

상용 이트리아 안정화 정방정 지르코니아 분말의 소결 물성

윤 유 현, 이 종 국*

조선대학교, 첨단소재공학과

Sintered properties of commercial yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals

Yu-Hyeon Yun*, Jong-Kook Lee†

Department of Advanced Materials Engineering, Graduated School, Chosun University, Gwangju, Korea

(Received : Jan. 23, 2000, Revised : Feb. 07, 2020, Accepted : Mar. 30, 2020)

Abstract : Tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) with 3 to 5 mol% of yttria are mainly used as a dental zirconia implant material. For good mechanical properties and thermal stability, high sintered density over 99.5% and the particle size under 0.3 μm are required. In this study, commercially available 3Y-TZP powders for zirconia implants were analyzed, and investigated the sintered properties, for examples, phase composition, sintered density, and microstructural evolution. The primary particles and granules of the commercial 3Y-TZP powders showed the different morphology and size, depending on the powder manufacturing company, and powder type caused the difference of phase composition, sintered density and microstructure. After the sintering at 1500°C for 2 hours, each specimen showed a particle size of 0.23~0.33 μm , which was suitable for implant materials, but the sintered density varied from 98.5% to 99.3%.

Keyword : Commercial Zirconia Powder, Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia, Polycrystals, Sintered Properties

1. 서 론

치과용 임플란트 소재로 사용되는 지르코니아는 고강도, 고인성, 내식성, 상 안정성 등 기계적, 열적 및 화학적 물성이 우수할 뿐 만 아니라 투광성, 심미성, 생체적합성 등 광학적, 생체 물성이 매우 우수한 것으로 알려져 있다. 지르코니아(ZrO_2)는 세라믹스 재료 중에서 가장 높은 파괴인성을 가지기 때문에 기계구조 용 부품 및 광섬유 연결부품, 초진도 이용 주변장치, 각종 레저용품 등에 사용되고 있다 [1]. 또한 지르코니아는 우수한 생체안정성 및 적합성으로 인하여 치과용 임플란트 지지주나 수복물 등에 활용되고 있으며, 올세라믹 임플란트로 활용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다 [2].

순수한 지르코니아는 온도에 따라 단사정상(monoclinic), 정방정상(tetragonal), 입방정상(cubic) 등 세 가지의 동질다상을 가지는데, 상온에서는 단사정상이 안정하고, 정방정상과 입방정상은 고온에서만 안정하다 [3]. 이에 따라 순수한 지르코니아를 소결시킨 후 냉각시키게 되면 약 950°C 정도에서 고온 안정화된 정방정 지르코니아가 단사정으로 상전이를 나타낸다. 이러한 상전이가 일어나게 되면 동반되는 체적증가로 인하여 응력이 발생하는데, 이러한 응력이 탄성 한계를 넘기면 균열을 동반하여 기계적 결함이나 시편의 파괴를 가져오게 된다 [4, 5].

고온에서 안정한 정방정상과 입방정상 지르코니아는 상온에서 매우 불안정한데, 안정화제인 Y_2O_3 , CaO , MgO , CeO_2 산화물을 첨가할 경우, 상온에서 준안정한 상태로 존재하는 정방정 및 입방정 지르코니아를 만들 수 있다 [6]. 단사정상으로의 상전이가 억제된 준안정 상태의 지르코니아를 안정화 지르코니아라 부르는데, 모든 입자를 정방정 또는 입방정으로 안정화시킨 지르코니아를 정방정 지르코니아 다결정체(Tetragonal Zirconia Polycrystals, TZP) 또는 완전 안정화 지르코니아(Fully Stabilized Zirconia, FSZ)라 한다. 이에 비하여 입방정 지르코니아 입자

* Corresponding Author

성명 : 이종국

소속 : 조선대학교 재료공학과

주소 : 광주 동구 필문대로 309 조선대학교

전화 : 062-230-7202

E-mail : jklee@chosun.ac.kr

내에 정방정상 입자를 석출시킨 것을 부분안정화 지르코니아(Partially Stabilized Zirconia, PSZ)라 칭한다 [7]. 이들 안정화 첨가제는 정방정상에서 단사정상으로의 전이온도를 낮추어 고온의 정방정상을 상온에서 안정화시키는데, 결정 내에 공공(vacancy)을 생성시켜 격자상수를 변화시킴으로써 상전이에 관여하는 것으로 알려져 있다. 이러한 안정화 지르코니아는 파괴인성 등 기계적 성질이 세라믹스 중에서 매우 우수하기 때문에 구조기계용 부품이나 연마재와 같은 공업용 세라믹스로 많이 사용된다 [8]. 안정화지르코니아 중에서도 Yttria로 안정화 시킨 Y-TZP 세라믹스는 다른 산화물을 첨가한 안정화 지르코니아에 비하여 강도, 파괴 인성 및 손상 내성과 같은 성질이 아주 우수하기 때문에 구조용 부품 뿐 만 아니라 광학, 생체 물질이 요구되는 치과 분야에도 응용되고 있다 [9]. 이 중에서도 3~5 mol% Y_2O_3 를 첨가한 정방정 지르코니아 세라믹스가 우수한 물성을 나타내며, 제조 또한 용이하다는 장점을 가지고 있다 [10]. 고인성을 가지면서도 열적으로 가장 안정한 정방정 지르코니아는 3 mol%의 yttria로 안정화된 지르코니아 세라믹스(3Y-TZP)인데, 응력유기상변태에 의한 인성강화 효과를 가장 많이 나타내기 때문에 우수한 기계적 특성을 가지게 된다 [11].

최근에 고강도 지르코니아 세라믹은 치과 임플란트 용으로 주로 활용되는데, 기본적인 생체적합성과 우수한 기계적 성질 외에도 심미성이 우수하기 때문이다 [12]. 이에 따라 임플란트에 적합한 3Y-TZP 세라믹스는 3 mol%의 yttria가 고용된 정방정 지르코니아가 주로 사용되며, 기계적, 열적 안정성을 갖는 소결체를 확보하기 위해서는 99.5 % 이상의 소결밀도와 0.3 μm 이하의 입자크기가 요구된다.

본 연구에서는 상용 지르코니아 분말의 임플란트 활용 여부를 판단하기 위하여 상용 3Y-TZP 분말들의 분체 특성을 분석하였고, 이들 분말을 출발원료로 하여 성형체를 제조한 다음, 소결공정을 통하여 치밀질 소결체를 제조하였다. 아울러 분말특성과 소결체 물성과의 연관성에 대한 분석을 행하였으며, 최종적으로 각 분말로 제조된 소결체의 물성이 지르코니아 임플란트용 소재에 부합하는지 고찰하였다.

2. 실험방법

4 종류의 3Y-TZP 분말(A, B, C, D)을 시중에서 구입하여 출발원료로 사용하였다. 우선 상용 분말의 1차 입자 특성을 분석하기 위하여 액체에 분산시킨 후, 투과 전자현미경(Field Emission Transmission Electron Microscope, FE-TEM Japan, JEM-2100F)으로 1차 입자의 형상을 관찰하였다. 분말 내 2차 입자 및 과립의 형상은 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM Japan, Hitachi S-4800 Cold type)을 통해 관찰하였으며, 동시에 입도 분석기(Particle Size Analyzer, PSA)를 이용하여 응집 입자의 크기를 분석하였다. 분말의

결정상 조성은 다기능 X-선 회절 분석기(Multipurpose X-ray diffraction, XRD Nederlands, PAN analytical X'pert PRO-MPD)로 분석하였다.

일축 가압 성형기를 이용하여 디스크 형상으로 성형한 후 보다 높은 밀도와 균질도를 갖도록 정수압 성형기를 사용해 200 MPa의 압력으로 정수압 성형(Cold Isostatic Press, CIP)을 행하였다. 성형체의 미세구조 및 성형 균질도는 주사 전자현미경을 이용해 분석하였다. 이 후 성형체를 1500°C에서 2시간 동안 열처리하여 소결체를 제작하였으며, 소결 밀도와 상대밀도를 아르키메데스법으로 측정하였다. X-선 회절분석을 통하여 상분석을 실시하였으며, 비커스 경도기로 경도 값을 구하였다. 마지막으로 주사 전자현미경으로 미세구조를 관찰한 다음, 입자크기, 상조성 등을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

1차 입자의 미세구조를 투과 전자현미경으로 관찰한 다음, Fig.1에 나타내었다. 모든 입자들은 나노 크기와 균질한 형태를 나타내었는데, A 분말의 1차 입자크기가 가장 작은 40 nm를 나타내었다. 나머지 B, C, D 분말에서는 각각 50~60 nm 크기를 나타내었는데, 각 분말의 입자크기를 Table.1에 나타내었다.

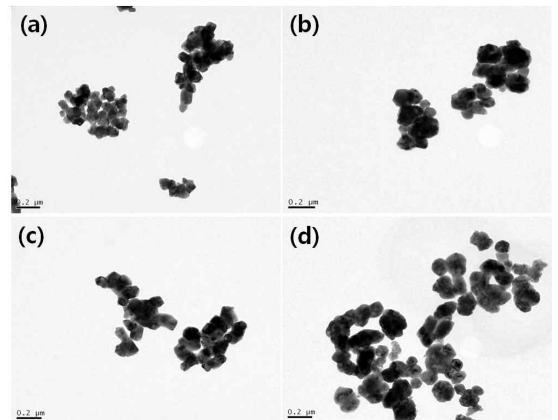


Figure 1. Morphology of 4 typed 3Y-TZP nanoparticles; (a) A powder, (b) B powder, (c) C powder, (d) D powder

Table 1. Primary size of 4 typed 3Y-TZP nanoparticles

Powder type	Primary particle size(nm)
A	40
B	50
C	54
D	58

3Y-TZP 분말의 응집 입자크기를 입도 분석기로 분석한 후, 그 결과를 Table.2에 나타내었다. 모든 분말에서 1차 응집 입자크기는 150~300 nm 크기를 나타내었으며, 반면에 2차 응집 입자크기는 2.2~4.7 μm 의 커다란 크기를 나타내었다. 자세히 살펴보면 A, B분말의 1차 응집입자 크기는 150~200 nm이며, 2차 응집 입자크기는 2.2~3.2 μm 로 나타났다. 또한 C, D 분말의 경우, 1차 응집 입자는 230~260 nm의 크기를 나타낸 반면에, 2차 응집입자는 3.2~4.7 μm 크기를 나타내었다. 응집 입자의 크기는 소결밀도와 직접적으로 연관이 있는데, 응집 입자가 비교적 작은 분말이 높은 소결밀도를 나타내게 된다.

Table 2. Agglomerate size of 4 typed 3Y-TZP nanoparticles

Powder type	Primary agglomerates size (nm)	Secondary agglomerates size (μm)
A	159.2	2.2
B	200.9	3.2
C	250.0	3.2
D	266.3	4.7

3Y-TZP 분말의 결정상을 분석하여, Fig. 2에 나타내었는데, 모든 분말에서 67~80%의 정방정상과 20~33%의 단사정상을 나타내었다.

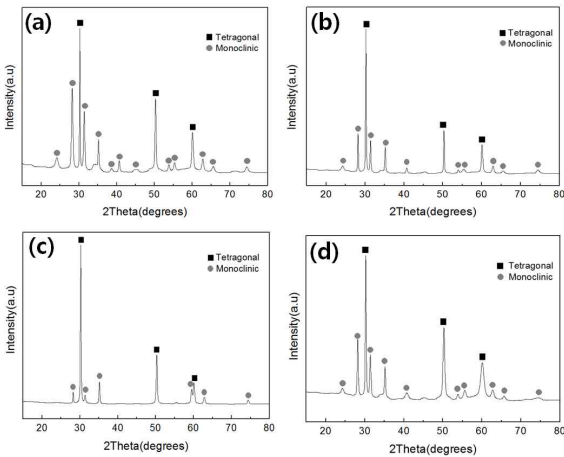


Figure 2. Phase analysis of 4 typed 3Y-TZP powders; (a) A powder, (b) B powder, (c) C powder, and (d) D powder

4 종류의 3Y-TZP 상용 분말의 과립 형태를 주사 전자현미경으로 관찰한 다음, Fig.3에 나타내었다. 입자모양이 비교적 균질한 구형의 A, B 분말과 입자모양이 불균질한 C, D 과립 분말의 형태로 관찰되었다. 완전한 구형의 과립 형상을 가지고 있는 분말은 성형시 유동성이 증가되어 조밀한 충전을 나타내기 때문에

충전성과 균질성이 크게 향상되고 높은 성형밀도를 나타내는 것으로 알려져 있다 [13].

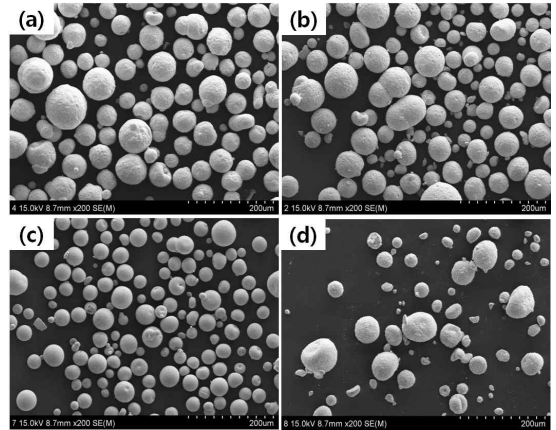


Figure 3. Granule form of 4 types of 3Y-TZP commercial powder; (a) A powder, (b) B powder, (c) C powder, and (d) D powder

4 종류의 3Y-TZP 분말을 사용하여 일축 가압 성형을 행한 다음, 디스크 형 성형체 내 응집 입자의 파단 형태와 성형 균질성을 주사 전자현미경으로 분석하여 Fig.4에 나타내었다.

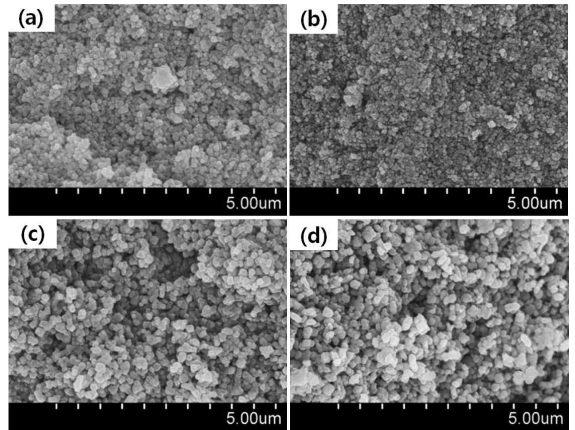


Figure 4. Microstructure of surface of 4 types of green compact; (a) A powder, (b) B powder, (c) C powder, and (d) D powder

A, B성형체의 경우, 응집입자가 잘 파단되어 높은 충전을 및 균질도를 나타내었다. 이에 비하여 C, D의 성형체는 응집 입자 파단이 덜 일어나 균질성이 현저히 떨어졌으며, 이로 인하여 조밀성이 떨어져 성형밀도가 감소하였다.

일축가압 및 정수압 성형으로 제조된 성형체를 1500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 소결한 결과, 상조성은 Fig.5와 같이 정방정상만 관찰되었다. 또한 소결밀도와 상대밀

도를 측정된 결과, 6.01~6.06 g/cm³ 및 98.5~99.3%로 나타났다. 각 분말의 소결밀도와 상대 밀도는 Table 3과 같다. 비교하여 살펴보면 A, B 소결체의 경우, 밀도가 높게 나타난 반면에, C, D 소결체는 낮은 소결밀도를 나타내었다. 소결밀도가 낮게 나타난 것은 분말의 불균질한 과립 형태 및 큰 응집 입자 크기 때문인 것으로 판단되는데, 이는 충전 시 유동성 감소 및 성형체 조밀성이 떨어졌기 때문인 것으로 사료된다.

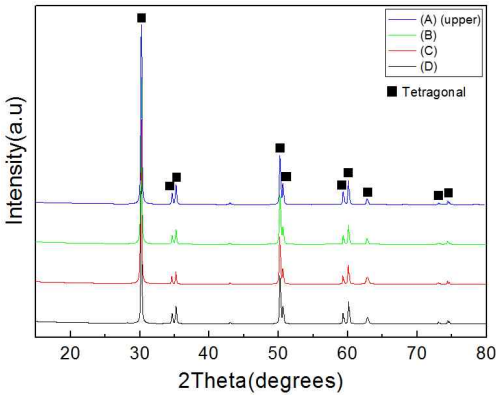


Figure 5. Phase analysis of 4 typed 3Y-TZP sintered specimens

Table 3. Sintered density, relative density of 4 typed 3Y-TZP sintered specimens

Powder type	Sintered density (g/cm ³)	Relative density (%)
A	6.06	99.3
B	6.05	99.1
C	6.01	98.5
D	6.04	99.0

과립 분말을 사용하여 정수압 성형을 행한 후, 1500 °C에서 2시간 소결 시킨 시편들의 미세구조를 Fig.6에 나타내었는데, 모든 소결 시편에서 0.23~0.33 μm의 입자 크기를 나타내었다. 소결체의 파단면에서 균열이 진행될 때 C 분말로 제조된 소결체에서는 파괴 형태가 균열이 입자 내부를 가로 지르는 입내 파괴 형태(Trans-granular fracture mode)를 나타내었다. 반면에 A, B, D 분말로 제조된 소결체에서는 균열이 입자 간 경계를 따라 진행되는 입계 파괴 형태(Inter-granular fracture mode)와 입내 파괴 형태가 동시에 관찰되었다. 입계 파괴와 입내 파괴가 동시에 일어나는 경우는 주로 소결이 잘 된 3Y-TZP에서 발생된다.

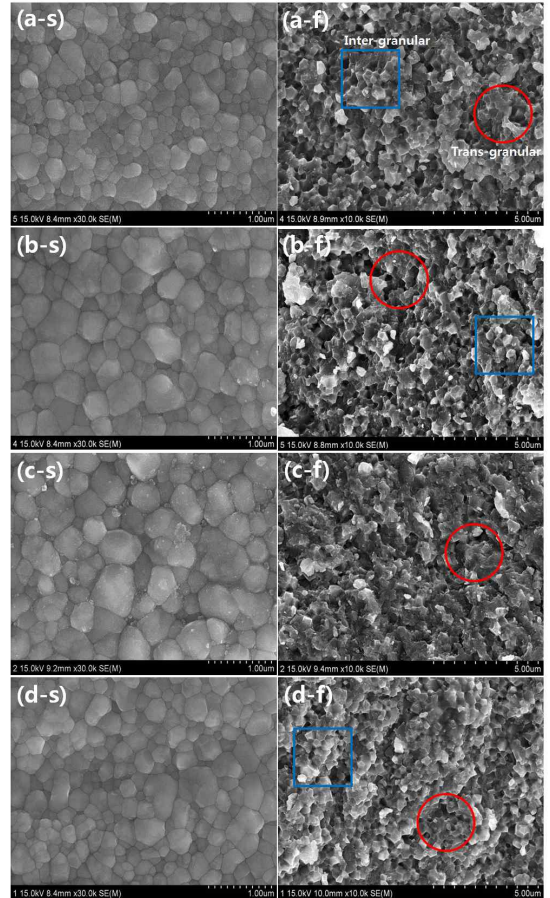


Figure 6. Phase analysis of 4 types 3Y-TZP sintered specimen; (s) Trans-granular fracture mode, (f) Inter-granular fracture mode of 4 types of 3Y-TZP sintered specimen; (a) A powder, (b) B powder, (c) C powder, and (d) D powder

소결체의 경도를 비커스 경도계에 의한 압인법으로 측정하였는데, 하중은 0.3kgf를 가하였고, Load time은 10sec로 맞추어 측정하였다. 그 결과, 경도 값은 각각 1419 Hv (A 분말 소결체), 1377 Hv (B 분말 소결체), 1118 Hv (C 분말 소결체), 1226 Hv (D 분말 소결체)를 나타내었는데, 오차를 포함한 상세한 경도 값은 Table.4에 나타내었다. 입자크기가 가장 작은 A 소결체 표면에서 경도 값이 가장 높게 나타났고, 반면에 입자크기가 가장 큰 C 소결체에서 가장 낮은 경도 값을 나타내었다.

Table 4. Vickers Hardness of Sintered Specimens

Powder type	Hardness value (Hv)
A	1419±23
B	1377±21
C	1118±28
D	1226±20

4. 결론

상용 3Y-TZP 분말들을 사용하여 성형 및 열처리를 행한 후, 소결 물성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

3Y-TZP 분말들의 1차 입자크기, 응집 입자크기, 과립 형태에 따라 성형체의 밀도 및 균질성, 소결체의 밀도 및 미세구조, 경도 값의 차이를 유발하였다. 임플란트에 적합한 지르코니아 소재는 1차 입자 및 응집 입자크기가 작은 분말이어야 하며, 과립은 유동성이 좋아 충전이 잘 되는 균질한 구형의 형태를 가져야만 하는 것으로 고찰되었다. 실험 결과, 이러한 분말로부터 제작된 소결체 만이 밀도 및 경도가 높으면서도 입자크기가 작은 시편이 제작되었다.

과립 형태가 불균질하거나 입자 크기가 큰 분말에서는 분말의 활성화 및 소결밀도가 낮게 나타났으며, 이로 인하여 경도 값이 저하되었다. 입자 크기가 큰 소결 시편에서는 입내 파괴만 관찰되었으며, 반면에 치밀하면서도 입자크기가 작은 시편에서는 입내 파괴와 입계 파괴가 동시에 관찰되었다.

상용 지르코니아 분말 중 임플란트용 지르코니아 소재로 적합한 분말은 A, B 분말이었는데, 이는 입자크기가 작고, 이로 인하여 소결밀도가 높게 나타나기 때문이었다.

감 사

본 연구는 2019년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의하여 이루어졌음.

참고문헌

- Luthardt, R.G., Holzhüter, M., Sandkuhl, O., Herold, V., Schnapp, J. D., Kuhlisch, E. and Walter, M., J. Dent. Res., Vol. 81, No. 7, 487-491 (2002).
- Suh, D. W., Kim, Y. K. and Yi, Y. J., J. Kor. Acad. Prosthodont., Vol. 57, No. 1, 88-94 (2019).
- Nam, K. W., Trans. Kor. Soc. Mech. Eng. A., Vol. 40, No. 3, 267-273 (2016).

- Kim, D. J., J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 8, No. 2, 157-165 (1993).
- Kim, M. J. and Lee, J. K., J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 10, No. 2, 122-127 (2000).
- Xiwen, S., Min, X., Fen, Z. and Xihong, H., J. Rare Earths., Vol. 29, No. 2, 155-159 (2011).
- Kaplan, M., Park, J., Kim, S. Y. and Ozturk, A., Ceram. Int., Vol. 44, No. 2, 2413-2418 (2018).
- leugels, J., Yuan, Z. and Van Der Biest, O., J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 22, No. 6, 873-881 (2002).
- Kosmač, T., Oblak, C., Jevnikar, P., Funduk, N. and Marion, L., J. Biomed. Mater. Res., Vol. 53, No. 4, 304-313 (2000).
- Lee, J. H. and Ahn, J. S., J. Kor. Acad. Dent. Technol., Vol. 33, No. 7, 15-23 (2011).
- Stawarczyk, B., Ozcan, M., Hallmann, L., Ender, A., Mehl, A. and Hammerlet, CH., Clin Oral Invest., Vol. 17, No. 4, 269-274 (2013).
- Gahlert, M., Burtscher, D., Grunert, I., Kniha, H. and Steinhauser, E., Clin. Oral. Impl. Res., Vol. 23, No. 3, 287-293 (2012).
- Jeong, H. D. and Lee, J. K., J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 55, No. 4, 337-343 (2018)