

유리침투 지르코니아 복합체의 굴곡 강도

김 사 학
동우대학 치기공과

Flexure Strength of Glass-infiltrated Zirconia Complex

Sa-Hak Kim

Department of Dental Laboratory Technology, Dong-U College, Sokcho 217-711, Korea

[Abstract]

In this study, to improve the flexure strength of Zirconia, on the Zirconia pellet surface measure the flexure strength to melt or permeate the Alumina (Vita Zahnfabrik, Bad Sachkingen, Germany) of private used In-Cream and observe by Scanning election microscope. In the control group(3Y-TZP group), the average of flexure strength was 1623.7MPa, and in the experimental group(Glass-infiltrated 3Y-TZP group) was 1800.2MPa. As a result of observing the interface between glass and zirconia with a scanning election microscope, it was showed that the glass dissolves to permeate into the surface of zirconia, so filled the zirconia with particles.

●Key word : Flexure strength, Glass-infiltrated, 3Y-TZP

* 본 연구는 2008학년도 동우대학 학술연구비 지원을 받아 수행되었음.

교신저자	성명	김 사 학	전화	033-639-0662	E-mail	dksh@duc.ac.kr
	주소	강원도 속초시 노학동 산 244, 동우대학 치기공과				
논문접수	2009. 5. 13		수정재접수	2009. 6. 20		

I. 서론

치과 세라믹재료는 내마모성, 화학적 안정성, 생체친화성, 내열성, 투명성, 경량성 등이 우수하여 심미보철 수복 재료로 많이 이용되고 있으며(Clark et al, 1991; Lee et al, 1997), 최근 심미성에 대한 요구증가로 인해 강한 부하를 받는 부위까지 세라믹으로 수복하려는 경향 때문에 지르코니아 도재의 응용범위가 점차 확대되고 있다(Willamnn et al 1996).

치과영역에서 사용되는 지르코니아는 파절강도가 700~800MPa 정도로 금속과 비슷하여구치부 세라믹관, 전치 및 구치부 세라믹브릿지, 세라믹포스트, 임플란트지대치, 임플란트몸체, 교정용 브라켓등에 사용되고 있다(Luthardt et al, 2002; Wohlwend et al, 1997). 특히, 치과 영역에서의 CAD/CAM을 이용한 보철물 제작시 정밀도와 편리성이 향상되어 이를 이용한 지르코니아 수복물 제작이 점차 증가되는 추세이다(Tinschert et al, 2001; Tinschert et al, 2000).

지르코니아는 산화지르코늄(Zirconium Oxide, ZrO_2)의 총칭으로 화학적 안정성, 체적 안정성을 보이며 다형(polymorphic)구조로 상전이시 발생하는 변태강화(transformation Toughening)기전에 의한 체적확장에 의해 균열의 진행을 억제하여 기존의 도재에 비해 매우 높은 굴곡 및 파절강도를 갖는다(Piconi et al, 1999). 이런 뛰어난 물성에도 불구하고 지르코니아는 강한 취성과 파괴 거동을 나타내므로 제한적으로 사용되어 왔다. 그러나 all ceramic 수복물은 1990년대에 Empress 와 In-Ceram의 두 시스템이 등장하면서 다양한 연구가 시작되었다. 즉 치과용 세라믹은 전통적으로 분말의 소결(Sintering)에 의해 제작하여 왔으나 슬립캐스팅과 고온에서 유리의 용융침투에 의해 알루미늄-유리 복합체를 형성하는 방법이 Vita사에 의해 In-Ceram System으로 소개되었다(Clause, 1990).

글라스 침투 알루미늄 세라믹은 치과용 포세린의 소결 과정에서 발생하는 수축

과 낮은 강도의 문제점을 개선하기 위해 도입되었으며, 다공성 알루미늄 소결체에 글라스를 용융침투하여 복합체를 형성할 경우 기공이 글라스로 채워지므로 기존의 알루미늄 강화 포세린에 비해 강도와 파괴인성이 개선된다(Pr?bster&Diehl, 1992). Wolf 등은 40vol%의 알루미늄을 함유하는 slurry를 만든 다음 슬립 캐스팅에 의해 원통형으로 성형하고 1100℃에서 2시간 가열하여 알루미늄의 부분소결을 유도하여 다공성의 소결체를 제조한 다음 1200℃에서 6시간동안 유리를 용융침투하여 복합체를 제조하였으며, 복합체는 파괴인성이 기존의 치과용 세라믹에 비해 2배 정도 향상되었다고 하였다.

슬립 캐스팅법은 세라믹 분말의 현탁액을 이용하여 미세한 분말의 다공성 부분소결체를 만들고 여기에 유리를 용융침투시켜 고강도의 복합체를 얻는 것이다. 이 소결체의 초기 소결과정은 입자간의 결합만으로 이루어지기 때문에 수복물의 변연적합도가 우수하며, 복합체의 강도 또한 기존의 세라믹 수복재료보다 2~4배 증가한다(Wolf et al, 1993).

본 연구에서는 지르코니아의 굴곡강도를 개선하기 위하여 소결체 지르코니아의 계면에 글라스를 용융침투시켜 강도에 영향을 미치는가에 관하여 조사하였다.

II. 연구재료 및 방법

1. 연구재료

본 실험에서는 이탈리아 강화형 지르코니아(3Y-TZP) 분말(Tosoh, Japan)을 사용하였고 유리침투를 위한 slurry는 In-Ceram 전용의 알루미늄(Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany)분말과 전용의 혼합액을 사용하였다(Table 1).

Table 1. Experimental materials used in this study

Material	Product name	Description	Manufacturer
Zirconia powder	3Y-TZP	$ZrO_2 + 3mol\% Y_2O_3$	Tosoh, Japan
Slurry for glass-infiltration	Inceram glass powder	$SiO_2, Al_2O_3, CaO, B_2O_3, TiO_2, La_2O_3, CeO_2$	Germany

2. 연구방법

1) 시편제작

지르코니아 분말 0.5g을 이용하여 지름 13mm의 압축시편제작용 몰드에 채운 후 5000 파운드의 힘으로 압축하였다(Fig. 1). 압축된 시료 10개를 800℃의 소환로에서 4시간 동안 일차 대기 소결하였다. 대조군으로 일차 대기 소결된 시료를 10℃/min의 승온속도로 1400℃ 승온한 후 6시간동안 대기소성하여 지름 10mm×두께 1.0mm의 크기로 5개를 제작하였다.



Fig. 1. Photos of metal mold, press and specimens

2) 유리침투방법

일차 대기 소결된 시료에 유리를 침투시키기 위해 시료 표면에 In-Ceram 전용의 알루미늄(Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany)분말과 전용의 혼합액을 혼합하여 한쪽 표면에 도포한 후 10℃/min의 승온속도로 1400℃ 까지 진공 소성 한 후 1시간 동안 유지 하였다.

3) 2축 굽힘강도의 측정

유리침투 처리된 지르코니아와 대조군 지르코니아 시료의 파절강도는 취성이 큰 원판상 시편의 굽힘강도 측정에 빈번하게 적용되는 2축 굽힘시험법을 이용하여 측정하였다. 지지원의 직경이 8mm인 지지원 상의 3위치에 동일간격으로 직경 1.2mm의 강구를 놓은 다음 원판상의 시편을 올려놓고 재료시험기(Instron Co., Model 4201, Japan)의 이송속도 0.5mm/min으로 시편의 중앙부에서 하중을 가하였다(Fig. 2). Poisson 비는 0.25로 설정하였고 식 (1), (2), (3)을 적용시켜 굽힘강도 값을 구하였다.

$$S = (\sigma) - 0.2387 P(X-Y) / d^2 \quad (1)$$

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

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

ν : 포아송 비, 0.25 r_1 : 고정 서클의 반경 (mm)

r_2 : 하중받는 영역의 반경 (mm) r_3 : 시편의 반경 (mm)



Fig. 2. Contact diameter 1.2mm in central part and road to head speed 0.5mm/min

4) 전자현미경(SEM) 관찰

유리침투 지르코니아와 대조군 지르코니아의 표면 및 단면의 형상 분석을 위하여 주사전자현미경(S-3000N, Hitachi)으로 비교 관찰하였다. 모든 시료는 20만 배의 배율로 촬영하여 비교하였다.

III. 결 과

1. 2축 굽힘강도의 측정

지르코니아 분말 0.5g을 사용하여 지름 13mm의 압축된 시편으로 제작 후 1400℃ 대기소성하여 지름 10mm×두께 1.0mm의 대조군(3Y-TZP)의 시편과, 일차 대기 소결된 시편에 In-Ceram 전용의 알루미늄(Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany)분말과 전용의 혼합액을 혼합하여 한쪽 표면에 도포한 후 1400℃ 까지 진공 소성 한 실험군(Glass-infiltrated 3Y-TZP)의 굴곡강도는 Table 2와 같다.

대조군(3Y-TZP)의 시편에서는 굴곡강도가 1623.7

Table 2. The strength(σ) of the 3Y-TZP and Glass-infiltrated 3Y-TZP

Material	3Y-TZP	Glass-infiltrated 3Y-TZP
Average strength(σ)	1623.7	1800.2
Standard deviation	72.4	35.3
Number of samples	5	5

MPa으로 나타났고, 실험군(Glass-infiltrated 3Y-TZP)의 굴곡강도는 1800.2MPa로 대조군에 비해서 유리침투된 시편에서 높은 강도 값을 보였다.

2. 주사전자현미경(SEM) 관찰

유리침투 지르코니아 시편과 대조군 지르코니아의 시편의 표면 및 단면의 형상 분석을 위하여 주사전자현미경(S-3000N, Hitachi)으로 2만배 배율로 촬영한 결과를 Fig. 3, 4에 나타내었다.

주사전자현미경 관찰 결과 본 실험에서 사용한 glass는 지르코니아의 입계사이로 침투되어 있었으며, 지르코니아의 표면과 glass의 표면에서 밀도 차이가 나는 것을 알 수 있었다.

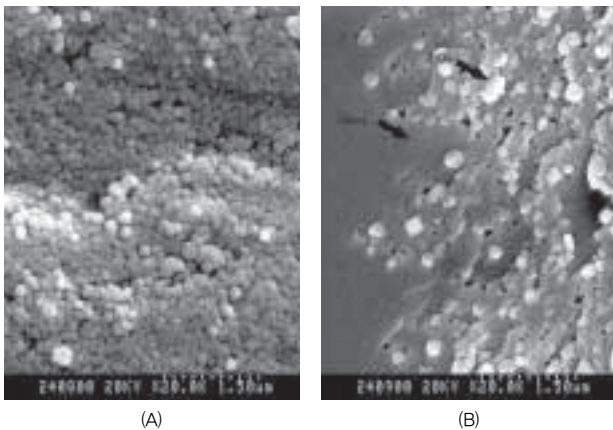


Fig. 3. Representative images of the interface between 3Y-TZP(A) and Glass infiltration treated 3Y-TZP(B) after firing treatment.(SEM photomicrographs, magnification 20000×)

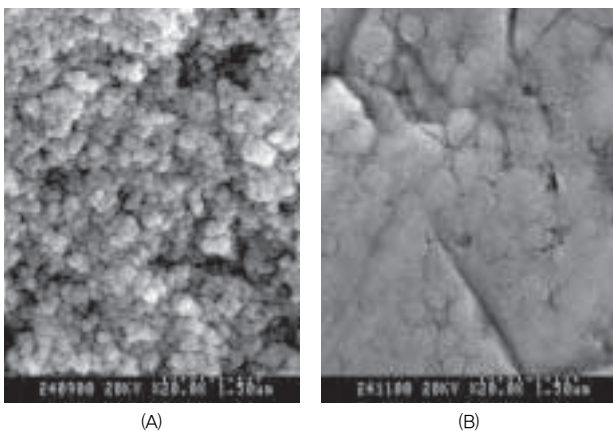


Fig. 4. Representative images of the surface of 3Y-TZP(A) and Glass(B) after firing treatment. (SEM photomicrographs, magnification 20000×)

IV. 고찰

all ceramic 보철물은 100여년전 porcelain jacket crown으로 시작하여, 1960년대 aluminous porcelain 거쳐 all ceramic 수복의 1세대라고 할 수 있는 1980년대에 Dicor system이 등장하였고, 2세대라고 할 수 있는 1990년대에 IPS Empress와 In-Ceram등이 등장하였으며, 3세대라고 할 수 있는 2000년대에는 Procera, Cercon, Lava 및 Everest 등 기존의 all ceramic system보다 강도가 높은 Zirconia coping을 제작 할 수 있는 시스템이 개발되면서 발전되었다.

1980년대 후반과 1990년대에 새롭게 등장한 all ceramic 시스템들은 대부분 낮은 파절강도로 임상에서 사용하지 않고 근래에는 수종의 시스템만이 활용되고 있으며, 현재 임상에서 사용되는 시스템으로는 유리를 용융시켜 소결된 알루미나 core에 침윤시키는 방법을 사용하는 In-Ceram 시스템과 lost-wax technique을 이용하여 도재를 열가압하는 방법의 IPS Empress와 IPS Empress 2 system등이 있다(Oh et al, 2000; Höland, 1998).

그러나 이러한 all ceramic 시스템들은 구치부 수복물 등 강한 충격력이 발휘되는 곳이나 bridge에서는 충분치 못한 파절강도로 안정된 사용이 어려워 이를 해결하기 위해 지르코니아 세라믹이 all ceramic 수복재료로 2000년대 초반부터 치과계에 소개되기 시작하였다.

지르코니아는 높은 파절강도와 투과성으로 인해 심미치과 영역에서 첨단 신소재로 개발되기 시작했으며, CAC/CAM 술식에서 사용되는 지르코니아는 Y₂O₃첨가물이 사용되어 Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal(Y-TZP)로 알려져 있다(Kern&Wegner, 1998).

지르코니아는 3가지 동소체를 갖는 다형(polymorphic)의 재료이다. 즉 1170℃안정한 단사정의 상(monoclinic phase)을 갖고, 2370℃까지 정방정계의 상(tetragonal phase)으로 변형된 후 2680℃의 녹는점까지 입방형의 상(cubic phase)으로 존재한다. 다듬는 과정과 충격 혹은 파절 즉 외적으로 적용된 응력(stress)에 의해 유도될 수 있는 정방정계의 상(t)에서 단사정의 상(monoclinic

phase)으로 변형이 생길 때, 상의 변형과 더불어 3-5%의 체적확장이 일어나 균열에 대응하는 내부 응력(stress)이 생겨 균열의 전파에 대해 재료의 저항력을 증가시키는 작용을 한다. 평상시엔 지르코니아의 상 변형은 안정화 시키는 산화물들(CaO, MgO, CeO₂, Y₂O₃)의 첨가에 의해 억제된다. 즉, 산화물의 첨가로 인해 지르코니아는 정방정계의 상(tetragonal phase)에서 단사정의 상(monoclinic phase)으로의 변형되는 온도 이하에서도 변형되지 않고 준안정상태로 유지되는 것이다. 그러나 외적으로 응력(stress)이 작용되면 상 변형이 일어나서 내부 압력이 생겨 균열의 진행을 막게 된다(Luthardt et al, 2002; Christer et al, 1989). 이러한 지르코니아 재료의 우수한 강도에도 불구하고 포세린의 낮은 파절강도에서 기인하는 수복실패의 문제점이 많이 지적되어 왔다.

본 연구에서는 지르코니아의 굴곡강도를 개선하기 위하여 소결체 지르코니아의 표면에 In-Ceram 전용의 알루미늄(Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany)분말과 전용의 혼합액을 혼합하여 한쪽 표면에 도포하여 굴곡강도를 측정하였다.

도재의 굴곡강도에 영향을 미치는 요소는 분말의 구성 성분, 도재 내의 기포 및 밀도, 소성온도 및 시간, 도재 표면의 규칙성 등이 강도에 영향을 미친다. 특히 도재 내의 낮은 밀도는 강도에 직접적인 영향을 미친다. 도재의 밀도는 분말의 입자 크기에 따라서 달라질 수 있다. 즉 큰 입자와 작은 입자를 혼합 비례하여 사용할 때 밀도는 높아지고, 강도도 증가하고 적절한 반투명성을 얻을 수 있으며 수축이 감소하고 기포가 적어진다. 그러나 분말의 입자 크기를 조절하여도 도재의 낮은 밀도는 해결되지 않는다. Fig. 4에서 나타나듯이 지르코니아(A)와 글라스(B)의 표면 밀도는 차이를 보였다. 본 실험에서 실험군(Glass-infiltrated 3Y-TZP)과 대조군(3Y-TZP)의 단면을 광학현미경으로 관찰한 Fig. 3에서 보듯이 유리침투된 실험군(B)이 대조군(A)에 비하여 밀도가 높은 것으로 나타났다. 본 실험에서 굴곡강도의 결과는 Table 2와 같이 밀도가 높은 실험군이 대조군에 강도가 높게 나타났다. 글라스를 용융침투 처리하지 않은 경우에는 1623.7MPa의 굴곡강도를 보였지만 글라스를 용융침투 처리한 경우에는 1800.2MPa로 대조군 보다 높은 결과를 나타내었다. 이

는 Fig. 3에서 알 수 있듯이 글라스가 지르코니아의 입계 사이로 용융 침투되어 지르코니아의 밀도를 증가시켜 강도가 증가된 것으로 사료되며 이와 같은 결과는 파절에 대한 저항성을 개선하기 위해 지르코니아 소결체 표면에 붕규산염 글라스를 용융침투 시키면 강도가 증가 된다는 보고(주규지 등, 2008)와 알루미늄-부분안정화 지르코니아-유리의 복합체가 강도가 증가되었다는 보고(최희식, 2003)를 토대로 분석하였을 때 실험의 결과인 글라스를 지르코니아 입계사이로 용융 침투시킨 실험군(Glass-infiltrated 3Y-TZP)이 굴곡강도가 높다는 것을 뒷받침할 수 있다.

V. 결론

본 연구에서는 지르코니아의 굴곡강도를 개선하기 위하여 지르코니아 소결체 표면에 In-Ceram 전용의 알루미늄(Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany)를 용융침투시켜 굴곡강도를 측정하고 주사전자현미경으로 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 평균 굴곡강도는 대조군(3Y-TZP group)에서 1623.7MPa를 나타내었고, 실험군(Glass-infiltrated 3Y-TZP group)에서는 1800.2MPa를 나타내었다.
2. 주사전자현미경으로 glass와 zirconia가 결합되는 단면을 관찰한 결과 glass가 zirconia의 입계사이로 침투된 것으로 관찰되었다.

참고 문헌

- 주규지, 정종현, 송경우. 지르코니아 세라믹의 Glass-infiltration에 의한 2축 굽힘강도에 관한 연구. 대한치과기공학회지, 30(1): 41-47, 2008.
- 최희식. 유리침투 알루미늄-부분안정화 지르코니아 복합체의 강도에 관한 연구. 전북대학교대학원 석사학위논문, 2003.

- 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*, 23: 45-61, 1989.
- Clark AE, Anusavice KJ. Dental application, In: *Ceramics and glasses, Engineered Materials Handbook Vol. 4*, ASM International: 1091-1099, 1991.
- Clause H. Vita In-Ceram, a new system for producing aluminum oxide crown and bridge substructures, 16: 35-46, 1990.
- Höland W. Materials science fundamentals of the IPS Empress 2 glass-ceramic. *Ivoclar-Vivadent-Report*, 12: 3-10, 1998.
- Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic : adhesion methods and their durability. *Dent Mater*, 14: 64-71, 1998.
- Lee SJ, Kriven WM and Kin HM. Shrinkage-free alumina-glass dental composite via alumina oxidation. *J. Am. Ceram. Soc*, 80: 2141-2147, 1997.
- 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*, 5(2-3): 165-76, 2002.
- Luthardt RG, Holzhueter M, Sandkuhl O, Herold V, Schnapp JD, Kuhlisch E, Walter M. Reliability and properties of ground Y-TZP-zirconia ceramics. *J Dent Res*, 81(7): 487-91, 2002.
- Oh SC, Dong JK, Luthy H, Scharer P. Strength and microstructure of IPS Empress 2 glass-ceramic after different heat treatments. *Int J Prosthodont*, 13: 468-472, 2000.
- Piconi C, Maccauro G. Review zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 20: 1-25, 1999.
- Pröbster L, Diehl J. Slip-casting alumina ceramics for crown and bridge restorations. *Quintessence Int*, 23: 25-3, 1992.
- 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(4): 367-74, 2001.
- Tinschert J, Zvez D, Marx R, Anusavice KJ. Structural reliability of alumina-feldspar-leucite-mica- and zirconia-based ceramics. *J Dent*, 28(7): 529-35, 2000.
- Willamnn G, Fruh HJ, Pfaff HG. Wear characteristics of sliding pairs of zirconia(Y-TZP) for hip endoprostheses. *Biomaterials*, 17(22): 2157-62, 1996.
- Wolf WD, Francis LF, Lin CP and Douglas WH. Melt-infiltration processing and fracture toughness of alumina glass dental composites. *J. Am. Ceram. Soc*, 76(10): 2691-2694, 1993.
- Wohlwend A, Studer S, Scharer P. The zirconium oxide abutment : an all-ceramic abutment for the esthetic improvement of implant superstructures. *Quintessence Dent Technol*, 1:63-74, 1997.