

가압성형용 치과도재의 제조와 특성

이은희* · 최희락 · 정해용†

부경대학교 재료공학과

Fabrication and Properties of the Pressable Dental Porcelain

Eun-Hee Lee*, Hee-Rak Choi and Hae-Yong Jeong†

*Dept. of Materials Sci. and Eng., Graduate School, Pukyong National University

Dept. of Materials Sci. and Eng., Pukyong National University

(2005년 12월 7일 접수, 2006년 2월 23일 최종수정본 접수)

Abstract Pressable ceramics have many applications in the field of dental industry because of their excellent esthetic, compressive strength, chemical durability. Despite these attractive characteristics, they have not been widely used since they are very brittle and extremely sensitive to porcelain. In this study, the fabrication of pressable dental porcelain ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$) as a function of contents of Al_2O_3 , BaO and ZrO_2 were investigated. And then compressive strength, Vickers hardness, density and thermal expansion coefficient (TEC) tests have been carried out to evaluate properties of pressable dental porcelain fabricated. The property of pressable dental porcelain fabricated by adding of 15% Al_2O_3 and 2%BaO contents was closely approximated to that of natural tooth.

Key words pressable dental porcelain, ceramic pellet.

1. 서 론

의술의 발달과 효과적인 칩생 등에 따른 고령화가 급속히 진행되는 가운데 식생활 변화로 치아질환이 증가하고 있어, 이를 회복하기 위해서 인공치아 개발이 활발히 연구되고 있다. 수 백만년의 진화로 이루어진 자연치를 인공 치아로 대신할 수는 없지만 인공치아는 자연치의 기능과 형태¹⁾에 유사하여야 한다. 이를 위해서는 먼저 유해작용이 없어야 하며, 생체조직과 친화성을 가져야 한다. 그리고 강도, 강도 능 기계적 성질도 자연치와 같거나 이에 근사하여야 한다. 현재 치과재료로서 내부식성을 갖는 금속재료^{2,4)}나 고분자 재료³⁾가 이용되어 왔으나 이러한 재료들은 생체조직과 친화성이 양호하지 못하다.

이에 반하여 치과용 도재는 생체가 갖고 있는 Ca, P, K, Na Si 등의 원소로 이루어져 있기 때문에 일반적으로 독성이 없고 생체와의 친화성이 우수하다. 이에 따라 미국, 독일, 일본을 비롯한 세계 각국은 현재에 이르기 까지 매우 활발하게 인공치아를 개발하여 상당한 수준에 이르고 있는 데 반하여 국내 시장은 관련 산업이 영세하고, 연구·생산 기반기술이 아직 개발단계에 있어서 대부분의 치과재료가 수입에 의존하고 있는 실정이다.⁶⁾ 따라서 본 연구는 가압용 치과도재를 제조하고, 이 것의 자

연지에 근사한 자료를 얻고자 구성 성분의 변화에 의한 치과도재의 기계적, 물리적, 화학적 성질에 대해서 기초적인 조사를 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제조

치과용 도재의 기본조성은 상석류($6\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$)와 백류석($4\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, leucite)의 혼합조성으로 하였다. 조성 범위는 상태도상에서 유리질 프리트(glass frit)가 형성되는 범위⁷⁾로 하여 Table 1과 같이 SiO_2 의 양이 제일 적은 50%를 기준시편(I)으로 하였고, 60% SiO_2 (II)로, 그리고 SiO_2 의 양이 가장 많은 70%를 (III)로 구분한 후 Al_2O_3 와 ($\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$) 성분의 양을 조절하였다. 또한 Al_2O_3 조성은 5~25% 범위에서 5%씩 조절하고, ZrO_2 조성은 12~21%에서 3% 간격으로 변화하여 이들 화학조성의 영향을 조사하였다. 그리고 BaO의 영향을 조사하기 위해 BaO 조성은 2% 간격으로 변화하여, 15% Al_2O_3 일 때 0~4%, 18% Al_2O_3 일 때 2~4%의 범위에서 BaO의 영향을 조사하였다.

유리질 프리트는 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-CaO-BaO}$ 조성을 알루미나유발에서 아주 미세하게 분쇄+혼합한 후 45 μm 의 표준체로 분급한 다음 이들 분말을 백금노기에 상입하여 1500°C 전기로에서 2시간 동안 유지하여 용

†E-Mail : jeonghy@pknu.ac.kr

Table 1. Chemical compositions of specimens.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	BaO
I	50	20	-	10	8	7	5
II	60	12	-	12	8	4	4
III	70	13	-	9	3	3	2
Al ₂ O ₃	70~50	5~25	-	12	8	3	2
ZrO ₂	63~54	-	12~21	12	8	3	2
BaO at 15%Al ₂ O ₃	62~58	15	-	12	8	3	0~4
BaO at 18%Al ₂ O ₃	57~55	18	-	12	8	3	2~4

해한 후 이를 물에 급냉하여 제조되었다. 루사이트(leucite)는 SiO₂-Al₂O₃-K₂O를 4:1:1의 몰비로 구성하고, 용제 역할, 열팽창계수의 조정, 강도 및 경도 보강 등에 필요한 성분을 소량 첨가^{8,9)}하고, 유리질 프리트의 제조와 같은 방법으로 이 조성들을 알루미늄나유발에서 미세하게 혼합한 후 45 μm의 체로 걸러낸 분말을 1450°C 전기로에 30분간 용해하여 물에 급냉하여 제조되었다. 펠리트(Pellet)는 유리질 프리트와 루사이트(5~30 wt%)를 균일분산 혼합하고, 원기둥 모양으로 성형을 한 후 850~900°C에서 30분간 가열하여 만들어졌다.

2.2 기계적 특성

경도는 결합제거와 경면을 위해 400~2000번의 에머리 페이퍼와 1 μm의 다이아몬드 페이스트(paste)로 연마한 후 비커스경도기를 사용하여 2.5 kgf의 하중으로 무질서하게 측정된 10개 값중 최고값과 최저값을 뺀 것을 산술평균하여 경도값으로 하였다. Table 2에 나타낸 바와 같이 ISO 표준¹⁰⁾에 비교하여 제조된 펠리트 성형체 시편은 직경 12φ, 길이 6 mm의 원통형으로 성형소결한 후 압축강도를 측정하였다.

2.3 조직적 특성

시편의 표면조직관찰은 10 μm 다이아몬드 페이스트 연마와 0.1 μm 알루미늄 분말로 연마한 후 Pt을 코팅하여 주사전자현미경을 사용하여 펠리트의 표면을 관찰하였다. 상분석은 X-선 회절기(XRD)를 사용하였고, XRD 회절조건은 CuKα, 30 kV, 25 mA, 측정범위는 20~80(2θ)이었다.

Table 2. Standards of dental ceramics.

Standard	ISO
Flexural Strength	50 MPa or more
Chemical Solubility	0.05% or less
TEC at 25~500°C	7~8×10 ⁻⁶
Compressive Strength	150~600 MPa
Vickers Hardness	-

2.4 물리화학적 특성

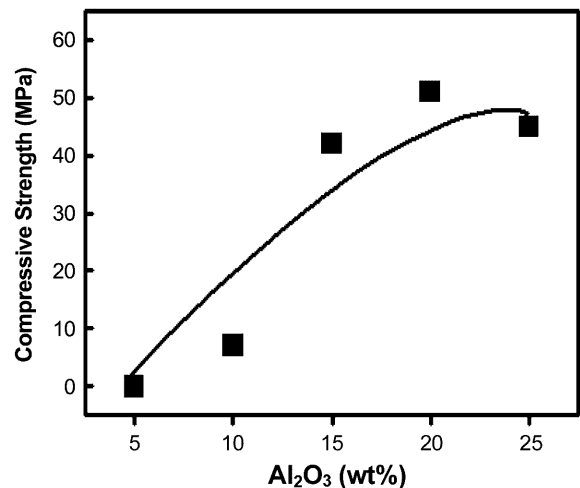
펠리트의 밀도는 자동밀도측정기를 사용하여 측정하였고, 열팽창계수(TEC)는 Dilatometer에서 상온에서 1000°C까지 25°C/min의 가열속도로 승온하면서 측정하였다. 용해성은 80°C 항온조내에서 12×12×6 mm 시편을 4% acetic acid에 침지하여 24시간 유지 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Al₂O₃ 양의 변화에 따른 기계적 특성

Fig. 1은 Al₂O₃ 함량에 따라 얻은 펠리트의 압축강도를 나타낸 것이다. 그림을 보면 알 수 있듯이 Al₂O₃ 양이 증가할수록 압축강도 값이 51 MPa까지 증가하지만 Al₂O₃ 함량이 20% 기준으로 25% 함유시에는 51 MPa에서 45 MPa로 차츰 감소하는 경향이 보인다. 이것은 Al₂O₃가 10~20 wt%일 때 유리질이 되기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 2는 Al₂O₃ 함량에 따른 펠리트의 비커스 경도값을 나타낸 것이다. Al₂O₃ 함량이 5%, 10%, 15%일 때 경도값이 각각 416, 440, 500으로 Al₂O₃ 함량이 증가할수록 경도값은 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고

**Fig. 1.** Effect of Al₂O₃ contents on compressive strength of pellet.

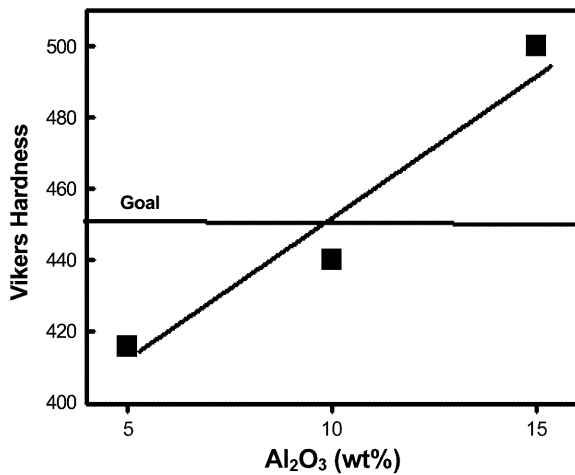


Fig. 2. Effect of Al₂O₃ contents on Vickers hardness of pellet.

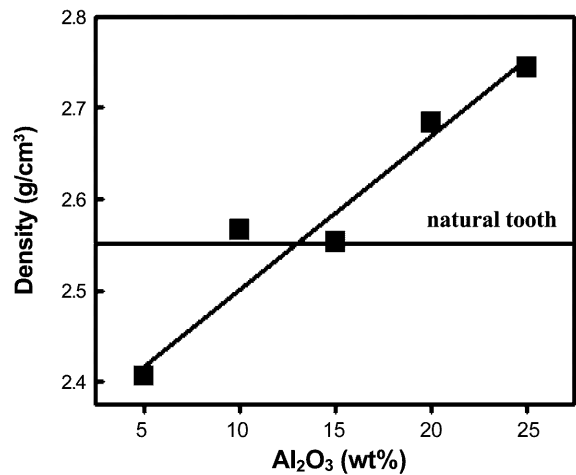


Fig. 3. Relation between density and Al₂O₃ contents.

Al₂O₃ 함량이 15%일 때 경도값은 500으로 이 값은 일반 외국산 시제품의 경도값인 450을 목표값으로 하여 비교하였을 때 10% 이상의 값을 알 수 있다. 그리고 Al₂O₃ 함량이 20% 이상일 때는 소성이 되지 않아 발생한 다공성으로 인하여 경도를 측정할 수 없었다.

3.2 물리적 특성

Fig. 3은 Al₂O₃ 함량에 따른 펠리트의 밀도를 나타낸 것이다. 5%Al₂O₃ 일 때 2.4 g/cm³, 25% 일 때는 2.7 g/cm³로 Al₂O₃ 함량의 증가에 따라 밀도는 증가하였다. 밀도가 2.32 g/cm³인 SiO₂ 기지에 밀도가 3.97 g/cm³인 Al₂O₃ 함량이 증가할수록 밀도가 높아져, Al₂O₃ 함량이 10%~15%에서 자연치아와 유사한 2.5 g/cm³의 밀도를 나타냈다.

Fig. 4는 Al₂O₃ 함량에 따른 펠리트의 열팽창계수를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 온도가 올라감에 따라 Al₂O₃ 함량이 10~20%일 때는 서서히 증가하는 것을 알 수 있으나 Al₂O₃ 함량이 25%일 때는 전자에 비하여 급격히 증가함을 보인다. 이것은 25%일 때 소성이 되지 않은 시료가 온도 상승으로 소성되면서 열팽창계수가 급격히 증가된 것으로 사료된다.

Fig. 5는 Table 2에 나타난 ISO 규격에 따라 온도가 500일 때 Al₂O₃ 함량에 따른 펠리트의 열팽창 계수를 나타낸 그림이다. 목표치와 비교하여 15%일 때가 8.9×10⁻⁶으로 가장 근사한 값을 나타냈고 25%일 때는 시료의 소성 불균일로 인하여 열팽창계수가 편차가 크게 벗어난 값을 나타냈다.

Fig. 6은 Al₂O₃ 함량의 변화에 따른 소성된 펠리트의 표면을 관찰한 것이다. 5~15%Al₂O₃일 때는 Fig. 6(A,B)와 같이 소성이 잘 되어 매끈한 표면상태를 나타냈으나 25%Al₂O₃일 때는 Fig. 6(C)와 같이 소성이 잘 이뤄지지 않은 상태를 나타내고 있다.

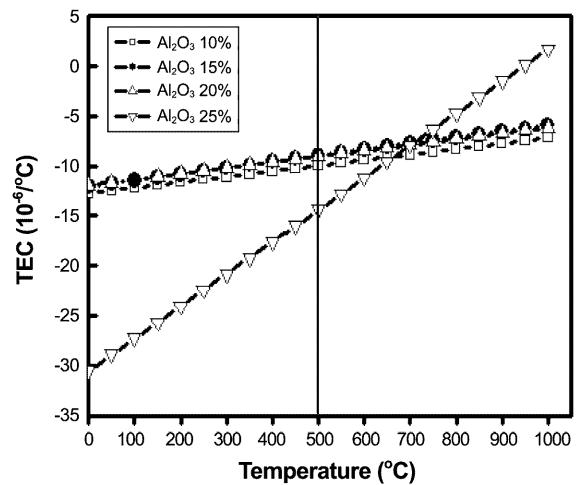


Fig. 4. Effect of Al₂O₃ contents on thermal expansion coefficient of pellet in the temperature range from R.T to 1000°C.

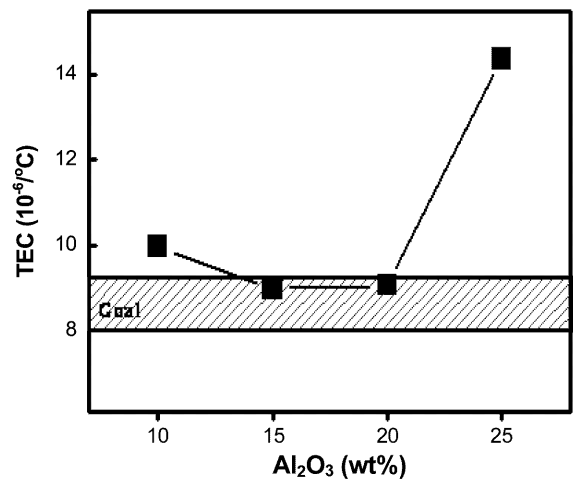


Fig. 5. Effect of Al₂O₃ contents on thermal expansion coefficient of pellet at 500°C.

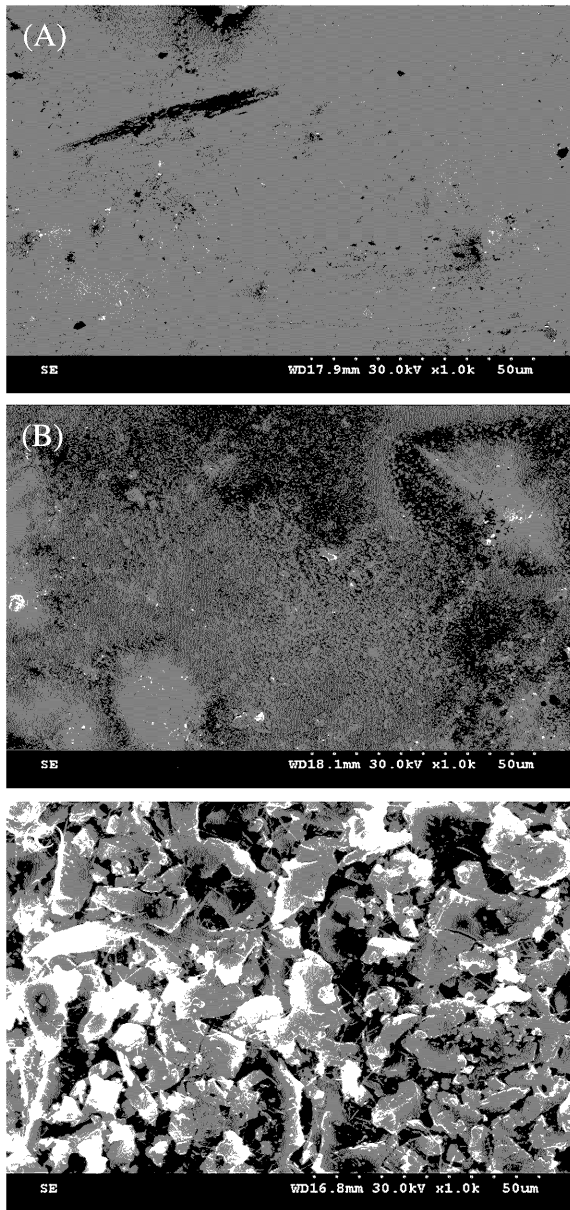


Fig. 6. SEM micrographs for pellet surface after firing treatment with change of Al₂O₃ contents, (A) 5%Al₂O₃, (B) 15%Al₂O₃, (C) 25%Al₂O₃.

3.3 화학적 특성

Fig. 7은 Al₂O₃ 함량에 따른 펠리트의 용해도를 나타낸 것이다. Al₂O₃ 함량이 15%까지는 매우 완만한 증가 경향을 나타내다가 Al₂O₃ 함량이 15% 이후로 다소 급격하게 용해도가 상승하는 것을 알 수 있었다. 이것은 15%Al₂O₃ 이후로는 소성과 성형성이 좋지 않아 기공이 증가하여 반응면적이 증가했기 때문이라고 사료된다.

Table 3은 Al₂O₃양에 따른 재료적인 특성을 Table 2의 화학조성을 프리트로 제조한 후 분석한 결과를 나타낸 것이다. 5%Al₂O₃일 때는 Al₂O₃ 함량이 적어 동일 온도에

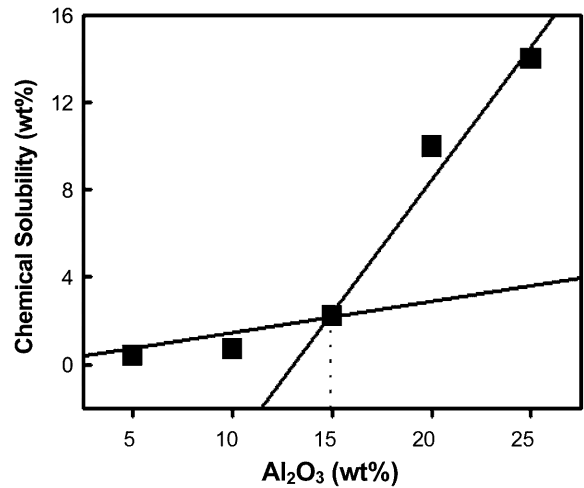


Fig. 7. Effect of Al₂O₃ contents on chemical solubility.

Table 3. The influence of Al₂O₃ contents on properties of pellet.

Al ₂ O ₃ (wt%)	5	10	15	20	25
Compressive Strength (MPa)	0	7	42	51	45
Vickers Hardness	416	440	500	-	-
Density(g/cm ³)	2.41	2.57	2.55	2.68	2.74
TEC at 25~500°C	-	9.97	8.98	9.06	14.39
Phase	Gl.	-	Gl.	-	Cry.
Chemical Solubility(%)	0.4	0.7	2.2	10	14

서 쉽게 녹아 형태를 유지할 수 없었던 반면에 Al₂O₃ 함량이 많을수록 소성은 잘 되지 않았다. 그 외에도 압축강도, 밀도, 연신 등을 분석한 결과 Al₂O₃ 함량이 15%일 때가 Table 2의 표준치에 비교하여 가장 근사한 물성치를 나타냈다.

3.5 BaO 첨가의 영향

Fig. 8은 Al₂O₃ 함량이 각각 15%, 18%일 때 BaO의 변화량에 따른 펠리트의 압축강도를 나타낸 것이다. 15%Al₂O₃일 때 BaO 함량이 0%, 2%, 4%일 때 압축강도는 각각 53 MPa, 105 MPa, 176 MPa로 BaO의 함량이 증가할수록 강도값이 증가하고, 18%Al₂O₃일 때는 조금씩 감소하는 경향이 있었다. 이것은 BaO가 기공을 없애는 역할을 하는 데 15%일 때는 소성과 성형성이 좋아 기공이 없어지면서 강도는 증가하였으나, 18%Al₂O₃일 때는 소성과 성형이 제대로 되지 않아 강도값이 감소하거나 큰 변화가 없는 것으로 보아 BaO의 영향이 크지 않은 것으로 사료된다.

Fig. 9는 Al₂O₃ 함량이 15%일 때 BaO의 함량에 따른 펠리트의 비커스경도값을 나타낸 것이다. BaO가 2%일

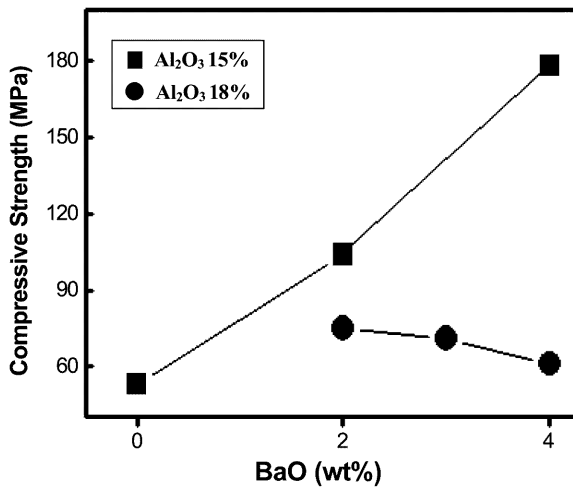


Fig. 8. Compressive strength versus BaO contents plots for 15% and 18% Al₂O₃ pellet, respectively.

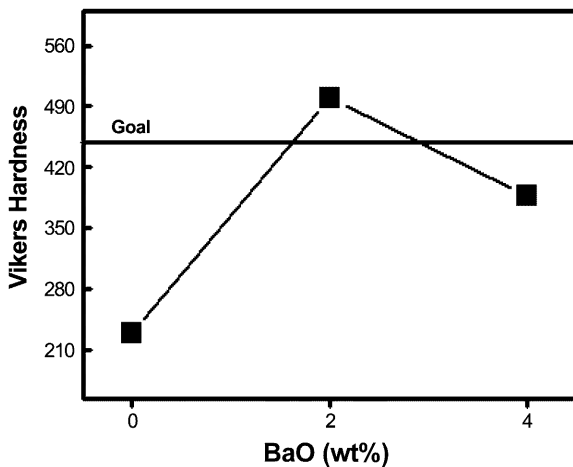


Fig. 9. Effect of BaO contents on Vickers hardness in 15%Al₂O₃ pellet.

때 경도값이 500으로 목표치에 만족한 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 4%BaO일 때는 경도값이 388로 감소하였는데, 이것은 BaO가 기공을 없애는 성질을 가지고 있으나 취성적인 성질을 가지고 있기 때문에 어떤 한계량 이상으로 첨가되면 경도값이 낮아지는 것으로 사료된다. 반면에 Al₂O₃ 함량이 18%일 때 다공질 상태로 인하여 경도값을 정밀하게 측정할 수 없었다.

3.6 물리적 특성

Fig. 10은 Al₂O₃ 함량이 15%일 때 BaO의 함량에 따른 펠리트의 밀도를 나타낸 것이다. BaO가 2%일 때의 밀도가 2.555로 가장 자연치와 가까운 밀도를 나타냈다. 이 같은 밀도는 제2상의 생성을 억제하고 입도가 작은 상태에서 밀도화¹¹⁾를 이뤄서 나타난 것으로 사료된다.

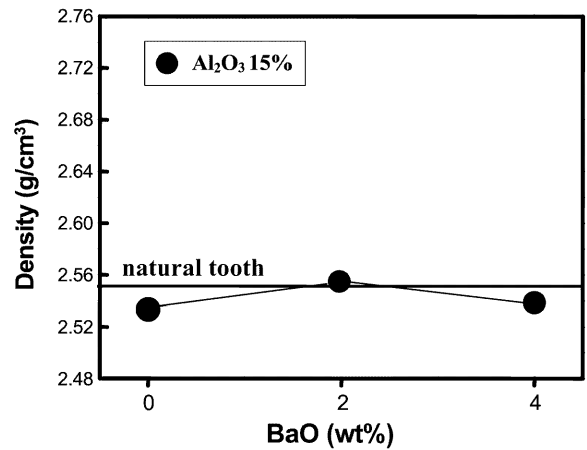


Fig. 10. Effect of BaO contents on density for 15%Al₂O₃ pellet.

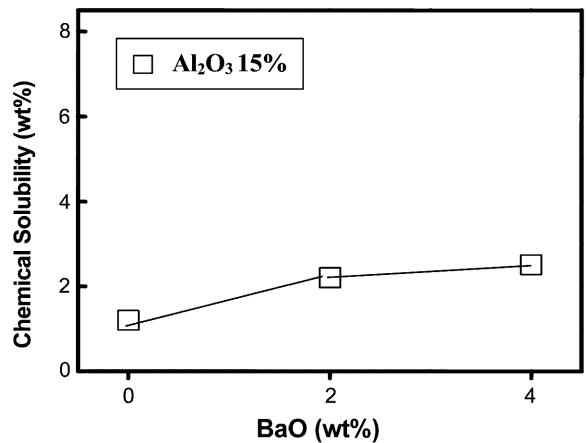


Fig. 11. Effect of BaO contents on chemical solubility for 15%Al₂O₃ pellet.

3.7 화학적 특성

Fig. 11은 Al₂O₃이 15%일 때 BaO의 양에 따른 펠리트의 용해도를 나타낸 것이다. Fig. 11에 나타낸 바와 같이 BaO가 0%, 2%, 4%일 때 용해도는 ISO 기준인 0.05% 이하의 절대값 보다 매우 큰 각각 1.2%, 2.2%, 2.5%를 나타냈고, 이것은 80°C 항온조에서 4% acetic acid의 등농도가 아닌 24시간의 등시간으로 유지하여 시편을 침지하였기 때문에 이에 따라 4% acetic acid의 기준농도가 상대적으로 높아져서 나타난 결과라고 생각된다.

3.8 Al₂O₃의 ZrO₂ 치환에 따른 특성

Fig. 12는 펠리트의 주성분중의 하나인 Al₂O₃를 ZrO₂로 치환할 경우에 그 함량에 따른 펠리트의 압축강도를 나타낸 것이다. Fig. 12에서와 같이 비교적 펠리트의 성형성이 양호한 15%Al₂O₃의 것과 비교해서 ZrO₂로 치환한 것의 압축강도는 비슷하거나 다소 높은 값을 보이고

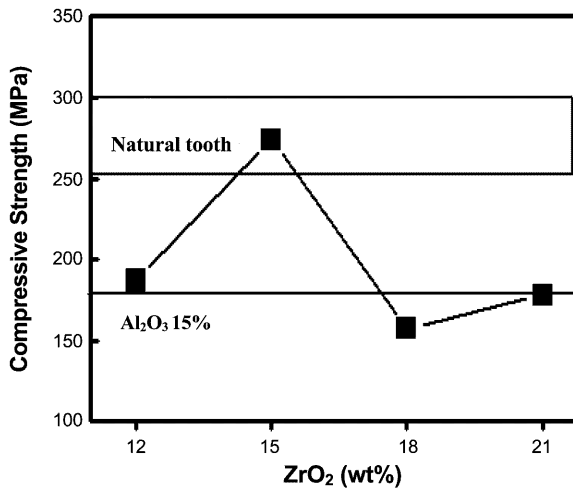


Fig. 12. Compressive strength with change of ZrO₂ contents.

있다. 특히 ZrO₂ 함량이 15%일 때가 274 MPa로 자연치와 유사한 값을 나타냈고, ZrO₂ 함량이 18% 이상부터는 압축강도가 감소하였다. 이 것은 펠리트의 ZrO₂ 함량이 많아짐에 따라 소성온도가 고온측으로 이동하기 때문에 15%Al₂O₃의 소성온도와 동일한 온도에서의 소성이 제대로 이루어지지 않았기 때문이라고 사료된다.

한편 이 같은 소성에 의한 펠리트의 성형성은 첨가성분과 그 함량에 따라 영향을 받아서 15% Al₂O₃를 기준으로 하여 이보다 양이 적을 때에는 소성시 녹아내렸고, 많을 때에는 소성이 되지 않아 분필과 같은 상태가 되어 매우 취약하였다. Al₂O₃ 대신에 ZrO₂로 치환 경우에도 15%ZrO₂을 경계로 Al₂O₃ 펠리트 성형과 유사한 특성을 나타냈다.

4. 결 론

유리질 프리트와 루사이트를 제조하고 이를 균일 혼합하여 가압성형용 치과도재인 SiO₂-15% Al₂O₃-12%K₂O-8%Na₂O-3%CaO-2%BaO 조성의 펠리트를 제조한 후 그 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 펠리트

의 압축강도는 Al₂O₃ 함량이 증가함에 따라 증가하였고, Al₂O₃ 함량이 18%일 경우에는 BaO 함량의 증가에 따라 그다지 영향을 미치지 않았다. Al₂O₃ 함량이 15%일 때 BaO가 2% 첨가된 펠리트에서 경도, 밀도, 열팽창계수는 각각 500, 2.55 g/cm³, 8.9×10⁻⁶를 나타냈으며, 이 것은 ISO와 자연치의 물성치에 근사하거나 더 높은 값으로 분석되었다. 또한 펠리트의 성형성도 Al₂O₃ 함량이 15%일 때가 가장 양호한 것으로 확인되었으며, 15%Al₂O₃ 대신에 15%ZrO₂로 치환한 경우의 압축강도가 자연치와 유사한 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 (주)지메디의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. J. MacGibbon and E. R. McCartney, *J. Austral. Ceram. Soc.*, **9**(2), 37 (1973).
2. H. S. Dobbs and J. T. Scales, *Corrosion and Degradation of Implant Materials*, Eds. by B. C. Syrett and A. Acharya, (Philadelphia, PA: ASTM), **245** (1979).
3. M. Semlitch, *Eng. Med.*, **9**, 201 (1980).
4. J. E. Feighan, V. M. Goldberg, D. Davy, J. A. Parr and S. Stevenson, *J. Bone Joint Surg.*, **77A**, 1380 (1995).
5. J. B. Park and Joseph D. Bronzino, *Biomaterials, Principles and Applications*, CRC Press **63**, (2003).
6. D.-J. Kim and J.-S. Han, *Bulletin of the Korea Ceramic Society*, **10**(5), 411 (1995).
7. P. Bansal, Narottam and R. H. Doremus, *Handbook of Glass Properties*, Academic Press. INC, **532**, (1986).
8. Bertram A. Josephson, Allan Schulman etc, *J. Prosthet Dent*, **65**, 388 (1991).
9. Y.-H. Koh, B.-S. Han and Jun-Hee Lee, *J. of the Korea Ceramic Society*, **32**(10), 1203 (1995).
10. Dental Ceramics ISO, **6872**, (1995).
11. J.-W. Ha and H.-J. Jung, *J. of the Korea Ceramic Society*, **20**(1), 55 (1983).