

Preparation and characteristics of HfO₂ and CeO₂ doped 3Y-TZP block for dental ceramic block

Sang Yong Ji, Hyung Bin Ji, Hong Chae Park and Seog Young Yoon[†]

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received October 26, 2009)

(Revised November 18, 2009)

(Accepted December 4, 2009)

Abstract 3Y-TZP block doped with HfO₂ and CeO₂ for dental ceramic block to the proliferation of CAD/CAM systems was prepared by heating at 800~1100°C and then sintering at 1450°C. The influences of heating temperature and addition of HfO₂ and CeO₂ on the mechanical and chemical properties of 3Y-TZP block were investigated. Using the EDS mapping images, HfO₂ and CeO₂ was well dispersed in the 3Y-TZP matrix. 3 wt% HfO₂ doped block showed the optimum biaxial strength (1 GPa), while 3 wt% CeO₂ doped block enhanced the stability of t-ZrO₂ under hydrothermal atmosphere.

Key words Dental ceramic, 3Y-TZP, Hafnia, Ceria, CAD/CAM system

HfO₂와 CeO₂가 첨가된 3Y-TZP 치과용 블록의 제조 및 특성 평가

지상용, 지형빈, 박흥채, 윤석영[†]

부산대학교 재료공학부, 부산, 609-735

(2009년 10월 26일 접수)

(2009년 11월 18일 심사완료)

(2009년 12월 4일 게재확정)

요약 CAD/CAM 가공이 가능한 치과용 3Y-TZP블록을 제조하였다. 블록 제조를 위하여 3Y-TZP분말에 HfO₂와 CeO₂ 분말을 첨가하여 800~1100°C에서 열처리 한 후 1450°C에서 소결하였으며, 이때 HfO₂와 CeO₂ 분말의 첨가량 및 열처리 조건에 따른 블록의 기계적 특성 및 화학적 특성을 조사하였다. EDS mapping 이미지를 통하여 HfO₂와 CeO₂ 분말이 3Y-TZP에 비교적 분산이 잘되어 있음을 확인하였다. 본 실험에서는 3 wt% HfO₂가 첨가된 블록이 가장 높은 굽힘 강도(1 GPa)를 나타내었으며, 3 wt% CeO₂가 첨가된 블록은 수열분위하에서의 t-ZrO₂의 안정성을 향상 시키는 것으로 확인되었다.

1. 서론

선천성 결손 혹은 외부적인 요인인 사고 등으로 인해 상실된 치아 경조직을 대체함으로써 치아의 형태와 기능을 부여하는 치아 수복재료는 지금까지는 금속 재료를 코아로 하는 PFM(Porcelain-fused to metal crown)[1]이나 PFG(Porcelain-fused to gold)[2] 등이 많이 사용되어 왔다. 하지만, 금속과 세라믹층간의 열팽창 불일치, 도재에 의한 대합치 치질의 지나친 마모, 도재와의 접착을 위한 금속 표면을 산화시켜 생성된 금속산화물과 불투광 세라믹 층 사이의 파절등에 따른 도재관의 실패를

을 무시할 수 없는 실정이다. 한편, 도재관을 이용한 전치부 수복시 금속의 불투명성으로 인한 치관 주위의 변색[3]에 따라 심미성이 떨어지며, 금속에 의한 잠정적인 체내 부작용 및 과민 반응에 관한 우려가 팽배해 지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 Opec HSP, IPS-Empress, Cerastore, In-Ceram, Cerecemd 다양한 형태의 세라믹 재료들이 출시되었으나, 치아 수복재료의 요건인 생체친화성, 제작의 용이성, 심미성, 구강 내 적용 시 적합한 강도 등을 만족시키기 위해 해결하여야 할 문제가 산재되어 있는 실정이다[4-8].

그러나, 최근 들어 세라믹 재료들 중에 가장 높은 파괴인성과 강도를 가지면서 생체 친화성을 갖는 지르코니아(ZrO₂)의 치과재료의 용도와 CAD/CAM기술의 발전 및 보편화에 따라 수복재료로의 상기 조건들이 만족됨에 따라 금속히 지르코니아가 금속재료를 대체해 가고 있

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-510-2487

Fax: +82-51-510-0528

E-mail: syy3@pusan.ac.kr

다[9-11]. 일반적으로 지르코니아는 Y_2O_3 , CeO_2 , MgO 및 CaO 등 고용시킨 부분안정화 지르코니아(Partially stabilized zirconia, PSZ) 또는 정방정 지르코니아 다결정(tetragonal zirconia polycrystals, TZP)의 두 형태로 응용되고 있으며, 소결온도가 상대적으로 낮고 제조공정이 비교적 간단한 TZP가 구조용 재료로서 보편적으로 사용되고 있다. 한편, HfO_2 는 지르코니아와 결정구조가 유사하며 일반적인 지르코니아 내에 존재하고 있으며, 그 함유량이 높아질수록 지르코니아의 색상이 황색으로 변화한다. 그리고 CeO_2 는 지르코니아를 상온에서 정방정상을 안정화 시키는데 사용되고 있으며, 대기 중이나 습기를 다량 함유하고 있는 분위기 중에서 저온 시효 동안 정방정상을 유지할 수 있게 한다.

본 실험에서는 CAD/CAM 가공이 가능한 치과용 지르코니아 블록을 제조하였다. 지르코니아 블록을 제조하기 위하여 3 wt% Y_2O_3 가 첨가된 지르코니아를 주 원료로 사용하였다. 블록 제조 시 HfO_2 와 CeO_2 의 첨가량과 열처리 온도를 변화시켜 얻어진 소결체의 기계적 특성과 화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 (Kyoritsu사, 일본, 이하 Y-TZP라 칭함), HfO_2 (Aldrich사, 미국) 및 CeO_2 (Aldrich사, 미국) 분말을 출발물질로 사용하였다. HfO_2 와 CeO_2 를 질량비로 1, 2, 3%를 첨가하여 물을 분산매로 하고, 지르코니아 분말을 사용하여 볼 밀링을 24시간 하였다. 혼합된 분말을 액체질소를 이용하여 급냉하여 동결건조기를 이용하여 건조 후, 분쇄하고 200 mesh 분급망을 통과시킴으로써 과립화하였다.

과립화된 분말을 결합재의 첨가 없이 금형 몰드에 주입하고 20 MPa로 일축가압한 후 100 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형을 하였다. 결정상, 밀도, 기계적, 화학적 성질을 조사하기 위해 시편의 크기를 $10 \times 50 \times 6$ mm로 제작을 하였다. 성형체는 박스로를 이용하여, $400^\circ C$ 까지 $1^\circ C/min$ 의 속도로 승온하여 2시간 유지 후, 최종온도 $1450^\circ C$ 까지 승온한 후 2시간 유지시킨 뒤 실온까지 냉각하였다.

소결체의 결정상은 X선 회절기(XRD, D/max-IIA, Rigaku, Japan)를 이용하여 측정 하였다. 소결체의 밀도는 아르키메데스 법을 이용하여 동일한 조건으로 처리된 3개의 시편에 대하여 2회씩 총 6회 측정하여 평균값을 구하였으며, 소결체의 미세구조는 최종 소결된 시편을 $0.5 \mu m$ 다이아몬드 분말을 사용하여 연마 후, $1400^\circ C$, 1시간 열 에칭한 표면을 주사전자현미경(SEM, JSM-840A, Jeol, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

$10 \times 50 \times 6$ mm 크기의 소결체의 양면을 다이아몬드 지립을 이용하여 연마한 후, 격임강도 시편으로 사용하였다. 만능시험기(UTM, KSU-5M, Kyung Sung, Korea)를 이용하여 같은 조건으로 5개의 시편을 3점 꺾임시험으로 측정하여 그 평균값을 취함으로써 꺾임 강도를 결정하였다. 경도는 동일한 연마 시편에 대하여 30 Kg의 하중으로 10초간 유지하여 압자압입법(Vicker's Hardness, Model DVK-1, Matsuzawa Seiki, Japan)으로 5회 측정된 값을 평균하였다.

파괴과정에서의 상변화를 관찰하기 위하여 파단면의 상변화를 관찰하였으며, 저온시효에 따른 소결체의 상적 안정성을 조사하기 위하여 autoclave 분위기하에서 H_2SO_4 를 용매를 사용하여 $200^\circ C$ 에서 1시간 처리하여 소결체의 상변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X선 회절 분석 및 밀도

Fig. 1은 출발원료로 사용된 3Y-TZP 분말의 열처리 온도에 따른 결정상 변화를 나타내는 X선 회절 패턴이다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 열처리 전 3Y-TZP 분말에서는 미량의 단사정상(monoclinic)이 공존하고 있으나, $1000^\circ C$ 이상의 온도에서 열처리 한 후에는 정방정상(tetragonal)만이 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 지르코니아가 고온에서($1000^\circ C$ 이상) 안정상인 정방정상으로 상전이가 일어났음을 보여 주는 결과이다[9, 10]. 한편,

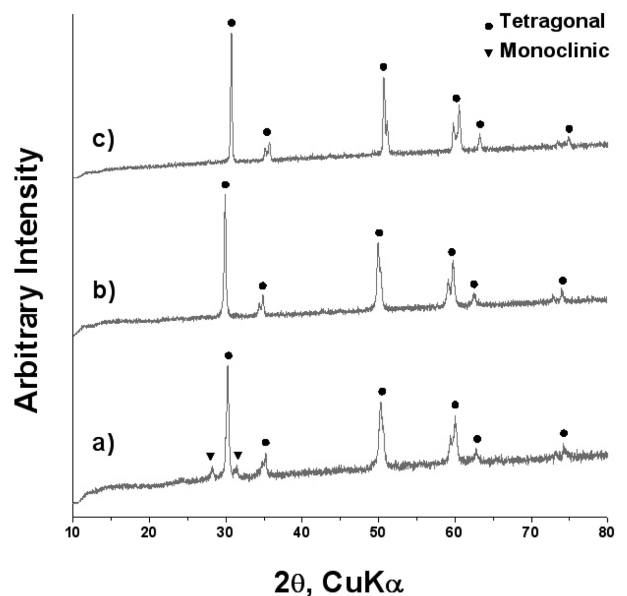


Fig. 1. XRD patterns of 3Y-TZP block at a) raw powder, b) $1000^\circ C$ and c) $1500^\circ C$ 2 h.

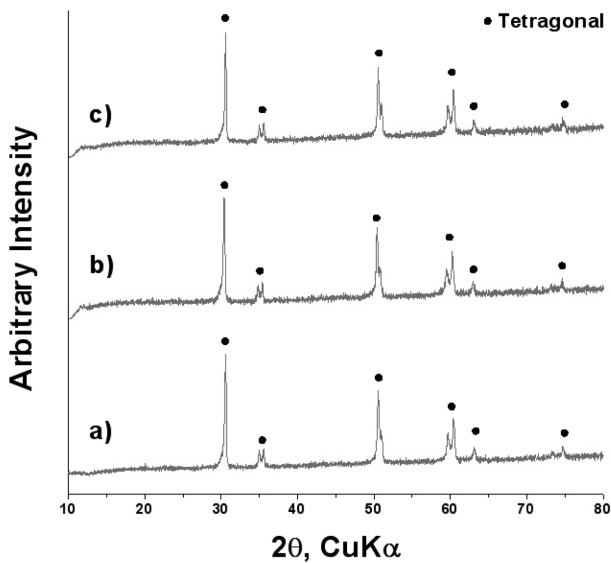


Fig. 2. XRD patterns of 3Y-TZP block adding a) 1 %, b) 2 % and c) 3 % HfO₂ at 1450°C 2 h.

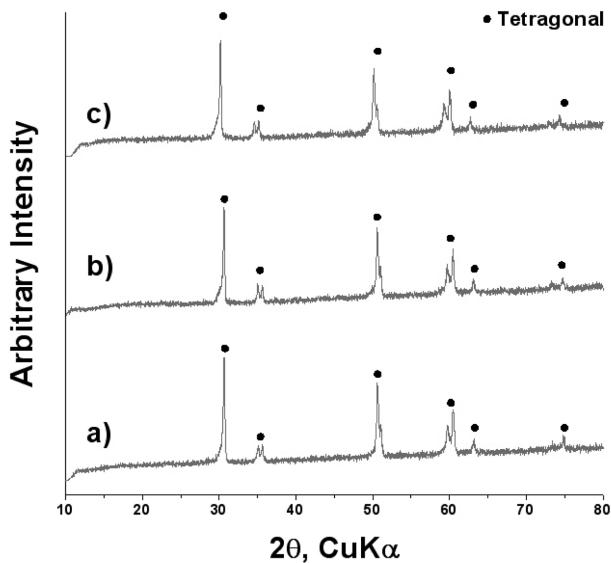


Fig. 3. XRD patterns of 3Y-TZP block adding a) 1 %, b) 2 % and c) 3 % CeO₂ at 1450°C 2 h.

3Y-TZP에 HfO₂와 CeO₂를 첨가하여 열처리 한 후 얻은 지르코니아 소결체의 결정상을 X-선을 이용하여 측정한 결과 얻은 회절 패턴을 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다. 지르코니아에 첨가된 HfO₂와 CeO₂의 첨가량의 변화에 따른 회절 패턴의 변화는 없었으며, Fig. 1의 결과와 동일하게 지르코니아의 정방정상만이 나타났다. 이는 출발물질에 함유 되어 있는 지르코니아의 단사정상은 열처리 과정을 통하여 모두 정방정상으로 상전이가 되고 온도가 내려가는 동안에 다시 단사정상으로 상전이가 일어나지 않고 상온에서 정방정상으로도 상안정성을 갖고 있음을 알 수 있다.

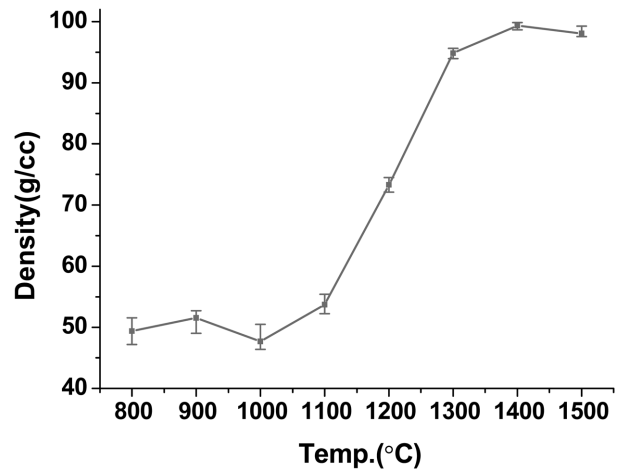


Fig. 4. Relative density of blocks at different temperatures.

Fig. 4는 소결 온도에 따라 합성하여 얻은 지르코니아 소결체의 상대밀도를 정방정상 지르코니아의 이론밀도 6.1 g/cm³를 기준으로 하여 나타낸 그래프이다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 소결 온도 1000°C까지는 지르코니아 소결체에 큰 수축이 일어나지 않았으나, 열처리 온도가 1000°C 이상으로 올라감에 따라 수축이 급속하게 일어나면서, 1400°C에서 이론밀도의 99.3 % 이상의 치밀화를 이루었다. 이는 소결 시간이 2시간임에도 불구하고 소결체의 치밀화가 거의 이루어진 것으로 여겨진다. 그리고 이 이상의 소결 시간은 입성장을 야기시킬 수 있을 것으로 사료된다[12].

3.2. 소결체의 미세구조

Fig. 5과 Fig. 6은 지르코니아에 첨가제 HfO₂와 CeO₂를 첨가한 후 1450°C에서 2시간 열처리한 소결체의 미세구조를 SEM을 이용하여 관찰한 사진이다. 한편, 첨가제의 분산정도를 알아보기 위하여 EDX mapping 사진을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6과 Fig. 7에서 볼 수 있듯이, 대부분의 경우 평균입자크기가 0.5 μm 정도를 가지며, 미세균열이 없는 치밀한 미세구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. 이는 HfO₂와 CeO₂의 첨가여부 및 첨가량에 따라 소결체의 미세구조에서 입성장, 이상의 존재등을 확인 할 수 없었다. 일반적으로 지르코니아 소결체에서 미세균열은 열처리 중 온도를 내리는 과정 중에 정방정상이 단사정상으로 상전이가 일어나면서 발생되게 된다고 보고되고 있다[13]. 하지만, 본 실험에서 미세균열이 관찰되지 않은 것은 지르코니아의 정방정상이 비교적 안정성을 가지고 있는 것으로 판단되어지며, 이는 Fig. 2와 3의 XRD 결과와 일치하는 것으로 여겨진다.

Fig. 7의 EDS mapping 사진에서 볼 수 있듯이, Hf과 Ce이 응집되지 않고 3Y-TZP에 잘 분산된 것을 확인 할

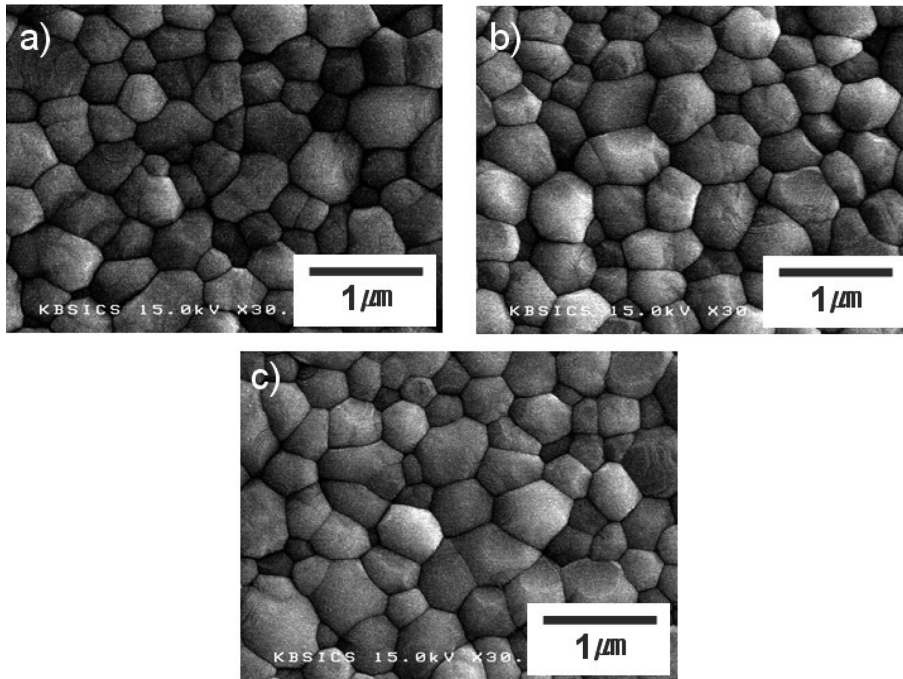


Fig. 5. Microstructure of 3Y-TZP block adding a) 1 %, b) 2 % and c) 3 % HfO₂.

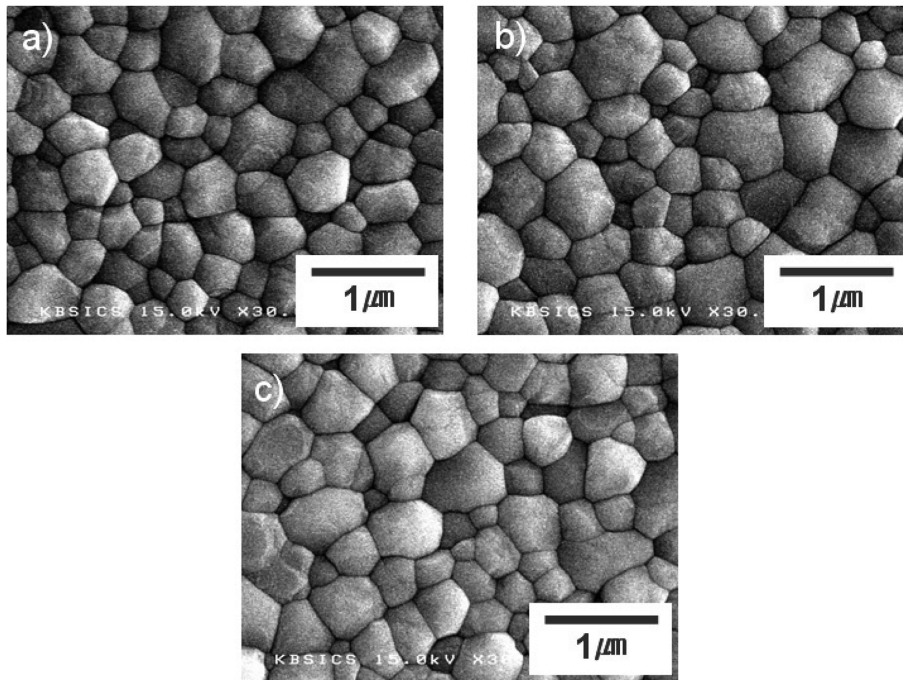


Fig. 6. Microstructure of 3Y-TZP block adding a) 1 %, b) 2 % and c) 3 % CeO₂.

수 있었다. 첨가된 Hf과 Ce이 대부분 입계에 자리잡고 있으나, 입내에도 일부 존재하고 있는 것을 확인 할 수 있었다. Hf과 Ce이 주로 입계에 분포되어 있는 것은 HfO₂와 CeO₂로서 입계 주변에 자리잡고 있을 것이라 사료된다. 한편 Ce의 경우, 입내에서는 Y-Ce-TZP로 존재할 것으로 사료된다.

3.3. 기계적 성질

1450°C에서 2시간 소결한 압분체의 미세경도(Hv), 파괴인성(K_{IC}), 파괴강도(σ_f) 값을 Table 1에 나타내었다. 경도 값은 12.20~12.63 GPa, 파괴인성은 15.47~16.41 MPa의 값을 가지며, 원료분말 보다는 HfO₂와 CeO₂를

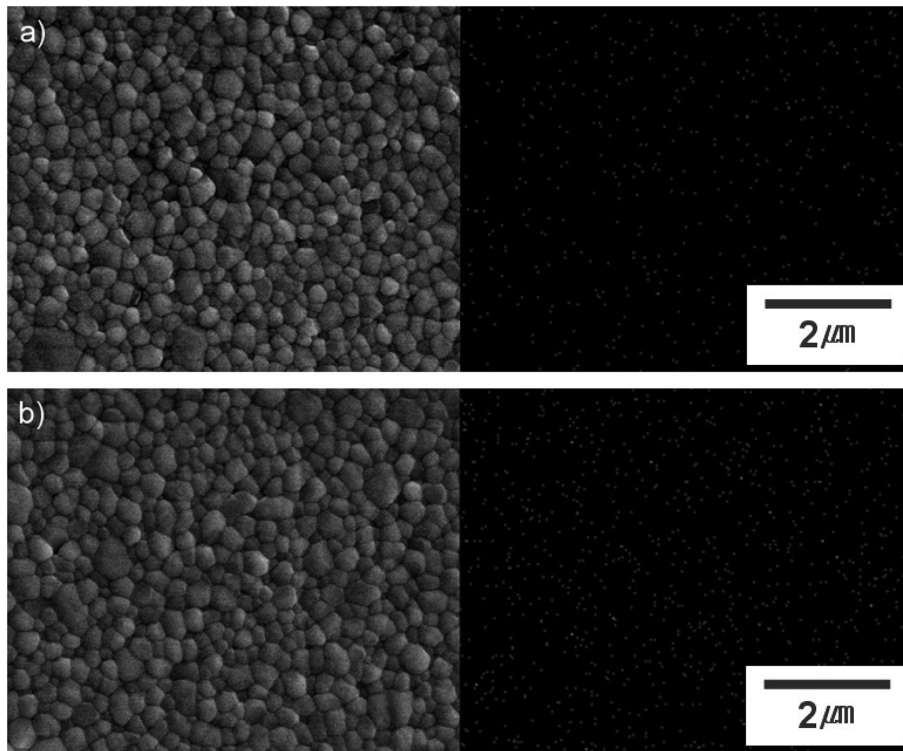


Fig. 7. SEM and EDX mapping images of 3Y-TZP block adding a) 3 % HfO₂ and b) 3 % CeO₂.

Table 1
Mechanical properties of sintered specimens

Batch composition	Microhardness (GPa)	Toughness (MPa/mm ²)	Fracture strength (MPa)
3Y-TZP	12.11 ± 0.01	15.74 ± 0.30	950.3 ± 45.7
H1	12.41 ± 0.33	15.59 ± 0.39	984.7 ± 56.2
H2	12.63 ± 0.17	16.20 ± 0.72	1010.5 ± 60.4
H3	12.40 ± 0.22	16.05 ± 0.64	1063.7 ± 70.5
C1	12.44 ± 0.25	16.41 ± 0.29	954.5 ± 68.5
C2	12.46 ± 0.24	15.47 ± 0.51	975.9 ± 46.8
C3	12.28 ± 0.15	15.89 ± 0.60	980.5 ± 83.2

첨가한 압분체에서 높은 값을 나타내었으나, 첨가량에 따라 차이는 별로 크게 나타나지 않았다. Y-TZP계 세라믹스의 파괴인성은 정방정상에서 단사정상으로 응력유기상전이에 따른 상전이도에 의해 결정되며 이러한 상전이는 안정화제의 양, 입자의 크기 및 형상, 기지상의 억제, 입계상과 같은 미세구조적 또는 조성변수에 의해 영향을 받는 것으로 보고 되어지고 있다[14]. 하지만, 본 연구에서는 미세구조적인 변화가 크게 없었으며, 조성변수를 많이 두지 않은 것이 파괴인성에 큰 변화를 주지 않은 것으로 판단되어 진다.

압분체의 파괴강도는 HfO₂가 3%일 때 최대 1 GPa를 가지며, 오차 범위 내에 존재하지만, 첨가량이 증가할 수록 파괴강도의 값은 증가함을 알 수 있었다. 이는 HfO₂나 CeO₂가 3Y-TZP의 입계에 존재하여 파괴에 대한 응

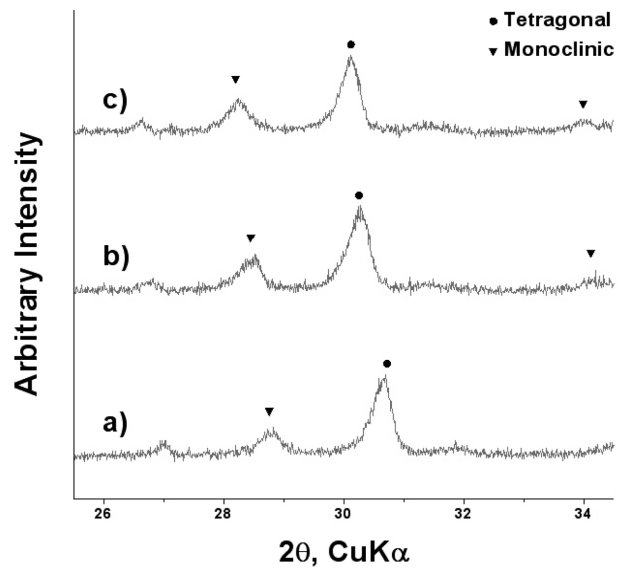


Fig. 8. XRD patterns of fracture surface of the 3Y-TZP block adding a) 1 %, b) 2 % and c) 3 % HfO₂ at 1450°C.

력을 작용한 것으로 사료된다. 입계에 존재하는 이상이 크랙의 이동을 방해하여 강도가 증가하였지만, 이상의 양이 미량으로 효과가 크게 나타나지 않은 것으로 보인다.

3.4. 정방정상의 안정성

Fig. 8를 통하여 파괴면의 X-선회절분석 결과 HfO₂를

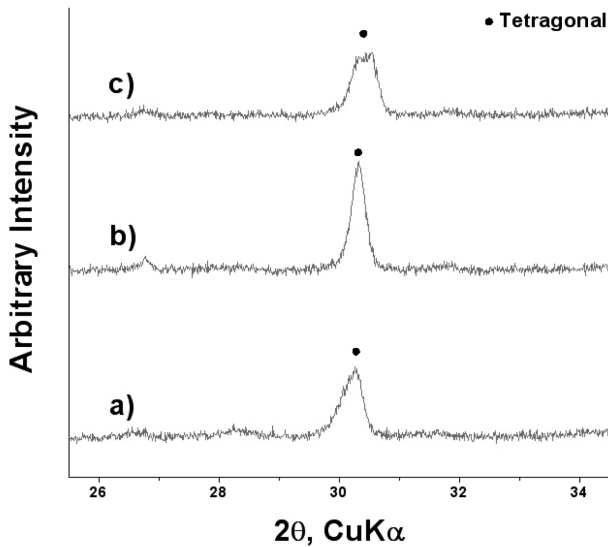


Fig. 9. XRD patterns of fracture surface of the 3Y-TZP block adding a) 1 %, b) 2 % and c) 3 % CeO_2 at 1450°C .

첨가한 압분체의 경우 단사정상이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 정방정상이 파괴과정에서 단사정상으로의 상변태를 일으킴으로서 4 % 가량의 부피증가에 의하여 강도가 증진된 것으로 설명을 할 수 있다. 하지만, Fig. 9에서 CeO_2 를 첨가한 압분체의 경우 XRD결과 단사정상을 확인할 수 없었다. 이는 CeO_2 가 3Y-TZP에 고용되어 부분적인 Y-Ce-TZP가 형성되어 정방정상의 안정성이 좋아졌다고 고려할 수도 있다[15, 16]. 이 경우에는 미세구조상에서 Ce-TZP의 빠른 입자성장을 찾아볼 수 없었다. 입성장이 일어나지 않아 강도의 감소가 없었으며, 정방정상의 안정성이 월등히 상승한 것으로 확인할 수 있었다. 정방정상의 안정성을 높이기 위해서 CeO_2 를 안정화제로 첨가하는 경우에는 입성장에 의하여

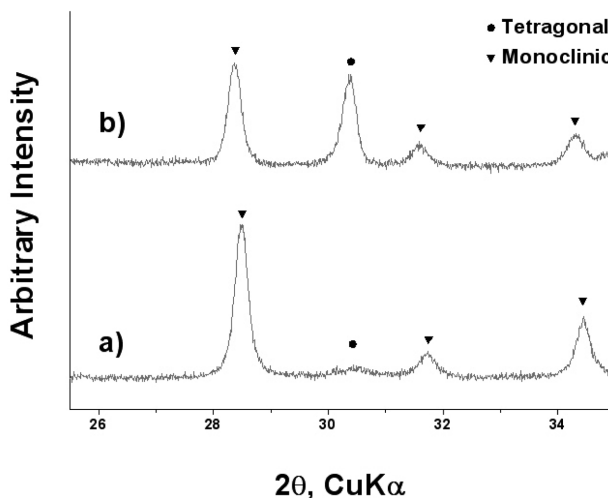


Fig. 10. XRD patterns of 3Y-TZP block after autoclave 200°C 1 h in 5 M H_2SO_4 a) 3 % HfO_2 and b) 3 % CeO_2 .

강도가 감소하는 경우가 야기 될 수 있는데, 본 실험에서는 그 현상을 관찰 할 수 없었다.

파단면의 경우에는 표면이 거칠기 때문에 XRD 결과를 정확하게 얻을 수 없는 경우가 있다. 그래서 정방정상의 안정성을 확인하기 위해서 H_2SO_4 용액에 침전시킨 후, Autoclave에서 200°C 에서 1시간 시효를 시켜 XRD 결과를 분석하였다(Fig. 10). HfO_2 를 첨가한 경우에는 정방정상을 찾기가 어려웠으며, CeO_2 를 첨가한 경우에는 주 피크의 높이가 비슷한 것으로 미루어 단사정상으로 상변화가 일어났으나, HfO_2 에 비해서 월등히 상변화를 억제한 것으로 확인할 수 있었다.

4. 결 론

1000°C 이상에서 열처리한 3Y-TZP의 소결체의 경우 X선 회절분석에서 정방정상 이외의 상을 확인할 수 없었으며, 밀도는 1400°C 에서 이론밀도의 99.3 %를 나타내었다. 미세구조의 경우 평균입자크기는 $0.5 \mu\text{m}$ 이고, HfO_2 와 CeO_2 의 첨가 여부에 큰 영향을 받지 않았다. 파괴강도에서는 HfO_2 를 첨가한 경우가 CeO_2 를 첨가한 경우보다 10~80 MPa 정도 높았으며, HfO_2 에 의한 강화효과를 확인할 수 있었다. 정방정상의 안정성에 대해서는 HfO_2 를 첨가한 경우에는 파단면에서 단사정을 확인할 수 있었으며, CeO_2 를 첨가한 경우에는 파단면에서 단사정을 확인할 수 없었다. 저온시효에서 정방정상의 안정성을 확인하기 위한 H_2SO_4 를 용매로 한 autoclave 시험에서 CeO_2 를 첨가한 경우에 월등히 높은 안정성을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] K. Leinfelder, "Porcelain esthetics for the 21st century", J. Am. Dent. Assoc. 131 (2000) 47S.
- [2] J.C. Wataha and C.T. Hanks, "Biological effects of palladium and risk of using palladium in dental casting alloys", J. Oral. Rehab. 23 (1996) 309.
- [3] R. Bowen and H. Argentar, "Tertiary aromatic amine accelerators with molecular weights above 400", J. Dent. Res. 51 (1972) 473.
- [4] A. Ekfeldt and G. Oilo, "Wear of prosthodontic materials-an *in vivo* study", J. Oral. Rehabil. 17 (1990) 117.
- [5] A. Ekfeldt, B. Fransson, B. Soderlund and G. Oilo, "Wear resistance of some prosthodontic materials *in vivo*", Acta. Odontol. Scand. 51 (1993) 99.
- [6] CRA, "Posterior full crowns 2001, Part 3: 2-year clinical performance of CAD-CAM copings & full crowns" (CRA, Newslett, 2001) p. 1.
- [7] M.K. Etman, L. Ferenczy and M.J. Woolford, "Tooth wear and wear of ceramic restorations: prospective clin-

- ical study”, J. Dent. Res. 85 (2006) (Special Issue A; Abstract 215).
- [8] J.F. Esquivel-Upshaw, H. Young, J. Jones, M. Yang and K.J. Anusavice, “*In vivo* wear of enamel by a lithia disilicate-based core ceramic used for posterior fixed partial dentures: first-year results”, Int. J. Prosthodont. 19 (2006) 391.
- [9] F. Beur, H. Aggstaller, T. Fishcher, K. Soiegl, J. Schweiger and W. Gernet, “Clinical behavior of zirconia based bridges: two-years results”, Dent. Res. 86 (2007) (Spec Iss A: 0901).
- [10] S. Wolfart, S. Eschbach and M. Kern, “Outcome of posterior FPDs ofveneered zirconia ceramic”, J. Dent. Res. 86 (2007) (SpecIss A: 0292).
- [11] P. Vult Von Steyern, P. Carlson and K. Nilner, “All-ceramic fixed partial dentures designed according to the DC-Zirkontechnique: a 2-year clinical study”, J. Oral. Rehab. 32 (2005) 180.
- [12] K. Tsukuma, “Mechanical properties and thermal stability of CeO₂ containing tetragonal zirconia polycrystals”, Am. Ceram. Soc. Bull. 65 (1986) 1386.
- [13] D. Michel, L. Mazerolls and M. Perezjorba, “Fracture of metastable tetragonal zirconia crystals”, J. Mater. Sci. 18 (1983) 2618.
- [14] H.S. Oh, Y.B. Lee, Y.W. Kim, K.D. Oh and H.C. Park, “Preparation and characteristics of Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ structural ceramics: II. Mechanical properties and thermal stability sintered body”, J. Kor. Ceram. Soc. 34 (1997) 102.
- [15] J.G. Duh and H.T. Dai, “Sintering, microstructure, hardness, and fracture toughness behaviour of Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂”, J. Am. Ceram. Soc. 17 (1998) 813.
- [16] J.G. Duh and M.Y. Lee, “Fabrication and sinterability in Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂”, J. Mater. Sci. 24 (1989) 4467.