

전부도재 수복을 위한 무색지르코니아 세라믹의 저온열화에 따른 굴곡강도 변화

김 정 숙
대전보건대학 치기공과

The flexural strength Changes by the Low Temperature Degradation of Uncolored zirconia Ceramic for All Ceramic Restoration

Jung-Sook Kim

Dept. of Dental Laboratory Technology, Daejeon Health Sciences College

[Abstract]

In the orthopedic field which firstly used zirconia as artificial joints, researchers had studied the reasons for collapsing zirconia used as restorative material by accumulated inner cracks in several years and they found out Low Temperature Degradation is one of the reasons.

In the dentistry field, it has not been too long since they used zirconia as the cores of all-ceramic restoration; however, the study is needed as prophylactic measure against Low Temperature Degradation which can be caused by saliva wetting the mouth all the time and frictional forces such as bite pressure and masticatory pressure.

Artificial aging by autoclaving is used because there are difficulties of testing in the patient's mouth. To study the changes in the material properties, the flexural strength of dental zirconia ceramic is measured before and after the test. The following are the result of the test.

1) The zirconia blocks in the autoclaves at 130 °C and 200 °C are phase-shifted tetragonal to monoclinic by Low Temperature Degradation.

2)The non-autoclaved specimens have the average fractural strength of 1346.4MPa, the specimens autoclaved at 130 °C have 1226.4Mpa and the specimens autoclaved at 200 °C have 1024.1MPa. The tests show that as the temperature increases, the flexural strength tend to decrease and the differences are noticeable(p<0.001).

3)Through the Duncan's post-hoc test, the differences in flexural strength of the 3 groups were listed in order of strength like normal temperature>at 130 °C autoclave low temperature degradation> at 200 °C autoclave low temperature degradation.

○Key word : low temperature degradation; flexure strength; Uncolored zirconia Ceramic

교신저자	성명	김 정 숙	전화	042-670-9186	E-mail	esther@hit.ac.kr
	주소	대전시 동구 가양2동 77-3, 대전보건대학 치기공과				
논문접수	2009. 4. 30		수정재접수	2009. 6. 20		

I. 서론

치과기공의 발전은 우수한 기자재 및 치과보철용으로 적합한 신 재료의 개발과 환자에게 유용하고 술자가 사용하기 편한 기술이 일치하여 발전을 하게 된다. 신 재료를 개발할 때에는 구강 내에서 반복되는 치아에 대한 저작압과 교합압을 충분히 견딜 수 있는 우수한 기계적 성질과 생체에 적합하고 타액 속에서도 화학적 불활성과 내구성 및 안정성을 갖추어야 한다(박재홍 등, 2004). 1980년대 후반부터 치과계에는 심미성이 높은 전부도재수복 시스템들이 소개되어 상용화되기 시작했으나, 낮은 파절강도로 인해 충분한 시장성을 확보하지 못했다.

이를 해결하기 위한 대안으로 2000년대 초반부터 지르코니아 세라믹이 치과계에 소개 되어 구치부 및 저작압이 강한 부위, Bridge에서 사용이 증가하고 있다.

지르코니아는 산화지르코늄(Zirconium Oxide ZnO)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 높은 굴곡강도와 파절강도를 보인다(Ardlin 2002).

그렇지만 지르코니아는 높은 강도로 인해 가공의 어려움이 있어 현재 CAD/CAM 시스템을 통한 기계적인 절삭에 의한 수복물의 형태로 제작되거나, 세라믹 포스트, 전치 및 구치의 single crown이나 Bridge, 임플란트 지대주, 교정용 브라켓 등의 제작으로 활용 범위가 확대되고 있다(Wohlwend, 1997).

그러나 주지해야만 할 것은 지르코니아 세라믹스의 내구성에 대한 연구에서 높은 강도와 인성에도 불구하고 정방정 지르코니아가 저온(120℃-400℃)에서 장시간 사용시에 정방정상에서 단사정상으로의 자발적인 상변태가 일어나, 이에 따른 3-5 vol%의 부피 팽창이 시편 내에 미세균열을 유발해 강도의 급격한 저하가 일어나는 저온열화(Low Temperature Degradation)가 일어난다는 연구 보고가 있다(D. J. Kim, 1991). 이러한 연구는 정형외과 영역에서 고관절, 슬관절 등 인공관절의 수복재료로 사용된 지르코니아가 수년 동안 사용되다가 축적된 내부균열에 의해 주저앉는 원인 중 하나가 저온열화라는 사실에 주목을 하면서 관심을 갖기 시작했다. 아직까지 치과계는 지르코니아를 보철물 수복재료로 사용한지 얼마 되지 않았지만, 구강 안에 상존하는 타액이라는 수분과 저작압 등 기계적 마찰력 등에 의해 저온열화가 일어날 수 있는 개연성이 있기에, 지르코니아의 저온열화가 보철물의 안정성 및 내구성에 영향을 미치는 요인을 연구하고, 이를 미리 분석함으로써 새로운 해결방안을 모색하는 것이 필요하다.

II. 연구 대상 및 방법

1. 연구 재료

본 연구는 일본 TOSOH 사의 무색지르코니아 분말 TZ-3YB-E를 시편으로 제작하여 실험을 하였다. 일본 TOSOH 사의 화학분석표는 다음과 같다.

Table 1. Chemical Analysis Provided by TOSOH in Japan

Grade	Composition	Specification	Result of Analysis
TZ-3YB-E	Y ₂ O ₃	4.95 ~ 5.35%	5.26%
	Al ₂ O ₃	0.15 ~ 0.35%	0.27%
	SiO ₂	Max. 0.02%	Max. 0.002
	Fe ₂ O ₃	Max. 0.01%	Max. 0.002
	Na ₂ O	Max. 0.04%	0.020%
	Ig-loss	3.0 ~ 4.2%	3.61%
	Crystallite Size		270 Å

2. 연구 방법

1) 실험용시편 제작

ISO규격 6872에 의거하여 두께 1.2mm(±0.2mm), 지름 12mm~16mm인 블록을 만든 후, 제조사의 지시에 따라 진공상태와 대기압 상태에서 각각 한 번씩 표본을 소환한 후, 각각의 표본을 연마하여 저온열화 전의 굴곡강도를 측정하기 위해 10개, 130℃와 200℃에서 저온열화 후 시편의 강도를 측정을 위해 각각 10개씩 준비하였다.

2) 굴곡강도 측정

만능시험기(Instron 3366, Instron Co.Ltd.,USA)를 준비하고 만능시험기의 Cross-Head Speed를 1.5mm/min로 2축 굽힘 시험을 하여 파절하중 값을 구한다.

3) 저온열화 실험

구강 안은 지르코니아의 코어의 내구성에 대한 실험을 하기에는 어려워서, 수년간 구강 안에서 코어를 장착 한 것과 같은 인위적 노화(aging)환경을 조성하고자, 수열반응기(U-200-SS200, KODAM Engineering, Korea)에 연마와 세척과정을 거친 시편을 130℃, 200℃에서 각각 24시간 증기노출을 오토클레이브에서 했다.

4) 통계처리

실험 전, 후의 각 시편의 굴곡강도를 측정하고 각 군의 평균과 표준편차를 구하였으며, 일원배치분산분석(one-way ANOVA)와 Duncan의 사후검증을 실시하였다.

III. 연구 성적

130℃와 200℃에서 오토클레이브 저온열화 후, SEM을 통해 격자의 붕괴가 일어났는지를 분석하였고, 굴곡강도의 변화는 일원배치분산분석(one-way ANOVA)와 Duncan의 사후검증을 실시하였다. 연구의 유의수준 =0.05로 설정하였다.

1. 저온열화

미세구조사진(SEM)으로 살펴본 결과 Autoclave 처리 후 저온열화가 발생하여, 촘촘하고 밀도가 높았던 격자의 미세구조가 달라진 양상을 보였고, 격자모양이 일정하지 않고 붕괴되었다. 이러한 격자붕괴가 강도의 저하를 야기한다고 볼 수 있다.

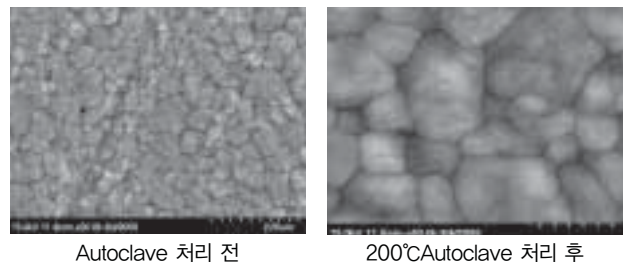


Fig. 1. SEM Pictures before and after the autoclave process

2. 굴곡강도의 분석 결과

실험 전, 후의 지르코니아 시편의 굴곡강도를 측정결과는 아래와 같다.

Table 2. The flexural strength Data Result before and after the Test

Pre-test	130℃ Low Temperature Degradation (unit:MPa)	200℃ Low Temperature Degradation (unit:MPa)
1331.7	1231.7	965.5
1327.4	1227.4	1073.9
1361.5	1161.5	1062.9
1470.5	1270.5	950.4
1366.2	1266.2	1021.0
1215.0	1215.0	1108.0
1300	1200.0	937.0
1290.8	1190.8	1080.7
1345.6	1245.6	1015.8
1454.9	1254.9	1025.7
M = 1,346	1,226	1,024

실험 전 상온에서의 시편 굴곡강도가 높고, 실험처치 후 온도가 높을수록 굴곡강도가 낮아지는 경향을 보였다.

3. 실험처리별 굴곡강도 차이분석

실험처리 별 굴곡강도의 차이가 있는지를 분석한 결과는 다음과 같다.

Table 3. The Analysis of the Difference of flexural strength for Each Test

Group	N	M	SD	SE	F-value	p
Pre-test	10	1346.4	75.2	23.8	77.278	0.000***
130°C Low Temperature Degradation	10	1226.4	35.0	11.1		
200°C Low Temperature Degradation	10	1024.1	58.5	18.5		
M	30	1198.9	146.6	26.8		

* p<0.05 ** p<0.01 *** p<0.001

실험 전 후의 굴곡강도의 변화는 처리온도가 높을수록 낮아지는 경향을 보였으며, 일원배치분산분석 결과, 세 처리집단 간 굴곡강도 평균의 차이는 통계적으로 유의한

것으로 파악되었다(F=77.278, p<0.001). Duncan의 사후검증을 통해 세 집단 간 차이가 어떻게 구분되는지를 분석한 결과는 아래와 같다.

Table 4. The Result of Duncan's Post-Test Verification

Group	N	$\alpha = 0.05$		
		1	2	3
200°C Low Temperature Degradation	10	1024.1		
130°C Low Temperature Degradation	10	1226.4		
Pre-test	10	1346.4		

$\alpha = 0.05$

굴곡강도는 상온>130°C 저온열화>200°C 저온열화 순으로 온도처리에 따라서 차이가 있었다. 이러한 세 집단

간 평균의 추이와 95% 신뢰구간을 고려한 그래프를 작성하여 보면 다음과 같다.

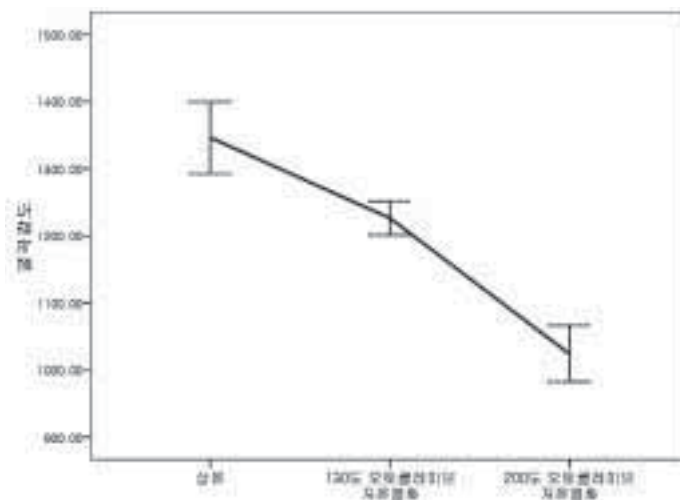


Fig. 2. Chart of the Average and 95% Confidence Interval among the Three Groups

위의 그래프에서와 같이 각 집단의 하한 95%와 상한 95%가 겹치지 않는 것을 알 수 있다. 즉 세 처리집단간의 굴곡강도가 명확하게 다르다고 볼 수 있다.

IV. 고 찰

Sato는 습윤한 환경과 저온 (200℃ 근처)에서 Y-TZP가 서서히 tetragonal-to-monoclinic (t-m) transformation을 겪으며 미세균열이 진행되어 강도가 감소하는 심각한 단점을 발견하였는데, 이를 저온열화 (LTD ; Low Temperature Degradation)현상 이라고 부르게 되었다 (Sato,1982). 이러한 상변이는 200~300℃에서 가장 급속히 발생하며 시간 의존적(time-dependent)이며, 수분이나 증기가 상변이를 가속화 시킨다. 저온열화 현상의 특징은 강도가 현저히 저하되고, 밀도가 낮을수록 상변태가 현저히 일어나며, 표면에서부터 저온열화가 일어나서 내부로 진행하면서, 균열이 생기면서 주저앉는 특징이 있다고 보고되었다(Chevalier, 1999). 저온열화의 원인은 정확히 규명되고 있지 않으나 어떤 알려지지 않는 화학적 과정이 입계를 공격함으로 표면결정립에 대한 지지구속력을 완화시킨다는 것이다(D. J. Kim, 1995).

Sato의 실험결과 물과 비수용액 용매들이 정방정에서 단사정으로 상 변태를 가속화한다는 사실을 규명하고, 저온열화의 원인을 물과 Zr-O-Zr bond의 반응 때문에 일어난다고 하였다(Sato,& Shimada, 1984).

아직 치과계에서는 지르코니아를 전부도재 수복물의 Core 등 재료로 사용한지 얼마 되지 않았으나 구강 안에 상존하는 타액이라는 수분과 저작압등 기계적 마찰력 등에 의해 저온열화 현상이 일어날 수 있음을 실험을 통해 알 수 있었다.

향후 연구가 더 보강 되어져야할 부분은 저온열화를 방지하면서도 심미성에 영향을 주지 않는 첨가재의 연구와 더불어 지르코니아가 아무리 우수한 기계적 성질과 생체 친화성이 높은 재료라고 하더라도 전장도재와의 물성조화가 필요하기 때문에 이 부분에 대한 연구가 필요하다고 본다.

V. 결 론

본 연구는 전부도재관에 사용되는 지르코니아 세라믹의 저온열화가 도재수복물의 안정성 및 내구성에 영향을 미치는지의 여부와 저온열화 후의 굴곡강도의 변화에 대해 분석을 하였다. 지르코니아의 상전이 정도 및 강도의 변화를 ISO규격 6872와 KFPA 의해 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 지르코니아 블록은 130℃ 오토클레이브에서와 200℃ 오토클레이브에서의 저온열화실험 결과 정방정 안정상이 단사정으로 상전이를 일으키는 저온열화 (Low Temperature Degradation)가 일어났다.
2. 실험 전후의 시편에 대한 굴곡강도의 변화는 실험 전 시편이 평균 1346.4로 가장 높았고, 130℃ 오토클레이브 저온열화에서는 굴곡강도가 1226.4로 나타났고, 200℃ 오토클레이브 저온열화의 경우 굴곡강도는 가장 낮은 1024.1로 나타났다. 즉 전반적으로 처리온도가 높을수록 굴곡강도가 낮아지는 경향을 보였으며, 그 차이는 큰 것으로 볼 수 있다($p < 0.001$).

Duncan의 사후검증을 통해 세 집단 간 차이가 어떻게 구분되는지를 파악한 결과, 굴곡강도는 상온 > 130℃ 오토클레이브 저온열화 > 200℃ 오토클레이브 저온열화 순으로 굴곡강도의 변화가 의미 있게 구분되었다(= 0.05).

참 고 문 헌

- 김형태. 저온열화처리가 Y-TZP 세라믹의 기계적 성질과 상안정도에 미치는 영향 서울대학교 치과보철학 석사학위. 2008.
- 장주웅. 첨가 양이온에 따른 Y-TZP의 상안정 거동과 저온열화 기구. 연세대학교 세라믹공학과 박사학위 1998.
- 박재홍, 황정원, 신상완. 수종의 지르코니아 세라믹의 굴곡강도에 관한 연구. 대한 치과보철학회지: 2004;

- 42(2) 142-153.
- 유지형, 김용철, 강동완. IPS- Empress II 를 이용한 전 부도재관의 변연적합성과 파절강도에 관한 연구. 대한 보철학회지: 2000; 38(5); 1-5.
- 신언식. 3종의 CAD/CAM시스템에서 지르코니아 코어의 파절강도에 관한 비교 연구. 한양대학교 의학 석사 학위, 2007.
- 신성애. 지르코니아 임플란트 지대주의 기계적 강도에 관한 연구. 부산대학교 치의학 박사학위 2009.
- 차봉권. 16Ce-TZP의 기계적 특성에 미치는 첨가제의 영향. 경남대 재료공학 석사학위. 2009.
- 이인섭. 치아부위에 따른 지르코니아 도재관의 파절강도에 관한 연구. 원광대학교 치의학 박사학위 2008.
- 김태환. 3Y-TZP의 기계적 특성에 미치는 첨가제의 영향. 경남대학교. 재료공학 석사학위. 2008.
- Ardlin BI. Transssformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. dent Mater 2002; 18: 590-595.
- Wohlwend A, Studer S, Scharer P. The zirconium oxide abutment: an all ceramic abutment for the esthetic improvement of implant superstruc-tures. Quintessence Dent Technol 1997; 1: 63-74.
- T. Sato and M. Shimada, "Crystalline Phase Change In Yttria-Partially-Stabilized Zirconia by Low-Temperature Annealing," J. Am. Ceram. Soc., 67, 212 (1984).
- J. J. Swab, "Low Temperature Degradation of Y-TZP Materials," J. Mater. Sci., 26, 6706-4 (1991).
- D. J. Kim, H, J, Jung, D.H. Cho "Phase transformations of Y_2O_3 and Nb_2O_5 doped tetragonal zirconia during low temperature aging in air" Solid State Ionics 80(1995)67-73.
- J. Chevalier, B. Cales, and J. M. Drouin, "Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 82 [8] 2150- (1999).