

국산 지르코니아 분말 소결체 품질의 글로벌 제품과의 비교 연구*

김용인 · 이승미 · 변재원[†]

서울과학기술대학교 신소재공학과

Comparative Study on the Quality of Sintered Zirconia Block Fabricated by Using Domestic Powder and Global-Brand Powder*

Yong-In Kim · Seung-Mi Lee · Jai-Won Byeon[†]

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology

Sintering behavior of 3%yttria-stabilized zirconia was comparatively studied using a spray-dried powder produced by a domestic and global company. Quality of the sintered block was analysed in terms of relative density, shrinkage rate, grain growth, hardness, and fracture toughness. Relative density, shrinkage rate, and hardness value of the finally sintered block was similar between domestic and global zirconia powder, respectively. But, flexural strength of the domestic powder specimen was about 70% of the sintered block produced by using a global powder. The poor sintering quality of the domestic powder was discussed in relation with compressibility of the spray-dried granule-type powder and the amount of monoclinic phase in the as-received powder.

Keywords: Zirconia, Powder, Quality, Strength, Sintering

1. 서론

지르코니아 소결체는 약 2,650°C의 높은 용융온도를 갖는 고강도 구조용 재료로 온도에 따라 입방정(Cubic), 정방정(Tetragonal), 그리고 단사정(Monoclinic)의 세 가지 동소체가 존재한다. 고온에서 정방정인 지르코니아는 상온으로 냉각도중 단사정으로 상전이가 일어나며 이때 약 3~5% 부피 팽창으로 재료내부에 광범위한 미세균열이 발생되게 된다. 따라서 균열을 억제하기 위해 Y₂O₃ 등의 안정화제를 첨가하여 상온에서도 정방정 구조를 갖도록 하여 사용한다. 지르코니아는 Garvie(1975), Gupta(1978), Piconi and Maccauro(1999) 등에 의해서 연구되어왔다. 특히, 3mol% Y₂O₃가 첨가된 정방정 지르코니아 다결정(Tetragonal Zirconia Polycrystals, 3Y-TZP)은 우수한 상 안정성, 높은 강도 및 파괴인성, 그리고 생체적합성으로 인해 기계구조용 소재, 생체구조 소재, 그리고 최근에는 인공 치아용 수복 소재로 사용되고 있다(Pittayachawan *et al.*, 2007; Lawson, 1995).

일반적으로 우수한 강도의 기계구조용 소재로 사용되는 세라믹 소결체를 얻기 위해서는 적어도 이론밀도의 98% 이상이 되어 기공이 거의 존재하지 않고, 미세한 결정립을 가질 수 있도록 소결 공정을 최적화해야 된다. 또한 소결 거동 및 최종 소결체의 품질은 사용되는 원료 분말의 특성과 품질에 크게 영향을 받는다. 동일한 화학 조성을 갖는 상용 분말이라도 제조 회사에 따라 분말의 크기, 크기 분포, 형상 등의 차이가 있기 때문에 적절한 분말의 선택 또한 중요하고 Henryk *et al.* (1999)와 Park *et al.*(2006) 등에 보고되고 있다. 치밀한 소결체를 얻기 위해 나노 크기의 분말을 사용하지만, 나노 크기의 분말을 사용할 경우 저온 소결의 장점은 있으나, 상온 성형 공정에서 분말 입자간 응집이 일어나 성형체의 물성 및 품질이 불균일해질 수 있는 단점도 있다.

사용하는 분말에 따라 소결 거동이 달라지기 때문에 그에 따른 최적의 소결 공정을 확립 하여야 한다. 현재 글로벌 수준의 고품질 지르코니아 분말은 일본, 미국 등에서 생산되어 세계적으로 공급되고 있다. 한국의 경우 비교적 최근에 일부

* 이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

[†] 교신저자 byeonjw@seoultech.ac.kr

2015년 7월 22일 접수; 2015년 8월 27일 수정본 접수; 2015년 8월 31일 게재 확정.

회사에서 3Y-TZP 조성의 분말이 생산된 바 있다. 따라서 국산 분말을 사용한 소결체의 신뢰성을 확보하기 위해서는, 이 분말의 고유한 특성에 영향을 받는 최적 소결 공정 확립 및 미세구조 변화와 기계적 성질과의 상관관계 등이 확보 되어져야 한다.

본 연구는 국내에서 생산되는 분말을 이용하여 분말 특성에 따른 최적의 소결 공정을 확립하고자 하였다. 소결 조건 변화에 따른 소결체의 품질요소(소결밀도, 수축률, 결정립 크기, 경도, 강도)를 측정하여 소결 거동을 분석 하였다. 또한 국산 분말을 사용하여 얻은 결과를 글로벌 수준의 분말 소결체와 비교하여 차이가 나는 원인을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 지르코니아 세라믹(3mol% Y₂O₃ 안정화 ZrO₂) 분말은 국내의 회사에서 생체구조용으로 생산된 것으로 그 화학적 조성을 <Table 1>에 나타내었다. 제조사로부터 제공받은 데이터에 의하면, 40nm의 지르코니아 분말을 3.2wt%의 유기결합제를 사용하여 분무건조(spray-dry)한 과립(granule)형 분말이며, 과립의 크기는 약 33 μ m이다.

성형체 제조를 위해 직경 19 Φ 원통형 금속 몰드에 과립형의 분말을 충전 후, 150MPa의 압력으로 일축 가압 성형을 하였다. 성형체의 소결을 위해 대기 분위기 하에서 5 $^{\circ}$ C/min의 속도로 1,100 $^{\circ}$ C~1,500 $^{\circ}$ C 범위의 온도까지 승온 후 2시간 동안 유지하였으며, 제어된 속도로 냉각하였다.

<Table 1> Chemical Composition of the Commercial Spray-Dried 3%yttria-Stabilized Zirconia(3Y-TZP) Powder Produced by a Domestic Company [wt%].

ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO ₃
94.1	5.1	0.25	0.003	0.005

사용된 분말 내의 단사정 지르코니아의 질량 분율을 정량화하기 위해 X-선 회절분석을 하였으며, 피이크의 회절 강도로부터 Gavie-Nicholson 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$X_m = \frac{I(11\bar{1})_m + I(111)_m}{I(11\bar{1})_m + I(111)_m + I(111)_t} \quad (1)$$

여기서, X_m, I, m, t는 각각 단사정 지르코니아의 질량분율, X-선 회절 피이크 강도, 단사정상(Monoclinic), 정방정상(Tetragonal)을 의미한다.

소결체의 이론밀도에 대비한 상대밀도(단위 : %)는 아르키메데스 법을 이용하여 측정하였으며, 분말의 미세구조는 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 소결체의 파괴인성은

압입시험법을 사용하여 측정하였다. 비커스 경도기를 이용하여 10kg의 하중으로 15초간 압입한 후, 압입 자국(imprint) 꼭짓점 선단으로부터 전파한 균열의 길이를 측정하여 아래의 Evans 식 (2)에 따라 파괴인성을 계산하였다.

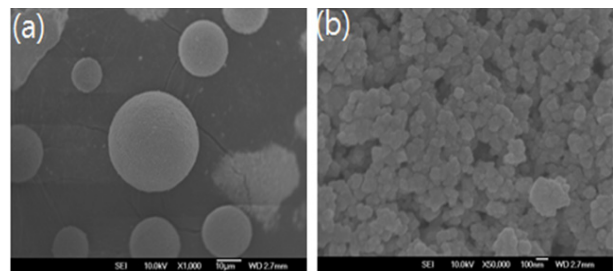
$$K_{IC} = 0.016 \times \left(\frac{E}{H}\right)^{0.5} \times \left(\frac{P}{C^{1.5}}\right) \quad (2)$$

K_{IC}, E, H, P, C는 각각 파괴인성(MPa \sqrt{m}), 탄성계수(GPa), 비커스 경도(GPa), 가한 하중(N), 균열 길이(m)이다.

3. 실험 결과

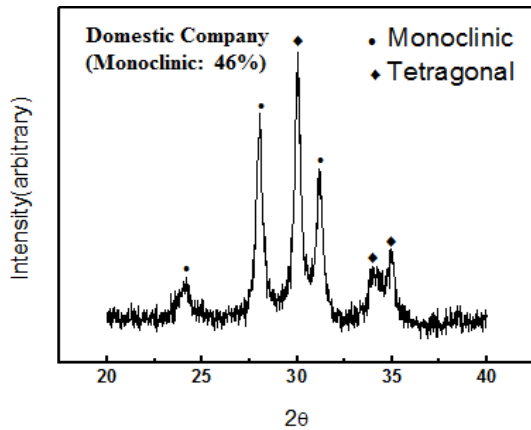
3.1 국산 지르코니아 분말의 물성

<Figure 1> (a), (b)는 본 연구에 사용된 과립 형태의 분말을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 분무 건조된 과립은 밀도가 높아 보이며 이는 과립 내의 나노 크기 분말이 유기결합제에 의해 강하게 응집되어 있다는 것을 의미한다. 과립 형태의 분말을 사용하는 이유는, 성형 공정시에 가해진 압력에 의해 과립이 각각의 나노 분말로 분쇄되면서 몰드 내에 충진이 잘 이루어질 수 있도록 하기 위한 것이다. 따라서 과립 내에서 유기결합제에 의한 분말 사이의 결합은 성형 가압 공정에서 각각의 분말이 용이하게 분리될 수 있을 정도의 강도로 결합되는 것이 우수한 성형성을 가질 수 있다.

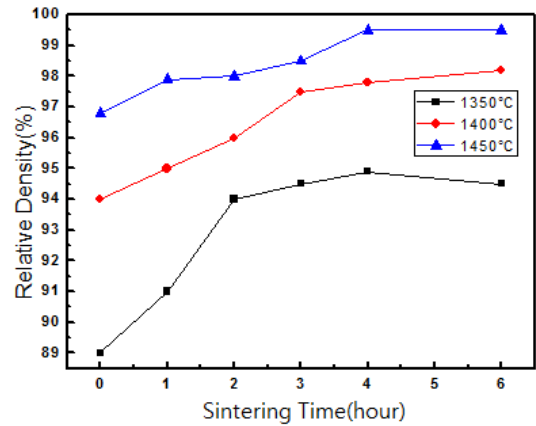


<Figure 1> Scanning Eletron Microscope Images of the Spray-Dried Granule and Individual Powders in the Granule; (a) granule and (b) powder

<Figure 2>는 사용된 분말에 대한 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. 피이크의 회절강도로부터 단사정 지르코니아의 분율을 계산한 결과, 46%의 단사정상과 54%의 정방정상으로 구성되어 있는 것을 확인하였다. Y₂O₃와 같은 안정화 원소에 의해 충분한 안정화가 이루어진 경우, 지르코니아는 상온에서도 정방정상으로 존재하여야 되나, 충분한 안정화가 이루어지지 않은 경우 많은 양의 단사정상이 남아있게 된다. 초기 분말에 단사정이 많이 존재할 경우 소결체의 강도를 낮게 하는 요인이 될 수 있다.



<Figure 2> X-ray Diffraction Patterns of the As-Received Powder Produced by a Domestic Company



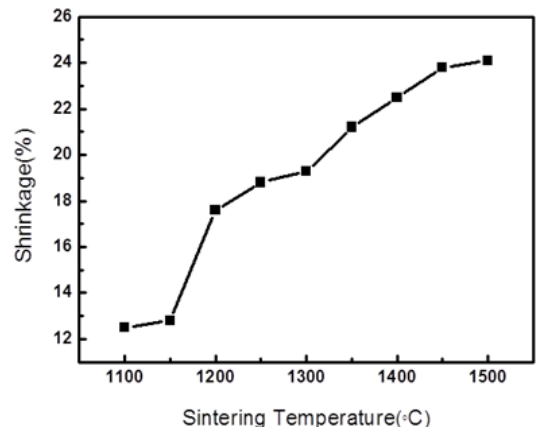
<Figure 3> Change of Relative Density with Sintering Temperature and Time

3.2 국산 분말의 소결 조건에 따른 소결체 품질 평가

<Figure 3>은 소결 온도 및 소결시간에 따른 상대 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 소결 온도 및 시간이 증가할수록 상대 밀도는 증가하였다. 그러나 1,350°C에서는 소결시간이 증가하여도 완전 소결체를 얻을 수 없을 것으로 보이며, 1,450°C에서는 2시간 소결에 의해 98% 이상의 상대밀도를 갖는 소결체를 얻을 수 있었다. 소결온도가 너무 높을 경우 말기 소결 단계에서 급격한 결정립 성장이 일어나게 되어 강도가 저하되게 된다. 따라서 높은 강도를 갖는 소결체를 얻기 위해서는 결정립 성장을 최대한 억제하면서 완전 소결체를 얻을 수 있는 최적의 소결 조건을 확립해야 된다.

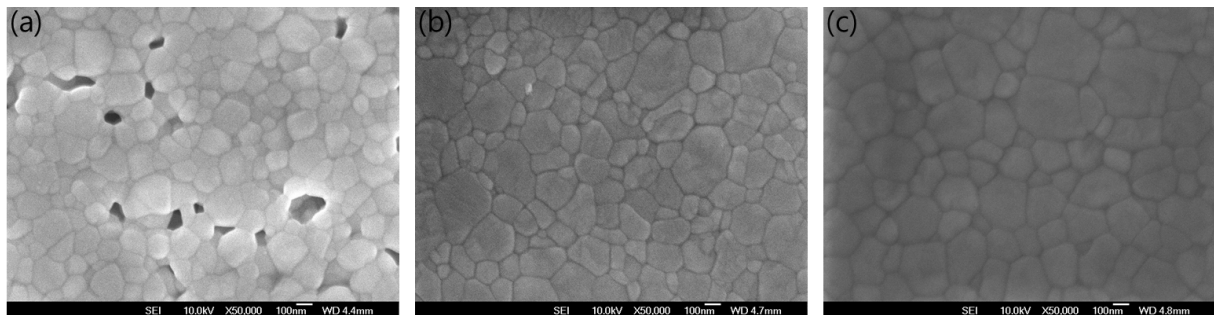
<Figure 4>는 1,100~1500°C 범위의 온도에서 2시간 동안 소결한 시험편에 대해 온도에 따른 수축률의 변화를 나타낸 것이다. 소결온도 증가에 따라 수축률이 증가하여 완전 소결체의 경우 약 24%의 수축이 일어났으며, 이는 글로벌 수준의 지르코니아 분말 사용한 Mehdi et al(2008) 와 Feng et al(2009) 연구 그룹에서 보고되는 수축률과 유사한 값이다.

<Figure 5>는 소결온도에 따른 미세구조를 보여주는 주사 전자현미경 사진이다. 소결온도가 증가할수록 소결이 완료되어 기공이 사라지고 결정립 크기는 증가함을 보여주고 있다. 분말의 유동성을 좋게 하기 위해 만들어진 과립(Granule)은 성형과정에서 과립이 충분히 분쇄 되어야 한다. 그러나 과립내



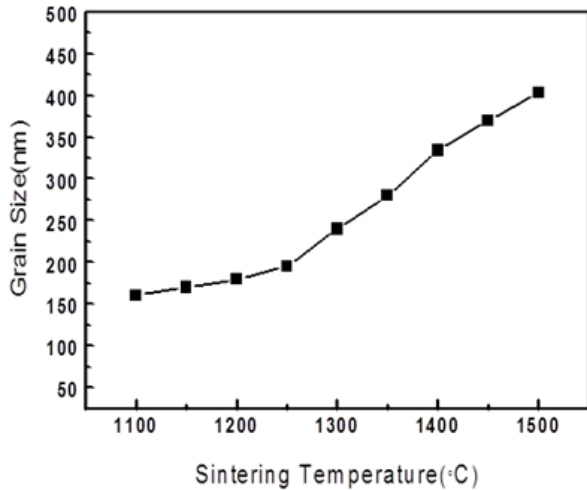
<Figure 4> Change of Shrinkage Rate with Sintering Temperature

분말들이 너무 강하게 유기 결합체에 의해 결합되어 있을 경우, 고압으로 성형하여도 분말의 충분한 파괴가 일어나지 않아 성형체가 매우 불균일하게 되고, 많은 기공을 함유하게 된다. 분말 사이의 기공은 고온 소결에 의해 비교적 빠르게 소결되어질 수 있으나, 과립 사이의 큰 기공들은 고온 소결을 통해 제거되기 어렵기 때문에, 치밀한 완전 소결체를 얻기 위해서는 성형과정에서 과립의 충분히 파괴될 수 있을 정도의 너무 강하지 않은 분말 결합이 되도록 과립을 제조하여야 한다.



<Figure 5> SEM Images of Various Specimens Sintered at (a) 1,250°C, (b) 1,450°C, and (c) 1,500°C

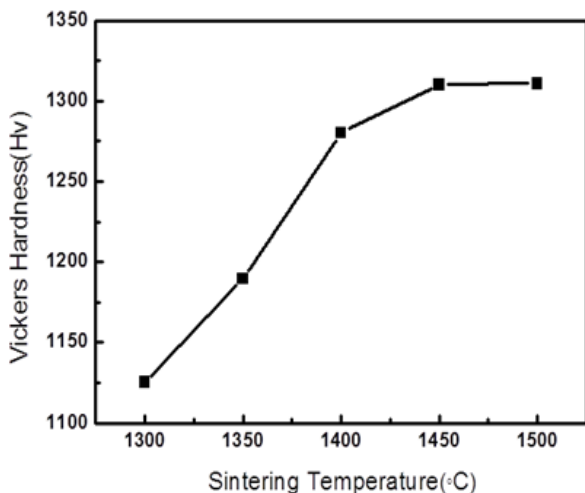
<Figure 6>은 소결온도에 따른 결정립 크기의 변화를 보여 주고 있다. 1,250℃까지는 결정립의 성장이 거의 일어나지 않았으며, 이후에는 급격한 성장 거동을 보인다.



<Figure 6> Change of Average Grain Size with Sintering Temperature

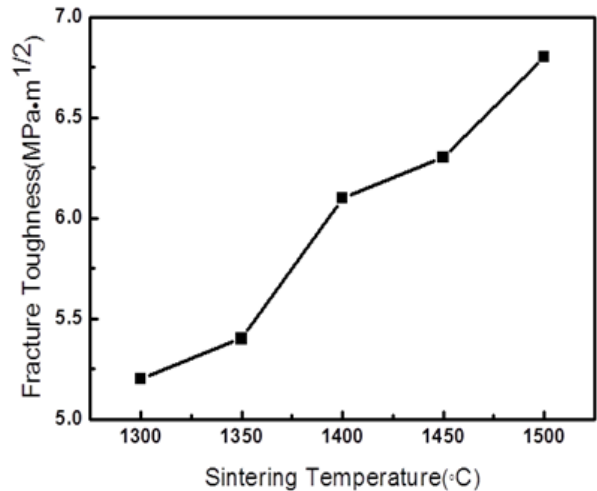
소결이 완료되어 가는 단계인 1,250℃까지는 결정립 성장은 일어나지 않고, 입계 확산을 통한 치밀화가 진행되면서 기공이 사라진다. 이론밀도와 유사하게 소결이 충분히 완료되면 결정립의 성장이 급격히 일어난다. 따라서 우수한 강도를 얻기 위해서는 기공이 소멸되면서 결정립 성장이 최소화되는 온도에서 소결을 하는 것이 유리하다.

<Figure 7>은 소결온도 변화에 따른 마이크로 비커스 경도를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가할수록 마이크로 경도 값은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 완전한 소결체를 얻을 수 있는 소결 온도인 1,450℃부터 Hv 1,300 이상의 경도 값을 얻을 수 있었다.



<Figure 7> Change of Vickers Hardness with Sintering Temperature

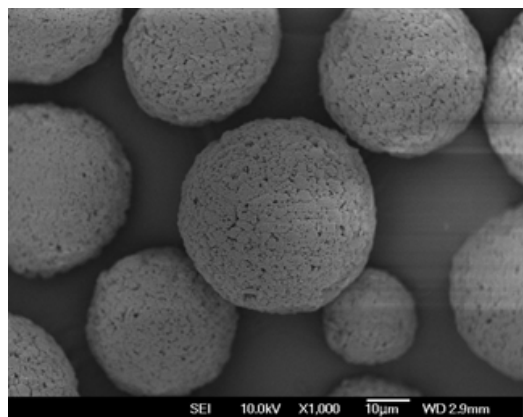
<Figure 8>은 소결온도 변화에 따른 파괴인성을 나타낸 것이다. 파괴인성도 소결온도 증가에 비례하여 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 국산 분말 사용 시 파괴인성은 최대 6.8MPa \sqrt{m} 까지 얻을 수 있었으며, 이는 글로벌 수준의 분말을 사용했을 때 보고되는 값과 유사한 수준이다.



<Figure 8> Change of Fracture toughness with Sintering Temperature

3.3 글로벌 분말과의 소결체 품질 비교

<Figure 9>는 글로벌 브랜드 분말의 과립 형태를 주사전자 현미경으로 관찰한 이미지이다(Kim *et al.*, 2012). 본 연구에 사용된 국산 분말과의 비교 분석 결과 개별 분말의 크기는 유사하였으나 (~수십nm), 과립의 크기는 국산 제품보다 큰 것을 알 수 있으며, 과립 내에서 분말간의 결합력이 약하게 결합된 것을 관찰할 수 있다. 이로 인해 성형 과정에 과립 형태의 분쇄가 잘 되어 입자간 치밀화가 국산 분말보다 잘 되는 것으로 판단된다.



<Figure 9> Scanning Electron Microscope Image of the Spray-Dried Granule Produced by a Global Company

<Figure 10>은 글로벌 지르코니아 분말의 상을 X-선 회절 분석을 이용하여 분석한 결과로 23% 단사정상을 포함하고 있다. 본 연구에 사용된 국내 분말의 경우 단사정상이 약 2배 많은 46%를 나타내었다. Lazar et al.(2008), Munoz-Tabares et al.(2011)와 Yillmaz et al.(2007) 등에 의하면 단사정의 비율이 높을수록 파괴인성은 우수하나, 낮은 강도값을 보이는 경향을 보고하였다.

<Figure 11>은 국산 분말과 글로벌 분말을 사용하여 다양한 온도에서 2시간 동안 얻은 최종 소결체의 상대밀도(기공도)를 비교하여 동일한 조건에서 소결된 경우, 글로벌 회사 분말의 소결밀도가 국산 분말을 사용한 경우보다 높게 나타났다. 글로벌 회사에서 제조된 분말의 경우 국산 분말보다 더 낮은 소결 온도에서 이론 밀도에 도달하는 경향을 보였다. 이는 결정립이 성장을 최소화 할 수 있는 온도에서 소결이 가능함을 의미하는 것이다.

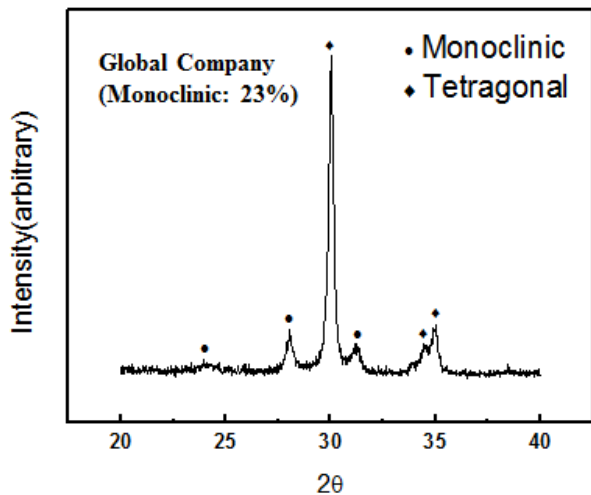
국산 분말과 글로벌 분말로 제조한 소결체의 기계적 특성을 비교하여 <Table 2>에 나타내었다. 상대 소결밀도, 소결 수축률, 미소경도는 두 분말사이에 큰 차이가 없이 유사한 결과를 보였다. 그러나 국산 분말을 사용한 경우, 굴곡강도가 글로벌 분말에 비해 70% 수준인 것으로 나타났다. 초기 분말에 46%의 단사정상이 존재하는 국산 분말은 최종 소결체에서도 8%의 단사정상이 잔존하였으며, 이는 낮은 강도의 주요

원인인 것으로 판단된다.

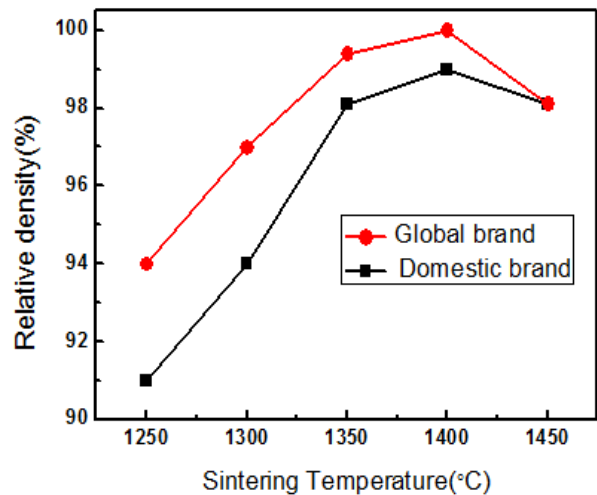
4. 결 론

본 연구는 국내에서 생산되는 지르코니아 분말을 이용하여 분말 특성에 따른 최적의 소결 공정을 확립하고 그에 따른 미세구조 및 기계적 물성 분석을 하였으며, 또한 현재 전 세계적으로 가장 수요가 많은 글로벌 제품과 비교 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

국산 분말에 대해 1450℃에서 상대밀도 98%(이론밀도)를 갖는 최적의 소결 공정을 확립 할 수 있었다. 국산 분말의 단사정상의 양이 2배정도 많아 응력 유기 상전이에 의한 파괴인성은 우수하나, 미세균열을 동반하기 때문에 국외 분말 수준에 비해 70% 정도의 낮은 강도를 나타내었다. 과립의 크기가 국외 분말이 더 크며, 분말간의 결합력이 느슨하게 제조되어 성형과정에서 분말의 과립형태가 잘 분쇄되었다. 이러한 이유로 소결시 입자간 치밀화가 용이하기 때문에 국산 분말보다 우수한 강도와 소결 품질을 나타내는 것으로 보인다. 따라서 현재 국내에 제조되는 분말의 경우, 상 분율 조정과 분말간 결합이 최소한의 형태만 유지하여 성형시 분쇄되도록 과립을 제조하여야 글로벌 분말 수준으로 제품의 품질이 향상 될 것으로 생각된다.



<Figure 10> X-ray Diffraction Patterns of the As-Received Powder Produced by a Global Company



<Figure 11> Comparison of Sintered Density between Global and Domestic Powder

<Table 2> Summarized Physical and Mechanical Property of Sintered Block Produced by Using Domestic and Global-Brand Powder

Type of powder	Relative Density [%]	Shrinkage [%]	Monoclinic Fraction [%]	Vickers Hardness [HV]	Biaxial Flexural Strength [MPa]	Weibull modulus (Kim et al., 2012)
Domestic brand	98	23	8%	1,338	630	1.8
Global brand	99	24	0%	1,382	920	5.5

참고문헌

- [1] Garvie, R. C., Hannink, R. H., and Pascoe, R. T. (1975), Ceramic steel?, *Nature*, Vol. 258, pp. 703-704.
- [2] Gupta, T. K. (1978), Sintering of Tetragonal Zirconia and It's Characteristics, *Sci. Sintering*, Vol. 10, No. 3, pp. 205-216.
- [3] Kim Y. I., Sung, S. H., Lee, S. M., Lee, W., Lee, S. H., Lim, B. S., and Byeon, J. W. (2012), Sintering Behavior of 3%-Yttria-Stabilized CAD/CAM Dental Zirconia with Different Types of Commercial Powder, *J. ceramic processing research*, Vol. 13, No. 1, pp. s31-s36.
- [4] Lawson, S. (1995), Environmental Degradation of Zirconia Ceramics, *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 15, No. 6, pp. 485-502.
- [5] Lazar, D. R. R., Bottino, M. C., Özcan, M., Valandro, L. F., Amaral, R., Ussui, V., and Bressiani Ana H. A. (2008), Y-TZP ceramic processing from co precipitated powders : A comparative study with three commercial dental ceramics, *Dent. Mater.*, Vol. 24, No. 12, pp. 1676-1685.
- [6] Mazaheri, M., Simchi, A., and Golestani-Fard, F., (2008), Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering, *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 28, No. 15, pp. 2933-2939.
- [7] Munoz-Tabares, J. A., Jimenez-Pique, E., Reyes-Gas, J., and Anlada, M. (2011), Microstructural changes in ground 3Y-TZP and their effect on mechanical properties, *Acta Mater.*, Vol. 59, No. 17, pp. 6670-6683.
- [8] Park, M. J., Yang, S. K., and Kang, J. B. (2006), Effects of Composition and Additives on the Mechanical Characteristics of 3Y-TZP, *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 43, No. 10, pp. 640-645.
- [9] Piconi, C. and Maccauro, G. (1999), Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials*, Vol. 20, No. 1, pp. 1-25.
- [10] Pittayachawan, P., McDonald, A., Petrie, A., and Knowles, J. C. (2007), The biaxial flexural strength and fatigue property of LavaTM Y-TZP dental ceramic, *Dental Materials*, Vol. 23, No. 8, pp. 1018-1029.
- [11] Tomaszewski, H., Strzeszewski, J., and Gębicki, W. (1999), The Role of Residual Stresses in Layered Composites of Y-ZrO₂ and Al₂O₃, *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 19, pp. 255-262.
- [12] Xue, F., Lu, J., and Ma, J. (2009), Theoretical study of densification of nano-sized 3Y-TZP powder: density-grain growth coupling model, *J. Nanopart Research*, Vol. 11, No. 7, pp. 1719-1727.
- [13] Yillmaz, H., Aydin, C., and Gul, B. E. (2007), Flexural strength and fracture toughness of dental core ceramics, *Prosthetic Dentistry*, Vol. 98, No. 2, pp. 120-128.