

마이크로웨이브 소결방법에 따른 치과용 지르코니아의 물리적 특성

김 태 석, 유 진 호, 김 기 철*, 박 원 옥*, 서 정 일*, 황 규 흥*
 마산대학교 치기공과, 경상대학교 나노신소재공학부*

Comparative Study of Properties of Dental Zirconia According to Microwave Sintering Method

Tae-suk Kim, Chin-ho Yu, Gi-chul Kim*, Won-uk Park*, Jung-il Seo*, Kyu-hong Hwang*

Department of Dental Technology, Masan University
 School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University*

[Abstract]

Purpose: Densification and mechanical properties of dental zirconia ceramics were evaluated by different sintering methods.

Materials and Methods: Y-TZP zirconia block(Kavo Everest® ZS blank, Kavo dental GmbH, Bismarckring, Germany) was used in this study. Sintering were performed in heat sintering furnace and microwave sintering furnace, and then experimented and analyzed on a change in densification according to the sintering time, a change in densification according to thickness, flexural strength and micro-structure in zirconia specimens.

Results: Microwave sintering was very effective in considerable mechanical properties such as flexural strength and bulk density was drastically increased than conventional electric heating method. It is also shown that microwave sintering time was faster and more economical than common method to be present in qualities which equal or exceed.

Conclusion: It will be important to seek the accurate sintering condition of dental zirconia by microwave sintering method and the continuous research is necessary for the study of relationship between sintering methods and mechanical properties.

○Key words : microwave sintering, Y-TZP, dental zirconia, flexural strength, bulk density

교신저자	성명	황 규 흥	전화	055-772-1683	E-mail	khhwang@gnu.ac.kr	
	주소	경상남도 진주시 진주대로 501 경상대학교 공과대학 402동 409호					
접수일	2012. 1. 31		수정일	2012. 2. 29		확정일	2012. 3. 24

I. 서 론

치의학의 최대목표는 환자의 삶의 질을 유지하고 개선하는 것이다. 이러한 목표를 이루기 위하여 수세기 동안 구강의 조건에서 견딜 수 있는 생체적합성이 있고 장기간 사용할 수 있는 보철재료를 개발하는데 많은 노력을 기울여 왔다.

현재까지의 치아수복용 재료는 금속, 세라믹, 고분자화합물이 주로 사용되어져 왔으나, 심미적 수요가 급증하며 심미적인 만족도와 함께 저작압에 저항할 수 있는 새로운 수복재료에 대한 연구가 필요하게 되었다. 금속·도재관이 충분한 강도와 변연적합성으로 강도와 심미적인 점을 만족시켜왔지만 치경부 금속의 노출, 금속구조물의 불투명성으로 빛이 투과되지 못하여 나타나는 심미적인 한계와 금속이온이 유출되어 치은이 변색되는 비심미성, 알레르기 반응 등의 문제로 인하여 최근 전부 도재관의 사용이 보편화 되고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 새로운 재료와 기술의 개발로 강도와 심미성을 모두 만족시킬 수 있는 전부도재관 제작을 위한 노력이 시도되었으나 낮은 파절강도로 인한 실패로 몇 가지만이 사용되고 있으며, 현재 사용 중인 전부도재수복물은 열 가압성형에 의한 유리-세라믹 전부도재, 알루미늄강화 전부도재, CAD/CAM에 의한 지르코니아 전부도재가 있다 (Rosenblum & Schulman, 1997).

지르코니아(ZrO_2)의 경우 3D-Scanner의 발달과 CAD-CAM system의 적용으로 구치부와 긴 고정성 보철물에도 사용할 수 있는 높은 강도를 갖는 심미적인 보철 수복물 제작을 가능하게 하였다. 지르코니아는 강도 및 경도가 우수하고, 특히 파괴인성이 다른 세라믹보다 우수하여 각종 기계 부품에 광범위하게 사용되어 왔으며, 최근에는 인공관절의 골두 및 의료용 부품 소재로 사용되고 있고 치아보철수복에도 사용하고 있다(Kim et al, 1992; Standard & Sorrell, 1998; Wang et al, 2008). 일반적인 전부도재관은 하부구조물의 강도 문제로 3~4-unit 고정성 국소치지 정도의 제작이 가능한 디자인의 한계를 가지나 이트리아를 소량 첨가하여 상온에서 정방정 상만을 갖는 부분 안정화 지르코니아를 사용하여 디자인의 한계를 극복하게 되었으며, 심미성과 생체적합성이 우

수할 뿐만 아니라 강도면에서도 기존의 금속·도재관에 비해 우수하다. 또한 지르코니아는 금속에 비해 보철물 주위 잇몸 조직이 심미적이며, 열전도가 금속 치과재료들보다 낮아 보다 생체 친화적이고, 알레르기 반응도 나타나지 않는 등 많은 장점 때문에 치과보철 재료로서의 활용이 크게 기대되고 있다. 또한 지르코니아는 초기의 단일관 제작에서 점차 세라믹 포스트, 브릿지, 임플란트 지대치, 교정용 브라켓 등으로 그 활용범위가 점점 확대되어 가고 있다(Denry & Kelly, 2008).

앞에서 언급한 바와 같이 지르코니아는 뛰어난 물리적 성질, 심미적인 치아색 재현 등의 장점을 가지고 있음에도 완전 소결된 지르코니아는 절삭이 대단히 힘들어 많은 시간이 소요되고, 반소결된 지르코니아는 절삭은 비교적 용이하나 완전소결 후 수축이 일어나므로 수축을 보상할 수 있는 전용의 프로그램이 필요하다.

또한 일반적인 소결방법에 의한 지르코니아의 소결에 소요되는 시간이 길어 작업효율이 떨어지므로 마이크로 웨이브를 이용한 소결이 소결 시간의 단축, 물리 화학적 우수성, 미세 구조상의 현저한 변화 등의 특성으로 인해 세라믹의 소결 방법으로 최근 많이 시도되고 있다 (Oghbaei & Mirzaee, 2010).

일반적인 소결법은 재료의 표면에서부터 가열되어 내측으로 열이 전달되며 마이크로웨이브 소결의 경우 자체 부피 가열로 인하여 처음부터 끝까지 전체적으로 가열된다. 이러한 마이크로웨이브 소결체계의 장점은 확산이 강화되고, 전기에너지의 대부분을 발열과정으로 전환하여 에너지 손실을 줄일 수 있으며, 매우 빠른 가열로 인하여 작업시간이 줄어든다는 것이다. 또한 소결온도를 낮출 수 있고, 물리적·기계적 성질이 강화되며, 균질한 조직을 얻을 수 있고, 작업과정에서 발생할 수 있는 여러 가지 위험요소들이 감소한다는 것이다(Menezes et al, 2007).

치과분야에서는 주로 일반적인 가열소결방식을 주로 선택하고 있으나 치과용 지르코니아의 경우 8시간 이상 소요되는 긴 소결시간과 높은 소결온도를 견딜 수 있는 고가의 소결로를 따로 마련하여야 하는 등 비용의 증가로 인하여 최근 마이크로웨이브 소결에 대한 연구가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 치과용 지르코니아의 마이크로웨이브 소

결에 따른 가열특성을 알아보고 마이크로웨이브 소결법에 의하여 얻어진 치과용 지르코니아의 미세구조와 물성 등을 통상적인 가열 소결법에 의하여 얻어진 것과 비교하여 관찰함으로써 마이크로웨이브 소결이 치과용 지르코니아에 미치는 영향과 마이크로웨이브 소결법이 치과용 지르코니아의 소결방법으로서 적합한지 알아보고자 하였다.

II. 연구 방법

1. 연구 재료

본 실험에는 치과용 지르코니아 블록(Kavo Everest[®] ZS blank; KaVo Dental GmbH, Bismarckling, Germany, 25×20×60.7mm, shrinkage: 20.96%)을 사용하였으며, 조성은 다음과 같다(Table 1).

Table 1. Composition of KaVo Everest[®] ZS blank

Content	Weight %
Zirconium oxide(ZrO ₂)	90 to 94%
Yttrium oxide(Y ₂ O ₃)	3 to 6%
Aluminium oxide(Al ₂ O ₃)	< 0.5%

소결방법에 따른 밀도를 측정하기 위하여 각각 다른 방법으로 소결한 20mm×10mm×1mm, 20mm×10mm×4mm, 20mm×10mm×7mm, 20mm×10mm×10mm 크기의 시편을 시험 방법 별로 각각 10개씩 준비하였다.

지르코니아의 3점 굽힘 강도 시험(three-point-bending strength)을 위하여 일반적인 가열소결법과 마이크로웨이브 소결법으로 소결한 3.5mm×2.6mm×30mm의 시편을 10개씩 20개 준비하였다

2. 시편의 소결

1) 소결방법과 최종소결온도에서의 유지시간에 따른 밀도변화를 알아보기 위하여 20mm×10mm×4mm의 시편을 일반적인 가열 소결로와 마이크로웨이브 소결로를 이용하여 실온에서 최종소결온도까지 가열하였다. 일반소결로의 최종소결온도(1500℃, 1550℃)에서 유지한 시간(5분, 30분, 60분)에 따라 CH5¹⁵⁰⁰, CH5¹⁵⁵⁰, CH30¹⁵⁰⁰, CH30¹⁵⁵⁰, CH60¹⁵⁰⁰, CH60¹⁵⁵⁰으로 표기하였으며, 마이크로웨이브 소결로의 최종소결온도(1450℃, 1500℃)에서 유지한 시간(5분, 30분, 60분)에 따라 MH5¹⁴⁵⁰, MH5¹⁵⁰⁰, MH30¹⁴⁵⁰, MH30¹⁵⁰⁰, MH60¹⁴⁵⁰, MH60¹⁵⁰⁰으로 표기하였다.

2) 소결방법과 두께에 따른 밀도변화를 알아보기 위하여 20mm×10mm×1mm, 4mm, 7mm, 10mm의 시편을 일반 소결로와 마이크로웨이브 소결로에서 1500℃까지 올려 5분간 소결하였다. 일반 소결로에서 소결한 두께 1mm, 4mm, 7mm, 10mm의 시편은 CT1, CT4, CT7, CT10으로 표기하였으며, 마이크로웨이브 소결로에서 소결한 두께 1mm, 4mm, 7mm, 10mm의 시편은 MT1, MT4, MT7, MT10로 표기하였다.

3) 마이크로웨이브 소결로에서 400℃까지의 초기승온 속도를 20℃/min, 30℃/min, 40℃/min로 조절한 경우 MS20, MS30, MS40으로 표기하였다.

4) 소결방법에 따른 굴곡강도를 알아보기 위하여 일반 소결로에서 1550℃까지 올려 30분간 소결하였으며, 마이크로웨이브 소결로에서 1500℃까지 올려 5분간 소결하였으며, 일반소결의 경우 CB로, 마이크로웨이브 소결의 경우 MB로 표기하였다.

위의 각각의 지르코니아 시편에 대한 소결조건은 다음과 같다(Table 2).

Table 2. Sintering schedules of zirconia specimens

Group	Heating Rate	Final Temp.	Hold Time
CH5 ¹⁵⁰⁰	Room Temp.~Final Temp.: 5℃/min heat soaking for 2hours at 600℃	1500 ℃	5 min
CH5 ¹⁵⁵⁰		1550 ℃	5 min
CH30 ¹⁵⁰⁰		1500 ℃	30 min
CH30 ¹⁵⁵⁰		1550 ℃	30 min
CH60 ¹⁵⁰⁰		1500 ℃	60 min
CH60 ¹⁵⁵⁰		1550 ℃	60 min

Group	Heating Rate	Final Temp.	Hold Time
MH5 ¹⁴⁵⁰		1450 °C	5 min
MH5 ¹⁵⁰⁰		1500 °C	5 min
MH30 ¹⁴⁵⁰	Room Temp.~1200°C: 50°C/min 1200°C~1400°C: 25°C/min 1400°C~Final Temp.: 20°C/min	1450 °C	30 min
MH30 ¹⁵⁰⁰		1500 °C	30 min
MH60 ¹⁴⁵⁰		1450 °C	60 min
MH60 ¹⁵⁰⁰		1500 °C	60 min
CT1			
CT4	Room Temp.~Final Temp.: 5°C/min heat soaking for 2hours at 600°C		
CT7			
CT10			
MT1		1500 °C	5 min
MT4	Room Temp.~1200°C: 50°C/min 1200°C~1400°C: 25°C/min 1400°C~Final Temp.: 20°C/min		
MT7			
MT10			
MS20	Room Temp.~400°C: 20°C/min 400°C~1200°C: 50°C/min		
MS30	Room Temp.~400°C: 30°C/min 1200°C~1400°C: 25°C/min 1400°C~Final Temp.: 20°C/min	1500 °C	5 min
MS40	Room Temp.~400°C: 40°C/min		
CB	Room Temp.~Final Temp.: 5°C/min heat soaking for 2hours at 600°C	1550 °C	30 min
MB	Room Temp.~400°C: 20°C/min 400°C~1200°C: 50°C/min 1200°C~1400°C: 25°C/min 1400°C~Final Temp.: 20°C/min	1500 °C	5 min

3. 밀도측정

소결시편의 밀도측정은 ASTM C373-72에 준하여 합수법에 의해 측정하였다(식 1).

$$\text{Bulk Density(g/cm}^3\text{)} = W_d / (W_{\text{sat}} - W_{\text{sus}}) \quad \text{-- 식 (1)}$$

W_d = Drying Weight(g)

W_{sat} = Saturation Weight(g)

W_{sus} = Suspension Weight(g)

4. 3점 굴곡강도 시험

시편의 면은 SiC 연마지 #800, #1000, #1200의 순으로

연마한 후 20 μ m의 다이아몬드 연마재로 기계연마를 실시하였다. 시편의 평행도를 ± 0.01 mm로 하여 마주보는 면이 평행하게 하였으며, 연마재 잔류물이 남아 있지 않도록 아세톤에서 10분간 초음파 세척한 후 증류수에서 10분간 세척하였다. 가공이 끝난 시편은 상온에서 하루(24시간) 동안 보관하였다.

각각의 시편을 만능시험기(Model RB302, R&B Inc., Daejeon, Korea)의 지지대 중앙에 올려놓고 0.5mm/min 크로스헤드 속도로 지르코니아가 파절될 때까지 시편의 중앙에 수직으로 하중을 적용하였다(Fig. 1).

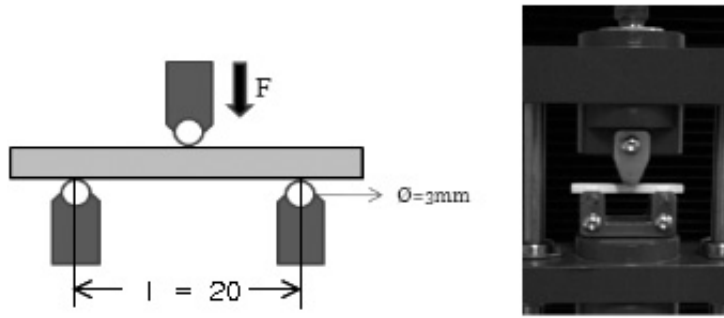


Fig. 1. Specimen configuration of three point flexure test

킬로그램중(kgf)으로 얻어진 하중은 뉴턴(N)으로 전환한 후 다음의 공식에 따라 계산하였으며 계산식은 다음과 같다(식 2).

$$\text{굴곡강도(Mpa)} = \frac{3Pl}{2bd^2} \quad \text{----- 식 (2)}$$

P : 파절 순간의 힘 (N)

b : 시편의 폭 (mm)

d : 시편의 높이 (mm)

l : 지지대 사이의 거리 (mm)

5. 통계처리

통계처리는 SPSS(Statistical Package for Social Science 12.0, SPSS Inc, USA)를 사용하여 분석하였다. version 12(SPSS Inc.)시스템을 사용하였으며 각 그룹의 평균은 일원분산분석(one-way ANOVA)으로 95%의 유의수준에서 검정하였다.

6. 미세구조 관찰

일반소결한 시편과 마이크로웨이브 소결한 시편의 표면 변화와 시편의 미세구조를 조사하기 위하여 파절된 표면과 연마된 표면을 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, Philips XL30 S FEG, Netherland)으로 관찰하였다.

연마된 표면의 미세구조를 관찰하기 위하여 SiC 연마지

#2000까지 연마한 후 20 μ m의 다이아몬드 연마재로 연마를 실시하였으며 각 시편의 최종소결온도인 마이크로웨이브 소결의 1500 $^{\circ}$ C와 일반소결의 1550 $^{\circ}$ C보다 50 $^{\circ}$ C 낮은 온도에서 thermal etching 하였다.

III. 결 과

1. 소결 조건에 따른 밀도 변화

소결방법과 최종소결온도에서의 유지시간에 따른 밀도 변화를 알아보기 위하여 일반적인 가열 소결로와 마이크로웨이브 소결로를 이용하여 4mm 두께의 지르코니아 시편을 소결한 후의 평균밀도값과 소결시간을 나타내었다 (Table 3). 일반 전기로에서 소결한 시편의 밀도가 마이크로웨이브 소결로에서 소결한 시편의 밀도보다 낮았으며, 일반 전기로의 경우 소결 온도가 1550 $^{\circ}$ C 에서 30분 정도를 소결해야만 이론밀도에 가까운 치밀화를 이룰 수 있음을 볼 수 있었다(a). 하지만 마이크로웨이브 소결에서는 1500 $^{\circ}$ C에서 5분 정도의 소결로도 매우 치밀화된 소결체를 얻을 수 있음을 알 수 있었다(b). 4mm 두께의 지르코니아 시편을 일반적인 가열 소결로와 마이크로웨이브 소결로에서 1500 $^{\circ}$ C까지 올려 5분간 유지하여 소결한 시간은 일반적인 가열 소결의 경우 421분 이었으며, 마이크로웨이브 소결의 경우 41분 36초가 소요되어 마이크로웨이브 소결로에서 소결하는 시간이 10배 이상 짧았다.

Table 3. Density change by conventional and microwave sintering times

Group	Density (g/cm ³)	Hold Time (min)	Final Temp. (°C)	Total Firing Time (min)
CH5 ¹⁵⁰⁰	5.990	5	1500	421
CH5 ¹⁵⁵⁰	5.990	5	1550	431
CH30 ¹⁵⁰⁰	6.042	30	1500	446
CH30 ¹⁵⁵⁰	6.087^a	30	1550	456
CH60 ¹⁵⁰⁰	6.077	60	1500	476
CH60 ¹⁵⁵⁰	6.060	60	1550	486
MH5 ¹⁴⁵⁰	6.056	5	1450	39.1
MH5 ¹⁵⁰⁰	6.081^b	5	1500	41.6
MH30 ¹⁴⁵⁰	6.080	30	1450	64.1
MH30 ¹⁵⁰⁰	6.105	30	1500	66.6
MH60 ¹⁴⁵⁰	6.123	60	1450	94.1
MH60 ¹⁵⁰⁰	6.104	60	1500	96.6

2. 시편 두께에 따른 밀도 변화

지르코니아 시편의 두께가 1mm, 4mm, 7mm, 10mm인 시편을 일반적인 가열 소결로와 마이크로웨이브 소결로에서 소결한 후의 평균 밀도값과 소결시간은 다음과 같다 (Table 4).

Table 4. Density changes by thickness in different sintering methods

Group	Density (g/cm ³)	Thickness (mm)	Sintering Time (min)
CT1	6.148	1	421
CT4	5.990	4	
CT7	6.078	7	
CT10	6.059	10	
MT1	6.139	1	41.6
MT4	6.081	4	
MT7	6.088	7	
MT10	6.076	10	

그러나 마이크로웨이브 소결법으로 1500°C에서 5분간 소결한 10mm 두께의 시편에서는 균열이 발생하였다(Fig. 2-(b)).

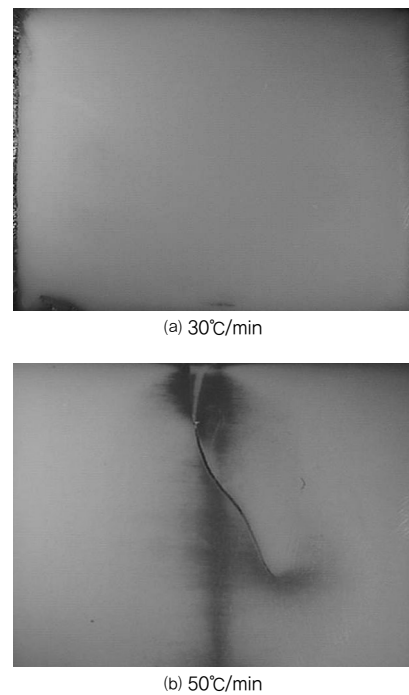


Fig. 2. Surface images of microwave sintered specimens by different heating rates (20~400°C). (a) 30°C/min and (b) 50°C/min

3. 초기 승온속도 변화에 따른 파절양상 및 밀도 변화

마이크로웨이브 소결 시 두꺼운 시편의 파절양상을 관찰하기 위하여 두께가 10mm인 시편의 400℃까지 초기 승온속도를 20℃/min, 30℃/min, 40℃/min로 달리하여 마이크로웨이브 소결로에서 소결한 후의 평균 밀도 값은

다음과 같다(Table 5). 승온속도가 50℃/min인 시편과 승온 속도를 20℃/min, 30℃/min, 40℃/min로 낮추어 승온시킨 지르코니아 시편의 밀도는 차이가 거의 없었으며, 승온속도가 50℃/min인 시편에서 보였던 균열도 발생하지 않았다.

Table 5. Density changes by the temperature increasing speed of (a) 20℃/min, (b) 30℃/min, (c) 40℃/min.

Group	Density (g/cm ³)	Room Temp.~400℃ (°C/min)	Sintering Time (min)
MS20	6.056 ^a	20	53
MS30	6.050 ^b	30	46.7
MS40	6.067 ^c	40	43.5
MS50(MT10)	6.076	50	41.6

4. 소결방법에 따른 굴곡강도

소결방법에 따른 굴곡강도를 알아보기 위하여 일반소결로에서 1550℃까지 올려 30분간, 마이크로웨이브 소결로에서 1500℃까지 올려 5분간 소결한 시편의 평균 굴곡강

도의 값은 마이크로웨이브 소결한 경우 631.34MPa였으며 <Table 6>과 같다. 일반소결한 경우 591.6MPa로 마이크로웨이브 소결한 시편의 강도가 높았으나, 두 군 간의 차이는 유의하지 않았다(p>0.05).

Table 6. Mean and standard deviations of the flexural strength

Group	Heating type	Final Temp. (°C)	Hold Time (min)	Mean density (g/cm ³)	Mean strength (MPa)	SD	Sintering Time (min)
CB	Conventional sintering	1550	30	6.086	591.63	109.5	456
MB	Microwave sintering	1500	5	6.080	631.34	164.1	41.6

5. 미세구조 관찰

굴곡강도를 측정한 시편의 파단면을 관찰한 결과 마이크로웨이브 소결한 시편의 미세구조 의 경우 기공이 없는 치밀한 조직을 보였으나(Fig. 3 M2-(a)), 일반적인 소결 방법으로 소결한 시편의 미세구조에서는 기공이 다수 존재하는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 3 C2-(b)).

파절된 시편을 연마하여 미세구조를 관찰한 결과 마이

크로웨이브 소결한 시편의 경우 기공이 없는 치밀한 구조를 보였으나 일반소결한 시편의 경우 약간의 기공을 관찰하였으며, 40,000배로 확대한 사진(M3, C3)에서는 일반소결한 시편의 경우 결정 성장으로 인하여 마이크로웨이브 소결한 것 보다 입자의 크기가 큰 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4).

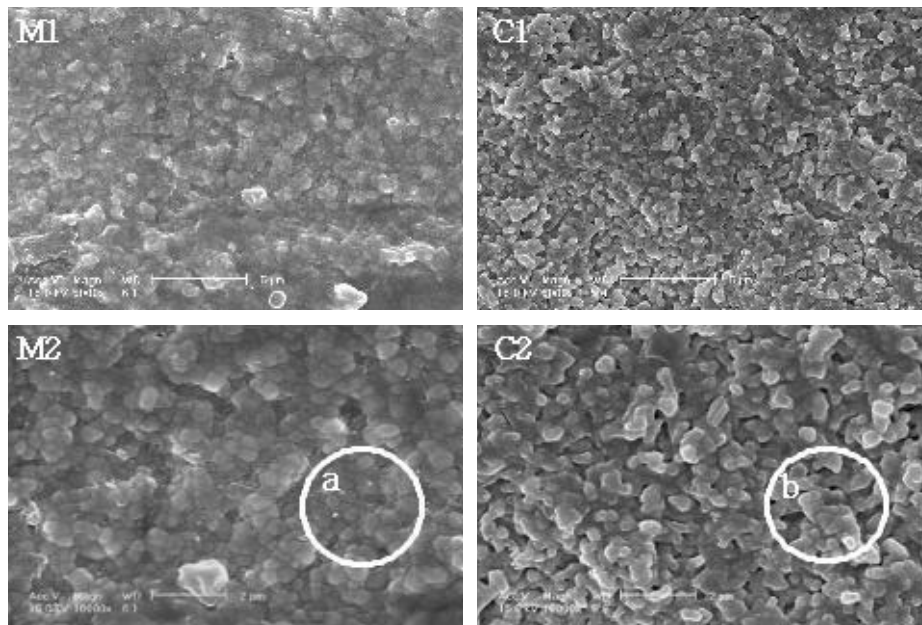


Fig. 3. SEM images showing fracture surface microstructures of the microwave sintering zirconia(M1, M2) and conventional sintering zirconia(C1, C2)

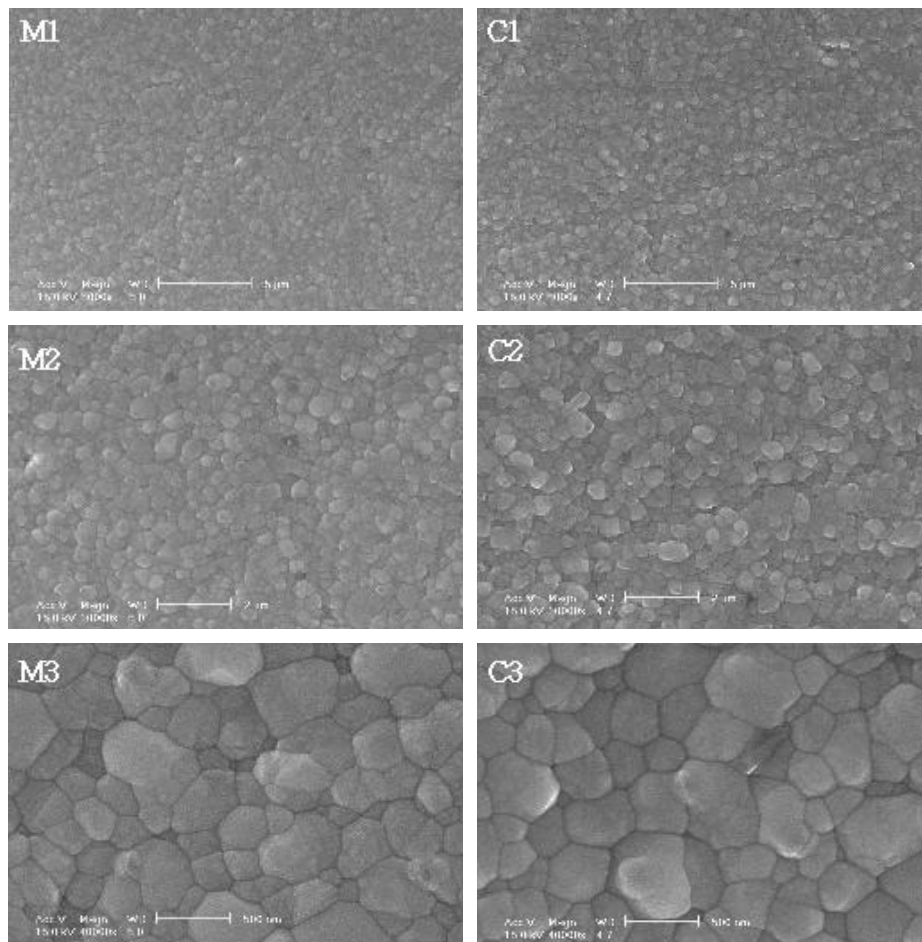


Fig. 4. SEM images showing polishing surface micro-structures of the microwave sintering zirconia(M1~M3) and conventional sintering zirconia(C1~C3)

IV. 고찰

일반적인 가열소결은 소결 오븐이 가열되고 이 열이 대상물에 전달되어 소결되는 방식이나 마이크로웨이브 소결은 대상체만을 가열시킨다. 마이크로웨이브 에너지를 대상체에 전달시켜 주는 방식으로는 혼합 가열 방식과 단일 가열 방식의 방법 등이 있으며 주로 혼합 가열 방식을 채택하게 된다. 대부분의 산화물 계통 세라믹의 경우 낮은 온도에서는 2.45 GHz 주파수의 마이크로파를 흡수하지 않으므로 마이크로파를 흡수하여 고온으로 발열시키기 위하여 탄화규소 서셉터(SiC, susceptor)를 사용한다. 낮은 온도에서는 탄화규소가 소결로 내의 대부분의 마이크로파를 흡수하고 지르코니아보다 훨씬 빠르게 가열된다. 그러므로 지르코니아는 낮은 온도에서는 탄화규소로부터의 전도열에 의해서만 가열되며 hot spots이나 thermal runaway같은 마이크로파에 대한 지르코니아의 역 반응(adverse reaction)을 피할 수 있다(김근배, 2007).

지르코니아와 탄화규소 서셉터의 온도가 올라감에 따라 지르코니아에 흡수되는 마이크로파의 상대적인 양이 증가하는데 500~600℃ 이상에서는 지르코니아의 대부분의 가열이 마이크로파의 흡수를 통한 자체 가열로부터 이루어진다. 마이크로파를 이용한 세라믹 소결의 장점으로는 작업시간이 짧고 에너지 소비가 적으며 제품의 균질성을 증가시킨다는 점이다. 마이크로파와 세라믹 재료들과의 상호 작용에 의해 발생된 열은 세라믹의 부피발열을 일으키고 매우 빠른 소결이 이루어지게 된다. 소결이 빠르게 이루어지면 입자성장 시간이 감소되어 더 작은 크기의 입자가 생성되며 미세 구조는 보다 더 균일하게 나타나므로 강도는 증가하게 된다(Weertman & Averbach, 1997).

전통적인 가열소결 방식은 소결 시간이 길어 입자의 크기가 커질 수 있는데 마이크로웨이브 소결은 작고 미세한 입자 크기를 만들며 균일한 미세 구조를 통한 물성 증진이 가능하여 새로운 복합 재료 및 난소결성 재료를 소결하는데 응용할 수 있다.

본 실험에서는 최종 소결온도에서 유지한 시간을 달리한 소결법에 따른 밀도의 변화를 관찰할 수 있었다. 마이크로웨이브 소결한 시편 MH51500의 경우 1500℃까지 승온시켜 5분간 유지하여 소결하는데 걸리는 시간은 41

분 36초였으며, 일반소결로에서 동일한 최종 소결온도와 유지시간에서 소결한 시편 CH5¹⁵⁰⁰의 7시간 1분과 비교하여 10배 이상의 시간적 효율을 나타내었다. CH5¹⁵⁰⁰와 MH5¹⁵⁰⁰을 최종소결온도에서 5분간 유지한 후의 밀도는 각각 5.990g/cm³와 6.081g/cm³로 마이크로웨이브 소결한 시편의 경우가 일반 소결한 경우보다 높았으며 짧은 소결 시간에도 불구하고 이론밀도에 가까운 밀도를 나타내었으며, 일반소결의 경우 소결 온도 1550℃에서 30분 정도를 소결해야만 이론밀도에 가까운 치밀화를 이룰 수 있음을 볼 수 있었다. 일반 소결한 경우 1500℃이상의 온도에서 30분 이상 유지하여야 이론밀도에 가까운 밀도를 얻을 수 있었으나 마이크로웨이브 소결한 경우 1450℃에서 5분간 소결한 MH51450에서도 이론밀도에 가까운 치밀화를 나타내었다.

이러한 결과는 Charmond 등(2010)의 결과와 같았으며, 강원술(2007)의 경우 일반소결로에서 소결한 시편의 밀도가 약간 높았으나, 이는 다양한 소결조건에 따른 차이로 보여진다.

두께를 달리한 시편을 일반소결과 마이크로웨이브로 소결한 결과 마이크로웨이브 소결한 시편의 밀도가 일반소결한 시편의 밀도보다 높았으며 두께 변화에 따른 밀도의 변화도 안정적이어서 자체 발열에 의한 소결 효과가 높음을 알 수 있었다. 그러나 마이크로웨이브 소결한 10mm 두께의 시편에서 균열이 발생하였으며 마이크로웨이브 소결 시의 문제점 중의 하나인 급격한 온도상승으로 인한 파절로 보고 400℃까지의 초기 승온 속도를 50℃/m에서 20℃/m, 30℃/m, 40℃/m으로 낮추어 소결한 결과 균열이 발생하지 않았으며, 밀도의 차이도 보이지 않았다. 이러한 결과로 미루어 두꺼운 지르코니아의 소결 시 파절양상은 급속한 승온의 경우 열충격에 의한 파손이 발생하며, 재료의 특정부위에 바람직하지 못한 hot spot이 발생하고 이로 인한 열충격이 균열을 일으키는 원인으로 생각된다. 이러한 열충격을 제어하기위한 방법으로 초기 승온 속도의 최적화가 마이크로파를 이용한 세라믹 재료의 소결에서 가장 중요한 공정 변수가 될 것이다.

소결방법에 따른 3점 굴곡강도의 실험 결과 마이크로웨이브 소결한 균의 경우의 굴곡강도가 631.34MPa로 일반적인 방법으로 가열소결한 균의 591.63MPa보다 높아 밀도가

높은 경우 굴곡강도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있으며, 마이크로웨이브로 1500℃에서 5분간 소결한 시편의 물리적 성질이 일반소결로에서 1550℃로 30분간 소결한 경우보다 좋음을 증명하였다. 마이크로웨이브 소결한 균

의 경우 파절양상은 compression curl이 형성되며 V자형 조각이 떨어져 나오는 파괴양상을 보여 medium-high energy failure 또는 high energy failure 양상을 보였다(Fig. 5).

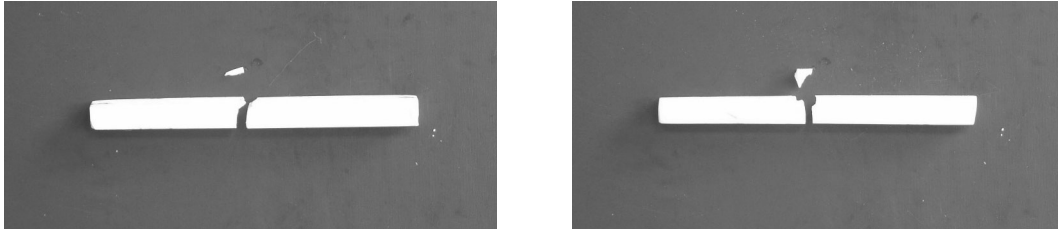


Fig. 5. Typical failure patterns of zirconia specimens sintered by microwave furnace

일반소결로에서 1550℃까지 올려 30분간, 마이크로웨이브 소결로에서 1500℃까지 올려 5분간 소결한 시편의 미세조직사진을 관찰한 결과 마이크로웨이브 소결한 시편의 경우 기공이 없는 치밀하고 균질한 결정을 갖는 표면을 관찰하였다. 소결온도와 소결시간이 작은 마이크로웨이브 소결의 경우 가열 초기 치밀화가 빠르게 일어나 전체적인 소결시간을 단축시킬 수 있으며 입자의 성장이 억제되어 종래의 소결법보다 일반적으로 작은 입자크기를 나타낼 수 있는 것으로 보인다.

마이크로웨이브 소결의 경우 내부 및 부피발열에 의해 시편 내부의 온도구배 및 열 흐름 방식이 일반 소결과 반대 현상을 나타내며 이런 특성으로 인해 복잡한 시편도 매우 빠르고 균일하게 소결할 수 있고 열응력을 감소시켜 균열방지 및 미세한 구조를 나타낼 수 있기 때문에 풀이된다(Sutton, 1989).

V. 결 론

치과용 지르코니아를 소결하기 위한 기존의 전기로 소결방식을 대신하여 소결시간 및 에너지를 절약할 수 있는 마이크로웨이브 소결방식을 이용하여 치과용 지르코니아 소결체의 물성을 소결시간, 최종소결온도, 소결체의 두께에 따라 측정 비교하였다. 마이크로웨이브 소결은 가열방식이 기존의 복사열에 의한 대상체 가열이 아닌 자체발열에 의한 가열로 일반 전기로에서 급격한 승온 시 발생될

수 있는 열충격에 의한 미세구조의 결함을 방지할 수 있는 소결방식이다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 기존 전기로의 온도제어보다 온도의 정확한 유지 및 제어가 어려워 그동안 사용 및 발전이 미흡하였다.

본 연구에서는 미세 시분할방식의 마그네트론 구동방식을 사용하는 마이크로웨이브 소결로(UMF-01, Unicera, Korea)를 사용하여 마이크로웨이브로 소결한 시편과 일반 전기로로 소결한 시편의 밀도, 굽힘강도를 측정하고 미세구조관찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 4mm 두께의 지르코니아 시편을 일반적인 가열 소결로와 마이크로웨이브 소결로에서 1500℃까지 올려 5분간 유지하여 소결한 시간은 일반적인 가열 소결의 경우 421분, 마이크로웨이브 소결의 경우 41분 36초가 소요되어 마이크로웨이브 소결이 10배 이상의 시간적 효율을 보였다.

2) 일반전기로 소결의 경우 1550℃에서 30분 소결한 경우 6.087g/cm³으로 이론밀도 6.10g/cm³ 기준으로 99.8%의 소결률을 보였으며, 소결에 소요된 시간은 456분 이었다.

3) 마이크로웨이브 소결의 경우 1500℃에서 5분 소결한 경우 6.081g/cm³으로 이론밀도의 99.6%의 소결률을 보였으며, 소결에 소요된 시간은 41분 36초 이었다.

4) 시편의 두께에 따른 밀도의 차이는 보이지 않았지만 마이크로웨이브 소결에서 10mm의 두꺼운 시편에서 균열

이 발생 하였다.

5) 400℃이하 저온의 건조단계에서 승온 속도를 조절함으로써 두께가 큰 시편에서 발생되었던 균열을 억제 할 수 있었고 이론밀도에 가까운 치밀한 지르코니아 소결체를 얻을 수 있었다.

6) 소결방법에 따른 굴곡강도를 측정 한 결과 일반소결로에서 1550℃까지 올려 30분간, 마이크로웨이브 소결로에서 1500℃까지 올려 5분간 소결한 시편의 굴곡강도는 각각 591.63MPa, 631.34MPa이었으며 유의한 차이는 없었다 ($p > 0.05$).

7) 미세조직을 관찰한 결과 마이크로웨이브 소결한 시편이 일반전기로 소결한 시편보다 기공이 없는 미세하고 균질한 결정상을 나타내었다.

이상의 결과로 마이크로웨이브 소결을 이용한 치과용 지르코니아 세라믹의 소결체를 임상적으로 이용할 경우 일반 전기로에 비하여 좋은 소결밀도, 굴곡강도를 가지고 있었으며, 상 안정성의 경우 일반소결로에 비하여 안정함을 보여주었다. 그러나 지르코니아는 소결온도, 소결시간 등이 입자크기, 기공률에 영향을 미치며 초기의 급격한 가열로 인한 파절가능성이 존재하므로 정확한 소결조건을 찾는 지속적인 연구가 필요할 것이다.

참 고 문 헌

강원술. 마이크로파 소결한 치과용 3Y-TZP 블록의 기계적 특성, 연세대학교 대학원 석사학위논문, 2007.

김근배. 마이크로웨이브 소결 과정이 CAD/CAM 지르코니아 코아의 적합도에 미치는 영향. 연세대학교 대학원 박사학위논문, 2007.

ASTM C373-72, Water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products, 1982.

Charmond S, Carry CP, Bouvard D. Review

Densification and microstructure evolution of Y-Tetragonal Zirconia Polycrystal powder during direct and hybrid microwave sintering in a single-mode cavity. *J Eur Ceram Soc.* 30, 1211-1221, 2010.

Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater.* 24, 299-307, 2008.

Kim JY, Seo BC, Oh HK. Toughness Mechanism and Manufacturing Process of ZrO₂ Ceramics. *Bull Kor Ceram Soc.* 7, 80-88, 1992.

Menezes RR, Souto PM, Kiminami RHGA. Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies. *J Mater Process Technol.* 190, 223-229, 2007.

Oghbaei M, Mirzaee O. Microwave versus conventional sintering, A review of fundamentals, advantages and applications, *J Alloys Compd.* 494(1-2), 175-189, 2010.

Rosenblum MA, Schulman A. A review of all-ceramic restorations. *J Am Dent Assoc.* 128, 297-307, 1997.

Standard OC, Sorrell CC. Densification of Zirconia-conventional methods. *Key Eng Mater.* 251-300, 1998.

Sutton WH. Microwave Processing of Ceramic Materials, *J Am Ceram Soc.* 68(2), 376-386, 1989.

Wang H, Aboushelib MN, Feilzer AJ. Strength influencing variables on CAD/CAM zirconia frameworks. *Dent Mater.* 24, 633-638, 2008.

Weertman JR, Averback RS, Mechanical Properties. In *Nanomaterials - Synthesis Properties and Applications.* Edelstein AS, Cammarata RC, eds, 323-345, 1997.