

지르코니아 세라믹의 Glass-infiltration에 의한 2축 굽힘강도에 관한 연구

주 규 지, 정 종 현, 송 경 우*

광주보건대학 치기공과, (주)덴탈디자인*

Study on Biaxial Flexural Strength by Glass-infiltration of Zirconia Ceramics

Kyu-Ji Joo, Jong-Hyun Jung, Kyung-Woo Song*

Dept. of Dental Lab. Technology, Gwangju Health College,
Dental Lab., Dental Design Co.*

[Abstract]

This study was to evaluate the biaxial flexural strength of zirconia ceramics after glass-infiltration on zirconia core.

The zirconia specimens were made with diameter-15mm, thickness-0.6mm using zirconia block which divided into 1) sintered group, 2) heat - treated group, 3) Glass - infiltrated group and experimented fracture strength by each 10 specimens in experimental group. The biaxial flexural test was performed at crosshead speed of 0.1mm/min.

The experiment result average fracture strength was shown 541.0MPa in sintered group and glass-infiltrated group as 662.2MPa rise of 22.4% appear. Weibull coefficient sintered group is 3.462 and glass-infiltrated group improved believability about fracture strength from melting permeation processing of glass by 4.716.

◉Key word : Biaxial Flexural Strength, Glass-infiltration of Zirconia Ceramics.

* 본 연구는 2007년도 광주보건대학 연구비 지원에 의하여 수행된 것임.

교신저자	성명	주 규 지	전화	062-958-7691	E-mail	jookj@ghc.ac.kr
	주소	광주광역시 광산구 신창동 683-3번지				

I. 서론

치과 세라믹스를 활용하는 최초의 전부도재 수복물은 1903년 Land에 의해 백금박 술식이 개발되었는데 이것은 고유점 장식질 도재로 높은 투광도로 자연스러운 심미성을 가질 수 있었다(Land, 1903). 그러나 응력이 높은 부위에서는 강도가 낮고 치아에 대한 적합성이 부족하여 임상에 널리 사용되지 못하다가 1965년 Mclean과 Hughes가 aluminous porcelain을 소개한 이후 여러 종류의 전부도재관들이 개발되었다(Mclean과 Hughes, 1965). 전부도재 수복물은 1980년대 후반부터 글라스-세라믹(glass ceramics), 글라스 침투 알루미나(glass-infiltrated alumina), 알루미나(alumina) 및 지르코니아(zirconia)소결체 등으로 대체되면서 all-ceramic 재료 중 강도와 파괴인성이 가장 높으면서도 생체적합성이 우수한 지르코니아(zirconia) 세라믹이 주목을 받고 있다(Tinschert 등, 2001)

지르코니아(ZrO_2)는 뛰어난 물성에도 불구하고 강한 취성파괴 거동을 보이므로 구조용 재료로서 제한적으로 사용되어 왔다. 그러나 지르코니아에 MgO , CaO , CeO_2 및 Y_2O_3 등의 희토류 금속산화물을 안정화제로 적당량 첨가하면 입방정 기지 내에 정방정이 석출되고 이것이 변태점 온도 이하에서도 정방정(Tetragonal)이 단사정(Monoclinic)으로 변환되지 않고 준안정 상태를 유지한다. 그러나 외력이 작용하면 준안정상의 정방정이 단사정으로 변환되며 파괴에너지를 흡수하고 또한 상전이 시 일어나는 3~5%의 부피팽창으로 압축응력이 유발되어 균열의 진전이 억제되며, 이러한 작용으로 인해 안정화된 지르코니아는 높은 파절강도와 파괴인성을 나타내는 것으로 알려져 있다(Sfimizu 등, 1993)

글라스 침투 알루미나 세라믹은 치과용 포세린의 소결 과정에서 발생하는 수축과 낮은 강도의 문제점을 개선하기 위해 도입한 것으로 In-Ceram system(Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany)으로 제품화되어 판매되고 있다. Levy(1990), Pröbster와 Wolf 등(1996)은 다공성 알루미나 소결체에 글라스를 용융침투하여 복합체를 형성할 경우 취약한 부분인 기공이 글라스로 채워지므로 종래 알루미나 강화 포세린에 비해 강도와 파

괴인성이 2배 이상 개선된다고 보고하였다. Won 등(1998), Lee 등(2000)은 Tyszblat(1988)의 특허 조성을 기초로 하여 글라스에 Y_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 등의 원소를 첨가할 경우 글라스 침투 알루미나 복합체의 강도와 파괴인성이 개선된다고 보고하였고, Lee 등(2004)은 알루미나에 부분안정화 지르코니아를 30wt% 첨가할 경우 복합체의 강도가 개선된다고 보고하였다.

CAD/CAM에 의하여 지르코니아 블록으로 코핑을 제작하는 방법은 소결 후에 나타나는 그의 높은 강도와 파괴인성으로 인해 치과임상에서 점차적으로 사용이 증가하고 있다.

본 연구에서는 포세린 소부 지르코니아의 파절에 대한 저항성을 개선하기 위해 CAD/CAM 가공한 지르코니아 소결체 표면에 붕규산염 글라스를 용융 침투시키고 글라스의 용융침투 처리가 지르코니아의 파절강도에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

II. 재료 및 방법

1. 붕규산염 글라스 제조

지르코니아 소결체의 표면층 강화 및 전장용 포세린과의 결합력 개선을 위한 붕규산염계의 글라스 제조를 위해 $11.0La_2O_3-16.0Al_2O_3-24.0B_2O_3-3.0Y_2O_3-27.7SiO_2-6.0CeO_2-2.0TiO_2-5.0CaO$ wt% 조성의 특급시약을 계량하고 몇가지 색조절제를 첨가한 다음 균일한 혼합을 위해 24시간 동안 ball mill 하였다. 준비한 혼합 분말을 용량 500cc 알루미나 도가니에 채우고 전기로(Ajeon Industrial Co, Ltd, Korea)에서 승온속도 $10^\circ C/min$ 으로 $1450^\circ C$ 까지 온도를 올려 2시간 동안 유지하였으며, 분말이 완전히 용융된 것을 확인한 다음 급냉하여 유발 분쇄에 의해 100mesh ($150\mu m$) 통과 분말로 제조하였다.

2. 시편의 제작

본 연구에서 코어용 세라믹 재료로는 CAD/CAM 지르코니아 블록(DentAim Co, Korea)을 사용하였다.

1) sintered group: 지르코니아 블록을 밀링하여 직경

15mm×두께 0.6mm의 원판상으로 가공한 다음 승온속도 8.3°C/min으로 온도를 1,500°C로 올려서 8시간 동안 소결하여 10개의 시편을 제작하였다.

2) **heat-treated group**: 지르코니아 블록을 sintered group과 같이 제작 후 지르코니아 시편을 승온속도 10/min으로 1,100°C까지 온도를 올려 1시간 동안 계류하여 10개의 시편을 제작하였다.

3) **glass-infiltrated group**: 지르코니아 블록을 sintered group과 같이 제작 후 지르코니아 소결체의 표면 강화 및 비니어 포세린(veneer porcelain)과의 결합력을 개선하기 위한 표면처리를 위해 글라스 분말/액의 비율을 40/5로 혼합하고 이것을 시편의 한쪽 표면에 적용한 다음 승온속도 10°C/min으로 1,100°C까지 온도를 올려 1시간 동안 유지하였다(Fig. 1). 글라스 용융침투 처리 후 표면층에 잔류하는 미반응 글라스의 제거를 위해 평균 입경 50µm 알루미나 분말을 10mm 떨어진 위치에서 3기압의 압력으로 15초간 분사하였으며, 표면의 잔류물 제거를 위해 중류수 중에서 5분간 초음파 세척하여 건조하여 10개의 시편을 제작하였다.



Fig. 1. Glass-infiltration on zirconia specimens

3. 2축 굽힘시험

강도 시험은 치과용 세라믹 재료의 강도 평가를 위해 적용되고 있는 시험방법의 하나로서 ISO/CD 6872.2:2005에서 규정하고 있는 2축 굽힘시험법을 적용하였다. 직경 12mm의 유지원주상에 직경 3mm의 강구 3개를 등간격으로 위치시킨 2축 굽힘시험장치를 재료시험기(4201, Instron Co, USA)에 장착한 다음 원판상의 시편을 올려놓고 직경 1.2mm의 하중봉을 중앙부에 접촉시킨 상태에서 crosshead 속도 0.1mm/min으로 파절이 일어날 때까지 압축력을 가하였다(Fig. 2).

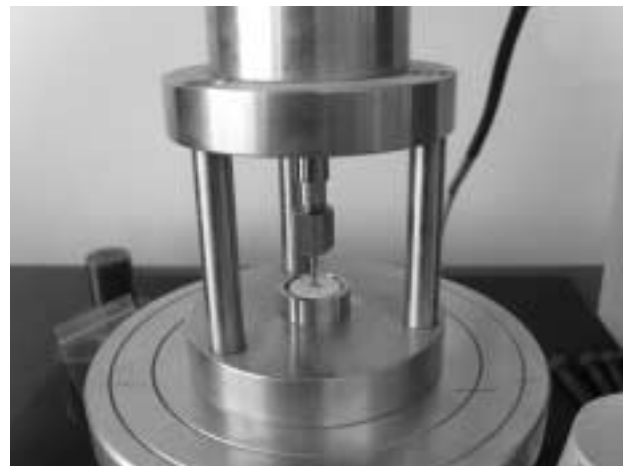


Fig. 2. Contact diameter 1.2mm in central part and road to head speed 0.1mm/min

2축 굽힘강도(σ)는 식 (1)~(3)를 적용하여 계산하였다.

$$S = -0.2387 \frac{P(X - Y)}{d^2} \quad (1)$$

$$X = (1+\nu)\ln(r_2/r_3)^2 + [(1-\nu)/2](r_2/r_3)^2 \quad (2)$$

$$Y = (1+\nu)[1+\ln(r_1/r_3)^2] + (1-\nu)(r_1/r_3)^2 \quad (3)$$

여기에서, S는 최대강도(MPa), P는 시편의 파절하중(N), ν 는 Poisson 비(0.25로 설정), r_1 은 지지원의 반경(mm), r_2 는 하중부의 원주반경(mm) 및 r_3 는 시편의 반경(mm)이다.

4. 파절강도의 통계적 분석

강도가 결합에 민감하게 영향을 받는 취성재료의 파절 강도 분석 시에는 통계적 분석이 요구되며, 일반적으로 최약환설(weakest link theory)로부터 유도된 Weibull 통계가 널리 적용되고 있다. 굽힘강도 σ 의 재료가 이 값보다 낮은 응력 조건 하에서 파괴를 일으킬 확률을 P_f 라 하면 굽힘강도와 파괴확률 사이에는 다음의 식 (4)의 관계가 성립한다.

$$P_f = 1 - \exp[-(\sigma / \sigma_0)^m] \quad (4)$$

여기에서, m 은 Weibull 계수, σ_0 는 특성강도 (characteristic strength) 이다.

식 (1)을 대수변환하여 $\ln \ln[1/(1-P_f)]$ 와 $\ln\sigma$ 의 관계로 표시하면 식 (5)가 얻어진다.

$$\ln \ln \frac{1}{1 - P_f} = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (5)$$

측정된 n 개의 강도 값을 오름차순으로 배열하여 순위를 정했을 때 i 번째 순위에 오는 강도 값의 파괴확률 P_i 를 median rank 법을 적용하여 계산하면 식 (6)으로 표시된다.

$$P_i = \frac{i - 0.3}{n + 0.4} \quad (6)$$

회귀분석에 의해 $\ln \ln[1/(1-P_i)]$ 와 $\ln\sigma$ 사이의 상관관계를 조사한 다음 Weibull 계수 m 과 특성강도 σ_0 값을 구하였다.

III. 결 과

직경 15mm의 지르코니아 블록을 두께 0.6mm로 CAD/CAM 가공한 시편, CAD/CAM 가공 후 1100°C에서 1시간 유지한 시편 및 1100°C에서 1시간 유지하며 글라스로 처리한 시편의 2축압축강도와 파괴확률 사이의 관계를 나타내는 Weibull 선도를 Fig. 3에 표시하였으며, Table 1은 그의 분포특성을 표시하는 수치이다. Weibull 분포는 single mode에 잘 일치하는 경향을 보였다. 평균 파절강도와 Weibull 계수는 CAD/CAM 가공한 시편에서는 541.0MPa와 3.462를 보였다. 1100°C에서 1시간 동안 열처리한 시편에서 평균 파절강도와 Weibull 계수는 각각 573.4MPa와 18.551로서 강도는 6.0% 증가된 반면 Weibull 계수는 큰 폭의 증가를 보였고, 글라스를 용융침투한 시편에서는 각각 662.2MPa와 4.716으로서 강도는 22.4%로서 큰 폭의 증가를 보인 반면 Weibull 계수는 소폭의 상승을 보였다.

Table 1. Weibull analysis data of sintered, heat-treated, and glass-infiltrated zirconia specimens

Group Para	Sintered	Heat-treated	Glass-infiltrated
$\sigma_i(0.5)$	542.0		669.0
m	3.462	18.551	4.716
σ_0	602.5	588.8	723.1
r^2	0.932		0.971
$\sigma_{f(avg)}$	541.0	573.4	662.2
SD	168.0	33.6	141.6
N	10	10	10

$\sigma_i(0.5)$ =median fracture strength in MPa; m =Weibull modulus; σ_0 =Characteristic strength in MPa; r^2 =Weibull distribution regression coefficient squared; $\sigma_{f(avg)}$ =Mean fracture strength in MPa; cv =coefficient of variation; N =number of samples.

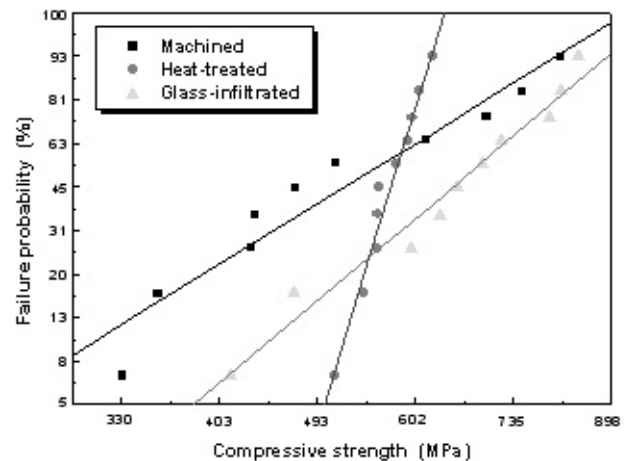


Fig. 3. Weibull plot of fracture strength of sintered, heat-treated, and glass-infiltrated zirconia

IV. 고 찰

심미성에 대한 환자의 요구가 점차적으로 증가하면서 all-ceramic crown 수복방법이 계속적으로 발전되어 왔다. 그러나 초기에 도입된 all-ceramic crown 들은 대부분 그 심미적인 장점에도 불구하고 파절에 대한 취약성으로 인해 임상에서 사용이 제한되어 왔으며, 근래에 이르러 세라믹 재료의 제조 및 가공기술이 크게 진보하면서 이를 극복하기 위한 다양한 시도가 이루어지고 있다 (Piddock, 1990).

지르코니아 세라믹 재료는 종래 치과에서 사용되어 온 어떠한 종류의 세라믹 재료보다도 강도와 파괴인성이 높으며, 금속-포세린 치관과는 비교할 수 없을 정도의 높은 심미성을 제공한다. 근래 과학기술의 발달로 인해 디지털 시스템을 이용한 CAD/CAM 기술이 치과영역에 도입되면서 새로운 수복물 제작 방법의 하나로서 보편화되어가고 있다.

지르코니아는 단사정, 정방정, 입방정의 상변태 기전을 갖고 있다. 상온에서 1170°C까지는 단사정(monoclinic), 1170~2370°C까지는 정방정(tetragonal), 2370°C에서 용융점 2680°C까지는 입방정(cubic)으로 존재한다. 단사정-정방정 사이의 상변태에서는 큰 체적변화(4.0~7.4%)를 수반하므로 순수 지르코니아 상태에서는 실용적인 재료로 사용할 수 없다. 그러나 지르코니아에 Y_2O_3 , CaO, MgO, CeO_2 등의 안정제를 고용시키면 입방정(또는 정방정)이 저온에서 안정상으로 존재하게 되며, 이것을 안정화 지르코니아(Stabilized Zirconia: SZ)라고 부른다. 상전이를 완전히 억제한 완전 안정화 지르코니아(Fully Stabilized Zirconia: FSZ)보다도 첨가제량을 줄여 일부분만 전이할 수 있도록 한 부분안정화 지르코니아(Partially Stabilized Zirconia: PSZ)의 경우에 기계적 특성이 더 우수한 것으로 알려져 있다(Christel 등, 1989). 지르코니아를 생체재료로 이용하기 위한 연구는 1960년대 후반부터 시작되었으며, 1998년 Zhu(1998)는 세라믹 재료에 부분 안정화 지르코니아를 첨가하면 정방정 결정의 지르코니아가 단사정 결정의 지르코니아로 변환되는 과정에서 부피의 변화가 일어나며, 이때 형성된 미세균열이 파괴에너지를 흡수하여 균열진전을 억제하게 된다. 치과용 all-ceramic 재료로서는 3mol%의 이트리아(Y_2O_3)를 첨가한 안정화 가능한 yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal(Y-TZP)이 CAD/CAM 술식에서 많이 이용되고 있다.

구치부에서 일어나는 저작 작용은 직경 0.5~3.0mm의 원형의 영역에서 접촉이 일어나면서 최대 150~665N의 저작압이 가해지며, 저작압은 최대 890MPa에 달할 정도로 상승될 수 있다. 치과영역에서 사용되는 지르코니아의 파절강도는 700~900MPa 정도로서 그동안 사용되어온 금속-포세린 치관에 비해 물성이 우수하므로 전치부에서

뿐만 아니라 구치부의 브릿지에도 적용이 가능하다(Kelly, 1997).

지르코니아는 종래의 all-ceramic용 재료와 마찬가지로 지르코니아 하부 코어와 포세린 상부구조로 이루어진 이중구조를 이루고 있다. 하부금속이 파절의 진행을 억제하는 금속-세라믹 치관과는 달리 하부의 코어까지 파절이 진행되는 all-ceramic치관의 경우 코어의 강도는 중요한 의미를 갖는다. 특히 구치부 all-ceramic치관의 임상적용을 위해서는 최대 교합력에서도 견딜 수 있는 정도의 강도를 갖는 코어재료를 사용해야만 장기적인 임상적 성공을 기대할 수 있다. 특히 고정성 국소의치의 경우 연결부에서 주로 균열이 진전되어 파절이 일어나기 때문에 연결부의 코어 강도를 충분하게 부여해야 한다.

본 연구에서는 포세린 소부 지르코니아의 파절에 대한 저항성을 개선하기 위해 지르코니아 소결체 표면에 붕규산염 글라스를 용융침투 처리하고 글라스의 용융침투 처리가 파절강도에 미치는 영향에 관하여 조사하였다. 지르코니아 소결체의 평균 파절강도는 541.0MPa를 보였지만 1,100°C에서 붕규산염 글라스를 1시간 용융침투 처리한 후에는 662.2MPa로서 22.4%의 강도 상승을 나타냈다(Table 1, Fig. 3).

세라믹 재료는 그의 표면과 내부에 다양한 크기의 결함이 자연 발생적으로 생성되며 그의 크기를 표준화하는 것이 어려울 뿐만 아니라 결함의 크기가 파절강도에 영향을 미치므로 강도의 평가 시에는 통계적 분석이 이루어지며, 일반적으로 파절강도가 재료의 균질성의 함수로 표시되는 Weibull 통계가 널리 적용되고 있다. Weibull 통계를 적용할 경우 파괴확률은 분포의 특성을 표시하는 Weibull 계수 m 과 특성강도 σ_0 의 영향을 크게 받게 된다. 특성강도가 클수록 파절강도는 높게 되며, 파절강도가 동일한 경우에도 Weibull 계수 m 값이 클수록 강도의 분산이 작아지게 되어 평균치보다 낮은 응력 조건에서 파괴가 일어날 확률이 감소하게 된다(Ban 등, 1992). 대부분의 세라믹 재료에서 Weibull 계수는 5~15로서 금속재료의 30~100에 비해 상대적으로 낮은 값을 나타낸다. 본 연구에서 Weibull 계수가 sintered group은 3.462이고 glass-infiltrated group은 4.716으로 Weibull 계수 값의 상승을 나타내어 글라스의 용융침투 처리로 인해 파절

강도에 대한 신뢰도가 개선되었음을 알 수 있었다.

V. 결 론

본 연구에서는 포세린 소부 지르코니아의 파절에 대한 저항성을 개선하기 위해 지르코니아 소결체 표면에 붕규 산염 글라스를 용융침투시키고, 글라스의 용융침투 처리가 지르코니아의 파절강도에 미치는 영향에 관하여 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 평균 파절강도는 sintered group에서 541.0MPa를 보였고 glass-infiltrated group은 662.2MPa로서 22.4%의 강도 상승을 나타냈다.
2. Weibull 계수가 sintered group은 3.462이고 glass-infiltrated group은 4.716으로 글라스의 용융침투 처리로 인해 파절강도에 대한 신뢰도가 개선되었다.

참 고 문 헌

Ban S, Haserawa J, Anusavice KJ. Effect of loading conditions on bi-axial flexure strength of dental cements. *Dent Mater*, 8:100-104, 1992.

Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res*, 23: 45-61, 1989.

Kelly JR. *Ceramics in Restorative and Prosthetic Dentistry*. *Annu Rev Mater Sci*, 27: 443-468, 1997.

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*, 81: 487-491, 2002.

Levy H. Working with the In-Ceram porcelain

system. *Prosthetic Dent*, 5: 1-11, 1990.

Land CH. Porcelain dental art. *Dent Cismis*, 45: 437-44, 1903.

Lee JH, Kang DJ, Won DH, Lee MH, Bae TS. Effect of ZrO₂ addition in glass composition on the mechanical properties of alumina-glass composites. *J Kor Res Soc Dent Mater*, 27: 151-159, 2004.

Mclean JW, Hughes TH. The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides. *Be Dent*, 119: 251-67, 1965.

Pröbster L, Diehl J. Slip-casting alumina ceramics for crown and bridge restorations. *Quintessence Int* 23: 25-3, 1992.

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

Sfimizu K Oka M, Kumak P, Kitoura Y, Makinouchi K: Time dependent changes in the mechanical properties of zirconia. *J Biomed Mater Res*, 27: 729-34, 1993.

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*, 26: 367-374, 2001.

Tinschert J, Zvez D, Marx R, Anusavice KJ. Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica-, and zirconia-based ceramics. *J Dent*, 28: 529-535, 2000.

Tyszbalt M. Process for the preparation of a dental prosthesis by slight solid phase fritting of a metal oxide based infrastructure. US patent No.4772436, 1988.

Von Clausbruch SC, Schweiger M, Höland W, Rheinberger V. The effect of P₂O₅ on the crystallization and microstructure of glass-ceramics in the SiO₂-Li₂O-K₂O-ZnO-P₂O₅ system. *J Non-Crystalline Solids* 263 & 264:

388-394, 2000.

Wolf WD, Vaidya KJ, Francis LF. Mechanical properties and failure analysis of alumina-glass dental composites. *J Am Ceram Soc*, 79: 1769-1776, 1996.

Zhu Wz. Effect of cubic phase on the kinetics of the isothermal tetragonal to monoclinic transformation in $ZrO_3(3mol\% Y_2O_3)$ ceramic. *Ceramics International*, 24: 35-42, 1998.