

수중 지르코니아 세라믹의 굴곡강도에 관한 연구

고려대학교 의과대학 치과학교실

박재홍 · 황정원 · 신상완

I. 서 론

지르코니아는 높은 마모저항성^{1,3)} 및 생체 적합성^{4,6)}으로 인해 인체에는 정형외과에서 둔부대체 대퇴부의 두부로 많이 사용되며,⁷⁾ 산업체에선 다른 물체를 자르는 재료로 사용되기도 하고, 높은 온도에서 이온 전도율로 인해 연료전지나 산소 센서에서 고체 전해질로 사용되는 도재이다.¹⁾

치과 영역에서는 최근 심미성에 대한 요구증가로 인해 강한 부하를 받는 부위까지 세라믹으로 수복하려는 경향 때문에 지르코니아 도재의 응용범위가 점차 확대되고 있으며 현재 지르코니아는 구치부 세라믹관, 세라믹포스트,⁸⁾ 전치 및 구치부 세라믹브릿지,⁹⁻¹²⁾ 임플란트지대치,¹³⁾ 임플란트몸체, 교정용 브라켓¹⁴⁾ 등에 사용되고 있다. 특히, 치과 영역에서의 CAD/CAM을 이용한 보철물 제작시 정밀도와 편리성이 향상되어 이를 이용한 지르코니아 수복물 제작이 점차 증가되는 추세이다.^{4,15)}

지르코니아(ZrO_2)는 독특한 성질을 갖고 있는데, 외부로부터 자극을 받으면 자체내에 압축응력을 주어서 균열의 전이를 스스로 막는다는 것으로서 이는 도재재료의 가장 취약한 파절 성질을 보완하는 획기적인 성질이다.^{1,2)} 지르코니아는 3가지 동소체를 갖는 다형(polymorphic)의 재료이다. 즉, 1170°C 까지 안정한 단사정의 상(monoclinic phase)을 갖고, 이 이상의 온도에서 2370°C 까지 정방정계의 상(tetragonal phase)으로 변형된다. 다음으로 이 이상의 온도에서 2680°C 녹는점까지 입방형의 상(cubic phase)으로 존재한다. 다듬는 과정과 충격 혹은 파절에 의

해서 유발되는 외적으로 적용된 스트레스에 의해 유도될 수 있는 정방정계의 상(t)에서 단사정의 상(m)으로의 변형이 생길 때, 상의 변형과 더불어 3-5%의 체적확장이 일어나 균열의 시발점에 반하여 내적 스트레스의 발달을 유도하고 결국 균열의 진파에 대해 재료의 저항을 증가시키는 작용을 한다. 이러한 이유로 해서 전통적으로 취성이 있는 도재에 비하여 지르코니아가 높은 파절인성을 갖게 된다. 평상시엔 지르코니아의 상 변형은 안정화 시키는 산화물들(CaO , MgO , CeO_2 , Y_2O_3)의 첨가에 의해 억제된다.^{2,3)} 즉, 산화물의 첨가로 인해 지르코니아는 정방정계의 상(t)에서 단사정의 상(m)으로의 변형되는 온도 이하에서도 변형되지 않고 준 안정상태로 유지되는 것이다. 그러나 외적으로 스트레스가 적용되면 상 변형이 일어나서 내부 압력이 생겨 균열의 진행을 막게 된다. 초기에는 위 4가지 첨가물의 지르코니아가 사용되어 왔지만, 현재는 지르코니아-이트리아(zirconia-yttria, ZrO_2 - Y_2O_3)도재가 더 많이 사용되는데 이는 Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals(Y-TZP)라고 알려져 있다.^{2,3,5,7)}

현재 치과용으로 사용되는 지르코니아는 In-Ceram 코아에 사용되는 것으로서 분말형태로 나온 것과, Celay system의 copy-milling술식을 통해 제작할 수 있도록 나온 지르코니아 블록, 그리고 CAD/CAM milling용으로 사용되는 지르코니아가 있다. 통상적인 In-Ceram slip 축성방법에 사용되는 지르코니아는 무게비로 67%의 Al_2O_3 와 33% ZrO_2 (Ce stabilized)가 혼합된 형태의 분말이다. Celay 시스템용 지르코니아도 같은 조성을 갖고 미리 소성된 형

태로 나오는 세라믹 블록이다. 반면 CAD/CAM용으로 사용되는 지르코니아는 고농도의 Y-TZP와 무게 비로 1%미만의 색소산화물의 조성을 갖는 지르코니아-이트리아 도재(Y-TZP)이며 In-Ceram 용 지르코니아와 달리 제작시 유리침윤이 필요없다.

아직까지 이러한 수종의 치과용 지르코니아의 물성에 대해 비교적 알려진 바가 거의 없는 실정이다. 이에 본 연구는 현재 임상에 사용되고 있는 수종 지르코니아 세라믹 즉, In-Ceram Zirconia, Celay Zirconia, CAD/CAM Zirconia의 초기굴곡강도와 열 순환후의 강도, 피로굴곡강도를 분석하기 위해 시행하였다.

II. 연구 재료 및 방법

본 실험을 위해 In-Ceram Zirconia, Celay Zirconia, CAD/CAM Zirconia가 사용되었다(Table I).

굴곡강도의 측정을 위해 본 연구에서는 4점 굴곡강도(ASTM C 1161)를 하였으며, 건조상태에서의 초기파절강도, 순환열처리 후의 강도, 그리고 반복부하 전 후의 강도를 비교하였다.

1. 시편의 제작

3종류의 재료들(ICZC, ICZB, TZP)의 시편을 각 실험용도별로 각각 10개씩 90개를 제작하였다.

1) ICZC의 시편제작

시편제작을 위한 몰드의 크기는 26mm×26mm×2mm이상으로 하고, 소성후 수축이 생긴 후의 시편의 크기는 ASTM C 1161-02b에서 정한대로

25mm×2mm×1.5mm가 되도록 직사각기둥의 형태로 ICZC의 시편을 준비하였다.

이를 위해 먼저 26mm×26mm×2mm 크기의 경석과 직육면체를 실리콘 인상재(Dublisil_{sp}, Dreve manufacture, Germany)를 이용하여 복제하였다. 인상체는 인상체의 수축, 팽창을 보상하기 위해 약 30분 동안 실온에 방치시켰다. 인상체에 다이 분리용 스프레이를 도포한 후 다시 도포된 스프레이가 건조될 때까지 인상체를 방치시켰다. 다음단계로 제조사의 지시에 따라 slip을 준비하여 준비된 몰드에 두 세 번에 걸쳐 내면에 기포가 생기지 않게 주입하였다. 완전히 건조하기 전 잉여된 부위를 제거하고 다듬었다.

완전 건조된 slip을 실리콘 몰드에서 빼내어 제작과정시 생길 수 있는 균열여부를 확인하기 위하여 In-Ceram testing liquid(Vita, Germany)를 도포하여 검사한 후 균열이 없는 것만을 가지고 다음단계로 넘어갔다. 이후 제조사의 지시에 따라 일차와 이차소성을 하였고, 유리를 침투시켰다. 파잉의 유리를 제거하기 위해 먼저 거친 입자의 Diamond(HITZ-LOS, BUSCH)를 사용한 후 2차로 모래분사(3.0bar, 50 μ m Aluminum oxide)를 하였다.

시편의 규격화를 위해 먼저 절단기계(Herig, USA)를 사용하여 400 grit 다이아몬드 휠로 물로 냉각시키며 정확한 규격으로 절단(3500-4000RPM, 0.5mm/sec)하였다. 먼저 몰드에서 slip을 만들더라도 소성과정에서 slip이 수축되기 때문에 규격보다 크게 만든 것이다. 이후 시편의 연마를 위해 수평형 평면 연삭기(Model Hrg 150, Korea)를 이용하여 물로 냉각시키는 상태에서 600grit 다이아몬드 휠을 이용하여 시편의 2면 연삭(3000 RPM, 2 μ m/sec)을 하였다. 마지막으로 연마기(Lapmaster, 8 inch diam-

Table I. Materials used in this experiment

Ceramic Material	Code	Type	Manufacturer
In-Ceram Zirconia, Conventional	ICZC	Al ₂ O ₃ 67%, ZrO ₂ (Ce stabilized) 33%(weight %)	Vita Zahnfabric, Bad Säckingen, Germany
Celay Zirconia, Blank type	ICZB	Al ₂ O ₃ 67%, ZrO ₂ (Ce stabilized) 33%(weight %)	Vita Zahnfabric, Bad Säckingen, Germany
CAD/CAM zirconia	TZP	ZrO ₂ (Y-stabilized) + Coloring oxides(<1wt%)	Adens Zi-Ceram Seoul, Korea

eter polishing machine, USA)을 이용하여 6 μ m 입자의 다이아몬드 버로부터 시작하여 점진적으로 1 μ m의 다이아몬드 버로 진행하며 시편을 연마(70RPM)하였다. 연마과정 후 시편의 면의 평행성을 ± 0.01 mm 오차범위 내에서 확인하였고, 각 시편의 크기 또한 ± 0.01 mm 오차범위 내에서 조정하였다. 이 검사에 사용된 장비는 Height gauge(Nikon, Japan)로서 5 μ m의 오차이내인 정확도를 갖고 있다.

2) ICZB의 시편제작

ICZB는 미리 소성을 거친 상태이므로 시편 제작과정 중에 수축이 생기지 않는다. 따라서 위에 언급한 방법으로 절단기를 사용하여 25mm \times 2mm \times 1.5mm의 최종 크기로 블록을 절단한 후 제조사의 지시에 따라 유리침투시켰다. 과잉의 유리의 제거와 시편연마는 위에 언급한 방법과 동일하게 시행하였다.

3) TZP의 시편제작

TZP는 ICZB와는 달리 유리침투가 필요없는 미리 모든 소성과정이 완료된 고밀도 지르코니아 블록을 사용하였으며, 시편의 제작과정은 Adens사에서 제공된 블록을 ASTM이 정한 규격대로(25mm \times 2mm \times 1.5mm) 시편규격에 맞게 제작하였다. 절단 과정과 마무리 과정은 상기에 언급한 과정과 동일하게 시행하였다.

2. 4점 굴곡강도 측정

1) 건조상태의 초기굴곡강도

각 시편을 측정기의 지지봉 위에 중심이 일치되게 위치시키고 만능시험기(Instron 4465, USA)에서 시편의 중심에 수직으로 부하를 가하였다(Fig. 1). 부하는 0.5mm/min의 cross head speed로 시편이 파절될 때까지 가하여, 파절되는 순간의 부하 값을 측정하였다. 결과의 계산과 평가는 다음에 따르는 방식으로 각 시편의 굴곡강도를 계산하였다.¹⁶⁾

$$M = 3WL/2BD^2$$

여기서 W는 최대 파절힘(MPa), L은 시편의 길이(mm), B는 시편의 폭이다. 즉, 가해지는 힘의 방향에서 수직으로 옆면의 크기이며 mm로 표기한다. D는 시편의 두께이고 가해지는 힘의 방향에서 평행한 면으로의 크기이며 mm로 나타낸다.

2) 열 순환 후의 굴곡강도의 측정

각 시편을 5-55 $^{\circ}$ C 온도범위와 30초의 계류시간으로 500회 열 순환(알파테트사에서 제작한 장치)을 거치게 한 후¹⁷⁾ 상기에 언급한 방법으로 각 종류의 시편의 굴곡강도를 측정하였다.

3) 피로굴곡강도의 측정

각 시편을 피로 시험기(Instron 8871, USA)에 위치시키고, 37 $^{\circ}$ C 물에 침윤시킨 상태에서 반복부하는 100N의 부하를 10⁵ cycle당 20Hz의 sine wave의 형태로 1.4시간 가한 후에 상기에 언급한 방법으로 각 종류의 시편의 굴곡강도를 측정하였다.^{16,18)}

3. 통계분석

모수요인을 시편의 종류와 실험방법으로 하여 Two-Way ANOVA 분석을 하였다. 후검정은 Duncan의 방법을 썼으며, 유의확률은 0.05수준으로 하였다. 또한 시편의 신뢰성을 알기위해 Weibull 계수를 구하여 비교하였으며,⁵⁾ 시편의 10%가 실패할 확률 값인 B10 strength를 추정하였고, 시편의 50%가 실패할 확률에서의 파절값인 MTTF 값도 구하였다. 사후검정은 Duncan의 방법을 사용하였다.¹⁹⁾

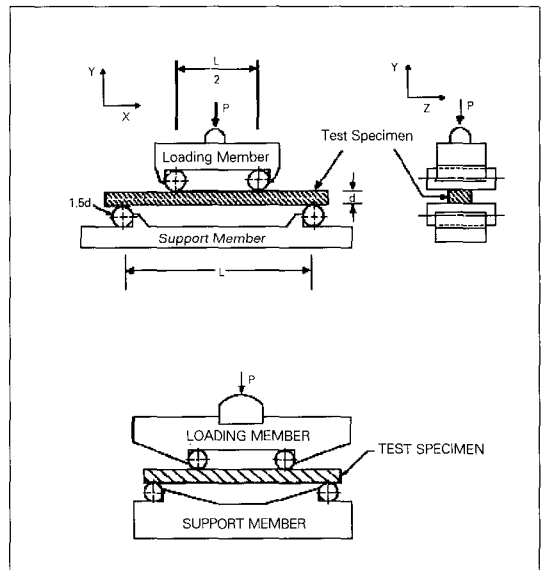


Fig. 1. Four-point flexural strength test(L=20mm, d=1.5mm).

4. 전자현미경적 관찰(SEM)

4점 굴곡강도 실험 후에 파절된 시편들의 파절면의 상태와 시편재료조성의 차이가 미세 현미경적으로 어떻게 나타나는지를 알기위해 전자현미경(JSM-840A, JEOL, JAPAN)을 사용하여 각각 3000배로 확대하여 관찰하였다.

Ⅲ. 연구 성적

1. 4점 굴곡 강도의 측정

3종의 지르코니아를 건조상태, 열 순환 처리후의 상태와 반복 부하후의 상태를 시행한 후의 강도는 Table II 및 Fig. 2와 같다.

재료의 강도에 있어서는 실험방법과 상관없이 CAD/CAM Zirconia가 가장 강도가 강하게 나타났고, 그 다음으로는 열 순환처리만 제외하고 Celay Zirconia, In-Ceram Zirconia 순으로 나타났다.

건조상태의 Inceram-Zirconia, Celay Zirconia, CAD/CAM Zirconia의 4점 굴곡강도 측정결과의 평균치는 각각 605.6 MPa, 669.9 MPa, 806.5 MPa이었으며 각각은 유의성 있는 차이가 있었다($P < 0.05$)(Table II). 피로부하 후의 각 종류의 굴곡강도는 601.7 MPa, 674.9 MPa, 806.0 MPa로서 각각은 유의성 있는 차이가 있었다($P < 0.05$). 열 순환 처리 후의 각 종류의 굴곡강도는 각각 605.4 MPa, 604.2 MPa, 791.2 MPa 이었으며, CAD/CAM Zirconia만이 다른 군에 비해 유의성 있는 높은 강도

값을 보였다($P < 0.05$).

그러나, 실험방법에 따라서는 Celay Zirconia의 경우의 열 순환 전, 후의 굴곡강도 값에서 유의할 만한 차이가 있는 것($P < 0.05$)을 제외하고는 각 재료마다 나머지의 경우는 모두 유의할 만한 차이가 나타나지 않았다($P > 0.05$).

2. Weibull modulus 분석

각 시편의 신뢰도를 보기 위하여 Weibull modulus 분석을 시행하여 Table III과 같은 결과를 얻었다. Weibull modulus 값이 큰 것은($m \geq 20$), 시편의 신뢰도가 더 높다는 것을 확인하여 주는 것인데,¹⁵⁾

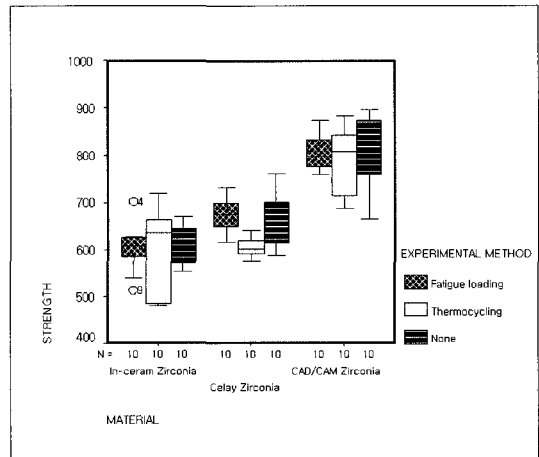


Fig. 2. Four-point flexural strength according to experimental methods.

Table II. Flexural strength of each zirconia according to the experimental methods

Method	Ceramic Material	Average	Maximum	Minimum	Standard Deviation
Dry	Inceram-Zirconia	605.6	668.7	555.0	41.3
	Celay Zirconia	669.9	760.8	588.0	55.7
	CAD/CAM zirconia	806.5	896.4	666.1	71.8
Fatigue loading	Inceram-Zirconia	601.7	700.4	512.5	51.9
	Celay Zirconia	674.9	730.4	617.1	36.7
	CAD/CAM zirconia	806.0	873.5	758.8	36.3
Thermocycling	Inceram-Zirconia	605.4	718.3	480.9	92.9
	Celay Zirconia	604.2	640.9	574.9	20.0
	CAD/CAM zirconia	791.2	883.0	688.3	70.4

Table III. Weibull modulus

Code	Method	Weibull Modulus(m)	BIO Strength	Mean (MTTF)
ICZC	Dry	16.9	546.5	605.1
	Thermocycling	8.4	492.5	607.1
	Fatigue Loading	12.8	523.7	599.8
ICZB	Dry	13.8	590.3	669.0
	Thermocycling	32.5	572.5	603.2
	Fatigue Loading	20.7	620.5	674.0
TZP	Dry	14.5	716.5	807.2
	Thermocycling	14.4	702.3	792.0
	Fatigue Loading	23.7	748.4	804.3

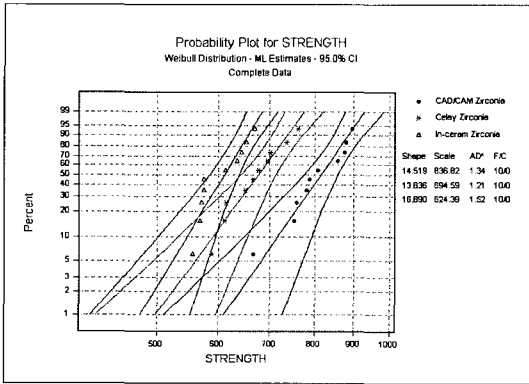


Fig. 3. Failure probability of three kinds of zirconia under dry condition.

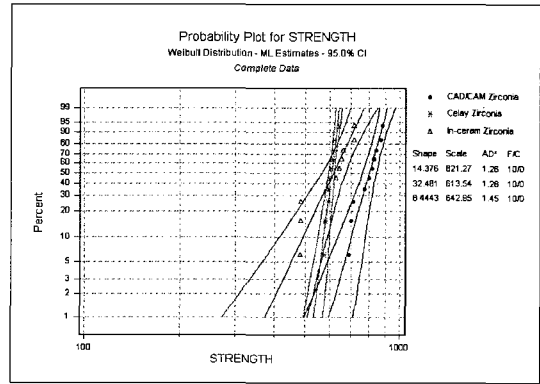


Fig. 4. Failure probability of three kinds of zirconia after thermocycling.

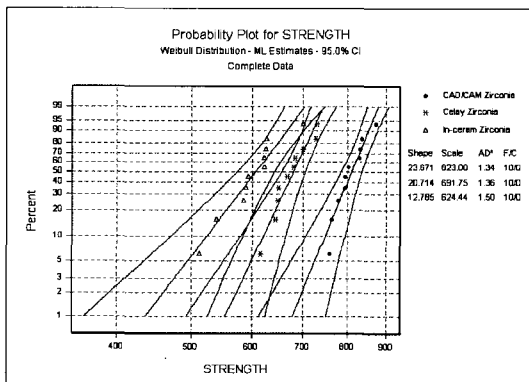


Fig. 5. Failure probability of three kinds of zirconia after repeated loading.

Table III에서 열순환 처리 후의 Celay Zirconia (32.5), 반복 부하의 Celay Zirconia(20.7) 및 CAD/CAM Zirconia(23.7)가 해당되고, 열 순환 처리 후의 In-Ceram Zirconia(8.4)가 가장 낮은 값을 나타내었다.

B10 strength는 반복 부하 후의 CAD/CAM Zirconia(748.4MPa)가 가장 높게 나타났고, 열 순환 처리 후의 In-Ceram Zirconia가 가장 낮게 분포하는 것으로 나타났다.

MTTF값은 건조상태에서 CAD/CAM Zirconia (807.2MPa)가 가장 높게 나타났고, 반복 부하 후의 Celay Zirconia가 가장 낮게 분포하는 것으로 나타났다.

각 실험별, 지르코니아의 종류별 실패확률분포곡선은 Fig. 3, 4, 5에 나타내었다. Weibull modulus m 값이 클수록 직선 기울기가 크고, 직선 기울기 양옆

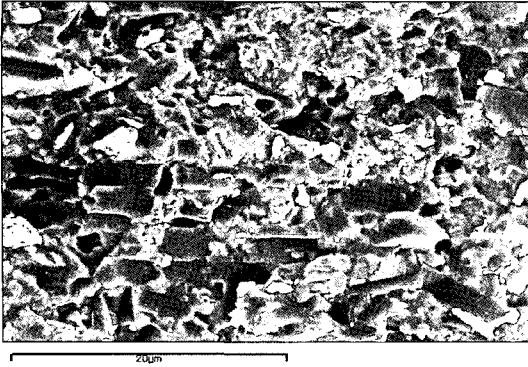


Fig. 6. Scanning electron microscopic view of fractured surface of In-Ceram Zirconia ($\times 3000$).

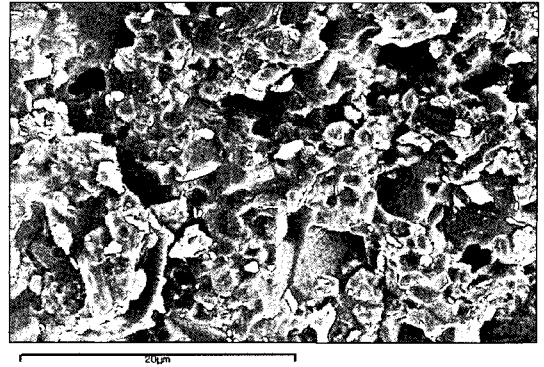


Fig. 7. Scanning electron microscopic view of fractured surface of Celay Zirconia ($\times 3000$).

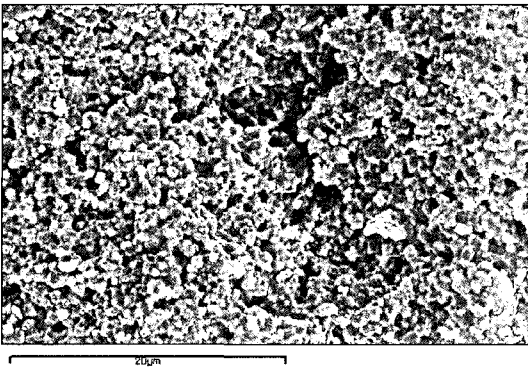


Fig. 8. Scanning electron microscopic view of fractured surface of CAD/CAM Zirconia ($\times 3000$).

의 2개의 곡선 그래프는 95% 신뢰도를 나타낸다. Weibull modulus m 값이 클수록 그 시편의 신뢰도가 높다는 것을 나타낸다.

본 실험 결과 Weibull modulus m 값은 각각 95% 신뢰구간에 존재하였다(Fig. 3, 4, 5). 그러므로 이 실험의 웨이블 모듈러스 분석은 의미가 있다고 볼 수 있다. 그래프에서 x 축에서 오른쪽으로 갈수록 강도가 높은 재료임을 나타내고, Weibull modulus m 값을 직선으로 연결한 기울기가 클수록 제품의 신뢰도가 상대적으로 높다는 것을 나타낸다. Fig. 3, 4, 5에서 CAD/CAM Zirconia의 그래프가 가장 우측에 존재하여 그 재료의 강도가 3가지 실험조건에서 가장 높다는 것을 나타낸다. 그리고 Weibull modulus m 값은 Table III에 나타낸 바와 같다.

3. 파절면의 관찰(SEM)

CAD/CAM Zirconia는 In-Ceram Zirconia에 비해 미세현미경적으로 좀 더 치밀하고 세밀한 입자구조를 갖는 양상을 보였다. 통상적인 In-Ceram Zirconia와 copy-milling용 In-Ceram Zirconia는 같은 재료이므로 유사한 양상을 보였다(Fig. 6, 7, 8).

IV. 총괄 및 고안

도재는 심미적인 수복재료로서 역사적으로 1887년에 Land²⁰⁾에 의해 소개되면서 사용되기 시작했지만 파절이 쉽게 일어나서 일반적으로 금속으로 수복물의 강도를 보완하였다. 그러나 내부 금속으로 인해 수복물이 빛에 불 투과성이고 자연치에 가까워지는 데에 한계가 있어서, 최근 심미적 수복을 위해 금속을 배제시킨 완전 도재시스템의 사용이 보편화되고 있으며^{11,12)} 도재의 물성이 크게 개선되면서 그 적용영역이 인레이, 온레이, 단일관뿐 아니라 브릿지에 까지 확대되고 있다.⁸⁻¹²⁾ 특히 CAD/CAM 기계의 사용빈도 및 변연 정확도가 많이 개선되고 있어서 임상에서 활용되고 있다.²¹⁾

기존의 고강도 도재로는 대표적으로 lithium disilicated ceramic인 IPS Empress II(Ivoclar, Lichtenstein), 고강도의 spinell, alumina 및 zirconia를 이용한 In-ceram(Vita Zahnfabrik, Bäd Säckingen, Germany), 고밀도의 alumina ceramic인 Procera All Ceram(Novelpharma AB and Sandvik

Hard Materials, Malmö, Sweden) 및 지르코니아를 이용한 각종 CAD/CAM시스템이 있다.^{4,12,15)} 지르코니아 도재가 다른 도재보다도 강도가 높은 이유는 앞서 설명한 바와 같이 지르코니아의 독특한 성질 때문인데, 외부로부터 자극을 받으면 자체 내에 압축응력을 주어서 균열의 전이를 스스로 억제하여 도재의 가장 취약한 파절 성질을 보완하는 획기적인 성질을 갖고 있기 때문이다. 1999년에 Russell Giordano II²²⁾는 In-Ceram Zirconia의 강도를 750MPa라고 하였다. 실험 방법과 조건들에 따라 강도 값이 여러 가지로 보고 되고 있으나 기존의 세라믹에 비해 월등히 높은 값을 보인다.

본 실험에서 사용된 수종의 지르코니아 재료는 그 자체의 강도가 높고, 기존의 도재가 갖고 있었던 균열의 전파를 스스로 막는 현상 즉, 외부의 자극에 내부의 압축응력이 작용하는 독특한 성질로 인하여 기존에 알려져 있던 In-Ceram Alumina보다 훨씬 높은 4점 굴곡 강도를 나타낸다고 보여 진다.

일반적으로 치아의 최대 교합력은 각 치아의 위치에 따라 다르게 나타나는데 구치부에서는 300에서 565N, 전치부에서는 155N에서 200N으로 나타난다.^{23,24)} 그러므로 본 실험에 사용된 지르코니아는 건조상태, 열 순환 또는 반복부하후의 평균 강도가 모두 600N이상이었으며, 이는 최대 교합력을 훨씬 상회하는 강도이다. 따라서 앞으로 구치부의 브릿지에도 충분히 사용할 수 있는 것으로 사료된다.

치과용 도재의 강도를 측정하는 실험 방법에는 크게 3점 굴곡강도, 4점 굴곡강도측정 및 Biaxial 굴곡강도 측정법의 3가지가 많이 쓰이는데, 각 실험 방법에는 장단점이 있다. 과거엔 3점 굴곡강도 시험을 많이 쓰여 졌지만, 시편의 모서리 효과 때문에 실험에 민감한 영향을 끼친다 하여 시편의 모서리 효과를 없앤 디스크 형태의 시편을 이용한 Biaxial 굴곡강도 측정법이 사용되어지기도 한다. 그러나 이 디스크 형태의 시편을 제작하는 것이 상당히 힘들기 때문에 본 실험의 모든 시편의 굴곡강도 시험은 4점 굴곡강도로 했는데, 이는 3점 굴곡강도보다 데이터의 신뢰도가 높기 때문이다. 즉, 3점 굴곡강도 시험은 시편의 준비와 시험방법이 간단한 장점이 있지만 시편이 측정 과정 중에 미끄러지는 현상이 발생하여 시험결과 신뢰성이 좋지 않은 단점이 있고, 4점 굴곡강도시험은 3점 굴곡강도와 같이 시편의 준비와

시험방법이 간단한 장점이 있으면서 데이터의 신뢰도가 비교적 높기 때문이다.^{12,16)}

건조상태에서의 강도비교에서 같은 In-Ceram Zirconia에서도 Conventional type 즉, slip-injection 형태로 제작한 것보다도, 미리 소성된 블록 형태로 나와서 milling machine으로 제작 하는 형태의 재료가 더 높게 나타났다. 기존에 In-Ceram Alumina도 Celay In-Ceram Alumina의 굴곡강도가 약 10% 정도 높다고 알려져 있으며 이는 제작과정에서의 재료의 균질성에 의한 물성의 향상으로 여겨진다.

In-Ceram Zirconia보다 CAD/CAM Zirconia의 강도가 높게 나온 것은, CAD/CAM Zirconia가 In-Ceram 보다 강도에 영향을 미치는 지르코니아의 함량이 훨씬 많기 때문이다. 즉, In-Ceram Zirconia는 무게비로 33%의 지르코니아만을 함유하는 반면에 CAD/CAM Zirconia는 약 95%정도의 지르코니아를 함유하고 있어서 상대적으로 In-Ceram Zirconia에 비해 강도가 높게 나타나고, 세밀한 입자구조를 갖기 때문에 그만큼 입자 간에 작용하는 힘이 강한 결과인 것으로 사료된다(Fig. 8).

여기서 강도가 높은 지르코니아를 일반 세라믹으로 취급하여 Weibull modulus를 구하는 것이 의미가 있는지를 Fig. 3, 4, 5에 나타난 각 실험별, 지르코니아의 종류별 실패확률분포곡선을 보면 알 수가 있다. 이 그래프에서 Weibull modulus m값이 클수록 직선 기울기가 크고, 직선 기울기 양옆의 2개의 곡선 그래프는 95% 신뢰도를 나타낸다. 즉, Weibull modulus m값이 곡선 그래프 사이에 존재하면 그만큼 실험 결과가 신뢰도가 높다는 것을 의미하는데 3가지 실험 조건과 시편들이 모두 95% 신뢰구간에 포함되어 있기 때문에 Weibull modulus를 구하는 것이 의미가 있다고 하겠다. 세라믹 재료의 파괴는 가장 취약한 결합부에서 균열이 성장하여 일어나며, 일단 균열의 성장이 시작되면 빠르게 전파하여 파괴에 도달한다. 세라믹 재료는 재료의 제조와 수복물의 준비과정에서 결합의 크기를 표준화하는 것이 용이하지 않으므로 수복물 내에는 다양한 크기의 결합이 자연발생적으로 생성된다. 따라서 강도값의 분산이 매우 커지게 되므로 통계적 분석이 요구되며, 일반적으로 Weibull 통계가 널리 적용되고 있다.

Weibull 분포에서 Weibull modulus(m)값은 분포의 특성을 표시하는 지수로서, 파절강도가 동일한

재료에 대해서도 Weibull modulus가 작을수록 평균 치보다 낮은 응력 하에서 파괴가 일어날 확률이 증가하게 된다. 이 분석에서 구한 B10값이란 시편의 10%가 실패할 확률을 나타낼 때의 강도로서, 각 재료에 따른 평균적인 In-Ceram Zirconia, Celay Zirconia, CAD/CAM Zirconia의 B10값은 각각 515.1 MPa, 568.3 MPa, 720.4 MPa 이었다. 이 B10 수치는 임상적으로 강도의 평균 값 보다도 임상적으로 더 큰 의미를 가진다고 알려져 있다.

실험을 건조상태에서 뿐 아니라, 열 순환후의 강도, 반복 부하를 가한 후의 강도를 측정할 이유는 건조상태에서 측정한 결과가 구강환경에 적용되었을 때에 강도의 변화가 일어나는지를 알아보기 위한 것이다.

1958년 Shand²⁵⁾와 1959년 Mould 등²⁶⁾은 물의 존재가 silicate glasses와 많은 다른 세라믹 재료들의 강도를 약화시킨다고 하였다. Jones²⁷⁾은 도체가 물에 노출될 때 강도가 감소함을 증명하였다. Hillig과 Charles,²⁸⁾ Michalske와 Freiman²⁹⁾은 습윤환경에서 도체의 강도가 감소하는 과정은 이미 존재하는 작은 결함들의 점차적인 성장을 포함하여 스트레스-부식 과정에 의해 유발한다고 하였다.

열 순환 처리후의 굴곡강도를 측정함에 있어서 열 변환시의 온도를 5°C에서 55°C의 범위로 정한 이유는 구강내의 온도 범위에 대하여 Nelson 등³⁰⁾은 4°C의 물이 실제로 구강 내에 들어갈 때는 9°C가되고 60°C의 커피는 52°C를 나타낸다고 하였고, Peterson 등³¹⁾은 구강 외에서 0°C, 60°C인 커피가 구강 내에서 15°C, 45°C로 측정되었다고 하였다. Palmer 등³²⁾은 구강 내에서 냉, 온수를 입에 머금게 하여 치면에서 온도를 측정할 결과 0°C에서 67°C라고 하였으며, Michalesco 등³³⁾은 치관부의 열변환시 17°C에서 47°C의 범위가 적당하다고 하였다. Noguchi 등³⁴⁾은 접착 내구성에 관한 실험에서 열변환의 적절한 온도는 4°C에서 60°C라고 보고하였다. Wendt 등³⁵⁾은 복합레진이 미세누출에 대한 온도변화의 효과에 대해 기술하면서 구강내 온도 차이를 최저 4°C에서 8°C, 최고 45°C에서 60°C라고 보고하였다. 횡수 또한 수백에서 십만번까지 다양하게 이루어지고 있다. 열 변환시 계류시간에 대해서도 2초에서 4시간까지 다양하게 시행되고 있다. Retief 등,³⁶⁾ Muchksgaard 등,³⁷⁾ Mandras 등,³⁸⁾ Wendt 등³⁵⁾은 15초, Darbyshire 등,³⁹⁾ Moore와 Vann,⁴⁰⁾ Bullard 등⁴¹⁾은 30초, Welsh와 Hembree,⁴²⁾

Fayyad와 Shortall,⁴³⁾ Fuks 등⁴⁴⁾은 1분, Momoi 등⁴⁵⁾은 2분, Staninec 등⁴⁶⁾은 3분의 계류시간으로 열 변환을 각각 시행하였다. 본 실험에서는 이러한 이론들을 참고하고 국제적인 공인된 기준 즉, ISO 권장 기준대로 5~55°C의 온도 범위와 30초의 계류시간으로 500회 시행하였다. 그 결과 3종의 지르코니아의 초기 굴곡강도와 비교하여 평균적으로 약간의 감소가 있었지만, 통계적으로 유의할 만한 차이가 없었다. 일반적인 세라믹의 경우에 200°C이하에서는 열 순환을 가하여도 아무런 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있으며⁴⁷⁾ 본 실험의 결과도 이와 부합된다.

구강환경과 유사한 조건에서 실험하기 위해 용기에 37°C 물을 넣은 상태에서 주기적 부하를 가했는데 이는 구강내 상태가 건조상태이기 보다는 습한 상태이기 때문에 함이었다. 이런 상태에서 피로 굴곡강도를 Sine wave를 초당 20회씩 10⁵ cycles^{18,48)}로 가하는 실험을 하였는데 이는 주기적 부하 후에 파절 가능성이 없는 낮은 응력수준에서도 시간경과에 따라 지속적인 균열성장이 일어나기 때문에 균열선단의 응력이 증가하게 되며, 이 응력이 일정한 한계치에 도달하면 돌연 불안정 파괴가 일어날 수 있기 때문이다.^{49,50-52)} 참고로 응력부식으로 인한 균열성장은 습기가 존재하는 상태에서 인장응력이 작용할 때 일어나므로, 건조한 상태나 습기가 차단된 기름 중에서 측정할 불활성장도(dry Strength)는 대기 중이나 수중에서 측정할 활성장도(wet Strength) 보다 높은 값을 갖게 된다.^{49,50-52)} 이는 건조상태에서 보다 습윤 상태에서 더 많은 부하시간이 걸리기 때문이다. Southan과 Jorgensen⁵³⁾은 도체가 적용되어지는 부하의 기간이 길수록 물속에서의 부하에 견디는 능력이 감소한다고 하였다. 그러나 Ohyama 등¹⁸⁾은 Glass infiltrated alumina core system (In-Ceram)과 Leucite-reinforced feldspathic porcelain system (IPS-Empress)으로 실험한 결과 반복부하가 도체의 강도에 미치는 효과는 낮았다고 하였다. 본 실험에서도 반복부하와 열 순환 처리가 일반적으로 각 재료의 강도에 영향을 미치지 않았다. 그 이유는 온도의 범위를 5-55°C로 하였고 반복부하에 견딜 수 있는 강도가 높은 지르코니아로 실험을 했기 때문으로 사료된다. 측정결과 3종의 지르코니아의 반복부하 후 평균 굴곡 강도가 Weibull modulus 분석결과

통계적으로 유의할 만한 차이가 없었다($P>0.05$).

본 실험은 지르코니아 코아 재료의 강도를 실험하였고 실험결과 수중 지르코니아는 구치부의 브릿지에까지 사용될 수 있는 고강도 값을 보였으나, 지르코니아 도재의 강도와 더불어 전장재료와의 물성의 조화 등에 대한 연구가 더 필요하리라고 사료된다. 왜냐하면, 코아의 재료가 아무리 우수한 기계적 성질을 지녔다고 하더라도 전장도재와 물성이 잘 조화를 이루지 못할 경우에는 임상적 파절의 실패율이 높아질 수 있기 때문이다.

V. 결 론

본 연구는 현재 임상에서 사용되는 In-Ceram Zirconia(Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany), Celay Zirconia(Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany)와 CAD/CAM Zirconia(Adens Zi-Ceram, Seoul, Korea)의 초기굴곡강도와 이 초기 굴곡강도에 열 순환 처리와 반복 부하 후의 강도를 알아보기 위하여, ASTM C 1161의 기준으로 각각의 시편을 제작하여 4점 굴곡강도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 건조상태에서의 초기굴곡강도는 CAD/CAM Zirconia, Celay Zirconia, In-Ceram Zirconia의 순으로 각각 806.5 MPa, 669.9 MPa, 605.6 MPa 이었고 서로간의 굴곡강도 값이 유의할 만한 차이가 있었다($P<0.05$).
2. 열 순환 처리 후의 굴곡강도는 CAD/CAM Zirconia, Celay Zirconia, In-Ceram Zirconia의 순으로 각각 791.2 MPa, 604.2 MPa, 605.4 MPa 이었고, CAD/CAM zirconia는 다른 군에 비해 유의할 만큼 높은 강도를 보였으며($P<0.05$), 나머지는 유의할 만한 차이가 없었다($P>0.05$).
3. 반복부하 후에서의 굴곡강도는 CAD/CAM zirconia, Celay Zirconia, In-Ceram Zirconia의 순으로 각각 806.0 MPa, 674.9 MPa, 601.7 MPa 이었고 서로간의 굴곡강도 값이 유의할 만한 차이가 있었다($P<0.05$).
4. Celay Zirconia의 경우의 열 순환 전, 후의 굴곡강도 값에서 유의할 만한 감소가 있는 것($P<0.05$) 외에 나머지의 경우는 실험방법에 따라서 유의할 만한 차이가 나타나지 않았다($P>0.05$).

참고문헌

1. Shimizu K, Oka M, Kumar P, Kotoura Y, Yamamuro T, Makinouchi K, et al : Time-dependent changes in the mechanical properties of zirconia ceramic. *J Biomed Mater Res* 1993;27:729-34.
2. Luthardt RG, Holzhueter M, Sandkuhl O, Herold V, Schnapp JD, Kuhlisch E, et al : Reliability and properties of ground Y-TZP-zirconia ceramics. *J Dent Res* 2002;81:487-91.
3. Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN : Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res* 1989;23:45-61.
4. Tinschert J, Natt G, Mautsch W, Spiekermann H, Anusavice KJ : Marginal fit of alumina- and zirconia-based fixed partial dentures produced by a CAD/CAM system. *Oper Dent* 2001;26:367-74.
5. 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;15:426-33.
6. Piconi C, Maccauro G : Zirconia as a ceramic biomaterial. *A Review Biomaterials* 1999 Jan;20:1-25.
7. Willmann G, Fruh HJ, Pfaff HG : Wear characteristics of sliding pairs of zirconia (Y-TZP) for hip endoprostheses. *Biomaterials* 1996;17:2157-62.
8. Meyenberg KH, Luthy H, Scharer P : Zirconia posts: a new all-ceramic concept for nonvital abutment teeth. *J Esthet Dent* 1995;7:73-80.
9. Paul S, Scharer P : Resin-bonded structures for full ceramic crowns. Resin-bonded structural fillings with/without a dowel anchorage for full-ceramic anterior tooth crowns. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 1996;106:368-77.

10. Luthardt R, Weber A, Rudolph H, Schone C, Quaas S, Walter M : Design and production of dental prosthetic restorations: basic research on dental CAD/CAM technology. *Int J Comput Dent* 2002;5:165-76.
11. McLean JW, Jeansonne EE, Chiche GJ, Pinault A : All ceramic crowns and foil crowns. In: Chiche GJ, Pinault A(eds). *Esthetics of Anterior Fixed Prosthodontics*. Chicago. Quintessence 1994;12:97-113.
12. Wagner WC, Chu TM : Biaxial flexural strength and indentation fracture toughness of three new dental core ceramics *J Prosthet Dent*, 1996;76:140-4.
13. Wohlwend A, Studer S, Scharer P : The zirconium oxide abutment : an all-ceramic abutment for the esthetic improvement of implant superstructures. *Quintessence Dent Technol* 1997;1:63-74.
14. Keith O, Kusy RP, Whitley JQ : Zirconia brackets. an evaluation of morphology and coefficients of friction. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 1994;106:605-14.
15. Tinschert J, Zwez D, Marx R, Anusavice KJ : Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics. *J Dent* 2000;28:529-35.
16. Designation : C 1161-02b. Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.
17. Nikaido T, Kunzelmann KH, Chen H, Ogata M, Harada N, Yamaguchi S, et al : Evaluation of thermal cycling and mechanical loading on bond strength of a self-etching primer system to dentin. *Dental Materials* 2002;18:269-75.
18. Ohyama T, Yoshinari M, Oda Y : Effects of cyclic loading on the strength of all-ceramic materials. *Int J Prosthodont* 1999;12:28-37.
19. MS Song, SS Cho : *Statistical analysis by SAS*. Freedom Academy. 93p.
20. Land CH : A new system of restoring badly decayed teeth by means of an enameled metallic coating. *Independent Practitioner*. 1986;7:407.
21. Bindl A, Mormann WH : An up to 5-year clinical evaluation of posterior In-ceram CAD/CAM core crowns. *Int J Prosthodont* 2002;15:451-6.
22. Giordano R 2nd : A comparison of all-ceramic restorative systems: Part 2. *Gen Dent* 2000;48:38-40, 43-5.
23. Heinrich F, Kappert D, Knode H : *In-Ceram: Testing a new ceramic material*. Quintessence Dent Technol 1993;87-96.
24. Craig RG : *Restorative dental materials*. St. Louis, Mosby, 1989, p.65.
25. Shand EB : *Glass Engineering Handbook* 2nd ed, New York, 1958, pp.50-51.
26. Mould RE : *The strength and Static Fatigue of Glass*, Glastech Ber 32K 1959;18-28.
27. Jones DW : *The Strength and Strengthening Mechanisms of Dental Ceramics*: In: *Dental Ceramics, Proceedings of the First International Symposium on Ceramics*. J. W. Mdean, Chicago, Quintessence Publ Co 1983, pp.96-8,110-6.
28. Hillig WB, Charles RJ : *Surfaces, Stress-dependent Surface Reactions, and Strength*. In: *High Strength Materials*, V.F. Zackay, New York, Wiley 1965, pp.682-701.
29. Michalske TA, Freiman SW : *A Molecular Mechanism for Stress Corrosion in Vitreous Silica*. *J Am Ceram Soc* 1983;66:284-8.
30. Nelson RJ, Wolcott RB, Paffenbarger GC : *Fluid exchange at the margin of dental restorations*. *J Am Dent Assoc* 1952;44:288-95.
31. Peterson EA, Philips RW, Swartz ML : *A comparison of physical properties of four restorative resins*. *J Am Dent assoc* 1966;73:1324-36.
32. Palmer DS, Barco MT, Billy EJ : *Temperature extremes produced orally by hot and cold liquids*. *J prosthet Dent* 1992;67:325-7.
33. Michalesco PM, Grieve AR, Abadie MJM : *An in vivo recording of variations in oral temperature during meals*. *J Prosthet Dent* 1995;214-8.

34. Noguchi H, Nakamura K, Akama Y, Kakuchi T : Endurance of adhesive strength of dental adhesives. *J Jpn Dent Mater* 1986;5:660-5.
35. Wendt SL, McInnes PM, Dickinson GL : The effect of thermocycling in microleakage analysis. *Dent Mater* 1992;8:181-4.
36. Retief DH, O'Brien JA, Smith LA, Merchman JL : In vitro investigation and evaluation of dentin bonding agents. *Am J Dent* 1988;1:176-83.
37. Munksgaard EC, Itoh K, Jorgensen KD : Dentin polymer bond in resin fillings tested in vitro by thermo- and load-cycling. *J Dent Res* 1985;64:144-6.
38. Mandras RS, Retief DH, Russell CM : The effects of thermal and occlusal stresses on the microleakage of the Scotchbond 2 dentinal bonding system. *Dent Mater* 1991;7:63-7.
39. Darbyshire PA, Messer LB, Douglas WH : Microleakage in class III composite restorations bonded to dentin using thermal and load cycling. *J Dent Res* 1988;67:585-7.
40. Moore DH, Vann WF : The effect of a cavo-surface bevel on microleakage in posterior composite restorations. *J Prosthet Dent* 1988;59:21-4.
41. Bullard RH, Leinfelder KF, Russel CM : Effect of coefficient of thermal expansion on microleakage. *J Am Dent Asso* 1988;116:871-4.
42. Welsh EL, Hembree JH : Microleakage at the gingival wall with four class V anterior restorative materials. *J Prosthet Dent* 1985;54:370-2.
43. Fayyard MA, Shortall AC : Microleakage of dentin-bonded composite restorations. *J Dent* 1987;15:67-72.
44. Fuks AB, Herschfield Z, Grajower R : Marginal leakage of cervical resin restorations with a bonding agent. *J Prosthet Dent* 1985;54:654-7.
45. Momi Y, Iwase Y, Nakano Y, Kohno A, Asanuma A, Yanagisawa A : Gradual increases in marginal leakage of resin composite restorations with thermal stress. *J dent Res* 1990;69:1659-63.
46. Staninec M, Mochizuki A, Tanizaki K, Fukuda K, Tsuchitani Y : Interfacial space, marginal leakage, and enamel cracks around composite resins. *Oper Dent* 1986;11:14-24.
47. Wachtman JB : *Mechanical Properties of Ceramics*. Wiley Interscience 1996.
48. Nakazato T, Takahashi H, Yamamoto M, Nishimura F, Kurosaki N : Effect of polishing on cyclic fatigue strength of CAD/CAM ceramics. *Dent Mater J* 1999 ;18:395-402.
49. Morena R, Beaudreau GM, Lockwood PE, Evans AL, Fairhurst CW : Fatigue of dental ceramics in a simulated oral environment. *J Dent Res* 1986;65:993-7.
50. Fairhurst CW, Lockwood PE, Ringle RD, Twigg SW : Dynamic fatigue of feldspathic porcelain. *Dent Mater* 1993;9:269-73.
51. Kelly JR : Clinically relevant approach to failure testing of all-ceramic restorations. *J Prosthet Dent* 1999;81:652-61.
52. Sobrinho LC, Cattell MJ, Glover RH, Knowles JC : Investigation of the dry and wet fatigue properties of three all-ceramic crown systems. *Int J Prosthodont* 1998;11:255-62.
53. Southan DE, Jorgensen KD : The Endurance Limit of Dental Porcelain. *Aust Dent J* 1974;19:7-11.

Reprint request to:

Sang-Wan Shin, D.D.S., M.P.H., Ph.D., MSc.
 Department of Prosthodontics, Graduate School of Clinical Dentistry, Korea University
 97, Gurodonggil, Guro-Gu, Seoul, 152-703, Korea
 swshin@korea.ac.kr

ABSTRACT

THE STUDY OF FLEXURAL STRENGTH OF VARIOUS ZIRCONIA CERAMICS

Jae-Hong Park, D.D.S., Jung-Won Hwang, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

Sang-Wan Shin, D.D.S., M.Ph., Ph.D., M.Sc.

Department of Prothodontics, Graduate School of Clinical Dentistry, Korea University

Statement of problem: Increasing demand of esthetic restorations made lots of kinds of ceramic materials. Among them, zirconia has been being focused by many dentists. But, mechanical properties of zirconia were still unclear.

Purpose: The purposes of this study were to analyze the flexural strength of various zirconia ceramics which had been currently used for clinic i.e., In-Ceram Zirconia(Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany), Celay Zirconia(Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany) and CAD/CAM Zirconia(Adens Zi-Ceram, Seoul, Korea).

Material and methods: The four point bending test(ASTM C1161) was used to measure the flexural strength of a specimen before and after circular heat treatment and fatigue loading.

Results:

1. The average value of flexural strengths of CAD/CAM Zirconia, Celay Zirconia, In-Ceram Zirconia in dry condition were 806.5 MPa, 669.9 MPa, 605.6 MPa, respectively. There was a statistically significant difference in strength among the types($P<0.05$).
2. After thermocycling, the average flexural strengths of CAD/CAM Zirconia, Celay Zirconia, In-Ceram Zirconia were 791.2 MPa, 604.2 MPa, 605.4 MPa, respectively. CAD/CAM Zirconia showed statistically significant higher strength($P<0.05$). The others showed no significant difference after thermocycling($P>0.05$).
3. After fatigue loading in wet condition, the average flexural strengths of CAD/CAM Zirconia, Celay Zirconia, In-Ceram Zirconia were 806.0 MPa, 674.9 MPa, 601.7 MPa, respectively. There was a significant difference in strength among the types($P<0.05$).
4. There was no statistically significant difference in strength of the specimens according to experimental methods except for before and after thermocycling in Celay Zirconia($P>0.05$).

Conclusion: Besides high esthetic quality, zirconia had sufficiently high mechanical strength.

Key words : Zirconia, CAD/CAM, In-Ceram, Thermocycling, Fatigue loading, Flexural strength