

대한치과재료학회지 44(2): 163-169, 2017 ISSN:2384-4434 (Print); 2384-3268 (Online) Available online at http://www.kadm.org https://doi.org/10.14815/kjdm.2017.44.2.163

마이크로웨이브 소결이 치과용 지르코니아의 굴곡강도에 미치는 영향

전병욱¹, 이광영^{2*}

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실1, 원광보건대학교 치기공과2

(Abstract)

Effect of microwave sintering on flexural strength of dental zirconia

Byung-Wook Jeon¹, Gwang-Young Lee^{2*}

Department of Dental Materials, School of Dentistry, Pusan National University¹
Department of Dental Lab, Wonkwang Health Science University²

The aim of this study is to confirm the flexural strength change of dental zirconia prepared by final sintering with conventional sintering and microwave sintering, we measured the three point bending strength and analyzed the change of crystal and microstructure related to it. The 3-point flexural strength of all specimens were measured with a universal testing machine, and analyzed by t-test. The X-ray diffraction analysis were performed to estimate the phase transformation and microstructural change was measured by field emission scanning electron microscope. The flexural strength was high in microwave sintering, but there was no significant difference (p>0.05). The crystal structure had a tetragonal structure in both microwave and conventional sintering. There was not enough time for grain growth during microwave sintering, and grain size was smaller than conventional sintering. Based on the present study, the microwave sintering of the dental zirconia reduces the working time and makes the microstructure more uniform by the small crystal grains, thereby increasing the strength.

Key words: Dental zirconia, Flexural strength, Microstructure, Microwave sintering

I. INTRODUCTION

치과 분야에서 CAD/CAM 시스템으로 제작되는 대표적인 수복물에는 지르코니아 전부도재관이 있다. 지르코니아는 CAD/CAM 시스템의 발전 및 보편화와 함께 치과 보철영역에 서 많은 분야에 적용되고 있으며, 그 사용이 많이 증가하고 있다(Guess 등, 2011). 전치는 물론 구치까지 사용되는 지르 코니아는 임상연구에서도 3년 이상의 높은 생존율을 보인다 (Edelhoff 등, 2008; Sorrentino 등, 2012). 하지만 지르코니아는 뛰어난 물리적 성질, 우수한 심미성 등의 장점이 있지만 가공 시간, 절삭 도구 마모 등을 고려하여 소결 온도와 강도가 낮은 저밀도 소결체를 절삭한 후 최종 소결하는 시스템이 경제적인 면에서 우수하여 대부분 반소결 지르코니이를 사용하고 있다. 반소결된 지르코니아를 최종 소결하는 과정에서 소결 시간이 8시간 이상이나 소요되는 등의 시간 소요가 크고, 소결 후 20% 이상의 수축이 일어나는 등의 문제가 있다(Filser 등, 2001).

이와는 달리 마이크로웨이브를 이용한 세라믹의 소결은 소결 시간의 단축, 물리적 우수성, 미세 구조상의 변화 등의 특성으로 인해 세라믹의 소결 방법으로 최근 많이 시도되고 있

E-mail: leegy@wu.ac.kr

Received: Jun. 12, 2017; Revised: Jun. 26, 2017; Accepted: Jun. 26, 2017

* 이 논문은 2016년도 원광보건대학교 교내학술 연구과제에 의해 연구하였음.

^{*} Correspondence: 이광영 (ORCID ID: 0000-0003-1826-6870) (54538) 전북 익산시 익산대로 514 원광보건대학교 치기공과 Tel: +82-63-840-1246, Fax: +82-63-840-1249

다(Oghbaei과 Mirzaee, 2010). 마이크로웨이브를 이용한 세라믹의 소결은 마이크로웨이브 에너지를 열원으로 사용하여소결하는 것으로 시편 자체가 발열함으로써 소결이 이루어진다. 그래서 열응력을 감소시켜 균열 방지 및 균일한 미세구조를 얻을 수 있을 것으로 생각된다(Upadhyaya 등, 2001). 짧은시간에소결이 이루어지면입자 성장시간이 감소하고, 입자크기가 작을수록 미세구조는 더 균일하고 이에 따른 기계적 성질도 항상된다(Menezes 등, 2007). 또한, 세라믹의소결에 있어 일반적인소결 방법보다마이크로웨이브소결 방법으로 80% 정도의시간을 줄일수 있고 또한사용되는에너지도줄일수있다.

세라믹 재료의 특성상 소결 과정의 조건에 따라 수복물의 기계적 성질이 영향을 받을 수 있으므로 소결 온도, 소결 시간 에 따라 입자크기, 밀도, 강도 등에 관한 연구들이 빈번하게 진행되었다. Jiang 등(2011)은 소결 온도가 높아지면 밀도가 증가한다고 하였고, Kim 등(2013)은 소결 시간이 늘어나면 입자의 크기가 커진다고 하였으며, Jeon과 Lee(2016)는 소결 시 계류시간이 늘어날수록 결정립 크기의 조대화로 굴곡강도 가 감소한다고 하였다. 또한, 소결 방법에 관한 연구로는 일반 적인 소결 방법과 마이크로웨이브 소결 방법을 비교한 연구가 대부분이다. Marinis 등(2013)은 마이크로웨이브 소결이 유의 차 없게 파괴인성이 높게 나타났고, 지르코니아 코어 적합도 관찰 연구에서는 임상적 허용범위에 포함되는 우수한 내면적 합도와 변연적합도가 나타났으며(Kim 등, 2009), Ebadzadeh 와 Valefi(2008)은 동일한 고밀도화를 달성하기 위해 마이크 로웨이브 소결은 일반적인 소결에 비해 소결 시간과 온도를 감소시켰으며, 평균 입자 크기가 작게 관찰되었다고 보고하였 다. 하지만, 일반 산업용과는 다르게 치과 영역에서 사용하는 마이크로웨이브 소결에 관한 연구가 충분하지 않아 기초자료 가 부족하여 치과기공 과정에서 마이크로웨이브 소결을 기피 하고 있어 여러 변수에 대한 연구가 많이 필요한 실정이다.

본 연구에서는 일반 소결로와 마이크로웨이브 소결로를 가지고 최종 소결하여 제작한 치과용 지르코니아의 강도 변화를 확인하기 위해 3점 굴곡강도를 측정하고 이와 관련된 결정구조, 미세구조의 변화를 분석하여 기존의 소결 방식과 비교해마이크로웨이브 소결의 치과 영역에 대한 임상적 적용을 살펴보고자 하였다.

II. MATERIALS AND METHODS

1. 시편제작

치과용 지르코니아 블록(Galaxy block, Gaonnuri Company, Korea)을 반소결 상태에서 저속절단기(Model 650, South Bay Technology Inc., USA)로 절단하여 제조사의 지시대로 각각의소결 방법에 따라 Table 1에 나타낸 스케줄대로 소성하였다.일반 소결로(Zirkonofen 600, Zirkonzahn GmbH, Italy)에서최종 소결 온도 1,500℃에서 계류시간을 120분 동안 유지하여총 480분이 소요되었으며, 마이크로웨이브 소결로(JM 1401, JM Tech. Co., Korea)에서 최종 소결 온도 1,550℃에서 계류시간을 9분 동안 유지하여총 150분이 소요되었다. 소결이완료된 시편들을 #800, #1,200, #2,000 SiC 연마지로 차례대로연마하여 최종크기가 5 mm × 1 mm × 30 mm(ISO 6872)의판형이 되도록 하였다. 또한, 연마재가 남아 있지 않도록 초음파세척기(SH-1025, Saehan Ultrasonic Co., Korea)로 세척후상은에서 24시간 보관하였다. 시편은 군별 10개씩총 20개를 준비하였다.

Table 1. Sintering schedules used for the specimens

Group	Final temp.(℃)	Dwell time(min)	Total sintering time(min)	N
CS	1,500	120	480	10
MS	1,550	9	150	10

CS; conventional sintering, MS; microwave sintering

2. 3점 굴곡강도 시험

치과용 지르코니아의 소결 방법에 따른 굴곡강도를 측정하기 위하여 가공된 각각의 시편을 만능 시험기(STM-5, United Calibration Co., U.S.A.)를 사용하여 3점 굴곡강도 시험을 시행하였다. 지지대 거리 20 mm의 지그에 고정한 다음, 0.5 mm/min의 크로스헤드 속도로 시편이 파절될 때까지 수직으로 시편의 중앙에 압축력을 가하여 측정하였다. SPSS Ver.22.0 for windows program(SPSS Inc., U.S.A.)을 사용하여 3점 굴곡강도 평균값과 표준편차를 구하고 각 그룹 간의 유의차를 95% 신뢰도 조건에서 t-test를 시행하였다.

3. X선 회절 분석

치과용 지르코니아의 소결 방법에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 3점 굴곡강도 시험에 사용한 시편을 그대로 사용하여 X선 회절 분석기(XPERT-PRO, Philips, Netherlands) 로 분석하였다. 관전압 $40~\rm kV$, 관전류 $30~\rm mA$, 주사속도 $1^\circ(2\theta/\rm min)$ 의 조건에서 $Ni~\rm gates$ 통과한 $Cu~\rm Kades$ 사용하여 측정 범위 $20\sim70^\circ$ 까지 실시하였다.

4. 전계방출 주사전자현미경 관찰

치과용 지르코니아의 소결 방법에 따른 미세 조직의 변화를 관찰하기 위하여 3점 굴곡강도 시험에 사용한 시편을 그대로 사용하여 각 시편의 표면을 금 코팅하고 가속전압 15 kV의 조건에서 전계방출 주사전자현미경(JSM-6700F, JEOL, Japan)으로 관찰하였다.

III. RESULTS

1. 굴곡강도 분석

본 실험에 사용한 치과용 지르코니아의 소결 방법이 굴곡 강도에 미치는 영향을 분석하기 위하여 3점 굴곡강도 시험을 시행하였다. 측정 결과, MS 시편이 412.2±24.8 MPa로 CS (397.0±21.6 MPa) 시편보다 높게 나타났다(Table 2, Figure 1). T-test 결과, 소결 방법에 따라 통계학적으로 유의한 차이는 없었다(p)0.05).

Table 2. Mean and standard deviation values of flexural strength on groups

Group	CS	MS	р
Flexural strength(MPa)	397.0(±21.6)	412.2(±24.8)	0.160

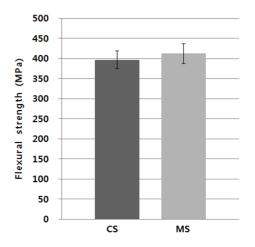


Figure 1. Flexural strength of the tested groups (means and standard deviations).

2. 상전이 분석

치과용 지르코니아의 굴곡강도 변화와 관련된 결정구조 변화를 분석하기 위하여 소결 방법에 따른 결정구조를 X선 회절시험으로 조사하였다. Figure 2는 일반 소결로와 마이크로웨이브 소결로에서 소결한 시편에서 나타나는 X선 회절 도형의변화를 보여주고 있다. 모든 시편의 주요 결정상은 정방정상(tetragonal)이었고, 추가 회절선이 관찰되지 않았으며 새로운상이 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

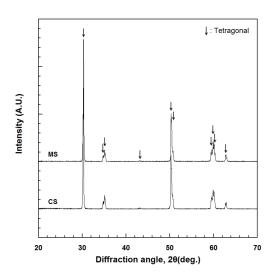


Figure 2. XRD patterns of the specimens sintered by various systems CS, conventional sintering, MS, microwave sintering.

3. 미세조직 관찰

치과용 지르코니아의 소결 방법에 따른 미세구조의 변화를 관찰하기 위해 전계방출 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다. Figure 3은 치과용 지르코니아 시편을 일반 소결로에서 소성한 시편(A), 마이크로웨이브 소결로에서 소성한 시편(B)의 2,000배(1), 4,000배(2) 전계방출 주사전자현미경 사진이다. 일반 소결로에서 소결한 시편(A)은 불균일한 입자로 구성되어 치밀하지 않게 이루어져 있고, 마이크로웨이브 소결로에서 소성한 시편(B)에서는 등면체 형태의 치밀한 미세구조가나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 결정립의 크기는 일반소결로에서 소결한 시편이 마이크로웨이브 소결로에서 소결한 시편보다 결정 성장으로 인하여 입자의 크기가 조대하였다.

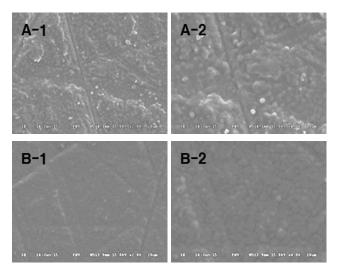


Figure 3. FE-SEM images of sintered on $\times 2,000$ (1) and $\times 4,000$ (2) magnifications for conventional sintering (A) and microwave sintering (B).

IV. DISCUSSION

치과용 지르코니아는 반소결 상태로 절삭 가공하여 소결로를 사용하여 최종 소결하는 과정을 거치게 된다. Figure 4에서와 같이 소결하는 과정에서 일반적인 소결로는 전기를 이용하여 외부에서 발열체를 가열하거나 가스를 태워서 발생하는 열에너지를 이용하여 시편에 전도, 복사시켜 소결하는 방법이

널리 사용되고 있다. 이와는 달리 마이크로웨이브 소결로는 자체 부피 가열로 인하여 처음부터 끝까지 전체적으로 가열되는 방식이다. 시편이 마이크로웨이브와 반응하여 내부 및 부피 발열하므로 시편 내부의 온도구배 및 열 흐름 방식이 일반소결과 반대로 나타난다 (Sutton, 1989). 하지만 일반소결로보다 온도의 정확한 유지 및 제어가 힘들어 그동안 개발 및사용이 미흡하였다. 이에 본 연구에서는 3점 굴곡강도를 측정하고 이와 관련된 결정구조, 미세구조의 변화를 분석하여 기존의 소결 방식과 비교해 마이크로웨이브 소결의 치과 영역에대한 임상적 적용을 살펴보고자 하였다.

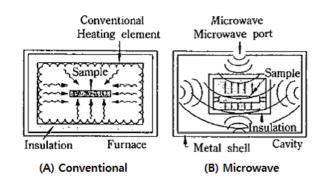


Figure 4. Schematic diagrams in conventional and microwave furnaces (Sutton, 1989).

Table 2의 3점 굴곡강도 시험 결과에서는 각 그룹 간 유의 차는 나타나지 않았으며, 마이크로웨이브 소결한 시편(MS)의 강도가 412.2(±24.8) MPa로 높게 나타났고, 일반 소결한 시편(CS)의 강도는 397.0(±21.6) MPa로 낮게 관찰되었다. 이는 ISO 6872에 규정된 치과용 세라믹 용도에 따른 최소 굴곡강도인 300 MPa을 만족하게 하므로 전치, 구치 단일관과 전치계속가공의치의 임상적 사용에는 무리가 없을 것으로 생각된다. Jung과 Kwak (2011)은 임상 작업 후의 굴곡강도를 측정한 결과 제조사가 제시한 굴곡강도보다 낮게 나타났으며, 이는 치과 CAD/CAM 시스템의 차이, 표면 거칠기, 수분의 유입및 소결 온도 차이에 따라 감소한 것으로 보고하였다. Kim 등(2012)은 마이크로웨이브 소결한 지르코니아의 굴곡강도가일반 소결한 지르코니아보다 높게 나타났고, Reidy 등(2011)도 굴곡강도가 165% 증가한다고 하였으며 본 연구결과와도일치하였다. 이는 일반 소결로에서 보다 상승한 높은 밀도가

굴곡강도에 영향을 미쳤다고 보고하였다. 차후에 치과용 지르고니아의 기공률, 밀도에 관한 추가적인 연구를 통해 마이크로웨이브 소결 후의 강도 상승 요인에 관한 분석을 통해 치과용 지르고니아 블록 개발의 기초자료로 활용해야 할 것으로 사료된다.

Figure 2의 XRD 분석 결과, 모든 시편에서 유사한 피크가 관찰되었고 대부분 정방정상이었으며 소결에 따른 2차 결정 상의 생성은 관찰되지 않았다. 치과용 지르코니이는 표면에 압축응력을 가해 표면 결함 및 성장을 억제하면 강도가 향상할 수 있다. 정방정상에서 단사정상으로 상전이 시 부피팽창이 발생하여 정방정상 표면만을 단사정으로 전이시키면 압축 응력을 유발할 수 있다. 표면부 상전이에 의한 강화효과를 얻기 위한 연구로는 저온열처리 효과(Kim 등, 2009), 표면처리 효과(Mohammadi-Bassir 등, 2017)등 다양한 연구가 이루어지고 있다. 치과용 지르코니아의 상전이도는 안정화제의양, 입자의 크기 및 형상, 기지상의 억제, 입계상과 같은 미세구조, 조성 등에 의해 영향을 받는다(Kim 등, 1990). 하지만 본 연구에서는 상전이에 의한 강화 효과는 나타나지 않은 것으로 사료된다.

Figure 3의 FE-SEM 관찰 결과, 마이크로웨이브 소결보다 일반 소결에서 오랜 시간 동안 소결이 이루어져 결정립의 크기가 조대화 되어 굴곡강도가 감소하였다. Kim 등(2013), Presenda 등(2015)은 마이크로웨이브 소결 시 지르코니아의 결정립의 크기가 일반 소결 시보다 작게 관찰되었고, 본 연구에서도 마이크로웨이브 소결한 지르코니아의 결정립의 크기가 더 작게 나타났다. 지르코니아의 결정립의 크기는 기계적 성질에 영향을 끼치며 결정립이 미세할수록 우수한 기계적 성질에 당하을 끼치며 결정립이 미세할수록 우수한 기계적 성질이 나타나므로(Song 등, 2009) 본 연구에서 나타난 높은 굴곡강도는 미세한 결정립이 영향을 끼친 것으로 사료된다. 마이크로웨이브 소결은 소결 시간이 짧은 만큼 치밀화가 빠르게 일어나 전체적인 소결 시간을 단축할 수 있으며, 결정립의 성장이 억제되어 일반 소결보다 작은 결정립 크기를 나타낼수 있는 것으로 보인다.

이외에도 소결에 따른 지르코니아의 안정성을 평가하기 위해서는 파괴인성의 측면에서도 고려되어야 하고, 심미적으로도 입자크기가 커짐에 따라 투명도가 증가한다는 이론과도비교를 위해 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

V. CONCLUSION

본 연구에서는 일반 소결로와 마이크로웨이브 소결로를 가지고 최종 소결하여 제작한 치과용 지르코니아의 강도 변화를 확인하기 위해 3점 굴곡강도를 측정하고 이와 관련된 결정구조, 미세구조의 변화를 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1. 굴곡강도는 마이크로웨이브 소결이 높았으며, 유의한 차 이는 나타나지 않았다(p>0.05).
- 2. 결정구조는 마이크로웨이브, 일반 소결 모두 정방정상을 가지고 있었다.
- 3. 마이크로웨이브 소결 시 결정립이 성장할 시간이 충분하 지 않아 일반 소결보다 결정립의 크기가 작았다.

이상으로부터 치과용 지르코니아의 마이크로웨이브 소결 은 작업시간을 줄여주고, 작은 결정립으로 미세구조를 더 균 일하게 하여 강도를 증가시켜주는 효과를 얻을 수 있다.

VI. REFERENCES

Dentistry-Ceramic materials (2008). ISO 6872.

Ebadzadeh T, Valefi M (2008). Microwave-assisted sintering of zircon. *J Alloys Compd* 448(1-2):246-249.

Edelhoff D, Florian B, Florian W, Johnen C (2008). HIP zirconia fixed partial dentures-clinical results after 3 years of clinical service. *Quintessence Int* 39(6):459–471.

Filser F, Kocher P, Weibel F, Luthy H, Scharer P, Gauckler LJ (2001). Reliability and strength of all-ceramic dental restorations fabricated by direct ceramic machining. *Int J Comput Dent* 4(2):89-106.

Guess PC, Schultheis S, Bonfante EA, Coelho PG, Ferencz JL, Silva NR (2011). All-ceramic systems: laboratory and clinical performance. *Dent Clin North Am* 55(2):333-352.

Jeon BW, Lee GY (2016). Influence of sintering holding time on flexural strength of dental CAD/CAM zirconia.

- Korean J Dent Mater 43(2):185-192.
- Jiang L, Liao Y, Li W (2011). Effect of sintering temperature and particle size on the translucency of zirconium dioxide dental ceramic. *J Mater Sci Mater Med* 22(11):2429-2435.
- Jung HK, Kwak DJ (2011). The study of flexural strength of full zirconia crown using block after clinical work. *J Kor Aca Dent Tec* 33(4):283-289.
- Kim HT, Han JS, Yang JH, Lee JB, Kim SH (2009). The effect of low temperature aging on the mechanical property & phase stability of Y-TZP ceramics. *J Adv Prosthodont* 1(3):113-117.
- Kim KB, Kim JH, Lee KW (2009). The influence of microwave sintering process on the adaptation of CAD/CAM zirconia core. *J Dent Rehabil Appl Sci* 25(2):95-107.
- Kim MI, Park JH, Kang DS, Moon H (1990). Effect of Al₂O₃ addition on the mechanical properties and microstructures of Ce-TZP. *J Kor Ceram Soc* 27(1):55-61.
- Kim MJ, Ahn JS, Kim HY, Kim WC (2013). Effects of the sintering conditions of dental zirconia ceramics on the grain size and translucency. *J Adv Prodthodont* 5(2):161-166.
- Kim TS, Yu JH, Kim GC, Park WU, Seo JI, Hwang KH (2012). Comparative Study of Properties of Dental Zirconia According to Microwave Sintering Method. *J Kor Aca Dent Tec* 34(1):11-21.
- Marinis A, Aquilino SA, Lund PS, Gratton DG, Stanford CM, Diaz-Arnold AM, Qian F (2013). Fracture toughness of yttria-stabilized zirconia sintered in conventional and microwave ovens. *J Prosthet Dent* 109(3):165-171.
- Menezes RR, Souto PM, Kiminami RHGA (2007). Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies. *J Mater Process*

- Tech 190(1-3):223-229.
- Mohammadi-Bassir M, Jamshidian M, Rezvani MB, Babasafari M (2017). Effect of coarse grinding, overglazing, and 2 polishing systems on the flexural strength, surface roughness, and phase transformation of yttrium-stabilized tetragonal zirconia. *J Prosthet Dent* (in press).
- Oghbaei M, Mirzaee O (2010). Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. *J Alloy Compd* 494(1-2):175-189.
- Presendaa A, Salvadora MD, Peñnaranda-Foixb FL, Morenoc R, Borrella A (2015). Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications. *Ceram Int* 41(5):7125-7132.
- Reidy CJ, Fleming TJ, Hampshire S, Towier MR (2011). Comparison of microwave and conventionally sintered yttria-doped zirconia ceramics. *Int J Appl Ceram Tec* 8(6):1475-1485.
- Song OS, Park JS, Nam KJ (2009). Property of Sintered Y₂O₃-stabilized Zirconia from Scrap Powders. *JKAIS* 10(8):1783-1788.
- Sorrentino R, De Simone G, Tete S, Russo S, Zarone F (2012). Five-year prospective clinical study of posterior three-unit zirconia-based fixed dental prostheses. *Clin Oral Invest* 16(3):977-985.
- Sutton WH (1989). Microwave Processing of Ceramic Materials. *Am Ceram Soc Bull* 68(2):376-386.
- Upadhyaya DD, Ghosh A, Dey GK, Prasad R, Suri AK (2001). Microwave sintering of zirconia ceramics. *J Mater Sci* 36(19):4707-4710.

국문초록

마이크로웨이브 소결이 치과용 지르코니아의 굴곡강도에 미치는 영향

전병욱¹, 이광영²

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실¹, 원광보건대학교 치기공과²

본 연구의 목적은 기존의 소결 및 마이크로파 소결법으로 최종 소결 한 치과용 지르코니아의 굴곡 강도 변화를 확인하고 3 점 굽힘 강도를 측정하고 그에 따른 결정 및 미세 구조의 변화를 분석하는 것이다. 모든 시험편의 3 점 굴곡 강도는 만능시험기로 측정하고 t-test로 통계분석 하였다. X 선 회절 분석은 상 변환을 추정하기 위해 수행되었으며 미세 구조 변화는 전계 방출 주사 전자 현미경으로 측정되었다. 굴곡 강도는 마이크로 웨이브 소결에서 높았지만, 유의한 차이는 없었다 (p〉 0.05). 결정 구조는 마이크로파 및 통상적인 소결 모두에서 정방 결정 구조를 가졌다. 마이크로 웨이브 소결 동안 입자 성장을 위한 충분한 시간이 없었으며, 입자 크기는 종래의 소결보다 작았다. 본 연구에 기초하여, 치과용 지르코니아의 마이크로 웨이브 소결은 작업 시간을 줄이고 작은 결정 입자에 의해 미세 구조를 보다 균일하게 만들어 강도를 증가시킨다.

주제어: 치과용 지르코니아, 굴곡강도, 마이크로 웨이브 소결기