

3Y-TZP Zirconia 조성에서 Frit의 첨가에 의한 기계적 특성 연구

권 은 자 · 이 규 선* · 이 채 현**

(혜전대학 치기공과, 동남보건대학 치기공과*, 배재대학교 정보전자소재공학과**)

Abstract

A Study on the Mechanical Properties Based on Frit Addition in 3Y-TZP Zirconia Composition

Eun-Ja Kwon, Gyu-Sun Lee*, Chae-Hyun Lee**

Dept. of Dental Technology, Hyejeon College

*Dept. of Dental Technology, Dongnam Health College**

*Dept. of Information & Electronic Materials Engineering, Paichai University***

This study was to add crushed frit with different grain sizes to 3Y-TZP so that it could determine the mechanical properties depending on sintering temperature.

In this study, 3 types specimens were prepared in powder with respective additions of 20wt.% frit, which was sized through 24-, 48- and 72-hour ball milling with zirconia. Then, sintered pellets were tested in experiments under the temperature variations for different compositions. As a result, this study came to the following findings:

1. It was found that the higher sintering temperature and the longer ball milling time of frit led to the higher sintered density.

2. Bending strength tended to increase with higher sintering temperature and longer ball milling time of frit.

3. Hardness tended to increase with higher sintering temperature and longer ball milling time of frit.

4. However, it was found that fracture toughness didn't vary significantly depending on sintering temperature.

From these findings, it was concluded that the smaller frit grain size and the narrower particle size distribution of frit lead to the better mechanical properties.

• Key word : 3Y-TZP Zirconia, Frit, Sintering temperature.

I. 서론

치과용 세라믹은 압축강도, 내마모성, 심미성 및 생체적합성이 우수하고 화학적으로 안정성이 뛰어난 장점이 있지만 인장강도와 충격에 약하고 파절되기 쉬워 도재의 내부에 금속을 강화시킨 도재-금속 수복물이 많이 사용되었다 (McLean, 1980; Yang, 2000). 그러나 금속과 불투명도재로 인하여 빛의 굴절과 투과, 산란 및 투명도가 다르므로 심미적으로 많은 문제점이 제기되어 왔다(Choi, 1998). 이와 같은 문제점을 해결하고자 다양한 형태의 all-ceramic system이 도입되어 사용되고 있다.

최근까지 치과용 세라믹은 주로 유리침투 알루미늄 세라믹과 글라스 세라믹에 관심이 집중되어 왔다(Piddock과 Qualtrough, 1990; Bae, 2000). 알루미늄 세라믹은 글라스에 고강도의 세라믹인 알루미늄 입자를 분산 강화하여 강도를 개선한 세라믹 재료로서, 알루미늄의 함량이 증가함에 따라 강도가 개선된 반면 투명도가 감소하여 심미성이 저하되는 단점을 보였다(Johnston과 O'Brien, 1980; Olio, 1988). 글라스 세라믹은 글라스 조직에 미세결정상을 석출하여 강도의 개선을 유도한 재료로서, 심미성이 우수한 반면 결정화 과정에서 나타나는 수축으로 인해 변연적합도가 떨어지고 강도가 낮은 것 등이 문제점으로 지적되었다(Southan과 Jorgensen, 1972; Dickinson 등, 1984.). 이러한 문제점을 보완하기 위해 결정화 처리한 글라스 세라믹을 고온에서 압력을 가하여 주입 성형하는 방법을 사용하고 있다. 그러나 이러한 방법

도 재료의 특성상 문제점 해결에 한계가 있다. 이로 인해 최근 우수한 기계적 특성과 심미에 대한 요구가 증가하면서 지르코니아 세라믹이 치과용 수복물에 사용되고 있다.

지르코니아는 높은 마모저항성과 생체적합성을 가진 재료로 최대 굽힘 강도는 900~1,200 MPa로 매우 크고 파괴인성 또한 높아 파절에 강하다(kern과 Wegner, 1998; Kosmac et al, 1999). 순수한 지르코니아에 구조 안정화제인 Y_2O_3 를 첨가하여 제조된 Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals(Y-TZP)(Shimizu et al, 1993)는 기계적 강도와 체적안정성, 내구성 등의 면에서 뛰어나며, 주조, 치밀한 형태로 열가압, 연마 또는 소결 등의 일반적인 성형이 쉽지 않다(Filser, 1998). 따라서 지르코니아 하부구조물 제작에 CAD/CAM 방식이나 또는 CAM system이라고 불리는 direct ceramic machining하는 방법을 사용한다.

본 연구에서는 3Y-TZP zirconia에 frit를 첨가하여 지르코니아계 치재의 미세구조에 미치는 영향을 확인하기 위해 각각 입자의 크기를 조절된 frit를 첨가하여 소결온도를 다르게 하는 방법을 사용하여 소결밀도, 표면경도 및 파괴인성 등을 측정하여 변화에 따른 지르코니아 세라믹스의 물성에 미치는 효과를 평가해 보고자 한다.

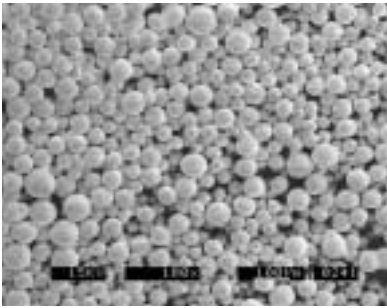
II. 연구 재료 및 방법

1. 연구 재료

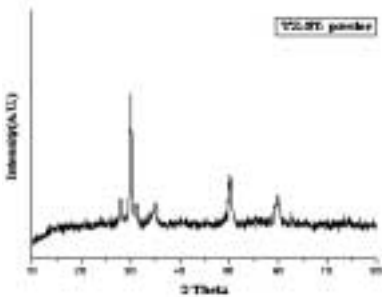
1) 지르코니아

지르코니아는 상용의 분말(Tosoh사, Japan)을 별도의 가공 없이 사용하였다.

〈그림 1〉에는 원료분말을 전자주사현미경으로 관찰한 사진이다. 이 원료 분말의 X-선 회절 분석 결과는 〈그림 2〉와 같다.



〈그림 1〉 Zirconia 원료 분말



〈그림 2〉 Zirconia 원료 분말의 X-선 회절 분석 결과

2) Frit

Frit의 조성은 〈표 1〉과 같고 CTE=13.0×10⁻⁶ K⁻¹, 입도=70mesh 이하인 것을 사용하였다. Frit를 24시간, 48시간, 72시간으로 세 가지 조

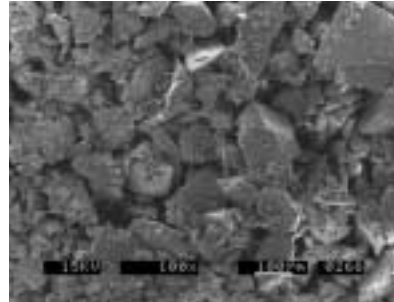
건으로 ball mill하여 입자 크기를 조절한 후 ZrO₂에 20wt.%를 첨가하였다. 분쇄 시 polypropylene 용기에 zirconia 볼과 frit 분말, 알코올을 함께 넣고 24시간 ball mill하여 분쇄하였다.

〈그림 3〉은 frit 분말의 전자주사현미경 사진이다. X-선 회절 분석 결과는 〈그림 4〉와 같다.

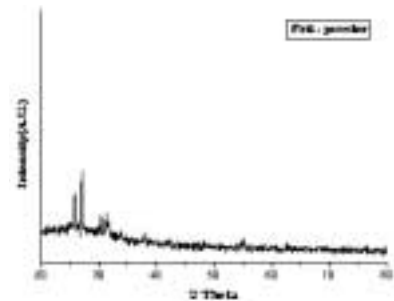
〈표 1〉 Chemical Composition of Dental Frit

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	BaO
Frit-G	65.0	14.0	9.5	9.0	1.0
	CaO	Li ₂ O	Others	Sum	
Frit-G	0.7	0.7	0.1	100.0	

Impurities of feldspar



〈그림 3〉 Frit 원료 분말



〈그림 4〉 Frit 원료 분말의 X-선 회절 분석 결과

2. 연구 방법

1) 시편 제조

지르코니아에 24시간, 48시간, 72시간 ball mill하여 크기를 조절한 frit를 각각 20wt.% 첨가하여 3가지의 분말을 만든다. Polypropylene 용기에 zirconia 볼과 분쇄한 20wt.% Frit분말, ZrO_2 분말, 알코올을 함께 넣고 24시간 ball mill하여 혼합한다. Rotary evaporator(Büchi사, R-114, Switzerland)에서 분말과 알코올을 분리하고 80°C에서 12시간 건조하여 분말은 80 mesh 체를 이용하여 체가름을 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 1100°C, 1200°C, 1300°C의 조건을 부여하고, 1시간 동안 10°C/min의 승온 속도를 유지하며 공기 중에서 SiC를 발열체로 하는 박스형 전기로로 소결하였다.

2) 미세구조 분석

주사전자 현미경(Topcon사, ABT-32, Japan)을 이용하여 소결온도와 첨가한 frit의 양에 따른 미세구조의 변화를 관찰하였다.

3) 결정상 분석

각 소결 온도에 따른 상분석을 행하기 위하여 소결된 시편을 분쇄하지 않고 표면을 연마한 후에 XRD(Shimadzu사, XD-D1W, Japan)를 이용하여 분석하였다.

4) 밀도 및 기공률 측정

Frit의 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.

$$\left\{ \frac{\text{건조무게}^{\circ}}{\left(\frac{\text{포수무게}^{\circ}}{\text{유체밀도}^{\circ}/\text{cm}^3} - \frac{\text{현수무게}^{\circ}}{\text{유체밀도}^{\circ}/\text{cm}^3} \right)} \right\}$$

여기서 유체는 물이므로 밀도를 1g/cm³으로 하여 계산 한다.

5) 표면 경도

제작된 소결 시편의 표면경도(Hardness) 측정을 위하여 SiC Paper를 이용하여 400t→800t→1200t→1500t→2000t 순으로 표면 연마 후 1μm의 다이아몬드 페이스트로 1μm까지 경면 연마 하였다. 시편을 경도측정기(Futuretech사, Vickers hardness 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. 상분석은 X-선 회절 분석(XD-D1, Shimadzu, Japan)을 통하여 행하였다. 회절 분석 조건은 $CuK\alpha$ 선을 사용하여 분당 2°의 속도로 20°에서 80°의 2θ 범위에서 행하였다. 측정값의 평균을 사용(편차를 그래프에 포함)하여 경도를 계산하였다.

$$H = P / 2a^2$$

6) 파괴 인성

비커스 압자로 0.3kgf, 0.5kgf, 1kgf, 3kgf의 하중으로 10초간 각 3회 압흔을 형성하게 되면 압흔의 주위로 균열이 생긴다. 이에 의해서 생겨난 균열의 길이를 측정하여 다음의 식을 사용하여 fracture toughness를 계산하였다.

$$K_{IC} = 0.0726(P/c^{3/2})$$

여기서 P는 압자에 가해진 하중이고 a는 압흔 대각선 길이의 절반이다. c는 압자에 의해 생긴 균열의 절반이다. 강도를 측정된 시편의 파면과 미세경도 측정 후의 압흔의 모양은 광학 현미경으로 관찰하였다.

7) 3점 강도

각각의 소결 온도에서 소결한 bar형 시편의 표면을 연마하여 35×8×3mm 크기의 시편을 만들고 만능시험기(Hounsfield사, RH15-5DZ, England)를 이용하여 지지점 거리 25mm, cross-head speed 0.5mm/min로 하중을 가하여 시편이 파절될 때의 최대하중을 기록하고 다음과 같은 식에 의하여 3점 곡강도를 계산하였다.

$$\sigma_{3p} = \frac{3PL}{2bd^2}$$

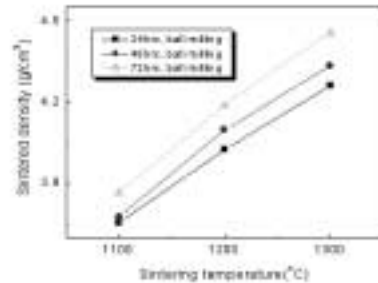
여기서 P는 파괴 시에 가해진 최대하중, L은 지지점간 거리이고, b는 시편의 폭, d는 시편의 두께이다.

III. 연구 결과 및 고찰

1. 소결 밀도

본 실험에서는 1100oC, 1200oC, 1300oC의 범위에서 1시간 소결을 행하였다. 상용 분말을 사용하였고 frit 첨가의 영향을 고찰하였다.

<그림 5>는 zirconia 분말과 20wt.% frit를 첨가한 시편을 사용하여 공기 중에서 1시간 소결한 소결체의 소결 온도에 따른 소결밀도의 변화<표 2>를 보여주고 있다. 측정된 소결 밀도는 1100oC~1300oC로 소결 온도가 높아짐에 따라 점진적으로 높아지고 있음을 알 수 있다.

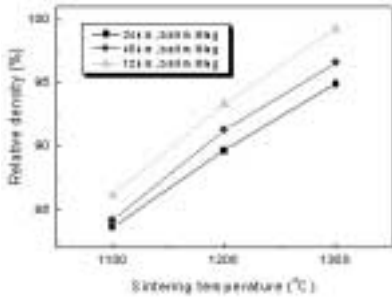


<그림 5> 공기 중에서 1시간 소결한 시편의 소결온도에 따른 소결밀도 변화

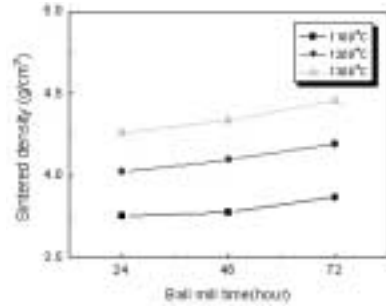
<표 2> 공기 중에서 1시간 소결한 시편의 소결온도에 따른 소결밀도 변화(g/cm³)

	1100°C	1200°C	1300°C
24h ball mill 20% Frit+ZrO2	3.75456	4.02535	4.261
48h ball mill 20% Frit+ZrO2	3.77793	4.09671	4.33584
72h ball mill 20% Frit+ZrO2	3.86768	4.18995	4.45639

<그림 6>에는 zirconia 분말과 frit를 첨가한 시편을 사용하여 공기 중에서 1시간 소결한 시편의 소결 온도에 따른 상대밀도의 변화 <표 3>



〈그림 6〉 공기 중에서 1시간 소결한 시편의 소결온도에 따른 상대밀도 변화



〈그림 7〉 Frit를 ball mill한 시간에 따른 소결밀도의 변화

〈표 3〉 공기 중에서 1시간 소결한 시편의 소결온도에 따른 상대밀도 변화(%)

	1100°C	1200°C	1300°C
24h ball mill 20% Frit+ZrO2	83.64	89.68	94.93
48h ball mill 20% Frit+ZrO2	84.16	91.27	96.59
72h ball mill 20% Frit+ZrO2	86.16	93.34	99.28

〈표 5〉 Frit 첨가에 따른 상대밀도의 변화(%)

	24h ball mill	48h ball mill	72h ball mill
1100°C	83.64	84.16	86.16
1200°C	89.68	91.27	93.34
1300°C	94.93	96.59	99.28

를 보여준다. 상대밀도 또한 소결온도가 높아짐에 따라 높아지고 있음을 알 수 있다.

이와 함께 zirconia에 20wt.% frit를 첨가하여 소결한 시편에서 frit를 ball mill한 시간에 따라 frit의 크기가 변함에 따른 소결밀도의 변화 〈표 4〉를 고찰하였다.

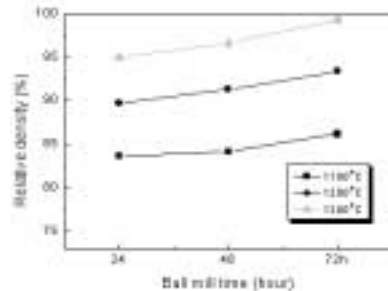
〈표 4〉 Frit 첨가에 따른 소결밀도의 변화(g/cm³)

	24h ball mill	48h ball mill	72h ball mill
1100°C	3.75456	3.77793	3.86768
1200°C	4.02535	4.09671	4.18995
1300°C	4.261	4.33584	4.45639

〈그림 7〉은 frit를 ball mill한 시간에 따른 소결 밀도의 변화 〈표 5〉를 보여주고 있다. 얻어진 소결밀도는 소결 온도가 높아짐에 따라 frit를 ball mill하는 시간에 따라 증가하는 경향을 보여주고 있다.

〈그림 8〉은 frit를 ball mill한 시간에 따른 상대밀도의 변화를 보여준다. 상대밀도는 온도에 관계없이 frit를 볼밀 한 시간에 따라 높아짐을 보여준다.

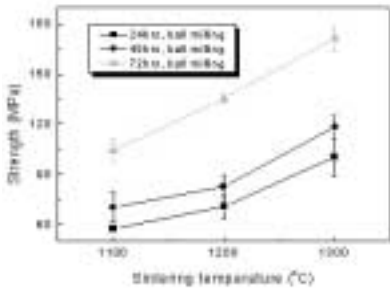
이것은 frit의 분쇄시간이 길어짐에 따라서 frit의 크기가 작아지고 입도분포가 좁아진 것에 따른 것으로 판단된다.



〈그림 8〉 Frit를 ball mill한 시간에 따른 상대밀도의 변화

2. 기계적 특성 분석

〈그림 9〉는 1100℃~1300℃의 범위에서 소결한 시편의 3점 곡강도를 보여준다. 3점 곡강도법으로 측정된 시편의 강도는 소결온도가 높아짐에 따라 점차적으로 높아짐을 알 수 있다(표 6).

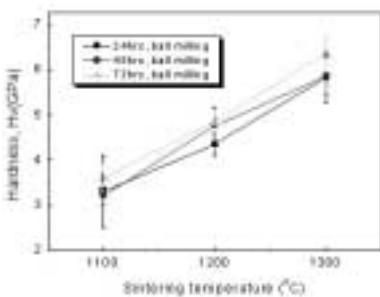


〈그림 9〉 온도에 따른 3점 곡강도

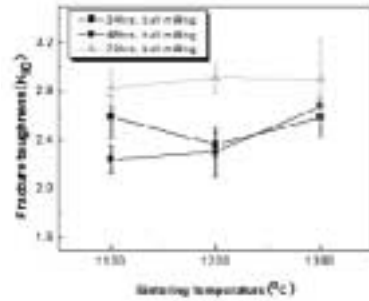
〈표 6〉 온도에 따른 3점 곡강도(MPa)

	1100℃	1200℃	1300℃
24h ball mill 20% Frit+ZrO ₂	57.49±1.16	70.26±8.945	104.11±6.51
48h ball mill 20% Frit+ZrO ₂	70.6±6.84	82.71±6.99	135.42±2.18
72h ball mill 20% Frit+ZrO ₂	100.31±11.2	118.34±6.7	171.44±7.38

〈그림 10〉과 〈그림 11〉은 1100℃~1300℃의 범위에서 소결한 시편의 Vickers micro hardness(표 7), fracture toughness의 변화(표 8)를 나타낸 것이다.



〈그림 10〉 온도에 따른 Vickers hardness (HV).



〈그림 11〉 온도에 따른 fracture toughness (KIC)

〈표 7〉 온도에 따른 Vickers hardness HV(GPa)

	1100℃	1200℃	1300℃
24h ball mill 20% Frit+ZrO ₂	3.3±0.8	4.35±0.24	5.83±0.546
48h ball mill 20% Frit+ZrO ₂	3.21±0.19	4.766±0.40	5.86±0.424
72h ball mill 20% Frit+ZrO ₂	3.613±0.295	4.84±0.279	6.353±0.398

〈표 8〉 온도에 따른 fracture toughness(KIC)

	1100℃	1200℃	1300℃
24h ball mill 20% Frit+ZrO ₂	2.59577±0.17	2.36597±0.1	2.58573±0.17
48h ball mill 20% Frit+ZrO ₂	2.24125±0.11	2.30431±0.2	2.6787±0.078
72h ball mill 20% Frit+ZrO ₂	2.83152±0.14	2.91322±0.1	2.89745±0.33

Vickers micro hardness는 소결 온도가 증가함에 따라 대체로 높아지는 경향을 보인다. Fracture toughness의 소결 온도에 따른 변화의 경향성은 확연히 드러나지 않지만 frit를 분쇄한 시간이 길수록 높은 값을 나타낸다.

파괴인성은 대체적으로 frit의 ball mill 시간에 따른 밀도의 변화 양상과 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 이는 동일한 소결온도에서 frit를 첨가하지 않은 시편에서 나타낸 파괴인성에 비하여 낮은 값으로, 주로 frit의 첨가에 의해 감소가 일어난 것으로 판단된다.

IV. 결 론

본 연구는 3Y-TZP zirconia 분말에 입자크기를 다르게 분쇄한 frit를 첨가하여 소결온도에 따른 기계적 특성을 알아보고자 수행하였다.

지르코니아에 24시간, 48시간, 72시간 ball mill하여 크기를 조절한 frit를 각각 20wt.% 첨가하여 분말로 만든 3가지의 시편을 제작하여 조성별 온도에 따른 소결체를 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결밀도와 상대밀도는 소결 온도와 frit의 ball mill 시간이 길어짐에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

2. 곡강도는 소결온도와 frit의 ball mill 시간에 따라 증가한다.

3. 경도는 소결온도와 frit의 ball mill 시간에 따라 증가한다.

4. 파괴인성의 변화는 온도에 따른 경향성이 확실하게 나타나지는 않았다.

이러한 결과로부터 frit의 입자크기가 작고 입도분포가 좁을수록 기계적 특성이 높아진다는 것이 나타났다.

참 고 문 헌

김두용. 수종의 전부도재관 코어의 두께에 따른 파절강도의 비교 연구, 한양대학교 대학원, 석사학위논문, 2002.

박재홍. 수종 지르코니아 세라믹의 굴곡강도에 관한 연구, 고려대학교 대학원, 석사학위논문, 2003.

이경진. 글라스 침투 알루미늄-부분안정화 지르코니아 세라믹의 제조, 전북대학교 대학원, 석사학위논문, 2004.

이주형. 알루미늄-유리 복합체의 제조에 이용되는 유리의 조성에서 ZrO₂의 함량변화가 복합체의 기계적 성질에 미치는 영향, 전북대학교 대학원, 박사학위논문, 2000.

전미현. CAM Zirconia 완전도재 구조물의 정밀 적합도에 관한 연구, 부산대학교 대학원, 석사학위논문, 2005.

Bae TS. Characteristics of dental ceramic materials and toughening mechanisms, Clinical Dentistry 2000;20:98-105.

Choi BB. New ceramic restoration, Ji-sung Pub. Co., 1998.

Filser F. Allceramic dental bridges by Direct Ceramic Machining(DCM). Materials in Medicine, Materials Day, Department of Materials, Eds. M. O. Speidel, PJ Uggowitzer, vdf Hochschulverlag AG, ETH Zurich, Zurich. 1998;May:165-189.

Johnston WM, O'Brien, WJ. The shear strength of dental porcelain, J. Dent. Res.:59:1409-1411, 1980

Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: Adhesion methods and their durability. Dent. Meter

1998;14:64-71.

Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. Dent. Mater 1999;15:426-433.

MeLean JW. The Science and art of dental ceramics, Quintessence Pub. Co. 1980;2:21-42.

Oilo G. Flexural strength and internal defects of some dental porcelain, Acta. Odontol Scand.:46:313-322, 1988.

Piddock V, Qualtrough. Dental ceramics update J. Dent. 1990;18:227-235.

Yang JH. Esthetic dentistry and ceramic restoration, Ji-sung Pub. Co., 2000.