

Zirconia-Frit composites의 소결 및 물성에 미치는 MgO 첨가의 효과

권 은 자, 이 규 선*

혜전대학 치기공과, 동남보건대학 치기공과*

Effect of MgO Addition Affecting in Zirconia-Frit Composites' Sintering and Properties of Matter

Eun-Ja Kwon, Gyu-Sun Lee*

Department of Dental Laboratory Technology, Hyejeon College
Department of Dental Laboratory Technology, Dongnam Health College*

[Abstract]

This study sought to apply different MgO additions to Zirconia (20wt % Frit) and thereby determine its mechanical properties depending upon variation of temperature, as a part of elementary study. First, in terms of sintering density depending on sintering conditions, it was found that sintering density increased as temperature varied from 1100°C to 1300°C. As the addition of MgO increased, it was found that sintering density tended to decrease at each temperature. For the maximum sintering density obtained from pellet, it was found that 3wt% MgO addition specimens sintered at 1300°C had its maximum sintering density as high as 97.39%. This study measured mechanical properties of these specimens, and it was found that their bending strength tended to decrease as the content of MgO addition increased. And it was found that their bending strength reached up to 162 MPa when 3wt% MgO was added to them for sintering process at 1300°C. It was also found that those specimens had Vickers microhardness up to 4.6 GPa when 5wt% MgO was added to them for sintering process at 1300°C.

○Key words : Bending strength, Sintering density, Vickers microhardness, Zirconia

교신저자	성명	권 은 자	전화	041-630-5285	E-mail	mjs2804@hi.ac.kr	
	주소	충남 홍성군 홍성읍 남장리 산 16번지 혜전대학 치기공과					
논문접수	2010. 3. 3		수정재접수	2010. 3. 21		확정일자	2010. 3. 31

I. 서론

최근 컴퓨터를 이용한 치과기공기술은 빠른 속도로 발전하고 있으며 다양한 재료를 이용한 inlay, onlay, crown & bridge, implant 등 밀링시스템을 이용한 제작 영역이 다양화 되고 있으며, 그 이유가 지르코니아 같은 새로운 재료의 개발이 원동력이라고 할 수 있다.

이트리아 안정화 지르코니아는 상온에서 우수한 강도와 생체적합성으로 인해 인공고관절 골두, 인공치아지대주 등 생체재료로 사용되고 있으나 대기 중이나 수분분위기 중에서 장기간 사용 시 정방정 상에서 단사정 상으로 상변태에 의해 발생하는 저온열화 현상으로 기계적 성질이 저하되어 상용화에 제약을 지니고 있어 그에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다(Lee et al, 2001). 그 결과 현재 사용되는 치과용 세라믹 재료로서는 3mol%의 Y₂O₃를 첨가한 안정화 가능한 yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal (Y-TZP)이 CAD/CAM 술식에서 많이 이용되고 있다.

지르코니아의 결정구조는 온도에 따라 입방정(cubic), 정방정(tetragonal), 단사정(monoclinic) 구조의 3가지 동질다형체로 존재한다. 이러한 지르코니아에 Y₂O₃, CaO, MgO 등과 같은 산화물을 일정비율로 혼합하면 정방정(tetragonal) phase가 상온에서도 유지되는 부분안정화 지르코니아(partially stabilized zirconia, PSZ) 및 입방정(cubic) phase를 갖는 완전안정화 지르코니아가 형성되어(Piconi et al, 1999; Luthardt et al, 2002) 낮은 열팽창성, 고강도 등 심미치과재료로써 조건을 만족시키고 있다. 따라서 지르코니아는 심미치과 영역에서 첨단 신소재로써 개발되기 시작하여, CAD/CAM 시스템의 개발과 발전으로 인해 치과적으로 이용이 가능하게 되었다(Tinschert et al, 2001).

지르코니아 세라믹은 치과에서 사용되어 온 어떠한 종류의 세라믹 재료보다도 강도와 파괴인성이 높으며, 금속-세라믹 수복물과는 비교할 수 없을 정도의 높은 심미성을 제공한다. 근래 과학기술의 발달로 인해 디지털 시스템을 이용한 CAD/CAM 기술이 치과영역에 도입되면서 새로운 수복물 제작 방법의 하나로서 보편화되어가고 있다. 현재의 치과기공계 추세는 세계적으로 CAD/CAM

System에 대한 연구와 개발에 박차를 가하고 있으며, 그 결과 CAD/CAM System이 점차적으로 치과 보철학 분야에 보급되고 있다.

본 연구에서는 치과용 재료로서 널리 사용되고 있는 지르코니아계 세라믹스의 물성변화에 대하여 고찰하였다. Zirconia 조성에서 MgO의 첨가량 변화가 미세구조에 미치는 영향을 평가하기 위해 MgO의 첨가량을 변화시킨 방법을 사용하여 미세구조 분석 및 표면경도 등을 측정하여 변화에 따른 지르코니아 세라믹스의 물성에 미치는 효과를 고찰해 보고자 한다.

II. 연구재료 및 방법

1. 연구재료

1) 지르코니아

지르코니아는 상용의 분말 (YAKURI PURE CHEMICALS 사, JAPAN)을 가공 없이 사용하였다. Fig. 1은 원료분말을 전자주사현미경으로 관찰한 사진이다.

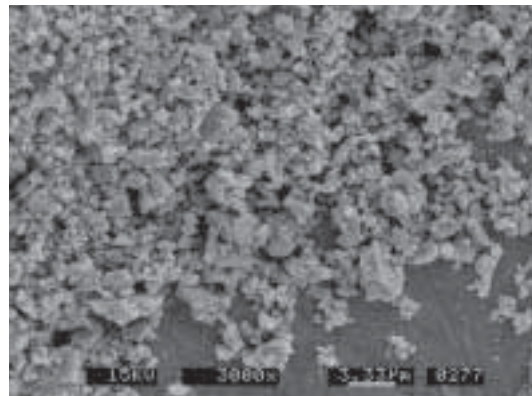


Fig. 1. Zirconia starting powder

2) Frit

Frit의 조성은 Table 1과 같고 CTE=약 $13.0 \times 10^{-6} K^{-1}$, 입도=70mesh 이하인 것을 사용하였다. Fig. 2는 Frit 분말의 전자주사현미경 사진이다.

Table 1. Chemical Compositions of Dental Frit

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	CaO	Li ₂ O	Others
Frit-G	65.0	14.0	9.5	9.0	1.0	0.7	0.7	0.1

Impurities of feldspar

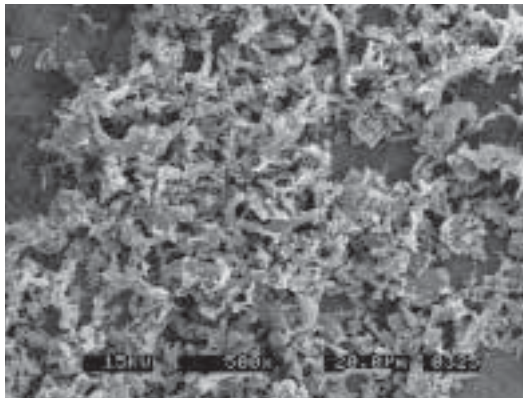


Fig. 2. As-received Frit powder

3) MgO

MgO는 상용분말 (DUKSAN PHARMACEUTICAL, KOREA)을 가공 없이 사용하였다. Fig. 3은 MgO 분말의 전자주사현미경 사진이다.

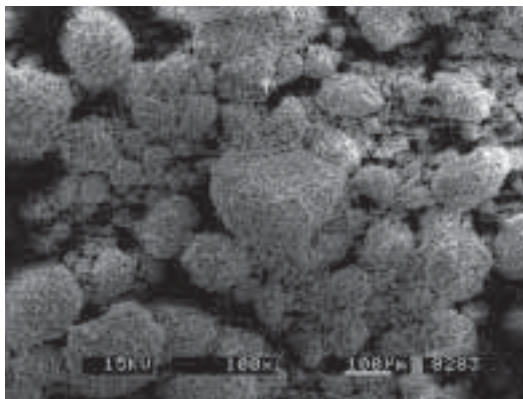


Fig. 3. As-received MgO powder

2. 연구방법

1) 시편제조

지르코니아에 20%까지의 frit를 혼합하고 물성 변화를 유도하기 위하여 MgO를 첨가하는 방법을 택하였다. 지르코니아 분말에 frit와 MgO의 함량을 3, 5, 7wt%로 변화시켜 혼합하였으며, polypropylene 용기를 사용하여 알코올에 지르코니아 분을 혼합한 원료를 첨가한 후 ball mill을 24시간 실시하였다. 혼합이 끝난 분말은 80°C에서 12시간 건조하고 80mesh 체를 이용하여 체거름을 시행하였다. 소결을 위한 시편은 혼합된 분말을 금속 몰드에 넣고 1.1ton/cm²의 압력을 가하여 40mm×9mm×4mm의 bar형 시편을 제조하였다. 성형 시편은 치수를 측정하여 성형 밀도를 계산하였다. 성형된 시편은 각각 1,100°C,

1,200°C, 1,300°C, 1시간 동안 10°C/min의 승온 속도를 유지하며 공기 중에서 SiC를 발열체로 하는 박스형 전기로로 소결하였다.

2) 미세구조 및 결정상 분석

광학 현미경 (NIKON사, OPTIPHOT-100, JAPAN)과 주사전자 현미경 (TOPCON사, ABT-32, JAPAN)을 이용하여 소결온도와 첨가한 MgO 양에 따른 미세구조의 변화를 관찰하였다. 각 소결 온도에 따른 상분석을 행하기 위하여 소결된 시편을 분쇄하지 않고 표면을 연마한 후에 XRD (SHIMAZU사, XD-D1W, JAPAN)를 이용 분석하였다.

3) 밀도 및 기공률 측정

MgO 첨가량과 소결 온도에 따른 소결체의 밀도와 기공률은 끓는 증류수에서 시편의 기공 속에 증류수가 침입하도록 한 후 증류수가 채워진 시편의 무게 및 매단 무게를 측정하여 아르키메데스법으로 측정하였다.

4) 표면경도

소결 시편의 표면경도(Hardness) 측정을 위하여 SiC Paper를 이용하여 #2000까지 순차적으로 연마 한 후, 최종적으로 1μm의 다이아몬드 페이스트로 경면 연마 하였다. 시편을 경도측정기(FUTURE-TECH사, VICKERS HARDNEES TESTER-FV, JAPAN)에 위치시킨 후 다이아몬드 압자를 10초간 0.3kgf, 0.5kgf, 1kgf, 3kgf에서 각 3회 압흔을 형성한 후 광학현미경 및 주사전자현미경을 사용하여 분석하였다. 시편에 존재하는 상을 분석하기 위하여 X-선 회절분석(XD-D1W, Shimazu, Japan)을 행하였다. 회절 분석 조건은 Cu-Kα선을 사용하여 분당 2°의 속도로 20°에서 80°의 2θ 범위에서 행하였다.

5) 3점 곡강도

각각의 소결 온도에서 소결한 bar형 시편의 표면을 연마하여 만능시험기(HOUNSFIELD사, RH15-5DZ, ENGLAND)를 이용하여 지지점 거리 25mm, cross-head speed 0.5mm/min로 하중을 가하여 시편이 파절될 때의 최대하중을 기록하고 3점 곡강도를 측정하였다.

III. 연구 결과

1. 소결 밀도

Frit을 20wt% 첨가한 시편에 MgO를 3~7wt% 첨가하여 소결체의 물성 변화를 고찰하고자 1,100°C, 1,200°C, 1,300°C의 범위에서 1시간 소결을 행하였다. Fig. 4와 Table 2는 20wt% Frit의 Zirconia에 MgO 첨가한 시편을 사용하여 공기 중에서 1시간 소결한 소결체의 소결 온도에 따른 소결밀도의 변화를 보여주고 있다. 소결 후 얻어진 시편의 밀도는 소결 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이며, 1,300°C에서 소결한 시편에서 가장 높은 밀도를 나타내었다.

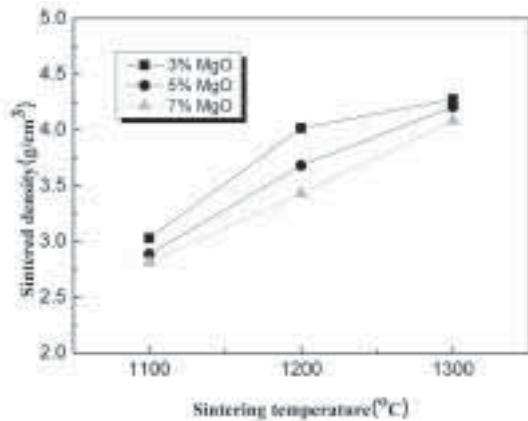


Fig. 4. Variations of sintering density for each composition

Table 2. Variations of sintering density for each composition (g/cm³)

	1,100°C	1,200°C	1,300°C
3wt% MgO	3.02951	4.01624	4.27731
5wt% MgO	2.88747	3.68286	4.20795
7wt% MgO	2.81359	3.43074	4.08375

Fig. 5와 Table 3은 20wt% Frit의 Zirconia에 함량을 달리한 MgO를 첨가한 시편을 사용하여 공기 중에서 1시간 소결한 시편의 소결 온도에 따른 상대밀도의 변화를 보여준다. 상대밀도 또한 소결온도가 높아짐에 있어서 높아지고 있음을 알 수 있다.

MgO의 첨가량에 따른 밀도의 변화는 MgO의 첨가량이 증가하면 밀도가 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 소결 온도와 MgO의 첨가량의 영향을 모두 고려하면 최대의

소결 밀도는 3wt%의 MgO를 첨가하여 1,300°C에서 소결한 시편에서 97.39%의 상대밀도를 얻을 수 있었다.

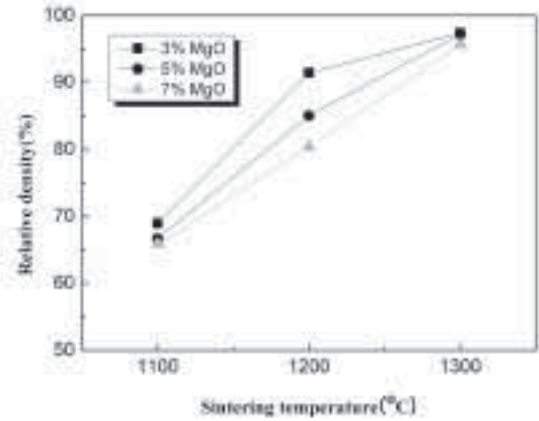


Fig. 5. Variations of relative density for each composition

Table 3. Variations of relative density for each composition (%)

	1,100°C	1,200°C	1,300°C
3wt% MgO	68.98	91.44	97.39
5wt% MgO	66.69	85.06	97.19
7wt% MgO	65.9	80.36	95.65

2. 기계적 특성

소결체의 강도 및 미세경도 등의 기계적 물성은 대체적으로 MgO 첨가량에 따른 밀도의 변화 양상과 유사한 경향을 나타내었다. Fig. 6과 Table 4는 1,100°C~1,300°C의 범위에서 소결한 시편의 3점 곡강도를 보여준다. 시편의 곡강도는 소결온도가 높아짐에 따라 점차적으로 향상

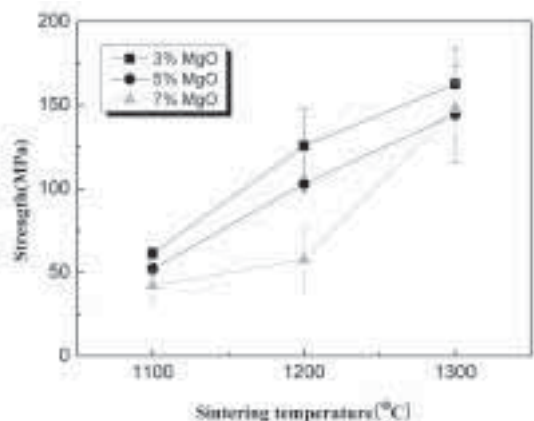


Fig. 6. 3-point bending strength depending on temperature

되는 것으로 나타나고 있으며, MgO 함량이 늘어남에 따라 낮아지는 경향을 보였다. 이것은 표면적으로 MgO의 함량이 시편에는 불순물로 작용하여 기계적 특성을 저하시키는 것임을 알 수 있다. 모든 온도범위에서 MgO의 함량이 가장 낮은 3wt%에서 시편의 강도가 높았으며, 그 중 1,300°C 온도에서 MgO를 3wt% 첨가하여 소결 시 최대 162MPa의 값을 나타내었다.

Table 4. 3-point bending strength depending on temperature (MPa)

	1,100°C	1,200°C	1,300°C
3wt% MgO	61.33±3.61	112.56±22.27	162.57±21.27
5wt% MgO	52.06±3.32	102.89±5.06	144.6±29.30
7wt% MgO	42.05±9.04	57.56±19.42	147.54±16.22

Fig. 7과 Table 5는 1,100°C~1,300°C의 범위에서 소결한 동일한 시편들에서 Vickers 미세경도를 측정하여 나타낸 것이다. Vickers 미세경도의 소결 온도에 따른 변화는 대체로 소결 온도가 증가함에 따라 높아지는 결과를 나타내었고, 1,300°C에서 5wt% MgO일 때 최대값을 나타내었다. 곡강도와 비교할 때 온도에 대한 변화는 약간의 차이는 있으나 비슷하게 나타났다. MgO 함량변화에 따른 미세경도의 변화는 크지 않았으며 최대 4.6GPa을 나타내었다. 이는 치밀하게 소결된 지르코니아의 최대값 12GPa보다 훨씬 낮은 값으로, 이는 낮은 소결밀도와 미세경도가 낮은 frit와 MgO의 첨가에 의한 것으로 보여진다.

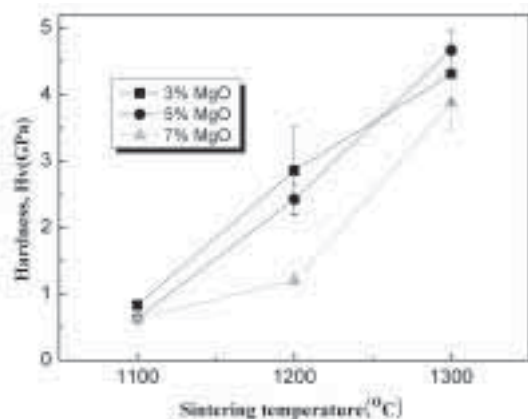


Fig. 7. Vickers hardness depending on temperature

Table 5. Vickers hardness depending on temperature(GPa)

	1,100°C	1,200°C	1,300°C
3wt% MgO	0.832±0.029	2.853±0.654	4.3068±0.433
5wt% MgO	0.633±0.061	2.422±0.232	4.665±0.3095
7wt% MgO	0.636±0.042	1.199±0.1225	3.864±0.3815

3. 미세구조 및 파단면분석

Fig. 8은 3wt% MgO가 첨가된 시편의 1,100°C, 1,200°C, 1,300°C에서 각 1시간 소결에 따른 미세구조 변화를 나타내었다. 소결온도가 높아질수록 기공의 크기는 커지고 전체적인 기공의 양은 줄어드는 것을 알 수 있다. 소결온도가 높아지면서 치밀화가 진행되어 전체적인 기공의 양이 줄어들었으며 이 과정에서 기공간의 물질교환으로 기공의 합체가 일어나 기공의 크기가 증가한 것으로 보인다.

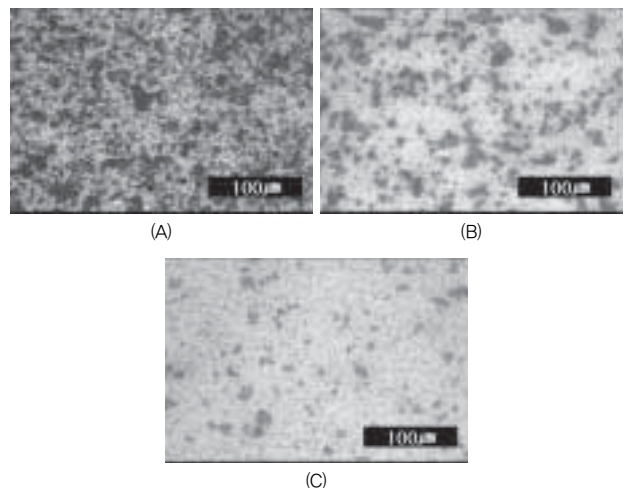


Fig. 8. Variations of Microstructure with 3wt% MgO sintered at 1,100°C, 1,200°C, 1,300°C (A) 1,100°C (B) 1,200°C (C) 1,300°C

Fig. 9와 Fig. 10은 각각 5wt%, 7wt% MgO가 첨가된 시편의 1,100°C, 1,200°C, 1,300°C에서 각 1시간 소결에 따른 미세구조 변화를 나타낸 것으로 결과는 3wt% MgO가 첨가된 시편과 같은 변화 양상임을 확인하였다.

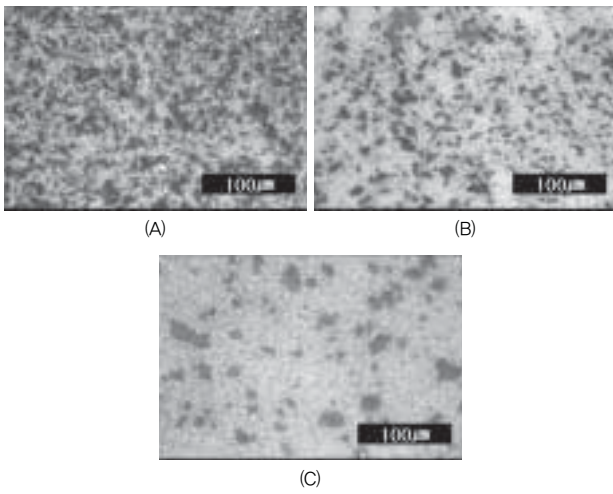


Fig. 9. Variations of Microstructure with 5wt% MgO sintered at 1,100°C, 1,200°C, 1,300°C
(A) 1,100°C (B) 1,200°C (C) 1,300°C

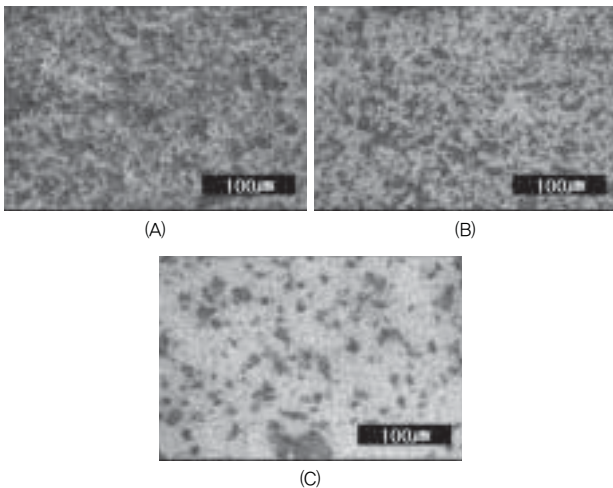


Fig. 10. Variations of Microstructure with 7wt% MgO sintered at 1,100°C, 1,200°C, 1,300°C
(A) 1,100°C (B) 1,200°C (C) 1,300°C

Fig. 11은 1,100°C에서 1시간 소결한 시편의 MgO 첨가량에 따른 파단면의 미세구조 변화이다. 7wt%의 MgO가 첨가된 시편의 기공 크기가 작은 것을 확인하였다. 이것은 MgO가 첨가되어 입자성장을 방해하여 치밀화가 천천히 일어나고 그에 따라 기공의 크기도 작아진 것으로 나타났다.

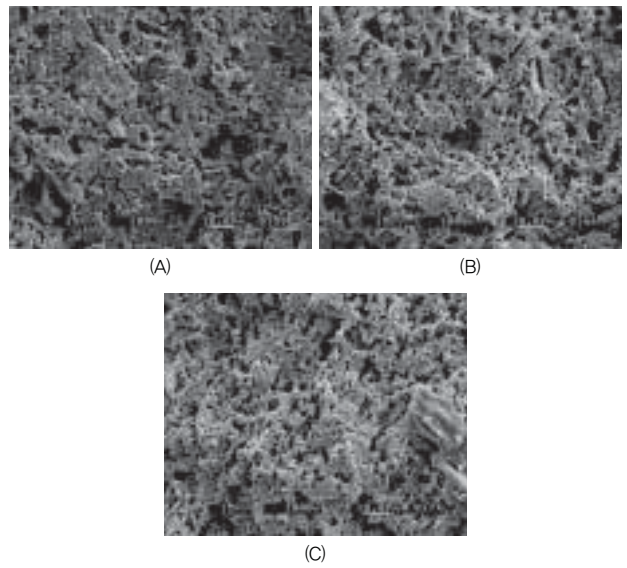


Fig. 11. Variations of Microstructure various amount of MgO sintered at 1,100°C (SEM)
(A) 3% (B) 5% (C) 7%

Fig. 12와 Fig. 13은 각각 1200°C, 1300°C에서 1시간 소결한 시편의 MgO 첨가량에 따른 파단면의 미세구조 변화이다. MgO 첨가량이 높아질수록 기공의 양은 늘어나고 기공의 크기는 줄어드는 것을 나타내고 있으며, 또한 소결온도가 높아짐에 따라 치밀화가 많이 일어나고, 그 결과 전체적인 기공의 양이 줄어드는 것으로 나타났다.

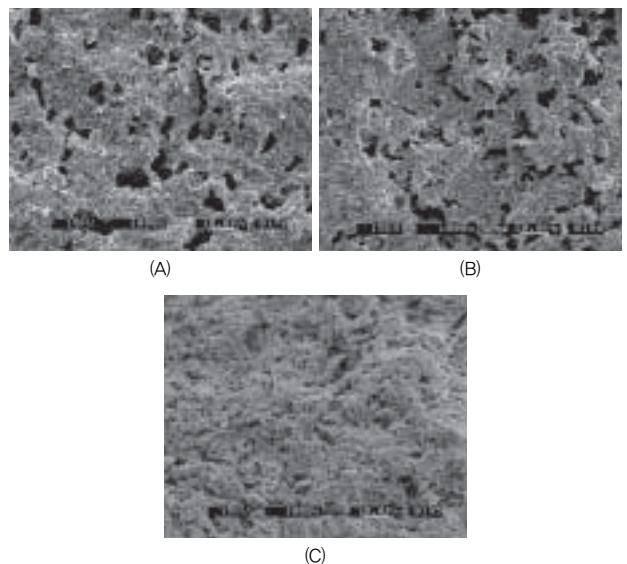


Fig. 12. Variations of Microstructure various amount of MgO sintered at 1,200°C (SEM)
(A) 3% (B) 5% (C) 7%

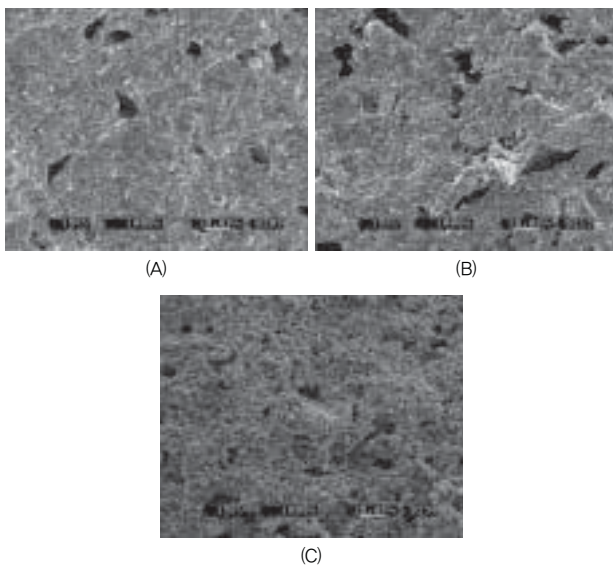


Fig. 13. Variations of Microstructure various amount of MgO sintered at 1,300°C (SEM)
(A) 3% (B) 5% (C) 7%

IV. 고찰

Zirconia가 치과용 재료로서 사용되어지기 위해서는 구강 환경의 조건인 높은 응력과 파괴인성을 스스로 견디고 또한 결합에 대한 최적의 내성 수준을 나타내기 위하여 높은 안정성이 있어야 한다. 치과용 지르코니아는 금속과 비슷한 700~800Mpa 정도의 견고한 파절강도로 인하여 금속도재관을 대체할 수 있는 전부도재관이 코어재료로 개발되기 시작했으며, 심미성을 요구하는 전치부 단일치수복과 계속가공의치 및 구치부 보철에도 사용이 가능하다고 보고되고 있다(Ardlin, 2002).

치과용 세라믹 수복물의 파절을 감소시키기 위한 방법으로 세라믹에 결정상을 추출하여 강화하는 방법과 알루미늄과 지르코니아를 첨가하여 강화하는 방법이 있다고 하였으며(Seghi et al, 1995), 치과용 ceramic에 지르코니아를 23wt% 첨가한 경우 파괴인성은 2배 정도 증가하였으나 굴곡강도는 변화하지 않았다고 보고하였다(Kon et al, 1999). MgO로 안정화한 지르코니아는 우수한 생체적합성이 있으나 미세기공으로 인한 마모가 발생하는 문제가 있다고 보고되었다(Ahmad, 1998). 또한 20wt% frit의 지르코니아에 MgO 첨가량이 늘어날수록 MgO가 불순물로 작용함에 따라 미세기공이 많아져 기계적 특성

이 저하되는 것으로 보고되었다(Lee et al, 2007). CAD/CAM용 zirconia는 고농도의 Y-TZP와 1%미만의 산화물의 조성을 갖는 3Y-부분안정화 zirconia이며 유리 침윤 과정이 필요 없다.

현재 치과용으로 사용되는 zirconia는 In-ceram의 slip용 분말형태, Celay system의 copy-milling용 zirconia 블록, CAD/CAM milling용 zirconia 블록이 있다. In-ceram slip 축성방법에 사용되는 zirconia는 무게비로 67%의 Al₂O₃와 33%의 ZrO₂가 혼합된 분말이다. Celay system용 zirconia도 같은 조성으로 미리 소성된 형태로 나온 ceramic 블록이다(Sung, 2004).

Ceramic에 부분적으로 안정화한 지르코니아를 첨가하면 정방격자 결정의 지르코니아가 단사격자 결정의 지르코니아로 변환하는 과정 중 부피를 변화하며, 이때 형성한 미세균열은 균열 전달에 필요한 파괴에너지를 흡수함으로써 ceramic을 강화할 수 있다(Zhu, 1998). 안정화한 지르코니아는 방사선 불투과성이 있어 X-선 사진으로 측정이 가능하며 반투명도가 우수하여 심미 재료로의 사용이 적합하다.

본 연구는 3Y-Zirconia 조성에서 MgO의 함량변화가 미세구조에 미치는 영향을 평가하기 위해 시행하였으며, 측정결과 곡강도는 1,300°C 온도에서 MgO를 3wt% 첨가하여 소결 시 최대 162 MPa, Vickers 미세경도의 최대 값은 1,300°C에서 5wt% MgO일 때 4.6GPa로 나타났다. 이 결과로 MgO의 첨가량이 7wt% 정도로 증가하면 입자 성장을 방해하는 요소로 작용한다는 것을 알 수 있으며, MgO의 첨가량이 증가할수록 MgO가 물질이동을 방해하여 기공이 커지거나 소멸하지 못하고 크기는 작고 넓은 분포를 보이는 것으로 판단된다.

V. 결론

본 연구는 20wt% Frit의 Zirconia에 MgO 첨가량을 조절하여 온도에 따른 기계적 특성에 관한 기초 연구를 수행하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결 조건에 따른 소결밀도는 1,100°C에서 1,300°C

까지 밀도가 증가함이 나타났다. 각 온도별로는 MgO의 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도가 감소하는 경향을 나타내었다. 소결체에서 얻은 최대 소결밀도는 3wt%의 MgO를 첨가하여 1,300°C에서 소결한 시편에서 97.39%를 나타내었다.

2. 기계적인 물성을 측정된 결과 곡강도는 MgO의 함량이 늘어남에 따라 낮아지는 경향을 보였으며, 1,300°C 온도에서 MgO를 3wt% 첨가하여 소결 시 최대 162MPa의 값을 나타내었다.

3. Vickers 미세경도의 최대값은 1,300°C에서 5wt% MgO일 때 4.6GPa을 나타내었다.

4. 미세구조 분석은 MgO 첨가량이 늘어날수록 밀도 데이터를 토대로 기공률은 늘어나고 기공의 크기는 줄어드는 것을 나타내고 있으며, 또한 소결온도가 높아짐에 따라 치밀화가 많이 일어나고 그로인해 전체적인 기공의 양이 줄어들고 있음을 나타내고 있다.

참 고 문 헌

- Ahmad I. Yttrium-partially stabilized zirconium dioxide posts, an approach to restoring coronally compromised nonvital teeth. *Int J Periodontics Restorative Dent*, 18: 454-467, 1998.
- Ardlin BI. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural and strength and surface structure. *Dent Mater*, 18(8): 590-595, 2002.
- Joo YJ. A Study on Marginal Fidelity of CAD/CAM All-ceramic Crown. Master Thesis of Graduate School of Dankook Univ, 1-31, 2003.
- Jung HH. Mechanical and Optical Properties of t-ZrO₂/Al₂O₃-Fe₂O₃ Composites for Dental Restorative CAD/CAM Block. Master Thesis of Graduate School of Korea Univ, 1-14, 2006.
- Kon M, Ishikawa K, Kuwayama N. Effect of zirconia addition on fracture toughness and bending strength of dental porcelain. *Dent Mater J*, 9: 181-192, 1990.
- Kwon EJ, Lee GS, Lee CH. A Study on the Mechanical Properties Based on Frit Addition in 3Y-TZP Zirconia Composition. *J Korean Acad Dent Tech*, 29(1): 49-57, 2007.
- Lee CH, Lee KS, Lee CW. Effect of MgO addition in glass composition on the strength of zirconia-glass composites. *J Korean Acad Dent Tech*, 29(1): 23-34, 2007.
- Lee DY, Kim DJ, Cho DH. Raman spectral characterization of existing phase in the ZrO₂-Y₂O₃-Nb₂O₅ system. *Ceram, Int.*, 27(3): 291-298, 2001.
- Luthardt RG, Holzhueter M, Herold V. Reliability and properties of ground Y-TZP-zirconia ceramics. *J Dent Res*: 81(7): 487-491, 2002.
- Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Review Biomaterials*, Jan.: 20(1): 1-25, 1999.
- Seghi RR, Denry IL, Sentiel RO. Relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics. *J Prosthet Dent*, 74: 145-150, 1995.
- Sung JY. Marginal fidelity zirconia core of CAD/CAM system. Busan Univ. Post-graduate Course, 2004.
- Tinschert J, Natt G, Mautsch W, Spickermann H, Anusavice K J. Marginal fit of alumina and based fixed partial dentures produced by a CAD/CAM system. *Oper Dent*, 26: 367-374, 2001.
- Zhu WZ. Effect cubic phase on the kinetics of the isothermal tetragonal to monoclinic transformation in ZrO₂(3mol% Y₂O₃)ceramics. *Ceramics International*, 24: 35-42, 1998.