가 존재하는 것으로 확인되었다. 입자크기가 비교적 작으면서 대부분의 양을 차지하는 220~293 nm 크기의 응집입자(이 후 1차 응집입자라 칭함)는 나노입자 합성 시 가장 흔히 나타나는 응집입자로 이러한 입자는 볼-밀링이나 attritor 분쇄에 의해서도 작아지지 않은 것으로 알려져 있다. 반면에 양적으로 많지는 않으나 1차 응집입자의 10~20 배 크기를 갖는 대형 응집입자(이 후 2차 응집입자라 칭함)가 존재하였는데, 이러한 입자들은 분말 합성 시 형성된 강한 응집력의 대형입자가 attritor 분쇄에 의하여 작아지지 않고 남아있기 때문에 존재하는 것으로 판단되었다. 이전의 실험결과에 의하면 크기가 큰 2차 응집입자의 경우 볼 밀링이나 attritor 분쇄에 의하여 대부분 크기가 작아졌지만 일부 강한 응집을 갖는 입자의 경우 분쇄 후에도 그대로 남아있는 것으로 보고된 바 있다.[54, 55]

각 분말의 1차 응집입자와 2차 응집입자 크기를 분석한 결과 (Fig. 7), 1차 응집입자 크기는 약 220~293 nm 크기로 분포하였으며, 이 중에서 1차 입자 크기가 가장 작은 것은 J 분말로 약 220 nm이었으며, 반면에 1차 응집입자 크기가 가장 큰 분말은 C 분말로 약 293 nm의 크기를 나타내었다.

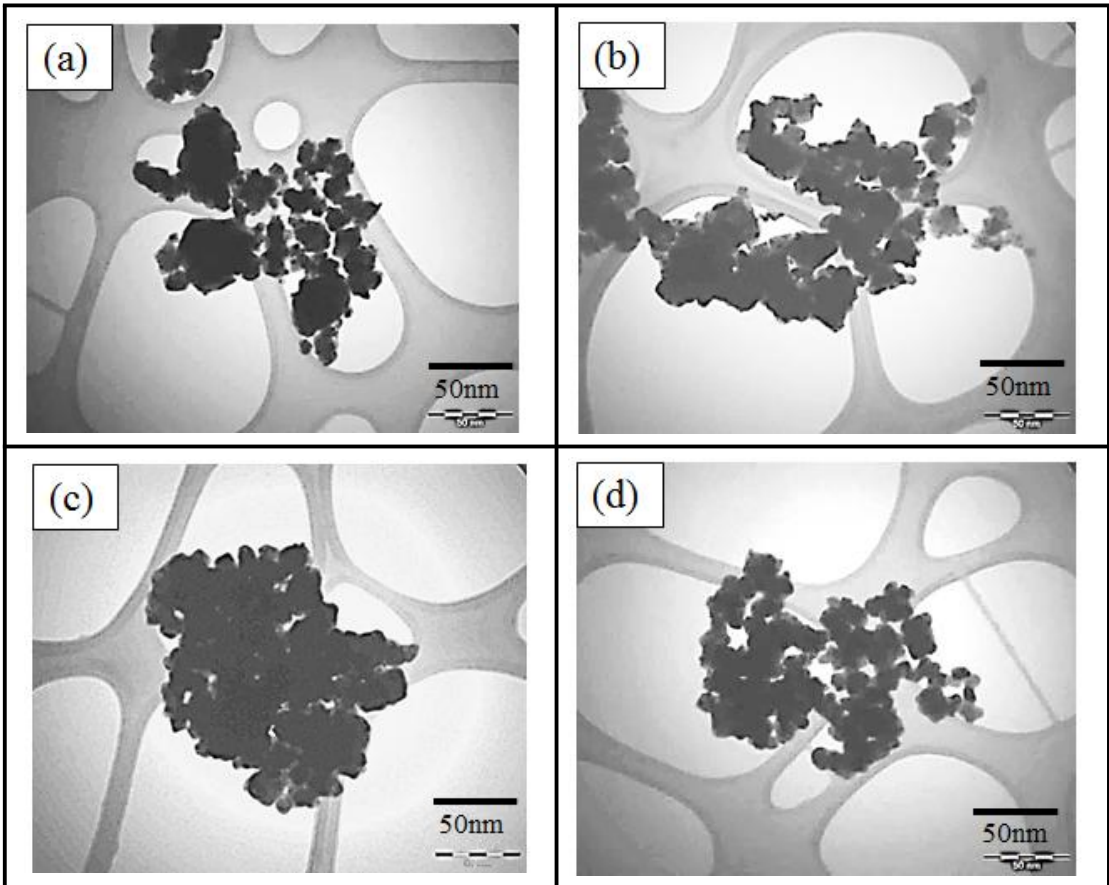
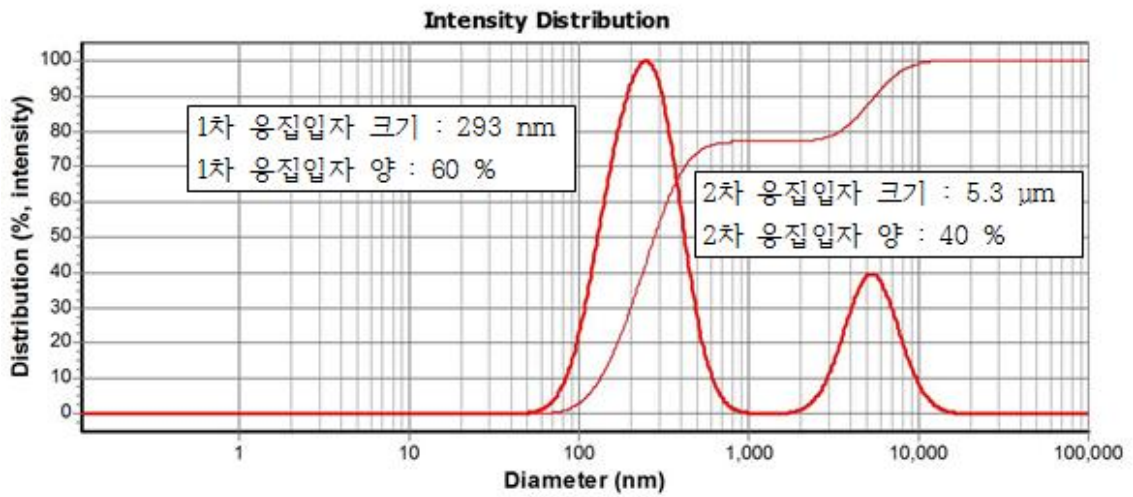


Fig. 5. Microstructure of 3Y-TZP powders ; (a) C, (b) J, (c) K, (d) T

(a)



(b)

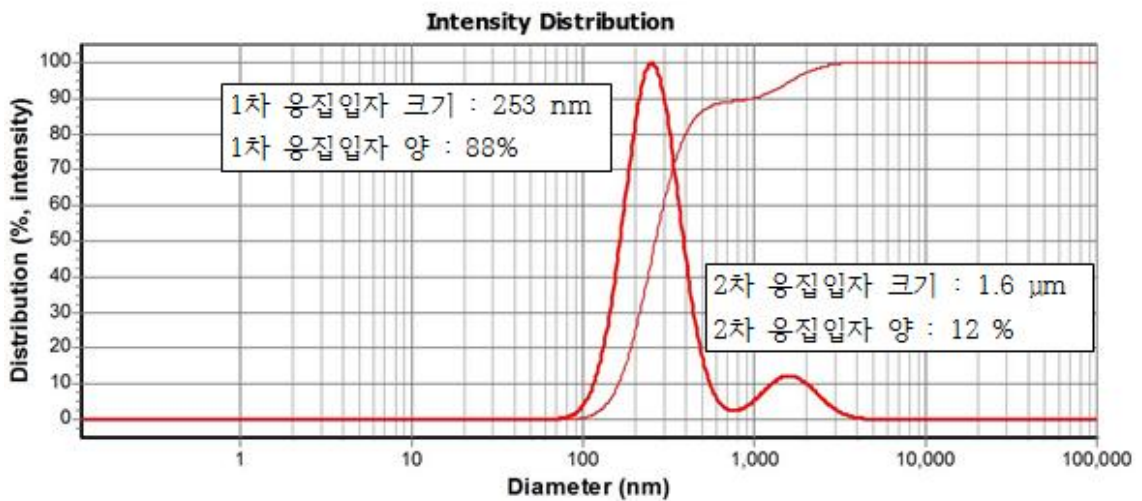


Fig. 6. Agglomerate size and amount of commercial 3Y-TZP powders ; (a) C, (b) T



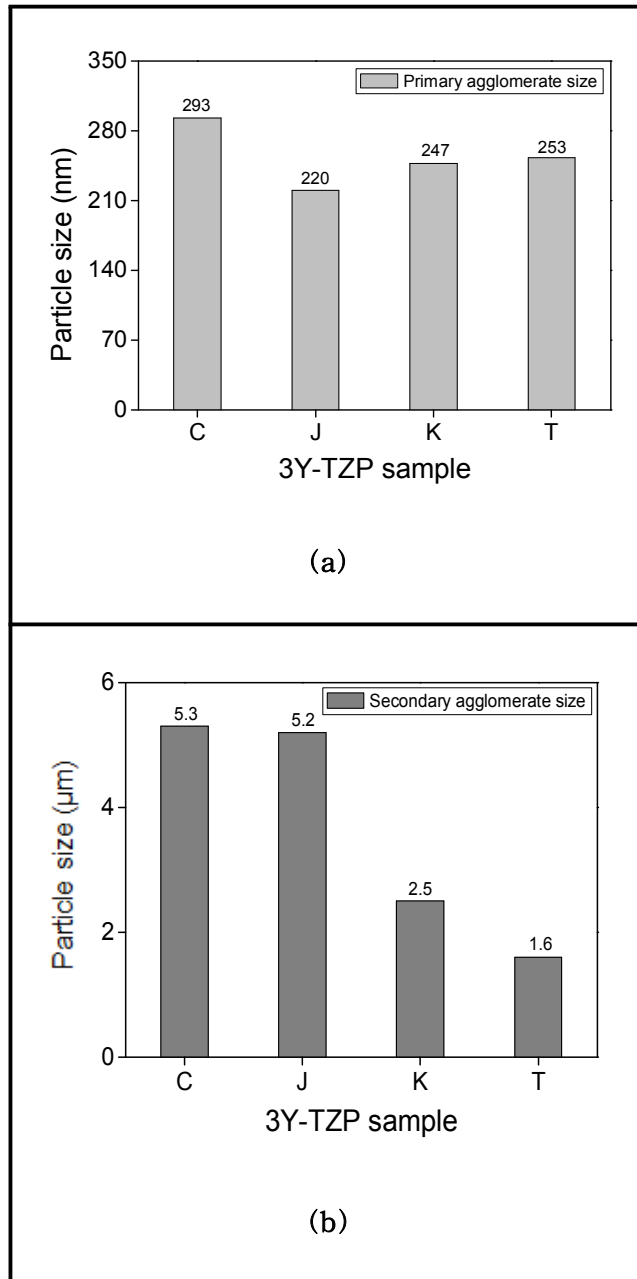


Fig. 7. Agglomerate size in commercial 3Y-TZP powders (a) primary and (b) secondary agglomerate size.



2차 응집입자 크기를 분석한 결과 1차 응집입자와는 달리 분말마다 응집입자 크기가 매우 다르게 나타났다. 가장 작은 2차 응집입자 크기를 나타낸 분말은 T 분말로 약 1.6  $\mu\text{m}$ 의 크기를 나타내었으며, 반면에 C 분말의 경우 2차 응집입자 크기가 5.3  $\mu\text{m}$ 로 가장 크게 관찰되었다. 2차 응집입자 크기가 다르게 나타난 것은 합성 방법이나 반응 조건에 의해서도 달라지지만 이 외에도 합성 후 건조 방법, 분쇄 조건 및 하소온도 등이 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.[62]

Fig. 8에는 지르코니아 분말의 2차 응집입자 양을 분석한 결과를 나타내었는데, 2차 응집입자 양은 분말 종류에 따라 약 12~40 %로 분석되었다. 2차 응집입자의 양이 가장 적은 분말은 T 분말로 약 12 %로 나타내었는데, 이는 2차 응집입자 양이 가장 많은 C 분말 (약 40 %)의 1/4 수준이었다. 전체적으로 2차 응집입자 크기가 큰 분말일수록 2차 응집입자 양이 증가하는 경향을 나타내었는데, 이에 따라 2차 응집입자의 양을 줄이기 위해서는 2차 응집입자의 크기를 줄이는 것이 가장 중요한 요소로 판단되었다.

소결 시 분말의 활성화도와 밀접한 연관이 있는 비표면적을 측정된 결과 (Fig. 9), 분말의 종류에 따라 6.4~13.8  $\text{m}^2/\text{g}$  크기를 나타내었다. 가장 큰 비표면적 값을 갖는 분말은 C 및 T 분말로 가장 낮은 비표면적 값을 갖는 J 분말에 비하여 약 2배의 크기를 나타내었다. 일반적으로 비표면적이 큰 분말로 성형하여 소결할 경우, 분말의 활성화도가 높아 치밀한 소결체를 얻는데 매우 유리하기 때문에 분말 합성 시 1차 입자크기 및 응집 특성을 정밀히 제어하여 비표면적이 높은 분말을 합성하여야만 한다. 하지만 비표면적이 높은 분말일지라도 분말의 균질성이 떨어지거나 심한 응집이 형성될 경우, 국부적인 치밀화 속도의 차이에 의하여 소결체 내부에 균열이나 기공이 존재하게 되어 치밀한 소결체를 얻는 것이 어려운 것으로 보고된 바 있다.[63]

상용 3Y-TZP 분말의 상 조성을 분석하기 위하여 X-선 회절 분석을 행하였는데, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 분석한 모든 분말에서 대부분 정방정상으로 관찰되었으나, 모든 분말에서 미량의 단사정상이 관찰되었다. 이러한 결과는 분말 합성 공정 중에 안정화제로 첨가한 이트리아( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )의 일부가 덜 고용되었기 때문에 나타난 결과로 추측된다. Fig. 11에는 상용 3Y-TZP 분말의 과립 형상과 크기를 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 나타내었다. 일부 분말(J 분말)을 제외하고는 모든 분말의 과립이 완전한 구형의 형상을 가지고 있었다.

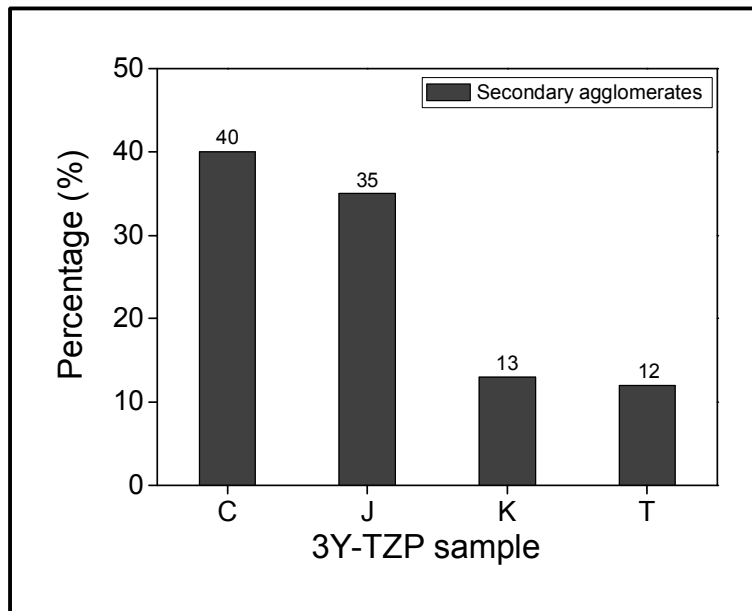


Fig. 8. Percentage of secondary agglomerates in commercial 3Y-TZP powders

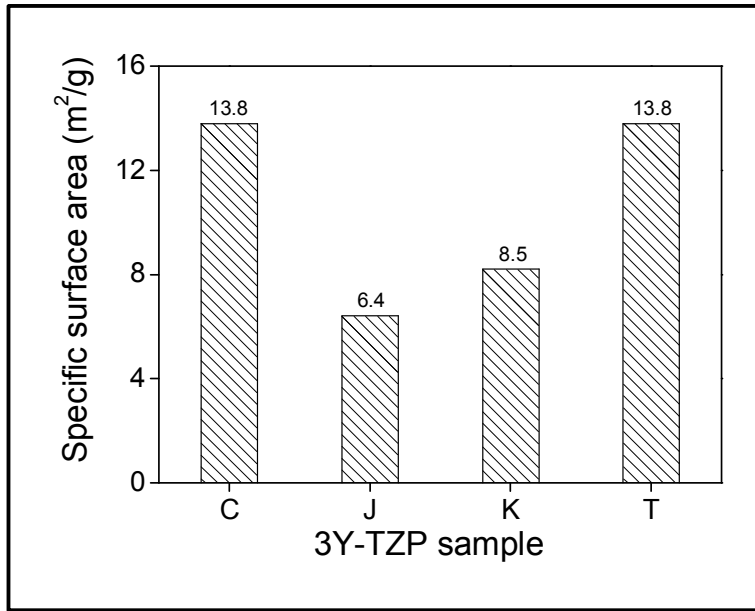


Fig. 9. Specific surface area in commercial 3Y-TZP powders

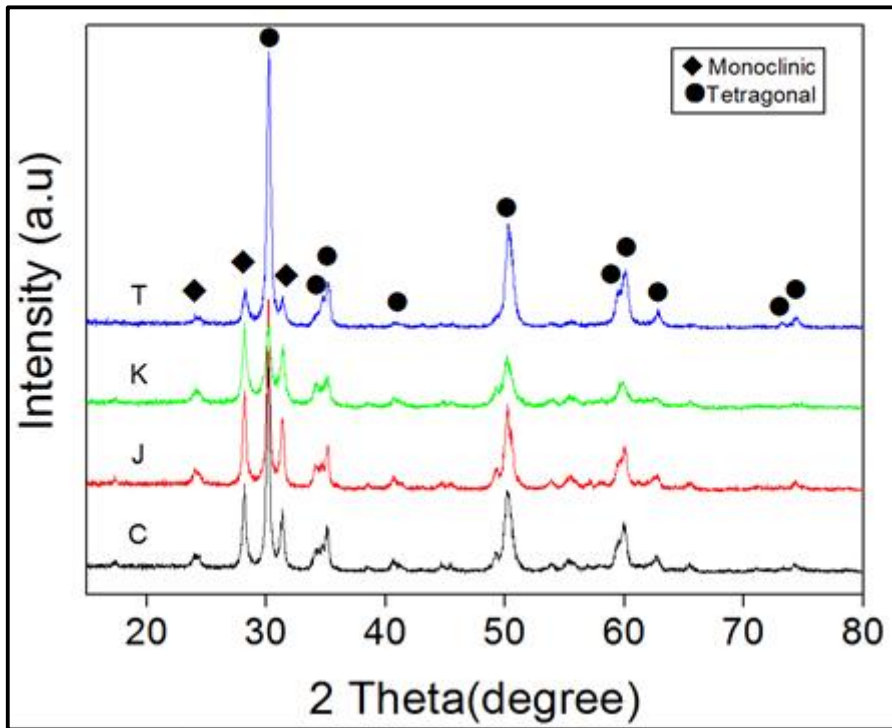


Fig. 10. Phase analysis of commercial 3Y-TZP powders

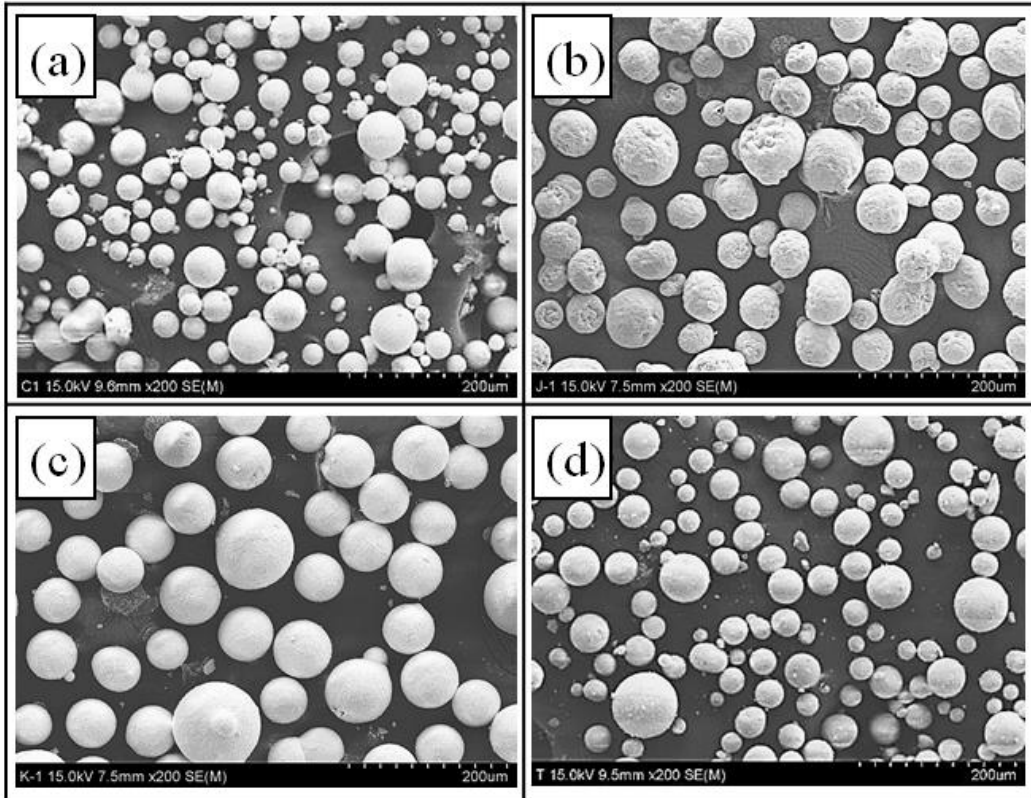


Fig. 11. Morphology of 3Y-TZP granules ; (a) C, (b) J, (c) K, (d) T

과립입자 크기는 분말에 따라 20~60  $\mu\text{m}$  크기로 나타났으며, 그 중에서도 C, T 분말의 과립 입자크기가 J, K 분말에 비하여 작은 크기를 갖는 것으로 관찰되었다. 특히 K 분말의 경우, 과립이 40~60  $\mu\text{m}$ 로 크면서도 조대 입자의 비율도 높았으며, 반면에 40  $\mu\text{m}$  이하의 작은 과립입자는 적은 것으로 관찰되었다. J 분말의 경우에는 과립입자 크기는 비교적 큰 40  $\mu\text{m}$ 으로 나타났지만, 과립입자 표면이 매끄럽지 못하고, 과립의 형상도 불완전 구형이었으며, 일부 도넛 형상도 관찰되었다. 이러한 불완전 형상 및 도넛 형상의 과립이 형성되는 원인으로는 분말 과립화 공정 시, 챔버 내 높은 온도로 인하여 액적 내 용매가 빠른 속도로 건조되거나 높은 고체함량 및 적절하지 못한 첨가제 조성으로 인해 완전한 형상의 구형 액적이 형성되지 못했기 때문인 것으로 판단된다. 일반적인 열풍건조 분말에 비해 과립분말을 사용할 경우, 분말의 유동성이 개선되어 성형균질도 및 성형밀도를 증가 시킬 수 있으나, 과립화 공정 제어 조건에 따라 과립분말의 특성이 크게 변화하므로 분무공정 조건 및 첨가제 조성을 정밀히 제어해야만 한다.

상용 3Y-TZP 분말은 모두 구형에 가까운 과립 분말이었으며, 이 분말을 이용하여 과립물성에 따른 성형성 및 미세구조 균질도를 확인하였다. 1축 가압성형기 및 정수압 가압 성형기를 이용하여 디스크 형태의 성형체를 제조한 다음 성형체의 밀도를 관찰한 결과, 성형밀도는 각각 2.1~2.3  $\text{g}/\text{cm}^3$ 로 측정되었다. 성형밀도가 차이는 분말의 응집 입자 크기 및 응집입자 양, 과립분말 크기 및 형상, 과립 내 입자끼리의 결합력이 다르기 때문이었는데, 2차 응집입자 크기가 크고, 2차 응집입자의 양이 많았던, C 분말 성형체의 경우 2.3  $\text{g}/\text{cm}^3$ 로 가장 높은 밀도를 나타내었다. 반면에 분말의 2차 응집입자 크기가 작고 2차 응집입자의 양이 적었던, T 분말의 성형체는 밀도가 2.1  $\text{g}/\text{cm}^3$ 로 가장 낮게 관찰되었다.

일반적으로 분말 가압 성형체의 경우 밀도는 가압 시 부피 수축율에 의존하는데, 이러한 부피 수축율은 가압성형 시 성형체 내부에 형성되는 과립입자 간 기공 및 과립입자 내 기공 특성과 연관되어 있다. 1차 입자 크기에 주로 의존하는 과립입자 내 기공은 주로 분무건조 공정 중에 형성되는데, 이러한 기공은 기공크기가 비교적 작기 때문에 성형체 밀도에는 약간의 영향을 주지만 소결밀도에는 큰 영향을 끼치지 않는다. 반면에 과립의 크기나 응집력의 크기 특성에 의존하는 과립 입자 간 기공은 가압 성형 시 형성되며, 과립 물성 외에도 성형압력 등 성형 조건에 의하여 그 특성이 달라지게 된다. 1차 입자 간 응집력이 작은 분말의 경우, 가압 시 과립이 완전히 파괴되어 과립입자 간 기공이 거의 생기지 않거나 아주 작은 크기로 형성되며, 이에 따라 소결 후에는 모두 사라져 완전 치밀한 소결체 제조가 가능하게 된다.

반면에 1차 입자 간 응집력이 큰 과립분말의 경우, 성형 시 파괴되지 않거나 부분적으로 성형체에 남게 되고, 이렇게 깨지지 않은 분말들은 성형체 내 커다란 과립 입자 간 기공을 형성하게 된다. 이렇게 큰 과립입자 간 기공은 소결 후에도 일부 만 치밀화되어 소결체에 그대로 남게 되어 소결밀도를 떨어뜨리는 원인이 된다.

과립분말을 이용하여 가압성형을 하는 경우, 분말의 유동성을 증가시켜 입자 간 충전성이 개선된다. 약한 응집력으로 형성된 좋은 특성의 과립은 충전 압력에 의하여 과립이 깨지면서 과립 간에 형성되는 공간을 채우게 되므로 성형밀도 및 균질도가 향상된 성형체의 형성에 크게 기여하는 것으로 알려져 있다.[68]

과립분말의 물성은 분무건조 시 분무공정 조건, 결합제 종류 및 결합제 첨가량에 따라 크게 변하게 된다. 분무 공정 중 결합제를 많이 첨가하면 과립은 구형으로 잘 형성되나 과립 내 입자 간 결합이 강한 분말이 형성된다. 이러한 과립으로 성형하게 되면 높은 압력(200 MPa 이상)에서도 완전파괴가 일어나지 않게 되므로 결합제의 선택 및 첨가량을 제어하는 것이 과립 제조 시 가장 중요한 공정 요소 중 하나로 인식된다. 따라서 상용 과립분말을 구입할 경우, 과립의 형상이 완전한 구형이면서도 속이 비지 않고, 과립 내 입자 간 결합력이 약한 분말을 선택하는 것이 매우 중요하다.

상용 3Y-TZP 분말을 이용하여 제조한 성형체 미세구조를 확인하기 위해 성형체의 파단면을 관찰하였는데, 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 모든 성형체에서 대부분의 과립이 가압 시 파괴된 미세구조를 나타내었으며, C 분말의 성형체를 제외하고는 모두 치밀하고 균질한 미세구조를 나타냈었다. 그러나 C 성형체의 경우, 파단면에서 일부 불완전 파괴가 일어난 과립이 부분적으로 관찰되었다. 이렇게 가압 시 과립이 완전히 파괴되지 않은 원인으로서는 분무공정 시 구형입자 생성을 위한 결합제의 사용이 과다하여 건조 후 입자 간 응집력이 너무 크거나 합성분말의 응집물성(2차 응집입자 크기, 2차 응집입자 양)이 나빠 과립 내 입자간 균질도가 크게 떨어지기 때문에 나타난 결과로 판단된다.

1450 및 1550 °C로 2시간 열처리한 소결체의 상 조성을 Fig. 13에 나타내었다. 분말에서 측정된 결과 (Fig. 10)와는 다르게 소결체의 경우 정방정상의 단일상으로 관찰되었는데, 이는 분말 합성 시 일부 덜 고용된 이트리아 안정화제가 소결과정 중 모두 고용되었을 뿐만 아니라 치밀화에 의한 정방정상의 안정화가 커졌기 때문인 것으로 판단된다.



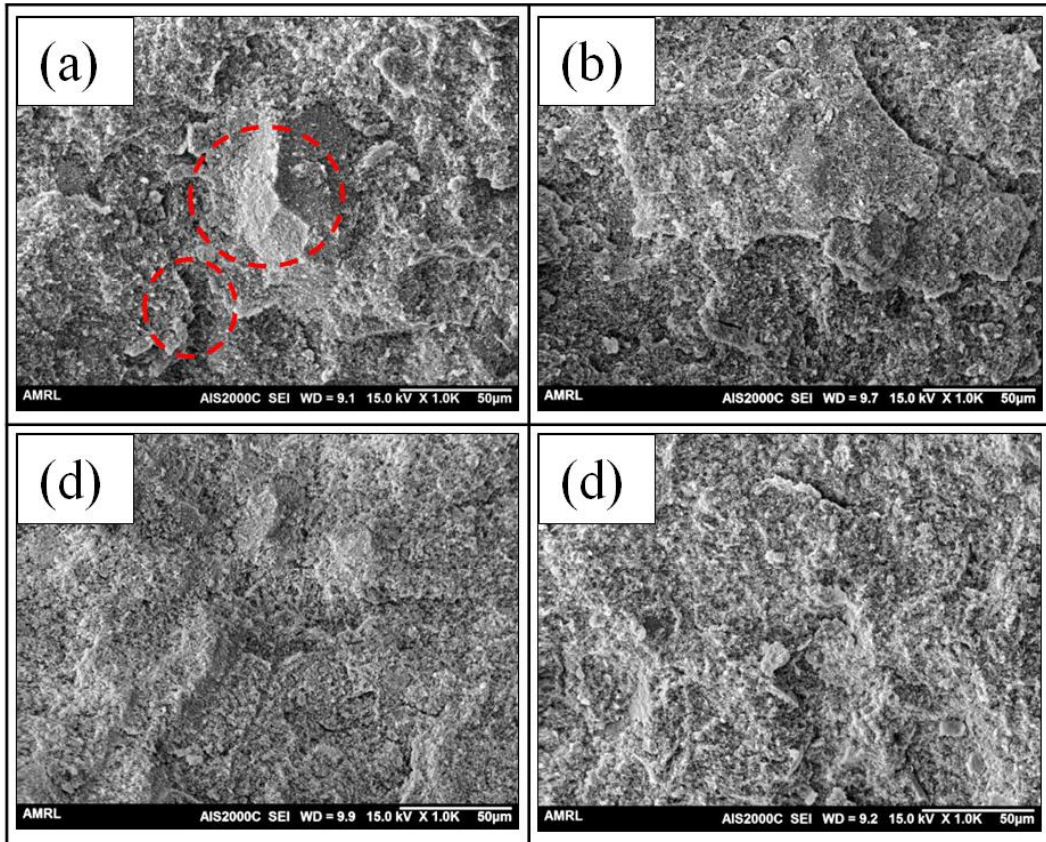


Fig. 12. Fracture surfaces of 3Y-TZP green compacts ; (a) C, (b) J, (c) K, (d) T



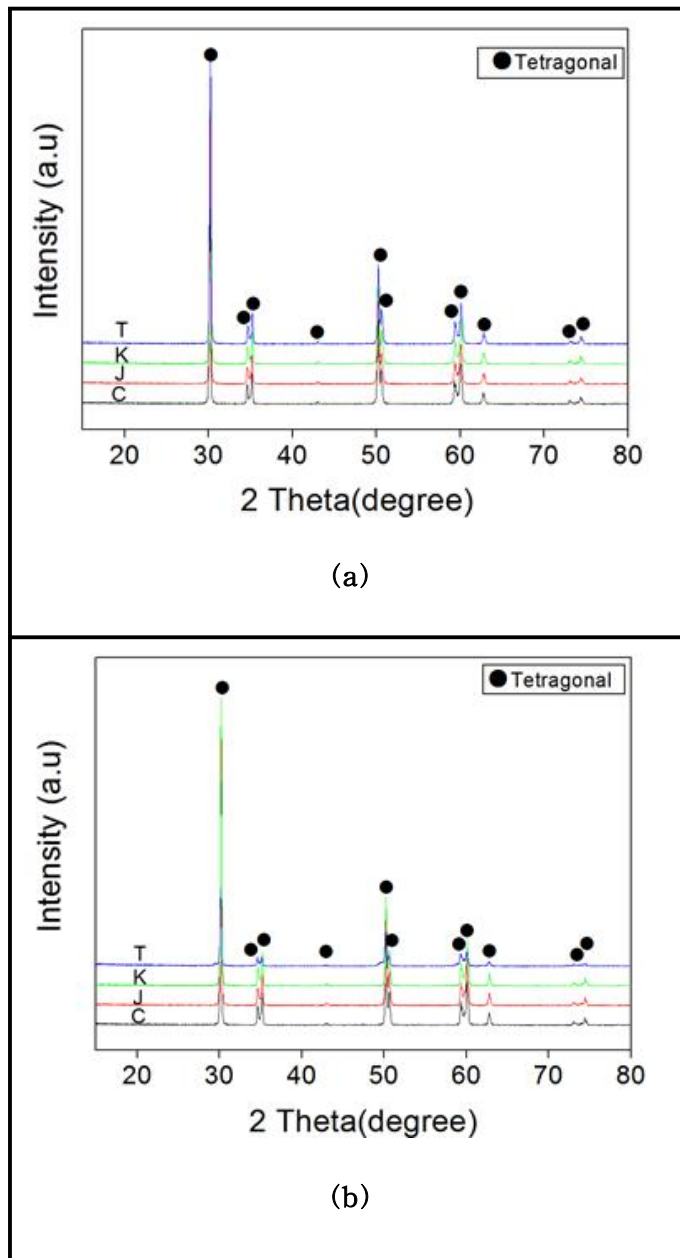


Fig. 13. Phase analysis of 3Y-TZP specimen sintered at (a) 1450 °C and (b) 1550 °C for 2h.

본 실험에서는 소결온도에 따른 소결밀도 및 입자크기 변화를 알아보기 위하여 성형체를 1450 °C, 1550 °C에서 각각 2시간 동안 열처리하였는데, 이러한 소결온도는 현재 임플란트 제조회사에서 실제로 소결을 행하는 온도이다. 각 회사마다 소결온도가 다른 것은 회사마다 분말의 특성이 다르기 때문인데, 분말 특성이 우수할수록 소결체 내 미세입자를 얻기가 용이한 1450 °C를 선호한다. 그렇지만 이 경우에도 소결체 밀도는 광학적 요구특성을 갖추기 위해 99.5 % 이상을 얻을 수 있어야만 한다.

1450 및 1550 °C에서 2시간 소결한 시편의 소결밀도와 평균 입자크기를 Table 1에 나타내었다. 1450 °C에서 소결한 시편의 경우, 상대밀도로 환산하면 약 97.8~99.5 %로 각각 다르게 나타났는데, 전체적으로 T 분말을 제외하고 소결온도가 다소 낮아 치과용 임플란트에 적합한 99.5 % 이상의 밀도에 도달하지 못한 것으로 판단되었다. 이에 반하여 소결체의 입자크기는 J 시편을 제외하고는 모든 시편에서 0.2~0.3  $\mu\text{m}$ 를 나타내었는데, 이러한 입자크기는 지르코니아 소재의 저온열화거동을 억제하는데 요구되는 입자크기(0.3  $\mu\text{m}$  이하)에 잘 부응하는 크기이다. 이에 비하여 J 분말의 경우 1450 °C에서 2시간 소결한 시편임에도 불구하고 입자크기가 0.3~0.4  $\mu\text{m}$ 로 크게 나타났는데, 이러한 결과로 미루어 J 사 지르코니아 분말은 밀도와 입자크기 두 가지 모든 측면에서 치과용 임플란트 소재용 분말로는 부적합한 것으로 나타났다. J 분말의 경우, 소결시 입자가 빠르게 성장한 것은 Fig. 11에서 언급하였듯이 다른 분말들과 달리 과립의 크기가 크기 때문인 것으로 보인다. 또한 형상이 구형에서 벗어나고, 표면 또한 매끄럽지 못하여 성형 균질성이 다소 떨어지기 때문인 것으로 판단되었다.

소결밀도를 향상시키고, 소결온도 증가에 따른 입자크기 증가를 분석하고자 1550 °C에서 2시간 소결하였는데, Table 1에서 보듯이 소결온도가 100 °C 증가할 경우 C 시편을 제외하고는 99.5 % 이상의 상대밀도를 나타내었다. 소결온도 증가 시, 상대밀도가 약 1 % 정도로 소폭 증가를 나타낸 반면에 입자크기는 분말에 따라 약 0.3~1.8  $\mu\text{m}$  크기를 나타내었다. 분말 중에서 K 와 T 분말의 경우 다른 분말에 비하여 비교적 작은 입자크기인 약 0.3~0.6  $\mu\text{m}$ 를 나타내었는데, 밀도와 입자크기 두 요소만을 고려하면 T 분말의 경우 1450 °C에서 2시간 소결한 시편이 가장 우수한 물성을 나타내었고, K 분말의 경우에는 1500 °C에서 2시간 열처리하는 것이 가장 적절한 소결조건 이었다. [64]

Table 1 Apparent density and grain size as functions of sintering temperature.

Sintering temperature	Sintered properties	3Y-TZP sample			
		C	J	K	T
1450 °C	Relative density (%)	97.8	98.6	98.9	99.5
	Grain size (μm)	0.2~0.4	0.3~0.4	0.2~0.3	0.2~0.3
1550 °C	Relative density (%)	98.8	99.5	99.6	99.8
	Grain size (μm)	0.6~1.8	0.5~0.6	0.3~0.6	0.3~0.6

연마한 소결체의 미세구조를 Fig. 14에 나타내었는데, 모든 시편에서 균질하고도 치밀한 미세구조를 나타내었다. 소결온도 증가 시에 입자크기가 가장 크게 증가한 시편은 약  $0.2\ \mu\text{m}$ 에서  $1.8\ \mu\text{m}$ 로 9 배 이상으로 증가한 C 분말의 소결체인데, 이러한 결과는 Fig 12에서 보았듯이 불균질한 성형체 미세조직 때문인 것으로 판단되어 진다. 일반적으로 성형체 내 과립이 완전히 파괴되지 않고 부분적으로 남아있게 되는 경우, 국부적인 우선 소결에 의하여 렌즈형 기공의 생성함과 동시에 빠른 입성장 속도로 인하여 조대입자가 나타나는 것으로 알려져 있다.[64]

이러한 조대입자 생성은 소결온도가 증가한  $1550\ ^\circ\text{C}$  소결시편에서 좀 더 명확하게 관찰된다. Fig. 15에는  $1450$  및  $1550\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결한 C 및 T 시편의 연마면 미세구조 변화를 비교하여 나타내었다. 그림에서 보듯이 C 소결체의 경우, 소결온도 증가 시 국부적으로 빠른 입성장 속도를 나타내었는데,  $1450\ ^\circ\text{C}$  소결체에서  $0.2\sim 0.4\ \mu\text{m}$ 이었던 입자크기가  $1550\ ^\circ\text{C}$ 의 소결온도에서는 국부적인 입성장 속도 차이로 인하여 입자크기가 최대  $1.8\ \mu\text{m}$  까지 크게 증가하였다. 반면에 성형 균질성이 매우 우수한 T 시편의 경우, 소결온도가 높아짐에도 불구하고 입성장 속도가 매우 제한적으로 증가하였으며, 미세구조 또한 C 시편보다 더 균질한 것으로 나타났다.

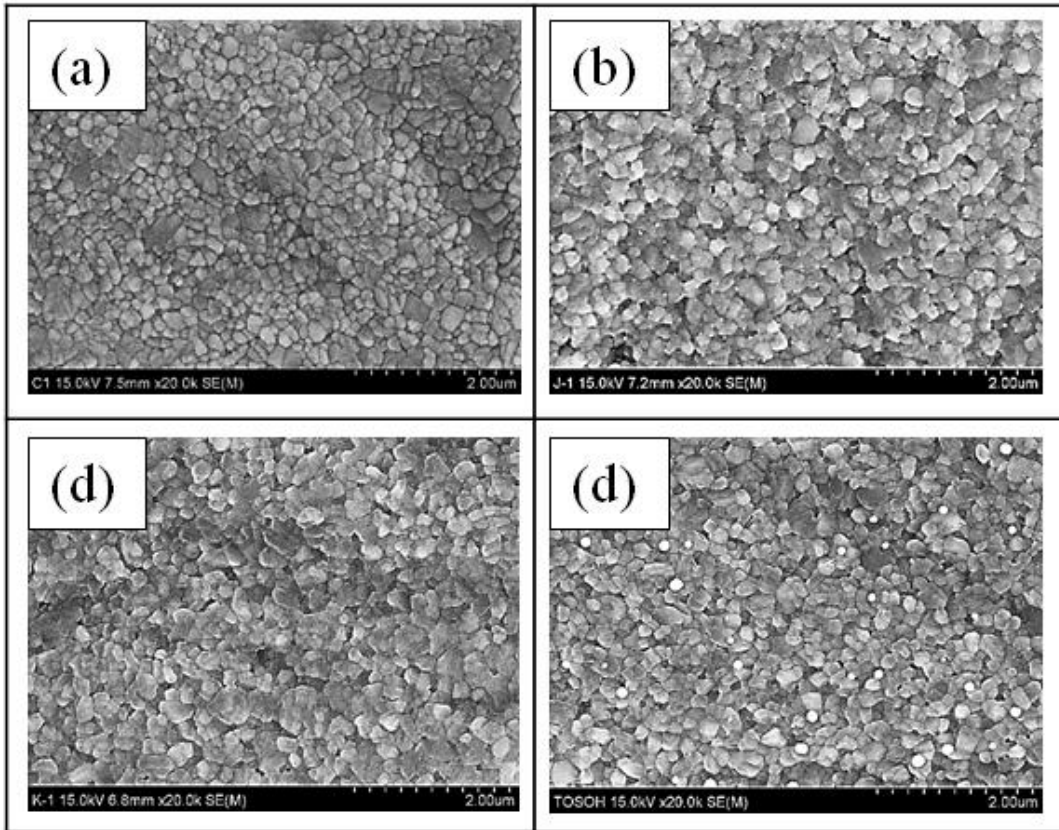


Fig. 14. Polished surfaces of sintered specimen at 1450 °C for 2h ; (a) C, (b) J, (c) K, (d) T

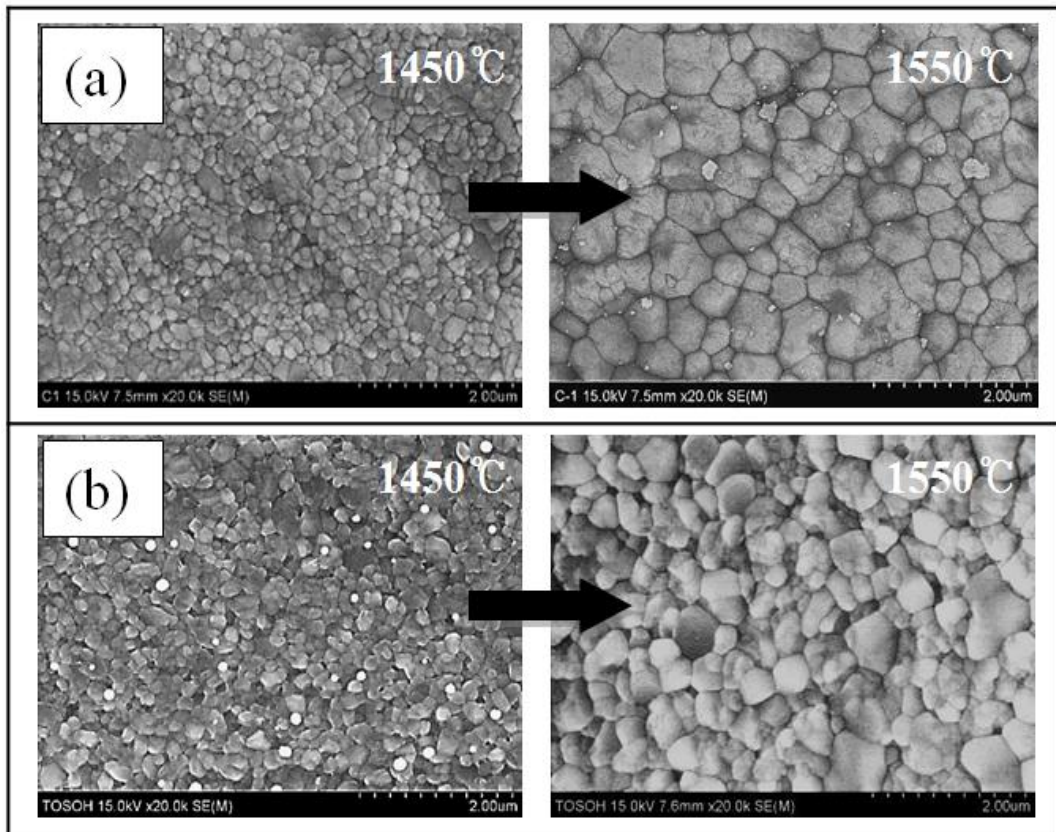


Fig. 15. Grain growth in sintered specimen of (a) C and (b) T at 1450 °C and 1550 °C for 2h



본 실험에서 측정된 분말의 물성과 소결 물성과의 연관성을 분석한 결과, 소결체 물성에 가장 커다란 영향을 미치는 분말 관련 물성인자는 응집입자 크기 및 양, 과립분말의 형상 및 과립입자 내 입자간 응집력인 것으로 나타났다. 이 중 과립분말의 크기와 형상, 과립입자 내 입자간 응집력 등은 앞에서 이미 설명한 바 있다. 응집입자 물성 중 소결 물성에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 2차 응집입자 크기 및 2차 응집입자의 양인 것으로 나타났다. 1차 응집입자의 경우 입자크기 차이가 적을 뿐 만 아니라 입자크기도 전체적으로  $0.3 \mu\text{m}$  이하이기 때문에 분말의 활성화도에 미치는 영향이 제한적인 것으로 보인다.

이에 비하여 2차 응집입자의 크기와 양은 소결밀도에 직접 영향을 끼치는 것으로 분석되었다. 2차 응집입자 물성과  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편의 밀도를 배열하여 2 가지 물성에 대한 상관관계를 Fig. 15에 나타내었는데, 이 그림을 보면 2차 응집입자 크기가 클수록 소결밀도가 작게 나타났으며, 2차 응집입자의 양이 적을수록 소결밀도는 큰 것으로 분석되었다. 예를 들어 2차 응집입자의 크기가 작고 응집양이 적은 T 소결체의 경우, 소결밀도가 네가지 분말 중 가장 높게 나타났으며, 입자크기가 작으면서도 균질한 미세조직을 나타내었다. 반면에 2차 응집입자의 크기가 가장 크면서도 2차 응집입자 양이 가장 많은 C 시편의 경우 소결밀도가 97.8 %로 가장 낮고, 큰 입자들로 형성된 불균질 미세조직이 관찰되었다.

상기의 결과를 종합하여 볼 때 임플란트용 지르코니아 치밀체는 고밀도이면서 균질하여야 하고, 입자크기는 미세하게 제어되어야만 한다. 이러한 소결체를 제작하기 위해서는 분말의 물성 뿐만 아니라 성형 및 소결 공정이 엄밀히 제어되어야만 하는데, 그 중에서도 분말 물성은 성형체 및 소결 물성에 바로 영향을 미치기 때문에 분말 구입 시 분말의 특성을 엄밀히 살펴보고 선택하여야 한다. 실험 결과에서 살펴본 것처럼 지르코니아 분말 특성 중 가장 중요한 분말특성은 합성 분말의 2차 응집입자 크기와 2차 응집입자의 양인데, 가능하면 응집입자의 크기가 작고 1차 응집입자로만 구성된 분말을 선택하는 것이 중요하다. 이외에도 과립의 형상이 완전한 구형을 가져야 하며, 과립분말 내 입자 간 결합력이 약한 분말을 선택하는 것 또한 치밀하고 균질한 소결체를 제작하기 위하여 매우 중요하다. 이러한 분말을 선택하여 소결 조건을 엄밀히 제어하면 저온열화현상 발생을 억제 할 수 있는  $0.3 \mu\text{m}$  이하의 입자크기, 99.5 % 이상의 고밀도를 갖는 투광성 지르코니아 세라믹스 제조가 가능하며, 그 후 임플란트로도 활용할 수 있다.

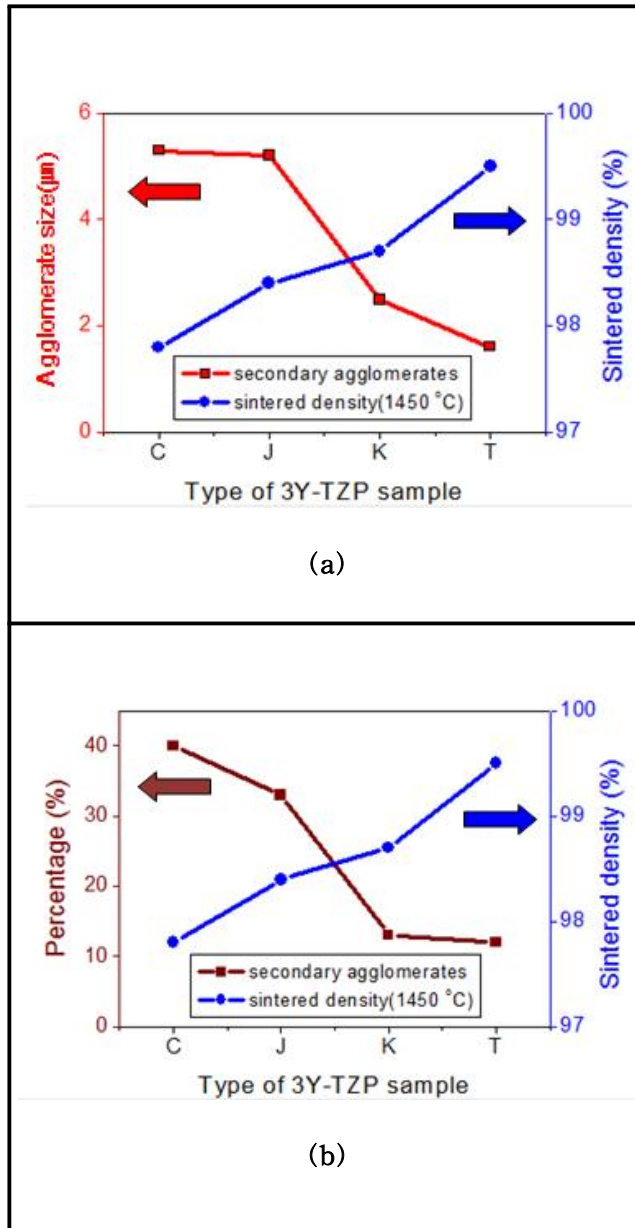


Fig. 16. Effect of secondary agglomerate on the sintered density at 1450 °C for 2h in 3Y-TZP compacts; (a) agglomerate size and (b) agglomerate percentage



## 제 4 절. 결론

4 종류의 상용 3Y-TZP 분말을 다양한 분말특성에 대하여 분석한 후 지르코니아 임플란트 요구 물성에 잘 부합되는지 고찰한 결과, 다음의 결론을 도출하였다.

각 상용 분말은 제조회사에 따라 각각 1차 입자크기, 응집입자 크기, 응집입자 양, 비표면적, 과립형태가 다른 물성을 나타내었는데, 이는 분말 제조회사에 따라 Y-TZP 분말의 합성방법, 반응온도, 건조 방법, 하소조건, 분쇄 방식, 과립화 공정 등 분말 제조공정이 다르기 때문이었다.

분말 특성 중 2차 응집입자 크기가 작고, 그 양이 적은 분말일수록 소결밀도가 높게 나타났는데, 이는 과립 물성 및 성형 균질성이 우수하기 때문이었다. 이러한 분말로 제작된 과립은 응집력이 작은 구형을 나타내었는데, 가압 후 성형체 내 과립은 완전히 파괴되었으며, 이로 인하여 균질하고도 조밀한 미세조직의 성형체가 제조되었다.

입자크기가 작으면서도 균질한 미세구조를 갖는 고밀도의 소결체 또한 균질한 성형체로부터 제작되었다. 결과적으로 분말 내 2차 응집입자 크기가 작고, 그 양이 적은 분말이어야만 우수한 과립 형성, 균질한 성형, 치밀한 소결 물성을 나타낼 수 있고, 지르코니아 임플란트로의 활용이 가능한 것으로 분석되었다.

## 제 4 장. 우레아 가수분해법에 의한 단분산 지르코니아 분말의 합성 및 특성 분석

### 제 1 절. 서론

나노 크기의 지르코니아 분말을 합성하는 대표적인 방법으로는 공침법, 솔-젤법, 수열합성법, 가수분해법 등 다양한 방법이 있다. 그 중에서도 가장 많이 사용하는 방법은 공침법인데, 이 합성법은 공정이 비교적 단순하고 수율이 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 이 합성법은 침전제로 사용하는 암모니아 적하 시, pH 변화에 따른 국부적인 침전과 이로 인한 입도분포의 불균일성 및 응집 때문에 분말의 활성이 다소 떨어지는 문제점이 있다. 활성도가 낮은 분말을 이용하여 성형체를 제조 할 경우, 성형체 내부에 미세균열 및 기공이 생성되어 소결밀도 및 미세조직의 균질도를 저하시키게 된다.

본 실험에서는 공침법의 단점을 개선하기 위해서 우레아 가수분해법으로 균질하고도 활성도가 높은 지르코니아 분말을 합성하고자 하였다. 우레아 가수분해법은 우레아를 고온에서 분해시켜 침전제로 사용하여 방법인데, 공침법과는 달리 균일 침전반응을 유도한다. 우레아를 80 °C 이상으로 가열하면 암모니아와 이산화탄소로 분해되는데, 이때 생성된 암모니아 가스가 물에 녹으면서 공침법과 같이 침전을 유도하게 된다. 우레아는 침전용액 내에서 가수분해와 동시에 암모니아를 균일하게 생성시키므로 공침법과는 달리 균일한 침전반응을 일으키게 된다. 이에 따라 국부적이면서 급격한 반응이 억제되어 입자 간 응집력이 낮은 나노 크기의 지르코니아 분말을 합성할 수 있게 된다.

우레아 가수분해법은 응집특성이 우수한 나노 크기의 지르코니아 분말을 얻을 수 있지만, 공침법에 비해 수율 및 공정시간 길다는 단점이 있다. 본 실험에서는 이러한 단점을 개선하기 위하여 높은 반응온도에서 출발원료( $ZrOCl_2$ )의 농도를 높이는 방법을 선택하였다. 출발원료의 농도는 0.25 M 에서 1 M 까지 증가시키면서 실험을 진행하였으며, 분말 합성 중 발생하는 응집을 억제하기 위해 분산제(Darvan C)를 첨가하였다. 나노 크기 지르코니아 분말 합성 후, 응집입자 크기 및 양, 1차 입자크기, 비표면적 등 분말의 물성을 측정하였으며, 이들 물성이 소결특성에 미치는 영향을 고찰하여 임플란트용 지르코니아 분말에 적합한 최적의 분말 합성조건을 확보하고자 하였다.

## 제 2 절. 실험방법

나노 크기 3Y-TZP 분말을 합성하기 위한 출발원료로는 97 mol%의 지르코늄산화물( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )과 6 mol%의 이트륨 질화물( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ )을 사용하였으며, 이들을 3차 증류수에 혼합하여 수용액을 제조하였다. 이 용액에 25 wt%의 우레아( $CO(NH_2)_2$ ) 및 원료 대비 분산제 (Darvan C)를 1 wt% 첨가한 후, 교반기를 이용하여 균질하게 혼합하였다. 이 후 반응조에서 110 °C로 5시간 동안 가열하여 우레아를 분해시켰으며, 생성되는 암모니아를 이용하여 모든 영역에서 균일한 침전반응을 유도하였다. 반응 과정에서 분말 합성 시 수율을 증가시키고자 출발원료의 농도를 0.25 M 에서 1 M까지 증가시켜 실험하였으며, 출발원료의 농도 변화가 침전반응 및 합성 분말에 미치는 영향도 고찰하였다.

균일 침전반응을 통해 얻어진 지르코늄 수화물 내 잔존하는  $Cl^-$  이온을 제거하기 위하여 초음파 세척 및 수세 공정을 행한 다음, 고체-액체 분리 여과기를 이용하여 침전 수화물과 용액을 분리시켰다. 분리된 침전 수화물의 건조는 수증기 분위기의 마이크로파 건조기 내에서 2시간 동안 행하였는데, 마이크로파 건조의 경우 열풍건조와는 달리 수화물 표면 뿐 만 아니라 내부에서도 건조가 동시에 진행된다. 이에 따라 마이크로파 건조의 경우, 잔존하는 액체 제거뿐만 아니라 열풍 건조 시 표면부에서 흔히 발생하는 강한 응집을 효과적으로 줄일 수 있다.[67] 건조된 수화물은 850 °C에서 2시간 동안 하소하였는데, 이 과정에서 비정질인 수화물 중 결정수가 날아가면서 정방정 또는 단사정상으로 결정화된다. 본 실험에서 하소온도를 다소 높은 850 °C로 설정한 것은 지르코니아 미립자 표면에 잔존하는  $Cl^-$  이온 등 불순물을 제거하기 위함이었다. 하소과정 중 형성된 응집입자의 크기를 줄이기 위하여 나노-밀을 이용, 2시간 동안 미분쇄하는 공정을 수행하였다.

합성한 3Y-TZP 분말의 입자 미세구조 및 입자간 응집특성을 투과 전자현미경 (Transmission Electron Microscope, TEM)으로 관찰하였으며, 입도 분석기(Particle Size Analyzer, PSA)를 이용, 응집입자의 크기와 양을 분석하였다. 입도분석은 약 0.5 g 분말을 채취하여 300 ml의 에탄올에 희석한 다음, 초음파 분산을 통하여 균일 분산 현탁액을 제조하여 수행하였다. 하소 후 결정상의 조성은 X-선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD) 이용하여 분석하였으며, 비표면적은 BET법으로 측정하였다.

1축 가압성형기를 이용하여 디스크 형상을 1차로 성형한 다음, 200 MPa의 압력으로

2차 정수압 성형하여 고밀도의 균질한 성형체를 제작하였다. 성형체를 전기로 내에 장입한 후, 1450 °C에서 2시간 동안 열처리하여 치밀한 소결체를 제조하였다. 제작된 소결체를 가지고 아르키메데스법으로 겉보기 밀도를 측정하였으며, X-선 회절분석과 주사 전자현미경으로 상 조성 및 미세구조를 각각 분석하였다. 본 실험에 대한 전체적인 공정도를 Fig. 17에 나타내었다.

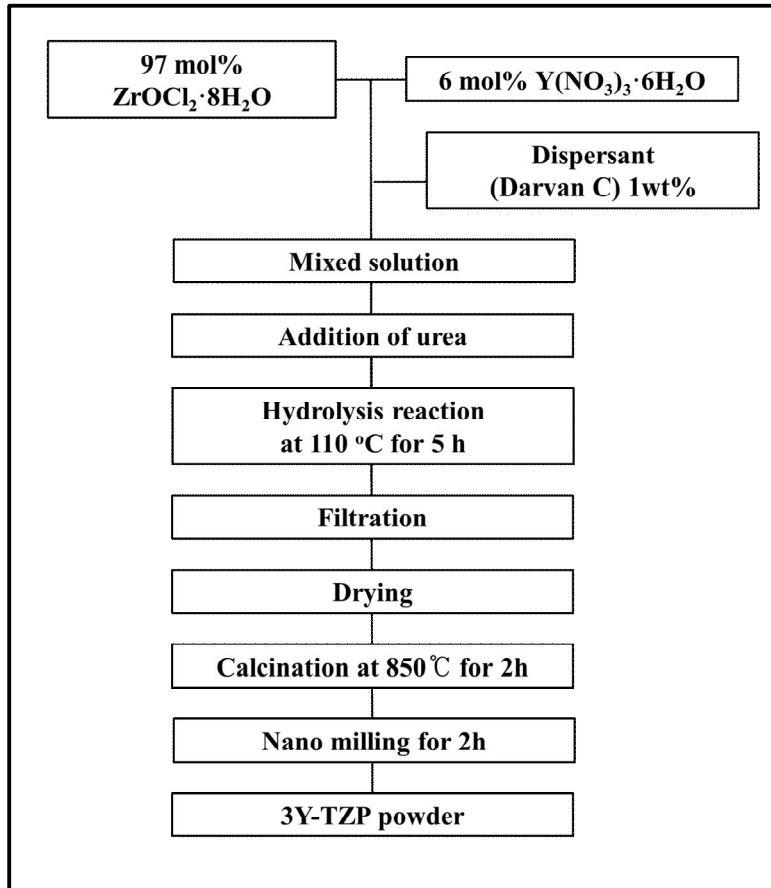


Fig. 17. Flowchart for the experimental procedure

### 제 3 절. 결과 및 고찰

우레아 가수분해법으로 합성된 Y-TZP 분말을 투과 전자현미경으로 관찰하여 Fig. 18에 나타내었다. 현미경 사진에서 분석된 지르코니아 분말의 1차 입자크기는 출발원료의 농도가 낮은 경우 10~20 nm의 크기분포를 가지고 있었는데, 출발원료의 농도가 증가할수록 1차 입자크기가 증가하였다. 반면에  $ZrOCl_2$  원료 용액의 초기 농도가 1 M인 경우, 합성 분말의 1차 입자크기는 보다 큰 10~30 nm 크기 분포를 나타내었다. 합성된 1차 입자 간 응집도 역시 TEM 사진에서 분석한 결과, 초기 출발 원료의 농도가 증가할수록 응집력이 점차 증가하는 것으로 분석되었다. 응집을 줄이기 위하여 첨가된 분산제의 경우 1차 입자크기 변화에는 영향이 적은 것으로 관찰되었다.

일반적으로 나노 크기의 분말 합성을 액상법을 통하여 합성하게 되면 입자간 응집을 피할 수 없게 되는데, 발생한 응집 상태에 따라 분말의 활성도가 크게 변하는 것으로 알려져 있다.[68] 본 실험에서 합성한 지르코니아 분말의 응집특성을 알아보기 위하여 입도 분석기를 이용하여 응집입자 크기 및 응집입자 양을 관찰하였는데, 그 결과를 Fig. 19, 20에 각각 나타내었다. 본 실험에서 합성된 분말의 응집특성은 출발원료( $ZrOCl_2$ ) 농도와 분산제 첨가 유무에 따라 크게 변화하였다.

출발원료인  $ZrOCl_2$ 의 농도를 0.25 M으로 낮게 제어하여 합성한 분말의 경우, 그림에서 보듯이 1차 응집입자 크기가 199 nm로 비교적 작게 형성되었으며, 분산제를 첨가하여 합성할 경우, 1차 응집입자 크기가 190 nm로 소폭 감소되는 경향을 나타내었다. 반면에 1 M의  $ZrOCl_2$  수용액을 출발원료로 합성한 분말의 경우 약 362 nm의 1차 응집입자 크기를 나타내었으며, 분산제를 첨가하게 되면 이 보다 다소 작은 290 nm 크기의 1차 응집입자가 생성되었다. 전체적으로 합성 분말 내 1차 응집입자 크기는 출발원료인  $ZrOCl_2$ 의 농도 증가에 따라 점차적으로 증가하였으며, 반응 시 분산제를 첨가하면 좀 더 크기가 줄어든 1차 응집입자를 얻을 수 있었다.

1차 응집입자가 서로 합쳐지거나 뭉쳐있는 형태인 2차 응집입자 크기는 1차 응집입자크기에 비하여 약 10 배 정도인 크기를 나타내었다. 분말합성 시 형성된 2차 응집입자의 대부분은 하소 후 나노-밀 분쇄에 의하여 1차 응집입자 크기로 감소하지만 1차 입자 간 응집력이 현저히 큰 2차 응집입자의 경우 분쇄 후에도 그대로 남아있게 된다. 2차 응집입자의 크기는 출발원료의 농도에 따라 약 1.6  $\mu m$  부터 3.9  $\mu m$  까지 증가하였다. 가장 작은 2차 응집입자 크기는 1.9  $\mu m$ 이었는데, 출발원료 농도가 0.25 M인 조

건에서 합성되었으며, 분산제를 첨가하는 경우에 2차 응집입자 크기가 1.6  $\mu\text{m}$ 로 약간 감소하였다. 반면에 출발원료 농도를 1 M로 높일 경우, 2차 응집입자 크기는 3.9  $\mu\text{m}$ 로 크게 증가하였는데, 이 경우 분산제를 첨가하여도 2차 응집 입자크기는 3.8  $\mu\text{m}$ 로 거의 감소하지 않았다.

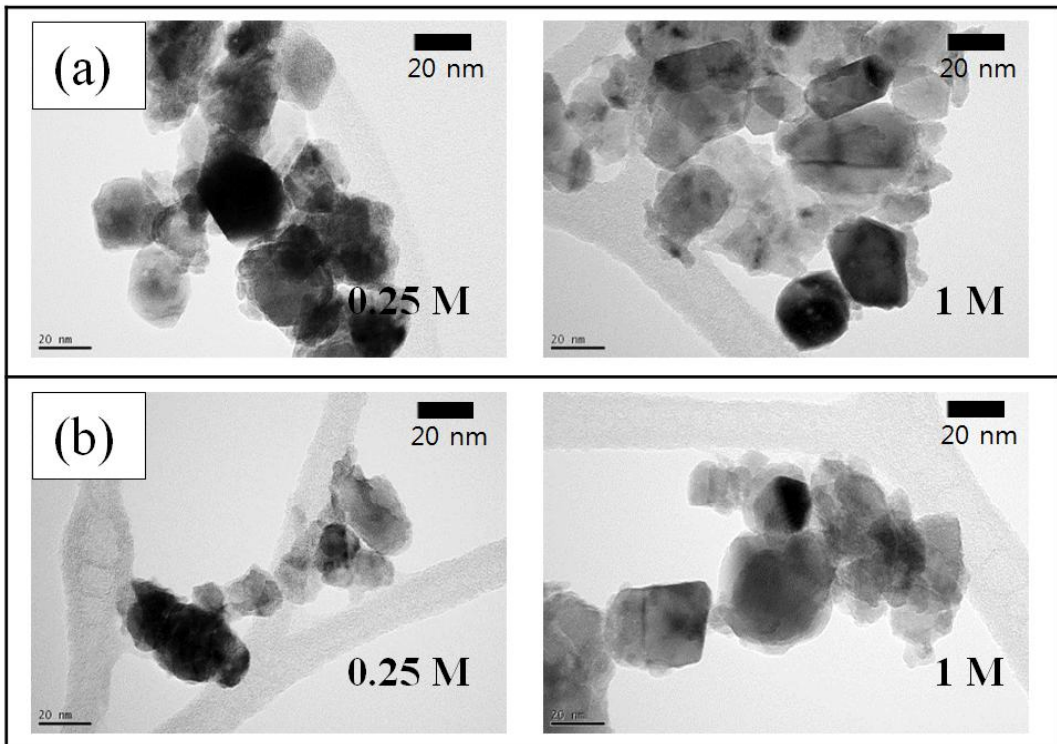


Fig. 18. Microstructure of Y-TZP powders synthesized from initial  $ZrOCl_2$  concentrations of 0.25 and 1 M ; (a) with and (b) without dispersing agent



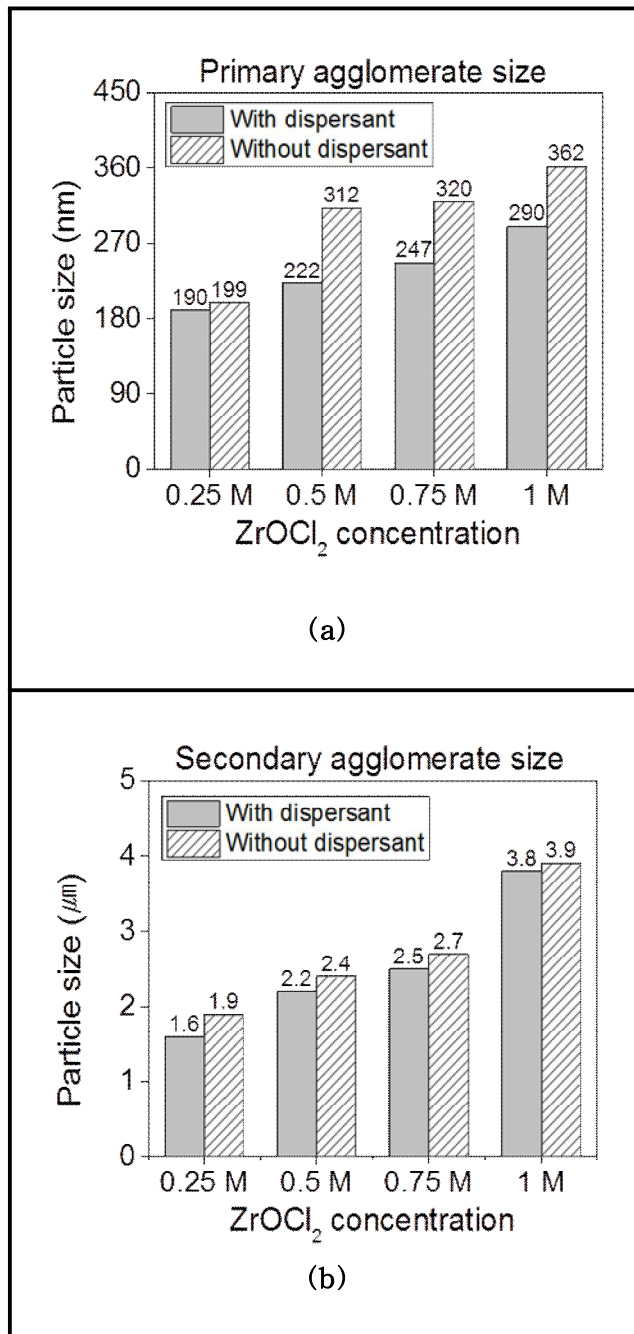


Fig. 19. Agglomerate size of Y-TZP powder synthesized by urea hydrolysis ; (a) primary and (b) secondary agglomerate size

전체적으로 2차 응집입자 크기는 출발원료 농도의 증가에 따라 점차 증가하였는데, 특히  $ZrOCl_2$  출발원료 농도가 0.75 M에서 1 M로 높아지는 경우, 2차 응집입자 크기가  $2.7 \mu m$ 에서  $3.9 \mu m$ 로 급격히 증가하였다. 반면에 반응 시 분산제 첨가에 따른 2차 응집입자 크기 감소효과는 1차 응집입자에 비하여 거의 없는 것으로 나타났다.

Fig. 20에는 1차 응집입자 양에 대한 2차 응집입자의 상대적인 양을 %로 나타내었다.  $ZrOCl_2$  출발원료의 농도가 증가함에 따라 2차 응집입자의 양이 점차 증가하였는데, 특히 고농도의 출발원료에서 그 양이 크게 증가하였다. 0.25 M의 낮은  $ZrOCl_2$  농도로 합성한 분말에서는 7 %의 적은 2차 응집입자의 양을 갖지만, 1 M의 높은  $ZrOCl_2$  농도로 합성한 분말의 경우 2차 응집입자의 양이 20 %로 크게 증가하였다. 반응 시 분산제를 첨가할 경우 2차 응집입자의 양이 감소하였지만 그 효과는 1 % 이하로 미미하였다.

일반적으로 분말의 활성도를 나타내는 지표로 비표면적을 사용하는데, 상용 지르코니아 분말 선택 시 매우 중요한 요소 중의 하나이다. 본 실험에서 합성한 분말의 비표면적을 BET법으로 측정된 후 그 결과를 Fig. 21에 나타내었는데, 그림에서 보듯이 출발원료인  $ZrOCl_2$ 의 초기 농도가 증가할 경우 비표면적 값은 크게 감소하였다. 즉, 0.25 M의 낮은  $ZrOCl_2$  농도에서는  $88 \sim 89 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 비교적 큰 비표면적을 나타내었으나, 1 M의 높은  $ZrOCl_2$  농도에서는 그 값이  $30 \sim 36 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 크게 감소되었다. 또한 분산제 첨가에 의한 비표면적 향상에 대한 효과는 매우 작은 것으로 나타났다.

나노 크기의 지르코니아 분말 합성에 따른 결정상의 변화를 X-선 회절법을 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 22에 나타내었다. 하소를 수행하기 전의 분말은 커다란 반가폭을 갖으면서 낮은 형태의 피크가 관찰되었는데, 주 피크가 정방정상 위치를 나타내는 것으로 미루어 초기 합성 분말의 경우 미세한 정방정상 입자로 이루어진 것을 확인하였다. 반면에  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하소한 분말의 경우 매우 예리한 정방정상 피크가 관찰되었는데, 이는 고온 하소 시 입자가 크게 성장하고, 정방정상 안정화제인 이트리아가 하소과정에서 완전히 고용되기 때문이었다.

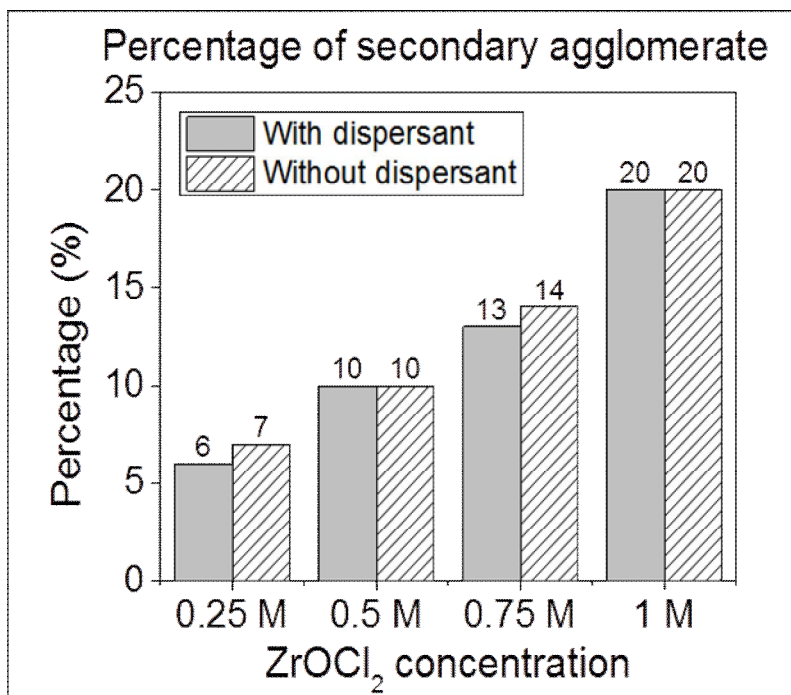


Fig. 20. Percentage of secondary agglomerates in 3Y-TZP powders synthesized by urea hydrolysis

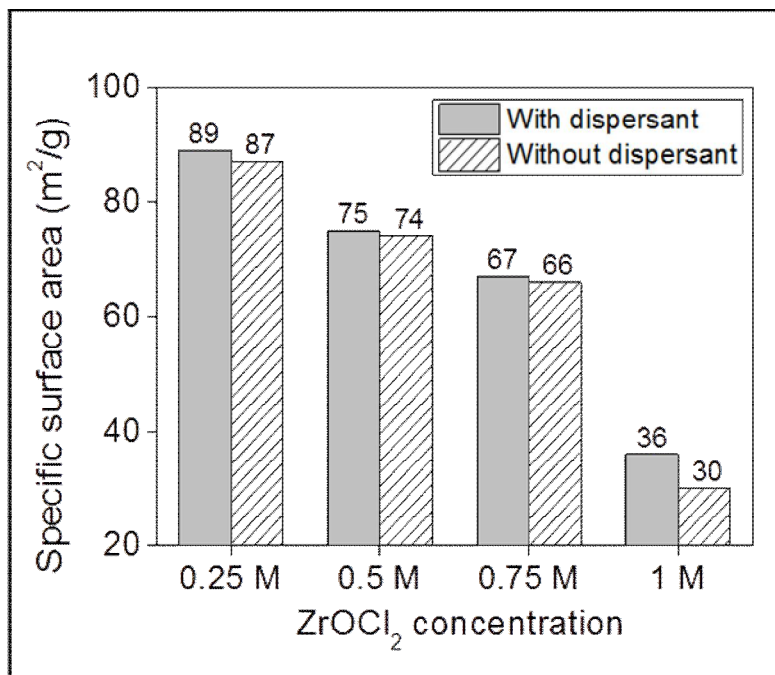


Fig. 21. Specific surface area of 3Y-TZP powders synthesized by urea hydrolysis

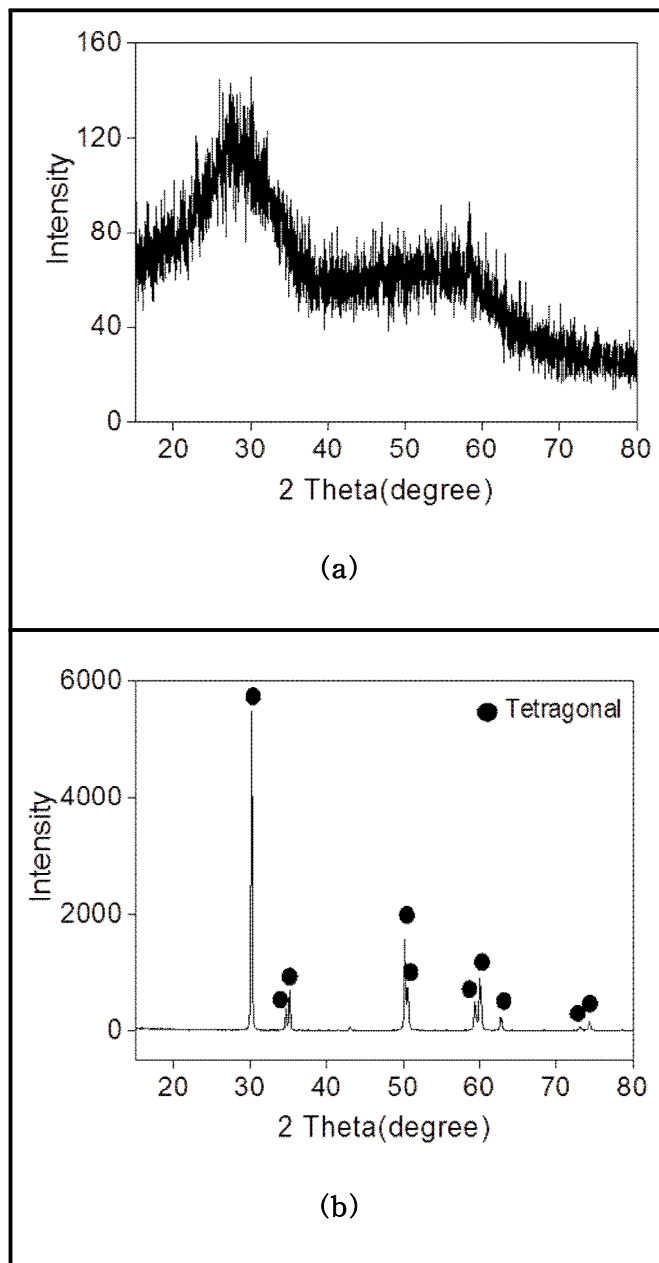


Fig. 22. Phase analysis of Y-TZP powders synthesized by urea hydrolysis at 110 °C for 5h ; (a) before and (b) after calcination at 850 °C for 2h

정수압 성형 시편을 1450 °C에서 2시간 동안 열처리한 후, 아르키메데스법으로 측정  
 한 소결체의 상대밀도를 Fig. 23에 나타내었다. 합성 나노 분말을 사용하여 제작한 시  
 편은 소결밀도는 96.5~98.9 %로 분석되었는데, 예상보다 1 % 정도 낮은 수치를 나타  
 내었다. 전체적으로 소결밀도는 출발 ZrOCl<sub>2</sub> 농도에 크게 의존하였으며, 반면에 분산제  
 첨가 유무는 별 영향이 없는 것을 알 수 있었다. 가장 소결밀도가 높은 시편은 출발  
 원료 농도를 0.25 M로 합성한 분말로 제작한 경우로 약 98.9 %를 나타내었다. 초기  
 출발원료의 농도가 0.25~0.75 M 구간에서는 소결밀도 차이가 0.5 % 정도로 그리 크  
 지 않은 것으로 분석되었지만, 출발원료 농도를 1 M로 높여 합성한 분말의 경우 약 2  
 %의 소결밀도가 급감하였다.

이러한 경향은 3장에서 이미 설명하였듯이 소결밀도가 2차 응집입자 크기와 양에 크  
 게 의존하기 때문이었다. 즉, 0.25~0.75 M 구간의 출발원료 농도구간에서 합성한 분말  
 의 경우 농도 증가 시 2차 응집입자의 크기나 양이 점차적으로 증가한 반면에 1 M 농  
 도의 출발원료로 합성한 분말에서는 2차 응집입자의 크기와 양이 크게 증가하였다. 따  
 라서 1 M의 출발원료 농도로 지르코니아 분말을 합성한 분말은 분말활성도가 크게 감  
 소되고, 이로 인하여 소결밀도도 급격히 낮아지게 된다. 결과적으로 고밀도의 치밀한  
 소결체를 얻기 위해서는 출발원료 농도를 0.75 M 이하로 제어하는 것으로 효과적이며,  
 2차 응집입자의 크기나 양을 최소한으로 제어해야만 한다.

정수압 성형한 시편을 1450 °C에서 2시간 동안 열처리한 후 연마한 표면의 미세구  
 조를 관찰한 결과를 Fig. 24에 나타내었다. 소결 시편의 입자크기 및 미세구조는 출발  
 원료의 농도에 따라 다르게 나타났는데, 출발원료 농도가 0.25 M로 낮은 경우, 입자크  
 기가 0.2~0.3 μm로 매우 작으면서 균질한 것으로 관찰되었다. 반면에 출발원료 농도  
 가 1 M로 높은 경우, 입자크기가 0.3~0.5 μm로 크고, 입자 간 균질도도 다소 낮은 것  
 으로 관찰되었다. 이러한 원인으로서는 앞서 설명한 대로 2차 응집입자 크기가 크고 양  
 이 많기 때문인데, 2차 응집입자로 인하여 성형체 내 불균질성이 야기되면 국부적인  
 치밀화와 일부 입자의 빠른 성장이 나타나게 된다.

공침법의 단점인 입도분포 불균질성 및 응집 특성을 개선하기 위하여 우레아 가수분해  
 법으로 분말을 합성하였지만 소결밀도 증 일부 물성에서 예상한 만큼의 결과를 도출하지  
 못하였다. 수율개선 부분에서는 출발원료의 농도를 0.5~0.75 M로 증가시켜 일정한 효과  
 를 거둘 수 있었다. 소결밀도나 소결체 입자크기 등에서는 공정 상 개선할 부분이 확인되  
 었는데, 그 대표적인 물성이 2차 응집입자의 크기와 양이었다. 본 공정을 통하여 원하는  
 물성에 도달한 지르코니아 소결체를 얻기 위해서는 2차 응집입자의 생성을 막거나 최종

분쇄공정을 통하여 2차 응집입자를 1차 응집입자 수준으로 크기를 감소시켜야만 한다. 이외에도 균일 침전반응을 통한 분말 합성 시 분말의 1차 입자크기, 응집력, 비표면적을 제어하여 분말의 활성도를 개선시키고, 고밀도의 균질한 미세구조를 갖는 성형체를 제조해야만 한다. 본 실험의 경우 분말 특성, 소결물성, 수율 등을 고려할 때 출발원료 농도는 0.5 M이 가장 적합한 것으로 판단되었으며, 이 조건 하에서 상기에 제시한 분말특성이 개선되어야만 치과용 임플란트 제조에 적합한 분말 합성이 가능할 것으로 판단된다.

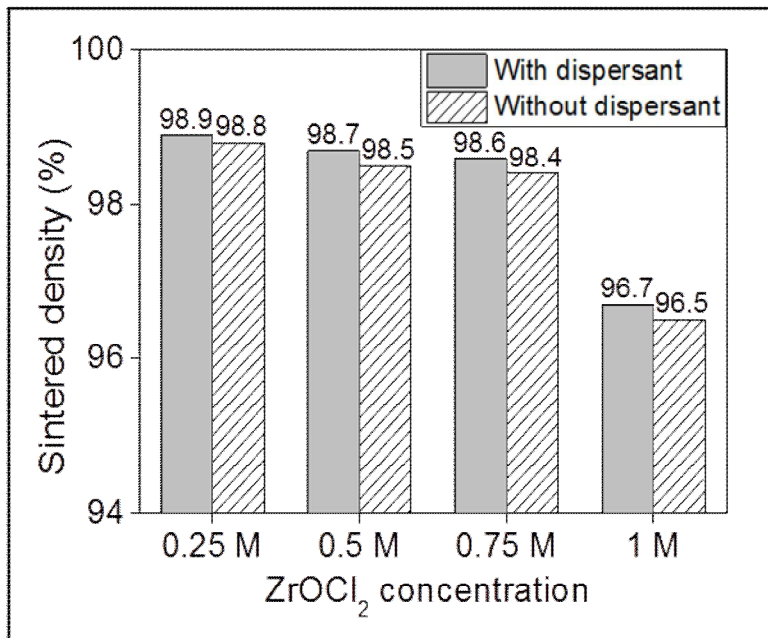


Fig. 23. Relative density of 3Y-TZP specimens sintered at 1450 °C for 2h



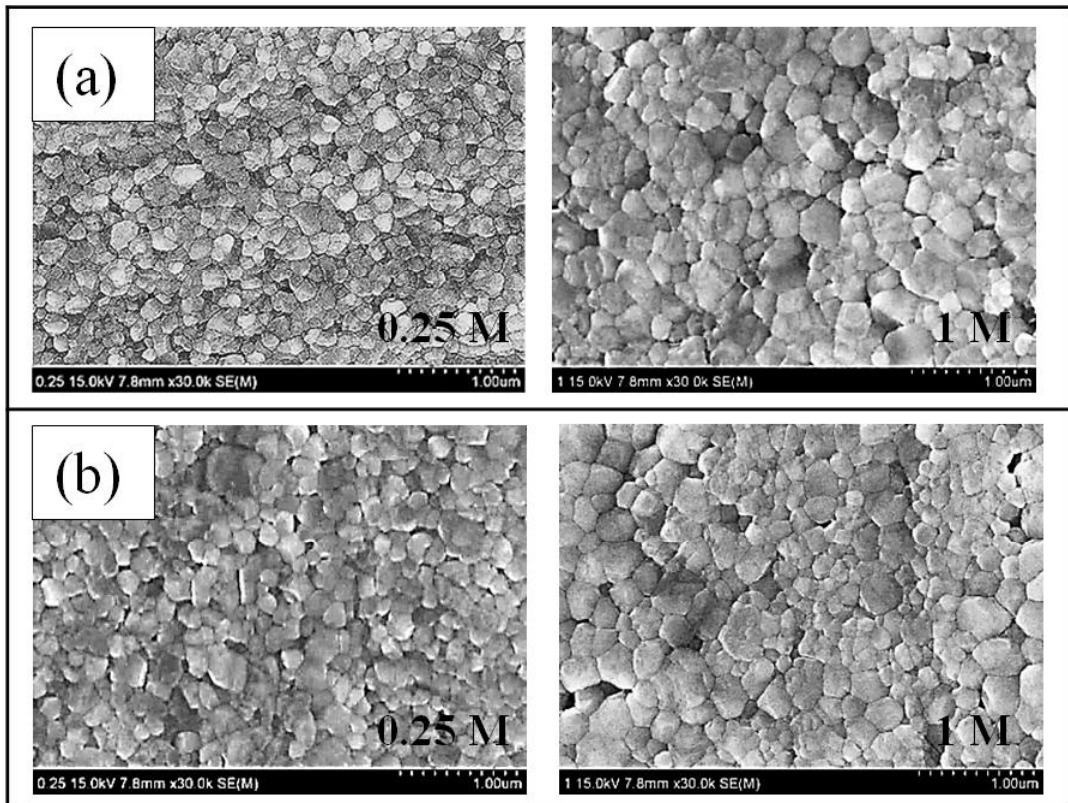


Fig. 24. Polished surfaces of 3Y-TZP specimens from 0.25 and 1 M ZrOCl<sub>2</sub> concentrations sintered at 1450 °C for 2h ; (a) with and (b) without dispersing agent

## 제 4 절. 결론

우레아 가수분해법을 통해 나노 크기의 3Y-TZP 지르코니아 분말을 합성하여 분말 특성 및 소결물성을 분석하였다. 이 과정에서 출발원료인  $ZrOCl_2$  농도와 분산제 첨가가 분말의 성형특성, 소결물성, 수율에 미치는 영향을 고찰하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

합성된 나노 크기 정방정 지르코니아 분말의 물성은 출발원료의 농도에 가장 크게 의존하였으며, 분산제의 첨가 효과는 그다지 크지 않았다. 출발원료의 농도에 따라 합성분말의 1차 입자크기, 입자 간 응집도, 1, 2차 응집입자 크기 및 양, 비표면적이 변화했는데, 출발원료가 농도가 낮고 분산제를 첨가하여 합성한 분말이 가장 높은 활성도를 나타내었다.

출발원료 농도에 따른 분말의 활성도 및 응집특성 차이로 인하여 소결물성(입자크기, 소결밀도)이 다르게 나타났는데, 출발원료의 농도가 낮은 경우 입자크기가 임플란트에 적합한  $0.3 \mu m$  이하일 뿐만 아니라 균질하고도 치밀한 미세구조를 나타내었다. 반면에 합성분말의 수율은 출발원료의 농도와 비례하여 증가하였다.

본 실험의 경우, 분말 특성, 소결 물성, 수율 등을 고려할 때 출발원료 농도는 0.5 M 이 가장 적합한 것으로 판단되었다. 0.5 M 이상의 출발농도로 합성한 분말의 경우, 소결 후 입자크기나 밀도가 치과용 임플란트 제조에 부적합한 분말이 합성되었다. 보다 분말특성이 우수한 분말을 합성하기 위해서는 단분산용 첨가제 개발, 응집 물성 향상을 위한 건조방법 및 과립화 공정 개발, 하소 및 분쇄공정의 반드시 개선되어야 할 것으로 판단되었다.

## 제 5 장. 분무 건조법을 통한 과립분말 제조 시 지르코니아 슬러리 내 고체 함량이 과립화 공정에 미치는 영향

### 제 1 절. 서론

치밀한 지르코니아 소결체를 제조하여 치과용 임플란트 소재로 활용하기 위해서는 균질하고도 조밀한 성형체를 제조하는 것이 매우 중요하다. 성형체를 열처리하여 치밀화 시키는 소결과정 중에는 수축이 크게 일어나므로 최종 부품의 크기 및 형상을 정확히 맞추기가 어려운데, 소결 후 비싼 가공비를 줄이기 위해서는 정밀한 성형체 제작을 필요로 한다. 세라믹스 제작을 위한 성형방법으로는 가압성형, 사출성형, 압출성형, 주입성형 등이 있는데, 그 중에서도 가압 성형은 가장 공정이 단순하여 여러 분야에서 두루 사용되고 있다.

가압 성형체에 영향을 주는 주요 인자에는 성형과정 관련인자와 분말특성 관련 인자가 있다. 그 중에서 분말 특성 인자로는 분말의 크기 및 형상, 응집 물성, 첨가제 종류와 양 등이 중요한데, 이들 물성에 따라 성형밀도 및 균질도가 크게 달라진다. 우수한 조직 균질성을 갖는 성형체를 제조하기 위해서는 분말 형상이 구형이면서 응집력이 약한 매끄러운 과립분말을 사용하는 것이 가장 중요하다.

본 실험에서는 나노 크기 지르코니아 분말을 이용하여 구형의 과립분말을 제조하고, 이를 통하여 균질하고도 조밀한 성형체를 제조하고자 하였다. 과립분말의 제조는 현재 분무 건조법이 가장 많이 사용되는데, 이 방법은 대량 생산으로 비용이 적게 들 뿐 만 아니라 성형성이 우수한 분말의 제조가 가능한 장점이 있다. 대부분의 공정은 이미 잘 알려져 있는데, 보통 고온의 챔버 내에 슬러리를 주입한 후 구형의 액적을 형성시키고, 이 액적에 뜨거운 공기와 접촉함에 따라 액적 내 용매를 빠르게 증발시키는 방법으로 구형분말을 제조한다. 이외에도 분무 건조법은 챔버 내에서 공정이 진행되므로 작업성 및 분진을 발생시키지 않는 장점을 가지고 있다.

분무건조법에는 크게 노즐을 이용하여 구형의 액적을 만드는 방법과 슬러리를 회전체에 적하시켜 액적을 만드는 2 가지 방법이 사용된다. 전자는 소량 생산에 적합한 방법으로 과립의 크기가 큰 반면에 후자의 경우에는 과립이 작지만 대량 생산에 적합하기 때문에 주로 공장에서 선호하는 방법이다. 완전한 구형의 과립분말을 제조하기 위해서는 초기 슬러리 제조에 따른 물성 제어가 매우 중요하다. 슬러리 특성은 슬러리

내 고체함량, 첨가제, 용매, 점도에 따라 달라지는데, 보통 슬러리 안정성 등 물성 확보를 위하여 결합제, 가소제, 분산제, 이형제, 유허제, 소포제 등을 첨가하여 사용한다. 또한 슬러리의 유동성 및 구형 액적 형성에 가장 중요한 슬러리 점도는 분산제 및 pH로 제어한다.

건조가 완료된 과립의 형상은 공정 제어에 따라 구형, 분화구, 도넛, 붕괴된 형상 등 다양한 형태로 만들어지는데, 이 중에서 균질하고도 구형인 과립이 가장 우수하며, 과립 내부는 중공체를 형성하지 말아야 한다. 이러한 과립분말은 성형 시 일반 건조 분말에 비하여 성형 균질성이 우수하고 조밀성을 증가시켜 소결 시 높은 밀도와 균질한 미세구조를 만드는데 크게 기여한다. 이와는 반대로 불완전 구형의 과립이나 중공상 과립을 사용하여 성형체를 제조하면 성형체 내부에 큰 기공, 미세균열을 유발할 뿐 아니라 성형밀도 및 균질도를 저하시키게 된다. 이는 결과적으로 소결 시 불균질 수축을 유발시켜 소결밀도를 크게 떨어뜨리거나 형상 및 크기 제어를 어렵게 만드는 원인으로 작용한다.

본 연구에서는 지르코니아 과립분말 제조를 위해 나노 크기 지르코니아 분말(3장 의 상업용 T 분말)을, 용매로는 이소프로필 알코올(Isopropyl Alcohol, IPA)을 사용하였다. 구형 과립분말 제조를 위한 첨가제로는 결합제의 경우 PVB(Poly Vinyl Butyral)를, 가소제는 PEG 4000(Poly Ethylene Glycol 4,000)를, 그리고 분산제로는 Triton X-100을 각각 사용하였다. 또한 지르코니아 슬러리 내 고체 함량이 과립 형성에 미치는 영향을 고찰하고자 고체 함량을 30, 40, 50 wt%로 변화시켜 실험을 진행하였으며, 이 외에도 지르코니아 슬러리 내 고체 함량이 성형균질성, 소결특성에 미치는 영향에 대하여도 고찰하였다.

## 제 2 절. 실험방법

지르코니아 슬러리 내 고체 함량을 각각 30, 40, 50 wt%가 되도록 평량하여 이소프로필 알코올(Isopropyl Alcohol, IPA)에 혼합한 다음, 지르코니아 슬러리 안정성을 위하여 가소제(PEG 4,000) 2 wt%, 결합제(PVB) 1.3 wt%, 분산제(Triton X-100) 1 wt%를 각각 90 °C에서 첨가하였다. 또한 제조된 슬러리 점도를 낮추기 위하여 암모니아수를 이용하여 pH를 제어하였는데, 예비실험에서 얻어진 조건인 pH 11로 슬러리 산성도를 조절하였다. 슬러리 내 균일한 혼합 및 분쇄를 위하여 24시간 동안 볼 밀링을 행한 다음, 지르코니아 슬러리의 분산성 및 균질성 개선을 위하여 초음파 분산을 30분 동안 실시하였으며, 이 후 1시간 동안 교반을 통해 슬러리 내 기포제거 및 숙성을 실시하였다.

구형의 과립분말을 제조하기 위하여 Two-fluid nozzle 방식의 실험용 분무 건조기(SB-Basic, Lab Plant, UK, Fig 25)를 사용하였는데, 앞서 제조한 지르코니아 슬러리를 195 °C로 가열된 챔버 내에 분무하여 액적을 형성한 다음, 챔버 내 건조를 거쳐 과립을 제조하였다. 본 실험에서 사용한 분무건조 공정조건을 Table 2에 자세히 나타내었다. 건조 후 포집 된 과립 분말은 약 400 °C에서 2시간 동안 하소하여 결합제 등 첨가제를 제거하였다. 분말 특성 분석은 주사전자현미경을 이용하여 과립의 형상과 미세구조를 관찰하였고, BET 법으로 비표면적 측정하여 분말 활성도를 비교하였다.

1축 가압성형 및 정수압 성형 (200 MPa)을 통하여 고밀도 성형체를 제조하였으며, 성형체 내부의 파단면을 주사전자현미경을 이용하여 성형체 조직의 균질성을 관찰하였다. 소결은 전기로를 이용 1500 °C에서 2시간 동안 행하였으며, 아르키메데스 방법으로 소결밀도를 측정하였다. 이 후 소결체 표면을 연마 및 thermal etching을 행한 다음 주사전자현미경으로 표면 및 파단면을 관찰하였는데, 전체적인 실험방법을 Fig. 26에 나타내었다.

Table 2 Detailed processing parameters for spray drying

Parameter	Condition
Inlet temperature	185~200 °C
Outlet temperature	110~120 °C
Pressure	1.5~2.0 bar
Nozzle type	Two-fluid nozzle
Nozzle size	0.5 mm
Feeding rate	10~20 ml/min



Fig. 25. Mini spray drier (SB-Basic, Lab Plant, UK)

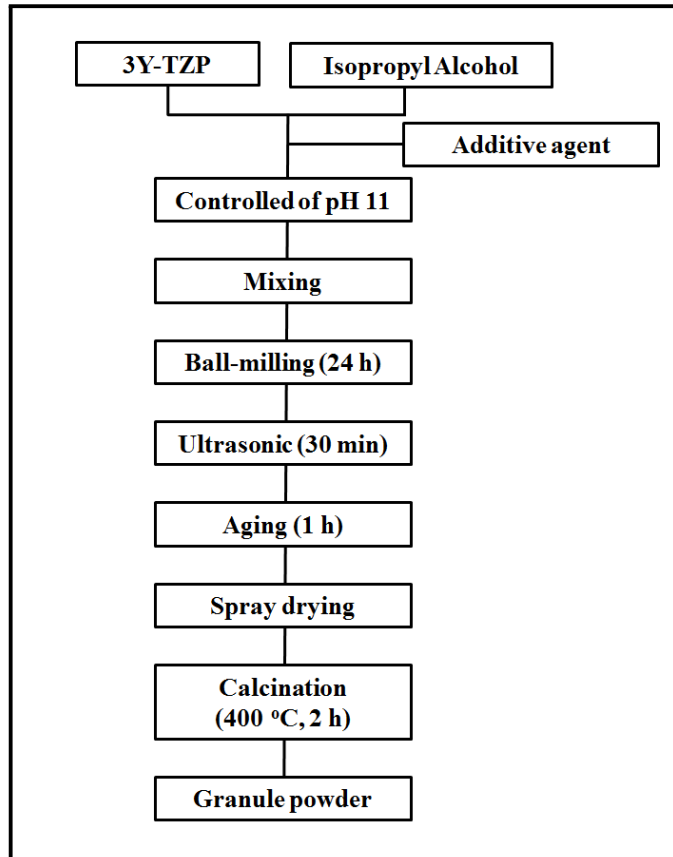


Fig. 26. Flowchart for the experimental procedure



### 제 3 절. 결과 및 고찰

지르코니아 슬러리 내 고체 함량을 30, 40, 50 wt%로 변화시켜 고체 함량 변화가 과립의 형성 및 소결물성에 미치는 영향을 고찰하였다. 일반적으로 슬러리 점도는 슬러리 제조 시 사용되는 용매와 첨가하는 고체의 함량 및 분산제 등 첨가제의 종류와 양에 의존하는 것으로 알려져 있다.[65] 본 실험에서 고체 함량을 달리한 지르코니아 슬러리를 제조한 후 점도를 측정하였는데, 그 결과 (Table 3) 슬러리에 점도는 고체 함량 증가에 의하여 55 cP에서 171 cP로 증가하였다.

분무건조 시 슬러리의 점도는 액적 형성 및 작업성(노즐 막힘, 청소 용이성)에 민감한 영향을 미치는데, 슬러리 점도가 너무 낮을 경우 노즐을 통한 슬러리 분무 시 둥근 액적 형성이 만들어지지 못하거나 액적이 형성되더라도 구형이 만들어지지 않는다. 이로 인하여 건조 후 과립의 형상은 붕괴된 형태를 띠거나 표면이 매끄럽지 못하며, 입도분포도 불균질하게 된다. 반대로 슬러리의 점도가 너무 높을 경우에는 노즐이 막히거나 형성된 액적 크기가 커서 건조된 분말의 크기가 조대하거나 불완전한 구형의 과립이 제조된다. 그러므로 슬러리 제조 시 엄밀한 점도 제어가 매우 중요한데, 같은 고체 함량의 슬러리에서도 pH 조절 및 분산제 첨가를 통하여 점도 조절이 가능하다.

과립분말 제조 시 구형 형상이 요구되는 것은 형상에 따라 분말의 유동성이 달라지기 때문인데, 구형 과립의 유동성이 가장 우수하다. 이 때문에 구형의 과립은 우수한 유동성으로 몰드 내 충전성을 향상시키게 되며, 이로 인하여 성형체의 조밀성 및 균질성이 향상된다. 과립 분말에서 요구되는 또 하나의 중요한 물성은 과립 내 입자배열과 입자 간 응집력의 크기이다. 우수한 과립 물성을 나타내는 분말의 경우 과립은 중공상을 형성하지 않고 내부가 미립자로 채워져야 하며, 가압성형 시 작은 압력에도 쉽게 깨질 수 있도록 과립을 구성하는 입자들은 최소한의 응집력으로 결합되어야만 한다. 따라서 우수한 과립분말을 제조하려면 과립의 형상, 크기, 과립 내 입자 간 결합력을 세밀하게 제어해야만 한다.[66, 67]

본 실험에서 제조된 과립의 형상 및 표면 미세구조를 Fig. 27에 나타내었다. 제조한 과립의 형상은 슬러리 종류와 관계없이 모두 구형을 보이고 있으며, 직경이 약 40~60  $\mu\text{m}$ 를 나타내었다. 표면 미세구조를 관찰한 결과 높은 고체함량(50 wt%)의 슬러리로 제조한 과립의 경우 일부 결함이 발견되었다. 이러한 결함의 원인으로서는 슬러리의 높은 점도 및 낮은 분산성을 들 수 있는데, 이러한 슬러리로 분무 건조를 행할 경우 액

적의 형성이 불균일하고 모양도 불규칙하여 건조 후 과립입자 표면에는 깨짐 현상이 발생하고 과립 모양도 불완전한 구형이나 도넛 형상이 나타나게 된다. 과립 내 입자 배열을 살펴보면 균일한 미세구조 뿐 만 아니라 느슨한 배열을 보이기 때문에 입자간 결합은 그지 크지 않은 것으로 판단된다.

Table 3 Slurry and granule properties depending on zirconia solid content

Solid content	Slurry viscosity (cP)	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Green density (cm <sup>3</sup> /g)
30 wt%	55	5.6	2.1
40 wt%	85	5.3	2.2
50 wt%	171	5.1	2.2

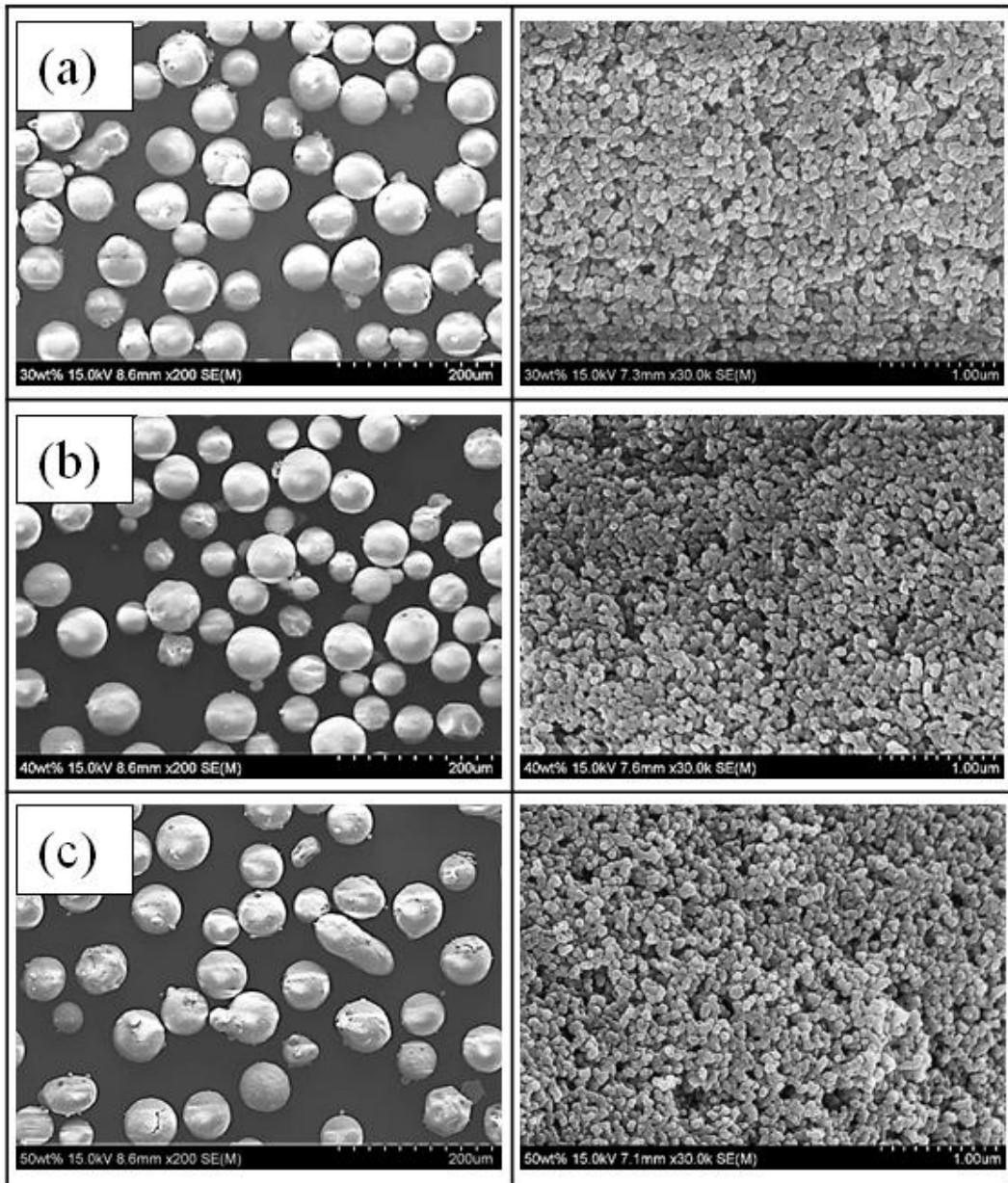


Fig. 27. Granule powder from solid contents of (a) 30, (b) 40, (c) 50 wt%

분무건조법으로 제조한 지르코니아 과립의 활성도를 알아보기 위하여 비표면적을 측정한 결과, 슬러리 내 고체 함량에 따라 5.1 부터 5.6  $m^2/g$ 의 비표면적 값을 나타내었다. 슬러리 내 고체 함량이 증가할수록 비표면적은 약간 감소하였다. 고체 함량이 30 wt%인 슬러리로 제조한 과립의 비표면적이 가장 높은 것은 과립 내 입자배열이 느슨하고, 입자간 결합이 상대적으로 적게 형성되었기 때문에 나타나 결과로 보인다.

높은 균질도의 성형체 제작에 요구되는 과립 물성은 가압성형 시 작은 압력에도 쉽게 파괴되어 성형체 내 과립 간 기공을 채우는 것인데, 이러한 특성은 과립 내 입자간 결합력이 작아야만 가능하다.[69, 70] 앞서서도 언급하였듯이 구형의 액적과 과립을 형성시키기 위하여 슬러리 조성에는 결합제가 포함된다. 그러나 너무 강한 결합력을 유발하는 첨가제를 쓰거나, 필요 이상의 응집력 형성 할 정도로 결합제를 많이 사용하게 되면 비록 구형의 액적과 과립이 만들어지더라도 건조 과립의 응집력이 크기 때문에 가압 성형 시 과립이 깨지지 않고 성형체에 잔류하여 성형 불균질성을 야기하게 된다.[71, 72] 따라서 최적의 성형특성을 나타내는 과립 분말을 제조하기 위해서는 결합제 종류 및 결합제 첨가량을 신중하게 선택해야만 한다.

본 실험에서 제조한 과립의 파단 특성을 고찰하기 위하여 성형체 내부의 파단 조직을 주사전자현미경으로 관찰하였다. 그 결과 (Fig. 28), 본 실험에서 제조한 과립으로 만든 성형체는 모든 시편에서 과립입자가 모두 파괴된 형상을 확인할 수 있었다. 정수압 성형 후 성형밀도를 측정한 결과, 지르코니아 슬러리 내 고체함량에 상관없이 약 2.2  $cm^2/g$ 을 나타내었다.

지르코니아 과립분말로 만든 성형체를 소결한 결과, 소결밀도는 고체 함량에 따라 차이를 나타내었다. 고체함량이 30 wt%인 슬러리로 제조된 과립 분말 및 성형체로부터 만든 소결체의 경우 상대밀도가 98.3 %로 가장 높게 나타난 반면에 고체 함량이 50 wt%인 슬러리로부터 제조된 소결체의 경우 가장 낮은 소결밀도인 96.2 %를 나타내었다. 이러한 결과는 슬러리 내 고체 함량에 따라 과립의 크기와 형상이 달라지기 때문인 것으로 판단된다. 소결밀도와와의 연관성을 확인하기 위하여 연마 표면 및 파단면의 미세구조를 전자현미경으로 관찰하였는데, 그 결과를 Fig. 29에 나타내었다. 전체적으로 소결체의 미세구조는 균질하였으나 분무건조 시 슬러리 내 고체 함량의 증가에 따라 입자크기도 증가하였다. 고체함량이 30 wt%인 슬러리로부터 제작된 소결체의 경우 입자크기가 0.3  $\mu m$  이하인 반면에 고체 함량이 40 wt% 이상인 슬러리를 출발원료로 제작된 소결체의 경우 빠른 입성장으로 인하여 입자크기가 0.6  $\mu m$  까지 증가하였

다. 높은 고체함량의 슬러리로부터 제조된 과립의 경우, 형상이 구형이 아니거나 도넛 형상이 존재하였고, 표면부에 일부 깨짐 현상 등이 관찰된 바 있는데, 이러한 과립의 특성으로 인하여 성형체 제조 시 균질성이 저하되고, 이로 인하여 소결밀도가 낮아진 것으로 판단되었다. 낮은 고체함량(30 wt%)의 슬러리로부터 제작된 소결체의 입자크기가 작은 것은 과립 표면 미세구조에서 언급하였듯이 과립 내 입자간 결합력 및 접촉면적이 작아 상대적으로 느린 입성장이 일어났기 때문이다.

분무건조를 이용하여 구형의 과립을 제조하고, 이로부터 제작한 성형 및 소결체의 물성을 분석한 결과, 지르코니아 슬러리 내 고체함량이 성형 및 소결 물성에 많은 영향을 미치고 있음을 확인하였다. 본 실험에서 선택한 3 가지 슬러리 중에서는 고체 함량이 가장 낮은 30 wt%인 경우에 가장 우수한 물성의 과립이 제조되었는데, 이 경우 매우 균질한 성형체와 가장 높은 밀도의 우수한 소결체가 제작되었다.



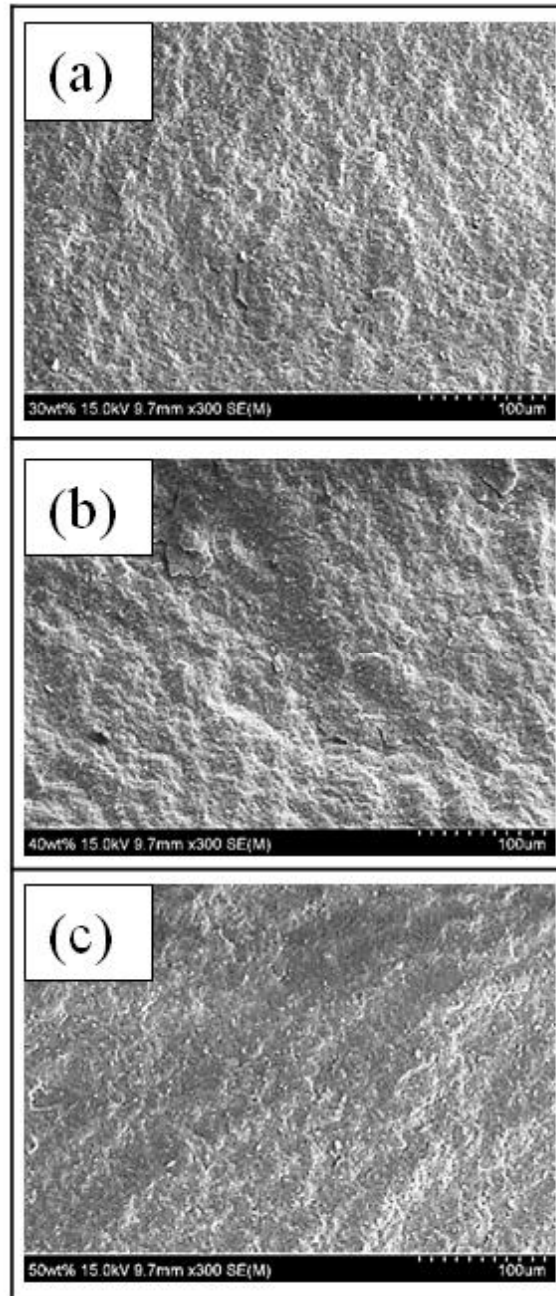


Fig. 28. Fractured surfaces of green body with solid content of (a) 30, (b) 40, (c) 50 wt%

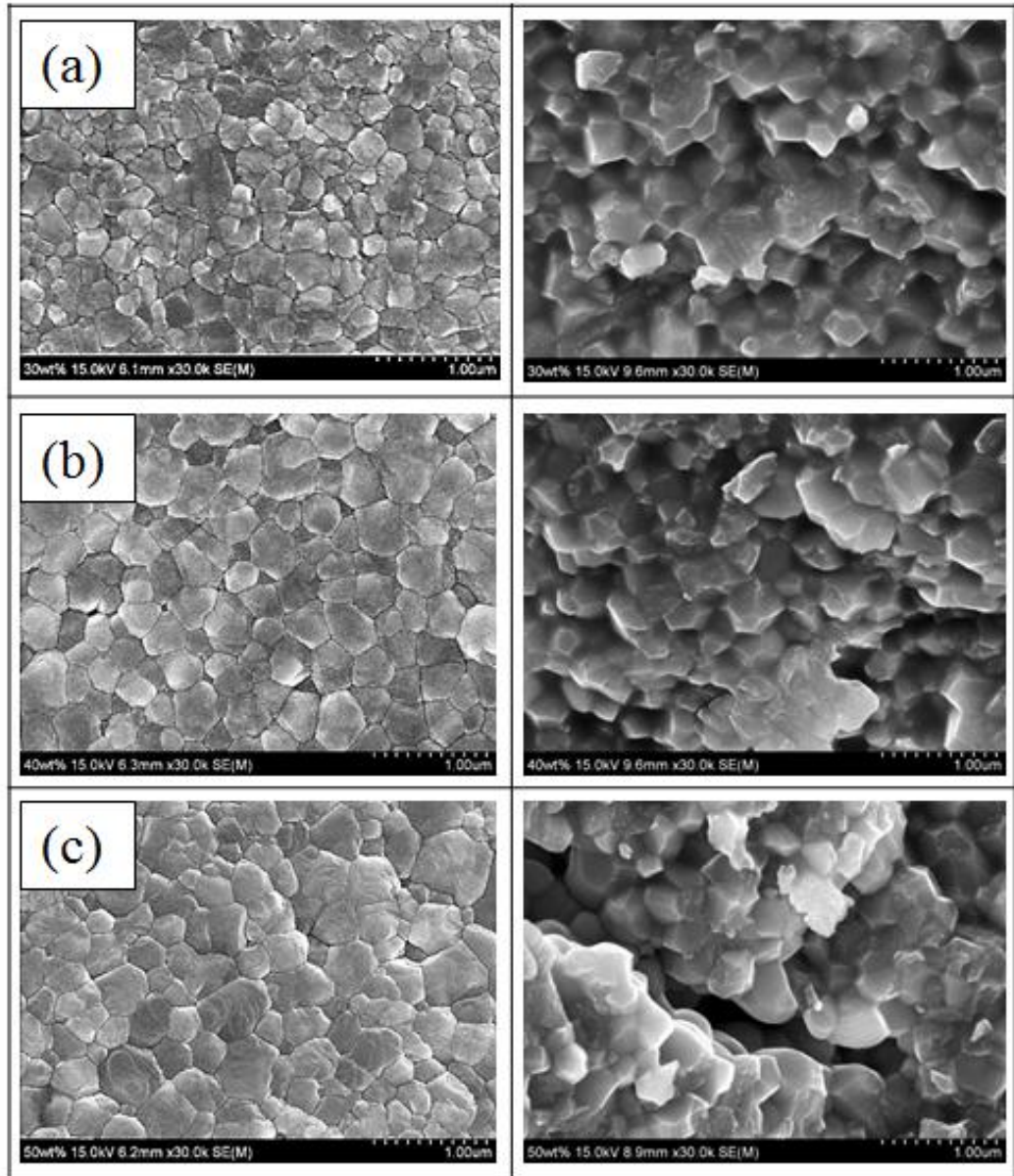


Fig. 29. Polished and fractured surfaces of 3Y-TZP sintered specimens from solid contents of (a) 30, (b) 40, (c) 50 wt%



## 제 4 절. 결론

지르코니아 슬러리 내 고체함량(30, 40, 50 wt%)을 달리하여 분무건조 방법으로 과립을 제조한 후 과립의 특성을 분석하였다. 또한 과립분말을 이용하여 성형 및 소결체를 제조하고, 과립의 물성이 이들의 물성에 미치는 영향을 고찰하였다. 본 실험을 통하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

분무건조 시 슬러리 내 고체함량의 변화에도 과립의 크기는 40~60  $\mu\text{m}$  크기로 일정하였다. 대부분 과립은 구형의 형상이었고, 과립 내 입자들은 약한 결합력으로 뭉쳐져 있었다. 높은 고체함량의 슬러리로부터 제조한 과립분말의 경우, 높은 점도 및 낮은 분산성으로 인하여 구형 이외의 형상으로 액적이 만들어졌으며, 이로 인하여 건조 후에는 표면이 깨진 과립과 불완전한 구형 및 도넛 형상의 과립이 형성되었다. 분무건조로 제조된 과립분말의 성형체 파단면을 분석한 결과, 성형체 내에서는 가압 시 과립의 완전한 파괴가 일어나 과립 간 빈 공간이 채워졌으며, 이로 인해 치밀하고도 균질한 미세구조를 갖는 성형체 제조가 가능하였다.

초기 슬러리 내 고체함량에 따라 소결체의 밀도와 미세구조가 변화하였는데, 이는 고체함량에 따라 과립의 물성 및 이에 따른 성형체 균질도가 달라지기 때문이었다. 낮은 고체함량 슬러리로 부터 제조한 소결체의 경우, 소결밀도가 높으면서도 0.3  $\mu\text{m}$  이하의 작고 균질한 미세구조를 나타낸 반면에 높은 고체함량의 슬러리로부터 제조한 소결체의 경우, 낮은 소결밀도 및 빠른 입성장 속도로 인하여 불균질하면서도 큰 입자 크기를 갖는 소결체가 제작되었다.

본 실험에서 선택한 3 가지 슬러리 중에서는 고체 함량이 30 wt%인 슬러리에서 가장 우수한 과립이 제조되었으며, 이 경우 균질한 성형체 제조와 작은 입자크기를 갖는 고밀도의 소결체 제작이 가능하였다.

## 제 6 장. 종합결론

본 연구에서는 치과용 지르코니아 임플란트 제작에 반드시 필요한 분말의 요구 특성을 분석하고, 이에 상응하는 3Y-TZP 나노 분말의 합성 및 과립 분말을 제조하는 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 도출하였다. 분석을 위하여 상용 3Y-TZP 분말을 구입한 후, 분말 및 소결특성 분석을 통하여 임플란트용 분말의 요구특성을 도출하였고, 요구 특성에 근접하는 지르코니아 나노 크기의 분말은 우레아 가수분해법으로 합성하였으며, 성형 균질도 및 고밀도 소결체를 얻기 위하여 응집력이 작은 구형의 과립을 제조하였다.

상용 분말의 물성 및 소결특성을 분석한 결과, 임플란트용 지르코니아 분말은 2차 응집 입자 크기가 작고 그 양이 적어야만 균질성이 우수한 성형체 및 미립의 고밀도 지르코니아 소결체를 제조할 수 있었다. 또한 성형 균질성 및 소결 물성이 우수한 지르코니아 소결체를 제조하기 위해서는 입자 간 응집을 제어하는 것이 매우 중요하였는데, 이를 위해 본 실험에서는 우레아 가수분해법을 통하여 응집 물성이 제어된 나노 크기의 3Y-TZP 지르코니아 분말을 합성하였다.

응집 물성을 제어하기 위하여 출발원료인  $ZrOCl_2$ 의 농도를 낮게 하면서 분산제 첨가 방법을 사용하였는데, 분산제 첨가 방법보다는 초기 출발원료의 농도를 낮추는 것이 응집 물성을 제어하는 데에 보다 효과적인 것으로 나타났다. 출발원료 농도를 낮추어 분말의 응집을 제어할 경우 입자크기가 작고 균질한 미세구조를 갖는 고밀도 소결체 제조가 가능하였지만 초기 출발원료의 농도가 너무 낮을 경우 합성 분말의 수율이 떨어지기 때문에 분말 특성, 소결물성, 수율을 고려할 경우 최적의 출발원료 농도는 0.5 M이 가장 바람직한 합성 조건으로 유추되었다. 이 외에도 분말의 특성 및 수율을 향상시키기 위해서는 분산성이 우수한 첨가제 개발, 분쇄 효율 증가, 과립화 공정 개발에 대한 연구가 필요한 것으로 실험을 통하여 추론하였다.

마지막으로 우수한 성형 균질성을 갖는 지르코니아 분말을 제조하기 위해서는 분무건조에 의한 구형의 과립 분말 제조가 반드시 필요하였다. 분무건조 시 구형의 과립은 슬러리 내 고체함량을 낮게 제어할 때 제조가 가능하였는데, 이 경우 과립의 크기도 40~60  $\mu\text{m}$  크기로 일정하였으며, 과립 내 입자들은 상호 간에 약한 결합력으로 뭉쳐진 형태를 띠고 있었다. 이러한 과립으로 가압 성형한 시편은 미세조직의 균질도가 우수하였으며, 이로 인해 입자크기가 작으면서도 고밀도인 지르코니아 소결체의 제조가 가능하였다.

## 참고문헌

1. J. Chevalier, and J. M. Drouin., J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999), pp. 2150-2154
2. V. Lughi, and V. Sergo., J. Dent. Mater., 26 (2010), pp. 807-820
3. E. S. Elshazly, and M.E.S. Ali., J. Mater. Sci. Technol., 27 (2011), pp. 332-337
4. K. W. Nam., Trans. Kor. Soc. Mech. Eng. A., 40 (2016), pp. 267-273
5. S. Shukla, S. Seal, and S. Bandyopadhyay., Nano Lett., 3 (2003), pp. 397-401
6. S. Xiwen, X.Min, Z.Fen, and H. Xihong., J. Rare. Earths., 29 (2011), pp. 155-159.
7. J. H. Lee, and J. S. Ahn., J. Kor. Acad. Dent. Technol., 33 (2011), pp. 15-23
8. S. J. Lukasiewicz., J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989), pp. 617-624
9. M. Gahlert, D. Burtscher, I. Grunert, H. Kniha, and E. Steinhauser., Clin. Oral. Impl. Res., 23 (2012), pp. 287-293
10. Z. X. Yuan, and O. V. D, J. Biest., Mater. Sci. Letter., 19 (2000), pp. 359-361
11. Y. Hirata, M. Nakamura, M. M. Yosuka, and X. H. Wang., J. Am. Ceram. Soc., 89 (2006), pp. 1883-1889
12. T. S. Bae., J. Kor. Dent. Assoc., 49 (2011), pp. 260-264
13. B. Djurw, S. Pickering, D. McGarry, P. Glaude, and R. Tambuyser., J. Ceram. Inter., 21 (1995), pp. 195-206
14. W. J. J. Walker, and S. K Verma., J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999), pp. 50-56.
15. L. Hallmann, P. Ulmer, E. Reusser, M. louvel, and C. H. F. Hammerle., J. Euro. Ceram. Soc., 32, (2014), pp. 4091-4104
16. J. Zhao, Y. J. Qiao, and H. Q. Zhang., J. Funct. Mater., 3 (2010), pp. 627-630
17. P. Bowen, and C. Carry., J. Elsevier. Sci., 128 (2002), pp. 248-255
18. V. Lughi, and V. Sergo, J. Dental. Mater., 26 (2010), pp. 807-820
19. H. Nishzawa, N. Yamasaki, and K. Matsuoka., J. Am. Ceram. Soc., 65 (1982), pp. 343-348
20. T. Itoh., J. Mater. Sci. Letter., 4 (1985), pp. 431-433
21. H. P. Li, J. Wang, and R. Stevens., J. Mater. Sci., 28 (1993), pp. 553-560.
22. G. Witz, and W. Steurer., J. Am. Ceram. Soc., 90 (2007), pp. 2935-2940.
23. K. Matusui, H. Suzuki, and M. Ohagi., J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995), pp. 146-152

24. P. Palmero, and C Esnouf., J. Eur. Ceram. Soc., 31 (2011), pp. 507 - 516
25. D. Yang, R. Raj, and H. Conrad, J. Am. Ceram. Soc., 93 (2010), pp. 2935-2937
26. J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar, and D.R. Clarke., J. Am. Ceram. Soc., 92 (2009), pp. 1901-1920
27. M.R. Loghman-Estarki, and H. Edris., Ceram. Int., 39 (2013), pp. 9447-9457
28. R. G. Frey and J. W. Halloran., J. Am. Ceram. Soc., 67 (1984), pp. 199-203
29. K. Matsui, and M. Ohgai., J. Am. Ceram. soc., 85 (2002), pp. 545-553
30. H. Kumazawa, T. Inoue, and E.Sada., J. Chem. Eng., 55 (1991), pp. 93-96
31. R.C. Garvie, and P.S. Nicholson., J. Am. Ceram. Soc., 55 (1972), pp. 303-305
32. S. Baklouti, and J. F. Baumard., J. Am. Ceram. Soc., 80 (1997), pp. 1992-1996
33. E. Tani, M. Yoshimura, and S. Somiya., J. Am. Ceram. Soc., 66 (1983), pp. 11-14
34. M. Dechamps, and S. Pickering., J. Am. Ceram. Soc.. 78 (1995), pp. 2873-2880
35. F. F. Lange, H. Shubert, and M.Ruhle., J. Mat. Sci., 21 (1986), pp. 768-774
36. T. K. Gupta, F. F. Lange, and J. H. Bechtold., J. Mat. Sci., 13 (1978), pp.1464-1470
37. R. C. Garvie., J. Phys. Chem. Soc., 69 (1965), pp. 1238-1243
38. W. J. J. Walker, and J. S. Reed., J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999), pp. 1711-1719
39. J. A. Muñoz-Tabares, E. Jimenez-Piqué, J. Reyes-Gasga, and M. Anglada., J. Acta. Mater., 59 (2011) pp. 6670-6683
40. J. J. Oh, and H. R. Noh., J. Dent. Hyg. Sci., 15 (2015), pp.577-584
41. M. Biswas, and C. D. Prasad, J. Nanomater. Nanotechnol., 1 (2011). pp. 55-58
42. V. Thakare, Inter. J. Eng. Res. Dev., 5 (2012), pp. 25-25
43. A. P. Surzhikov, T. S. Frangylyan and S. A. Ghyngazov, J. Russian. Phy., 55 (2012), pp. 345-352
44. A. Kocjan, V. Pouchly and Z. Shen, J. Euro. Ceram. Soc., 35 (2015), pp. 1285-1295
45. I. Chepurna, and V. Strelko, J. Coll. Inter. Sci., 356 (2011), pp. 404-411
46. H. Yoon, M. Y. Shin, and J. J. Ahn., J. Miner. Soc. Kor., 19 (2006), pp. 81-88
47. L. Jiang, Y. Liao, Q. Wan, and W. Li, J. Mater. Sci., 22 (2011), pp. 2429-2435
48. Xin Guo.,J. Chem. Mater., 16 (2004), pp. 3988-3994
49. J. K. Lee, and H. Kim., J. Ceram. Int., 20 (1994), pp. 413-418
50. D. J. Kim, D. Y. Lee, and J. S. Han., J. Key Eng. Mater., 831 (2003), pp. 240-242
51. X. Guo., J. Acta. Mater., 51 (2003), pp. 5123-5130

52. S. Anil, P. S. Anand, and J. A. Jansen., *J. Implant. Dent.*, 4 (2011), pp. 83-108
53. R. K. Chintapalli, F. G. Marro, and M. Anglada., *J. Dent. Mater.*, 29 (2013) pp. 566-572
54. J. H. Kim, J. K. Lee, and H. K. Hong., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 17 (2017), pp. 4368-4371
55. J. H. Kim, J. K. Lee, and H. K. Hong., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 16 (2016), pp. 11457-11459
56. M. Amaral, L. F. Valandro, M. A. Bottino, and R.O. Souza., *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, 101 (2013), pp. 1387-1392
57. J. Chevalier, L. Gremillard, and S. Deville., *J. Annu. Rev. Mater. Res.*, 37 (2007), pp. 1-32
58. B. D. Flinn, A. J. Raigrodski, L. A. Mancl, R. Toivola, and T. Kuykendall., *J. Prosthet. Dent.*, 117 (2017), pp. 303-309
59. W. Pyda, and M. M. Bucko., *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991), pp. 2622-2629
60. S. P. Passos, B. Linke, P. W. Major, and J. A. Nychka., *J. Dent. Mater.*, 31 (2015), pp. 1011-1021
61. M.V. Swain., *J. Dent. Mater.*, 30 (2014), pp. 33-42
62. H. T. Kim, J. H. Yang, J. B. Lee, and S. H. Kim., *J. Adv. Prosthodont.*, 1 (2009), pp. 113-117
63. C. Piconi, and G. Maccauro., *J. Biomater.*, 20 (1999), pp. 1-25
64. unpublished work (2017)
65. X. Guo., *J. Phys. Chem. Solids*, 60 (1999), pp. 539-546
66. B. D. Flinn, A. J. Raigrodski, A. Singh, and L. A. Mancl., *J. Prosthet. Dent.*, 112 (2014), pp. 1377-1384
67. I. Denry, and J. R. Kelly., *J. Dent. Mater.*, 24 (2008), pp. 299-307
68. G Bertrand, C. Filiatre, and C. Coddet., *J. Chem. Eng. Sci.*, 60 (2005), pp. 95-102
69. M. Keuper, C. Berthold, and K. G. Nickel., *J. Acta. Biomater.*, 10 (2014), pp. 951-959
70. J. S. Cho, and Y. M. Kong., *J. Kor. Ceram. Soc.*, 53 (2016), pp. 332-337
71. S. J. Lukasiewicz., *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989), pp. 617-624
72. Y. Ko, S. Lee, J. Lee, and Y. Kang., *J. Ceram. Proc. Res.*, 13 (2012), pp. 405-8 (2012).