

치과용 생체보철물 제작을 위한 TZP 단일구조 전부도재관 블록의 물성과 저온열화 후 굴곡강도에 관한 연구

이종화, 박천만, 송재상*, 임시덕**, 김재도**, 김병식**, 황인환***, 이성국****
계명대학교 공중보건학과, 김천대학교 치기공학과*, 수성대학교 치기공과**, (주)비케이 메덴트***, 동원치과기공소****

The research about the physical properties and flexural strength changed by Low Temperature Degradation of TZP monolithic all-ceramic crown block to make bio-prosthetic dentistry

Jong-Hwa Lee, Chun-Man Park, Jae-sang Song*, Si-Duk Lim, Jae-Do Kim**, Byung-Sik Kim**, In-Whan Hwang***, Sung-Kuk Lee****

Dept. of Public Health, Keimyung University, Daegu, Korea
Dept. of Dental Technology, Gimcheon University, Gimchoen, Korea*
Dept. of Dental Technology, Suseong College, Daegu, Korea** / BK-Medent Co., Ltd, Daegu, Korea***
Dong Won Digital Tec. Lab., Daegu, Korea****

[Abstract]

Purpose: The objective of this study is to find out physical properties and the flexural strength changed by the low temperature degradation of the block which is needed to make bio-prosthetic dentistry which is better than feldspar affiliated ceramic made by building up ceramic powder and also to apply this to the clinical use of zirconia monolithic all-ceramic crown.

Methods: Flexural strength of each sample was evaluated before and after the Low Temperature Degradation, and physical properties of the Tetra Zirconia Block containing 3mol % was evaluated as well.

The average and standard deviation of each experimental group were came out of the evaluation. Statistical package for social science 18.0 was used for statistics.

Results: The average density of the monolithic all-ceramic crown was $6.0280 \pm 0.0147 \text{g/cm}^3$, the relative density was 99.01 %. When the sample was sintered at 1480°C the diameter of average particle was $396.62 \pm 33.71 \text{nm}$. All the samples had no monolithic peak after XRD evaluation but only had tetragonal peak. There were statistically significant differences in the result of flexural strength of the samples evaluated after and before the low temperature degradation, the flexural strength before the low temperature degradation was 1747.40MPa , at the temperature of 130°C the flexural strength after the low temperature degradation was 1063.99MPa ($p < 0.001$). There was statistically significant difference in the result of strength of 1020.07MPa after the low temperature degradation at the temperature of 200°C ($p < 0.001$).

Conclusion: The block which was made for this evaluation possesses such an excellent strength among dental restorative materials that it is thought to have no problems to use for tetragonal zirconia polycrystal.

○ **Key words :** flexural strength, monolithic all-ceramic crown, TZP, zirconia block

교신저자	성명	이종화	전화	053-749-7253	E-mail	hwa00700@hanmail.net	
	주소	대구광역시 수성구 달구벌대로 528길 수성대학교 치기공과					
접수일	201. 4. 30		수정일	2012. 6. 1		확정일	2012. 6. 26

I. 서 론

심미수복용 세라믹스(ceramics)란 비금속성 무기재료로 정의되며, 이온결합과 공유결합으로 구성되어 일반적으로 경도가 높고 화학적 불화성과 내구성이 있다(Anusavice, 2003). 또한 세라믹스의 화학적 안전성은 타액과 음식물이 상존하는 구강 내에서 금속과 같이 부식 등으로 인한 성분 용출이 없어 우수한 생체적합성을 나타내며, 색조 재현성과 투과성 및 입자의 산란으로 인한 광학적 특성은 치과용 심미 수복 재료로서 필수적인 특성이 된다(Anusavice, 2003; Powers & Sakaguchi, 2006).

그러나 세라믹스는 금속, 폴리머(polymer)와 달리 외력에 대한 소성변형이 불가능하며, 취성(brittleness)이 크고, 낮은 인장응력(tensile stress)이 작용하여 쉽게 파절이 일어나는 문제점으로 구강내 수복재로서 적용범위를 제한받고 있다(Kelly et al, 1996). 초기의 치과용 세라믹 수복재는 대부분 유리질 도재(glassy porcelain)로 사용되어 왔으나, 치과용 도재 수복물에는 기계적 특성이 취약하여 구강 내에서 오래 사용할 수 없었다. 본격적으로 치과용 도재로 이용된 것은 Weinstein 등(1962)에 의해 상대적으로 큰 열팽창을 보이는 류사이트(leucite, KAlSi_2O_6) 결정을 함유하는 도재가 개발되면서 금속과 세라믹스를 결합한 metal-ceramics system이 도입되었는데, 금속-세라믹스 수복은 심미성이 뛰어나면서 동시에 파절저항성도 뛰어나다(Coornaert et al, 1984). 하지만 하부의 강화 금속부에서 일어나는 변연부 금속의 노출, 금속과 세라믹스와의 결합실패, 금속산화물의 확산에 의한 치은부 조직의 변색, 불투명재에 의한 빛의 차단 반사로 일어나는 보철물의 명도 증가 및 치은부에서의 shadow 발현 등이 문제점으로 지적되고 있으며(Yamamoto, 1987; Pidcock & Qualtrough, 1990), 하부구조로 사용되는 금속 코핑(coping)은 주조과정에서 발생하는 왁스(wax) 패턴(pattern)의 변형, 매물재의 팽창과 수축의 조절, 금속과 매물재 사이의 반응, 주조결합 및 마무리 연마 등의 면에서 많은 어려움을 안고 있다(Anusavice, 2003).

이러한 문제점을 해결하기 위하여 Opec HSP, IPS-Empress, Cerastore, In-Ceram, Cerec 등 다양한 형

태의 전부 도재관(all ceramic) 재료가 등장하였다(Esquivel-Upshaw et al, 2006). 이와 같은 전부도재관은 생체친화성, 심미성, 화학적 저항성, 치태침착 감소 등의 장점을 갖고 있으나(Ardlin, 2002), 상대적으로 취성이 높고 인장강도가 낮다는 단점이 있으며(Sobrinho et al, 1998), 특히 구치부 고정성 국소의치의 적용에는 제한적이었다(Campbell & Sozio, 1988; Nakamura et al, 2002). 이에 취성과 낮은 인장강도를 개선하기 위해 알루미늄산화물(aluminum oxide), 백류석(leucite), 리튬 다이실리케이트(lithium disilicate), 지르코니아(zirconium oxide) 등을 이용한 강화형 도재가 개발되어 전부도재 수복물이 구치부 단일수복 뿐만 아니라 고정성 국소의치에 까지 적용범위를 넓히고 있다. 이러한 구치부 고정성 국소의치는 교합력과 관련하여 가장 큰 강도가 요구되는데 가장 높은 강도와 파괴인성을 갖는 지르코니아가 주목받고 있다(Guazzato et al, 2004).

지르코니아는 단사정계 광물인 바델레이아이트(baddeleyite, ZnO_2)나, 산화 규소(SiO_2)와 화합물을 이룬 Zircon(ZrO , SiO_2)으로 존재하는데, 상업용으로 쓰이는 지르코니아의 대부분은 후자로부터 정제되어 얻어진다. 지르코니아는 화학적 안정성, 체적 안정성을 보이며 다형(polymorphic) 구조로 상전이 시 발생하는 체적확장에 의해 균열의 진행을 억제하여 기존의 도재에 비해 높은 굴곡 및 파절강도를 갖고 있다(Piconi & Maccauro, 1999).

순수 지르코니아는 온도가 상승함에 따라서 1,170℃까지는 단사정(monoclinic), 1,170℃로부터 2,370℃까지는 정방정(tetragonal), 2,370℃로부터 녹는점인 2,680℃까지는 입방정(cubic) 상으로 존재하며, 온도를 내리면 다시 입방정, 정방정, 단사정 상으로 상변태가 일어난다(Christel et al, 1989). 특히 정방정상을 갖는 것을 부분안정화 지르코니아(PSZ, partially stabilized zirconia)라 하며, 그중에서 Y_2O_3 을 첨가하여 상온에서 정방정상만을 갖는 PSZ를 얻을 수 있는데, 이것을 정방정 지르코니아 다결정체(TZP, tetragonal zirconia polycrystal)라고 부른다(Rieth et al, 1976). 이러한 TZP는 치과용 생체보철물에 코핑(coping)형태로 제작되는데, 하부에 지르코니아 코어(core)와 상부의 도재층성으로 이루어져 장식계열의 도재를 전통적인 방법으로 상부에 축성하여 제작하고

있어 여전히 파절가능성을 안고 있으며(Chen et al, 1999), 일반적으로 가소결체 형태로 제작하여 CAD/CAM(computer-assisted design/computer-assisted manufacturing) 시스템을 이용한 전문화된 가공공정과 기계적인 절삭을 통해 제작을 하게 된다.

지르코니아 소재 치과재료는 보철물 제작용 및 임플란트 abutment용 소재로, '의료기기 품목 및 품목별 등급에 관한 규정'의 'C07050.01 절삭 가공용 치과도재' 및 'C20040.01 치과용 임플란트 상부 구조물'에 해당되는 지르코니아 소재의 제품이다(식약청고시 제2010-91호). 최근 전형적인 치과 보철분야 재료인 gold 수가의 상승과 아말감 재료에 대한 거부감, 환자의 심미적 요구의 증대 등과 같은 환경적 요구의 변화에 따라 지르코니아(ZrO_2) 보철물을 이용한 심미 보철치료가 각광을 받고 있으며, 국내의 경우 연 12% 이상의 높은 성장률을 보이고 있다(식약청, 2011).

현재 단일구조 전부도재관은 전 세계적으로 개발 단계에 있으며, 완전소결 형태의 block과 반소결형태의 block이 개발되고 있는데, 완전 소결된 지르코니아 block은 가압성형 후 미리 최종 소결한 block으로써 경도가 높고, 가공 효율이 낮으므로 다이아몬드공구를 사용하여 장시간에 걸쳐서 절삭하여야 하고, 절삭과정에서 온도가 상승될 경우 상전이로 인해 chipping이나 균열이 생성될 수 있으므로 주수가공이 요구된다. 그렇지만 절삭 후 수축이 없으므로 코어(core)의 치수정밀도가 우수하고 반소결 지르코니아에 비해서 강도와 투명도가 높다. 반면, 반 소결된 지르코니아 block은 가압성형 후 저온에서 반소결한 것으로서 초크(chalk) 상태의 연질이므로 가공효율이 높아서 시간이 단축되며, 절삭 가공 후 1,350~1,500°C 범위에서 소결하면 20~30%의 선상 수축이 일어나며 본래의 물성을 갖게 된다. block의 수축 정도는 제조조건에 따라 차이를 보이는데, 소결 온도가 너무 높거나, 소결시간이 너무 길어지면 결정립이 조대화(coarsening)되어 기계적 성질이 저하될 수 있다. 또한, 반 소결 온도가 한계 이상이 되면 block이 단단해져서 가공 효율이 떨어지므로 주수가공이 요구되며, 완전소결 지르코니아에 비해서 강도가 낮고 투명도가 떨어진다(배태성, 2011).

본 연구에서 제조한 block은 도재를 축성하여 제작

되는 장식계열 세라믹스보다 우수한 치과용 생체보철물 제작에 필요한 단일구조 전부도재관 block으로써 식약청(2011)의 지르코니아 소재 치과재료의 평가 가이드라인에서 제시한 지르코니아 소재 치과재료의 물리·화학적 특성 및 기계적 성능을 평가하는 데 필요한 공통사항을 기반으로 한 '의료기기 품목 및 품목별 등급에 관한 규정'(식약청고시 제2010-91호)에 따라 밀도(density), 평균입자크기(average grain size), 단사정계와 정방정계 상의 체적분율(monoclinic & tetragonal phase volume fraction), 저온열화(low temperature degradation) 실험 전·후의 굴곡강도 등을 실험하였으며, 본 연구를 통해 지르코니아 단일구조 전부도재관의 임상 활용에 도움을 주고, 지르코니아 소재의 물성을 향상시키기 위한 나노복합화 기술 개발과 지르코니아 신소재의 개발을 촉진할 수 있을 것으로 기대된다.

II. 연구 방법

1. 실험 재료

1) 출발원료

본 연구에서는 Y_2O_3 가 3mol% 함유한 정방정 지르코니아 다결정 TZ-3Y 분말을 주원료로 사용하였으며, 시료의 기본 특성은 <Table 1>과 같다.

Table 1. typical specifications of yttria stabilized zirconia powder

material	unit	LOT Data	method
ZrO_2+HfO_2	%	94.2	XRD
Y_2O_3	%	5.1	XRD
Al_2O_3	%	0.25	ICP
SiO_2	ppm	30	ICP
Fe_2O_3	ppm	50	ICP
material	unit	LOT Data	method
loss of ignition	%	3.2	1050°C~2Hr
specific surface area	m ² /g	16±2	B.E.T.
green density	g/cm ³	2.84	1t/cm ²
fired density	g/cm ³	6.05	1530°C
particle size, grain size:(D ₅₀)	μm	0.3	

2) 분쇄 및 혼합

3Y-TZP 시편을 제조하기 위하여 500cc jar에 zirconia ball 900 g을 넣고, zirconia powder 100 g과 2wt%의 PVA를 binder로 첨가하고, 분산매로 에탄올 150 cc를 넣어서 24시간 ball milling을 하였다.

3) 성형 및 소결

균일하게 혼합된 슬러리(slurry)는 분무건조장치인 SD-1000(EYELA Co., Japan)을 사용하여 건조 분쇄 후, 80mesh 분급망을 이용하여 분급하고 성형을 위한 과립을 준비하였다. 얻어진 과립을 가로 20mm, 세로 14mm, 높이 14mm의 금형에 주입하여 약 2000kgf/cm²의 압력으로 일축가압 성형을 하고, 성형된 시편을 정수압 성형기를 이용하여 30,000psi 정도의 압력으로 냉간정수압 성형(CIP; cold isostatic press)하여 성형상의 압력 불균일을 보정하였다(Fig. 1). 성형이 끝난 성형체의 소결은 일반 전기로(Lindberg blue furnace, Lindberg Co., USA)를 이용하여 400℃까지 1℃/min의 속도로 승온시키며, 2시간 유지 한 후, 1530℃까지 승온하여 목표온도에서 2시간 유지 후 실온(21~23℃)까지 로냉하였다.

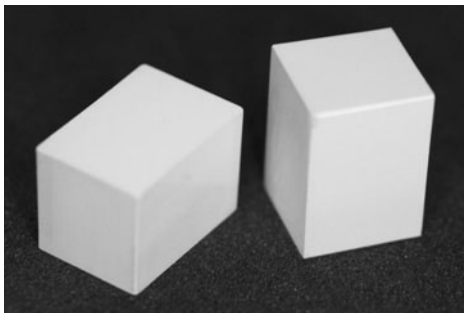


Fig. 1. specimen

2. 단일구조 전부도재관(monolithic all-ceramic crown) block의 실험방법

1) 밀도(density)

기본적으로 시편의 소결 밀도 측정을 위해 아르키메데스법(ISO 18745, 2007)을 사용하였으며, 이론밀도는 3Y-TZP의 이론밀도 6.08g/cm³을 사용하였다. 소결체의 밀도는 분석저울(BP221S, Satorius, Germany)에 densito-kit(BP221S, Satorius, Germany)을 장착하여

시편의 대기 중의 무게(W₁)와 수중의 무게(W₂)를 측정하여 결과를 얻었다. 대기와 수중의 밀도는 25 ℃ 조건에 해당하는 값을 사용하였고, 각 시편 당 5회 측정하여 평균값을 취하였으며, 그에 따른 계산식은 다음과 같다.

$$d_s = [W_1 \times (d_1 - d_a) / (W_1 - W_2)] + d_a$$

(W₁: 대기 중의 무게, W₂: 수중의 무게, d₁: 액체의 밀도, d_a: 공기의 밀도)

기본적으로 측정된 밀도와 이론 밀도를 g/cm³ 단위로 명시하고, 상대 밀도를 % 단위로 제시하였으며, 그에 따른 계산식은 다음과 같다.

$$\text{상대 밀도(\%)} = (\text{측정된 밀도/이론 밀도}) \times 100$$

2) 평균입자크기(average grain size)

평균입자크기는 '비금속 재료를 사용한 외과용 임플란트'를 위한 ISO 13356(2008) 인증 규격에 따른 ASTM E112(2010) 시험법에 근거하였다. 미세구조는 지르코니아 소재의 기계적 물성(강도, 인성, 저온열화, 피로특성)을 결정짓는 중요한 인자로서 반드시 평가되어야 함으로 미세구조관찰을 통해 지르코니아 소재의 치밀화 정도 및 균질성 등을 평가하기 위해 평균입경을 구하였다.

시편의 관찰되는 표면, 즉, 윗면은 편평하게 하고, 최종 연마(polishing)를 하였으며 최종연마를 끝낸 면에 이물질이 묻어 있지 않도록 하고, 시편을 소결온도보다 50℃ 낮은 1480℃에서 5분간 가열하여 etching 하였다. etching 조건은 각각의 지르코니아 재료의 특성에 따라 결정하는데, etching이 끝난 시편은 완전히 식을 때까지 24시간동안 건조기에서 보관한 후 시편을 주사전자현미경(S-4700, Hitachi, Japan) 홀더에 부착하고 미세구조를 관찰하였다.

미세구조는 주사전자현미경을 이용하여, 전자선을 시료 표면에 주사하여 시료에서 발생하는 이차전자를 검출하는 방식으로 관찰하였으며, 각 시편 당 서로 다른 부위 5 곳 이상에 대해 측정하는 선절단법(linear intercept method)을 이용하여 지르코니아 소재의 입경 (grain size)을 측정하였다.

선절단법(linear intercept method)은 주사전자현미경

사진 상에 선 1개의 길이가 L mm인 8개의 선을 긋고 선상의 결정립 수를 세었고, 이때 전부 들어가는 것만 세고 걸치는 것은 제외하였으며, 그에 따른 계산식은 다음과 같다.

$$l = \frac{L}{MNi}$$

l: 선 절단 길이의 평균

L: 선 길이의 총합

Ni: 선상의 결정립 총 수 (걸치는 것은 제외)

M: 배율

3) 단사정계와 정방정계 상의 체적분율(monoclinic & tetragonal phase volume fraction)

단사정계와 정방정계 상의 체적분율은 ISO 13356 (2008) 인증 규격에 따른 ASTM F 1873(1998) 시험법에 근거하여 X-선 회절분석기(CN2013, Rigaku, Japan) data에 의한 polymorph method(Ronald C, Patrick S, 1972)를 참고 하였다. 시편의 표면을 15 μ m~20 μ m의 다이아몬드 연마재로 polishing하고, 소결된 시편을 X-ray Diffraction(XRD) 측정에 적합한 크기를 갖는 벌크(bulk) 형태로 제조하여, 단사정 상과 정방정 상의 회절 피크(peak)가 명확히 보일 수 있도록, 20°~40° 회절각에 대해 1°/min~5°/min의 스캔 속도를 이용하고, 40kV, 40mA를 사용하여 5개의 시편을 측정하였다. 단사정 상의 분율을 정량화하기 위해서 JCPDS 14-0534에 기술된 X-선 회절 패턴을 가지는 단사정 상(tetragonal phase), JCPDS 37-1484에 기술된 X-선 회절 패턴을 가지는 정방정 상(monoclinic phase) JCPDS 카드가 필요하며, 그에 따른 계산식은 다음과 같다.

$$X_m = [(I_{m_{111}} + I_{m_{211}} / I_{m_{111}} + I_{m_{211}} + I_{t_{111}})] \times 100$$

X_m: 단사정 분율

I_{m₁₁₁}: JCPDS 37-1484에 기술된 단사정 상의 강도(I_m),

$$2\theta = 31.468$$

I_{m₂₁₁}: JCPDS 37-1484에 기술된 단사정 상의 강도(I_m),

$$2\theta = 28.175$$

I_{t₁₁₁}: JCPDS 14-0534에 기술된 정방정 상의 강도(I_t),

$$2\theta = 30.308$$

3. 저온열화(low temperature degradation) 실험방법

저온열화는 지르코니아 소재가 정방정에서 단사정으로 상전이를 일으키는 현상으로 저온열화가 일어나는 경우 지르코니아 소재의 강도가 급격히 감소하므로, 지르코니아 보철물의 장기적인 구조적 안정성 확보를 위해 평가하였으며, 그에 따른 실험방법은 다음과 같다.

1) 시편제작

3Y-TZP 소결체를 ISO 6872(2008) 규격에 의거하여 두께 1.2mm(±0.2mm), 직경 12mm~16mm의 디스크 형태 시편을 제작하였으며, 시편 표면은 30 μ m~40 μ m의 다이아몬드 연마재로 연마하고, 세척한 후 저온열화 전의 굴곡강도를 측정하기 위한 시편 10개, 130℃와 200℃에서 저온열화 후 시편의 강도를 측정하기 위한 시편 각각 10개씩 건조기에서 24시간 동안 보관하였다.

2) 저온열화 전 굴곡강도 실험

저온열화 전의 굴곡강도를 측정하기 위해 시편을 두께 1.2mm(±0.2mm), 직경 12mm~16mm의 디스크 형태로 제작하여 표면은 30 μ m~40 μ m의 다이아몬드 연마재로 연마하고 세척하였으며, 준비된 시편을 2축 굴곡강도 테스트 지그 위에 올려놓았다. 지그 바닥면에는 하중을 지지하는 세개의 지름 2.5mm~6.5mm인 쇠구슬이 120°를 이루며 놓여 있는데 그 중심의 지름이 10mm~12mm로 이루어져 있도록 하였으며, 압축을 가하는 구슬의 지름은 1.4±0.2mm로 non-rigid material을 시료의 접촉면 위에 올려놓고 두께가 0.05mm 폴리에틸렌 시트를 사용하였다. 10 N~1000 N의 하중을 ±0.1 N 단위까지 측정할 수 있는 만능시험기(Instron 3366, Instron Co., Ltd., USA)를 사용하였고, cross-head speed를 1.5 mm/min의 속도로 시료가 완전히 파절될 때 까지 하중을 가하여 시편의 파절하중(P, N)을 얻어 내었다. 하중을 가하는 동안 시편에 걸리는 하중을 ± 0.1N 단위까지 기록하고, 시편 10개 모두를 위의 과정으로 반복하였으며, 그에 따른 굴곡강도(S, MPa) 계산식은 다음과 같다.

$$S = -0.2387P(X-Y)/d^2$$

S: 최대강도(m_n), P:파절하중(N), d:파괴 근원에서의 시편두께(mm)

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

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

v: 푸아송 비, 0.25(세라믹의 값)

r: 고정 서클의 반경(5mm)

r: 하중 받는 영역의 반경(0.6mm)

r: 시편의 반경(mm)

측정된 결과로부터, 2축 굴곡 강도의 평균값과 표준편차를 m_n 단위로 명시하고 사용 용도에 따른 지르코니아 소재의 최소 굴곡 강도 기준은 ISO 6872(2008) 규정을 근거로 하였다.

3) 저온열화 후 굴곡강도 실험

저온열화 후의 굴곡강도를 측정하기 위해 시편을 두께 1.2mm(± 0.2 mm), 직경 12mm~16mm의 디스크 형태로 제작하여 시편의 표면을 30 μ m~40 μ m의 다이아몬드 연마재로 연마하고, 세척한 후 준비된 시편을 항온수조(C-WBI, CHANG SHIN SCIENTIFIC Co., Korea)에 넣어 130 $^{\circ}$ C $\pm 2^{\circ}$ C, 200 $^{\circ}$ C $\pm 2^{\circ}$ C에서 24시간 동안 증기노출 하였으며, 저온열화가 끝난 시편은 전기로(Lindberg Blue, Lindberg, Germany)에서 130 $^{\circ}$ C $\pm 2^{\circ}$ C, 200 $^{\circ}$ C $\pm 2^{\circ}$ C 24

시간 건조시킨 후 만능시험기(Instron 3366, Instron Co., Ltd., USA)를 사용하였으며, cross-head speed를 1.5 mm/min의 속도로 시료가 완전히 파절될 때 까지 하중을 가하여 시편의 파절하중(P, N)을 얻었다.

4. 통계처리

통계처리는 SPSS(Statistical Package for Social Science 18.0, SPSS Inc. USA)를 사용하여 분석하였다. 저온열화 실험 전·후의 굴곡강도를 측정하고 각 군의 평균과 표준편차를 구하였으며, paired sample t-test를 실시하였다. 본 연구에서 사용된 모든 통계는 95%의 유의수준에서 검정되었다.

III. 결 과

1. 단일구조 전부도재판(monolithic all-ceramic crown) block의 실험

1) 소결체의 밀도(density)

밀도는 지르코니아 소재의 물리, 화학적 특성, 기계, 생물학적 특성을 결정하는 중요한 인자이다. 특히 지르코니아 소재의 기계적 물성인 강도는 밀도에 매우 큰 영향을 받는데 소결체의 대기 중 무게, 수중무게 및 밀도 측정 결과는 <Table 2>와 같았으며, 평균 밀도는 6.0280 \pm 0.0147g/cm³이었고 상대밀도는 99.01%이었다.

Table 2. means and standard deviations of the density

specimens	1	2	3	4	5	M	SD
W ₁ (g)	35.7759	35.8768	35.7692	35.8903	35.6177	35.7860	0.1094
W ₂ (g)	29.8667	29.9697	29.8412	29.9513	29.7342	29.8726	0.0946
d(g/cm ³)	6.0305	6.0497	6.0103	6.0195	6.0301	6.0280	0.0147

2) 평균입자크기(average grain size)

ASTM E112(2010)의 선절단법(linear intercept method)을 이용하여 얻은 평균입자크기는 <Fig. 2>와 <Table 3>, <Table 4>와 같았다. 구해진 선절단 길이의

평균은 ASTM E112의 환산표를 이용하여 평균 입경(\bar{d})으로 환산하였으며, 측정된 결과를 바탕으로 입경의 평균과 표준편차를 소수점 둘째자리까지 nm 단위로 표시한 평균입자 지름은 396.62 \pm 33.71nm로 나타났다.

Table 3. (a)(b) line average grain size

group	classification	1	2	3	4	5	6	7	8
(a)line	line length(mm)	114.00	114.00	114.00	169.00	169.00	169.00	204.00	204.00
	grain number	6	6	5	8	8	8	12	9
	photo d(mm)	19.00	19.00	22.80	21.13	21.13	21.13	17.00	22.67
	actual survey d(nm)	358.49	358.49	430.19	398.58	398.58	398.58	320.75	427.67
(b)line	line length(mm)	114.00	114.00	114.00	169.00	169.00	169.00	204.00	204.00
	grain number	5	5	5	8	9	8	10	9
	photo d(mm)	22.80	22.80	22.80	21.13	18.78	21.13	20.40	22.67
	actual survey d(nm)	430.19	430.19	430.19	398.58	354.30	398.58	384.91	427.67

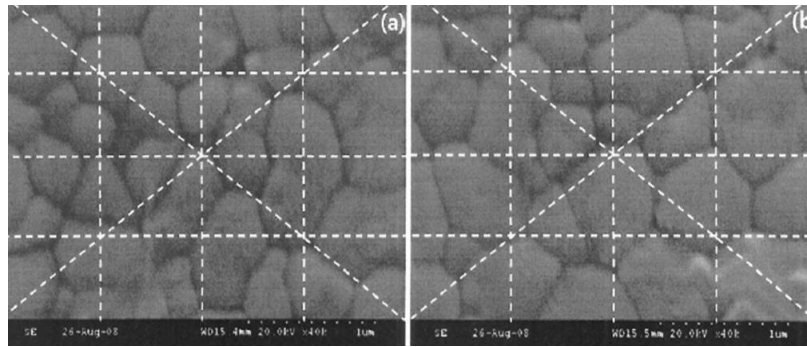


Fig. 2. SEM micrographs showing micro-structure × 40k

3) 단사정계와 정방정계 상의 체적분율(monoclinic & tetragonal phase volume fraction)

단사정계와 정방정계 상의 체적분율은 XRD의 intensity를 이용하는 polymorph method를 이용하여 구하려 했지만 5개의 시편 모두 XRD 측정 결과 monoclinic peak는 나타나지 않고 tetragonal peak만 찾을 수 있었다. 시편에서 monoclinic phase는 존재하지 않는 것으로 판단하였으며(Fig. 3), 각 해당하는 peak는 JCPDS 카드를 사용하였다.

2. 저온열화 실험 전 · 후의 굴곡강도 실험

저온열화 조건 130℃, 200℃에서 각각 24시간 증기노출 한 후, 이를 다시 각각 24시간 건조시킨 후의 굴곡강도를 시험하였다. 저온열화 전 · 후의 굴곡강도 결과는 저온열화 전에서 1747.40MPa, 130℃에서 저온열화 후의 강도가 1063.99MPa로 나타나, 통계적으로 유의한 차이가 있었다(p<0.001).

또한, 200℃에서 저온열화 후 강도는 1020.07 MPa로 나타나, 통계적으로 유의한 차이가 있었다(p<0.001). 실험의 유의수준은 =0.05로 설정하였으며, 측정 결과는 <Table 4>와 같다.

Table 4. means and standard deviations of the flexural strength

group	N	M(MPa)	SD	t-value	p-value
pre-test	10	1747.40	41.56		
130℃	10	1063.99	73.35	25.927	.001
200℃	10	1020.07	106.00	19.250	.001

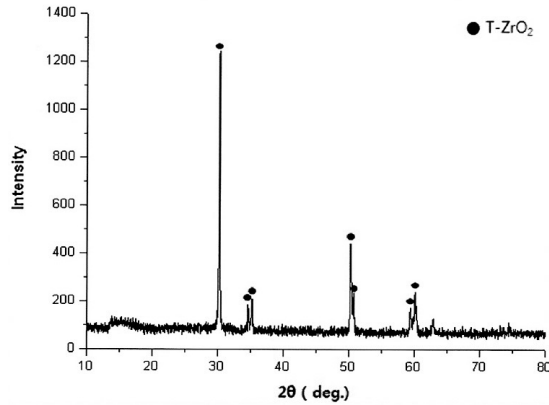


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the surface

IV. 고 찰

본 연구는 단일구조 전부도재관(monolithic all-ceramic crown) block을 제조하여 임상 작업 후의 굴곡강도가 치과용 생체보철물 제작을 위해 충분한 강도를 갖고 있는지를 알아보기 위하여 시행하였다. 한계점은 디스크 형태의 시편을 이용하여 굴곡강도를 평가했다는 점에서 한계가 있으며, 임상에서 치아형태를 재현한 시편을 이용하여 굴곡강도를 평가하는 연구가 더 필요할 것이다. 이에 연구 결과를 고찰해 보면 다음과 같다.

단일구조 전부도재관 block을 1530℃에서 소결한 시편의 평균 밀도는 $6.0280 \pm 0.0147 \text{g/cm}^3$ 이었고 상대밀도는 99.01%이었다. 시편을 소결온도보다 50℃ 낮은 1480℃에서 소결하였을 때 평균입자크기는 지름이 $396.62 \pm 33.71 \text{nm}$ 이었으며, Grain size(D)는 $0.3 \mu\text{m}$ 이었다. 지르코니아 소재는 입방정, 정방정 및 단사정의 세 가지 서로 다른 결정구조를 가질 수 있으며, 결정구조에 따라 소재의 기계적 물성이 크게 영향을 받는다. 지르코니아 소재에 단사정 상분율이 높은 경우, 기계적 물성인 강도는 감소하고, 저온열화에 취약한 것으로 알려져 있다(식약청, 2011). 이에 본 실험에서는 시편 모두 XRD 측정 결과, monoclinic peak는 나타나지 않고, tetragonal peak만 찾을 수 있었다.

저온열화 전·후의 굴곡강도 결과는 저온열화 전에서 1747.40MPa , 130℃ 저온열화 후에서 강도가 1063.99MPa 로 나타나 통계적으로 유의한 차이가 있었다($p < 0.001$). 또한

200℃ 저온열화 후에서 1020.07MPa 로 나타나 통계적으로 유의한 차이가 있었다($p < 0.001$). 이러한 저온열화현상은 저온(100–400℃)에서 장기간 사용 시에 정방정에서 단사정으로 자발적인 상변태가 일어나(K. Kobayashi et al, 1981), 3–5vol%의 부피팽창이 미세균열을 유발해 강도의 급격한 저하가 일어난다(정형호, 2006).

이러한 저온열화 현상은 안정화제량이 적거나(Watanabe et al, 1984), 불안정화제량이 많을수록 많이 일어나며(Kim, 1990), TZP 결정립의 크기가 클수록 현저히 일어난다(Matsul et al, 1984). 또한 수분의 존재가 상 변태를 가속화 시키며(Sato et al, 1985), 밀도가 낮을수록 많이 일어난다(Masaki, 1986), 불균일할 경우에 더욱 현저히 일어난다(Watanabe et al, 1984; Masaki, 1986). 그리고 열화는 시편표면에서 내부로 진행된다(Sato와 Shimada, 1984).

3mol%의 이트리아가 첨가된 정방정계 지르코니아(TZ-3Y)는 알루미늄과 같은 다른 세라믹스 소재보다 월등히 높은 강도(1000MPa)와 파괴인성($10 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)을 갖고 있으며, 뛰어난 기계적 물성 뿐 만 아니라, 매우 우수한 심미성을 갖고 있는 것으로 알려져 있어 치과용 지르코니아 보철물 및 임플란트 상부 구조물로 활발하게 활용되고 있다(Miyazaki et al, 2009; Nakamura et al, 2010; Gomes & Montero, 2011).

하지만, 정방정계 지르코니아의 경우, 높은 강도와 인성에도 불구하고 고온재료로의 사용에 제약을 받는데, 그 원인들 중 하나는 정방정에서 단사정으로 상전이 되는 저

온열화현상(low temperature degradation)으로 이는 습윤한 환경에서 가속화되는 것으로 알려져 있다(Denry & Kelly, 2008; Chevalier, 2006).

세라믹스 재료는 내수성이 뛰어나고 산이나 알칼리에 의해서 침식이 일어나기 어렵지만, 이들 분위기에서 인장 응력이 작용할 경우 균열선단의 원자결합이 활성화되어 응력부식(stress corrosion)으로 인한 균열 성장이 일어난다. 이러한 조건에서는 파절가능성이 없는 낮은 수준의 응력수준에서도 균열성장이 지속되므로 어떠한 시간이 경과한 후 돌연, 파괴가 일어 날 수 있다. 지르코니아의 경우에도 고온의 수분이 존재하는 상태에서는 가수분해 반응으로 인해 균열선단에서 Zr-O-Zr 결합이 파괴되어 균열성장이 일어날 수 있으며, 이러한 상전이가 열화(degradation)의 원인으로 보고되고 있다(배태성, 2011).

Y-TZP를 80℃의 생리식염수에 30일간, 37℃의 생리식염수에 40일간 침적한 경우에 2축 굴곡강도를 측정하 결과 뚜렷한 변화를 보이지 않지만, 121 ℃에서 10일간 오토 클레이브에 유지한 경우에는 단사정 함량이 증가하며, 2축 굴곡강도가 저하되는 것으로 보고된 바 있다(Ban et al, 2008). 이러한 저온열화는 100℃이상의 액상환경에서 일어나므로, 지르코니아 코어(core)에 도재를 축성해서 소성하는 술식(layering technique)을 제외한다면, 일상의 구강내 환경에서는 일어나지 않을 것이다(배태성, 2011).

실험방법과 조건들에 따라 강도 값이 여러 가지로 보고되고 있으나, 박재홍(2003)의 연구에서 Inceram-zirconia 605.6MPa, Celay zirconia 669.9MPa, CAD/CAM zirconia 806.5MPa의 굴곡강도를 보고 하였는데, 이는 본 연구의 굴곡강도가 기존의 지르코니아에 비해 월등히 높은 값을 보이며, 정효경(2011)의 임상작업 후 지르코니아 block의 굴곡강도 측정결과 Wieland(Germany) 516.2MPa, Zirkonzahn(Italy) 612.6MPa, Hass(Korea) 566.2MPa, D-Max(Korea) 744.6MPa 등의 연구 결과보다 굴곡강도가 우수하였다.

이러한 굴곡강도의 차이는 실험방법과 조건에 앞서, 지르코니아 block을 제조하는 성형 과정 중, 슬러리(slurry)가 얼마만큼 균일하게 혼합되는지의 차이에서 발생할 수 있으며, 또한, 슬러리(slurry)를 분무건조 장치에서 건조시킨 후 분쇄하여 분급망에 분급한 과립의 상태에 따라서

도 발생할 수 있다. 그리고 block 제조공법에서 성형과정에서의 압력 불균일을 보정하는 과정의 조건 차이에서도 발생할 수 있다고 사료된다.

이외에도, 소결 시간과 온도, 소결 온도의 승온조건, 목표 온도에서의 유지시간, 실온(21℃-23℃)까지 로냉조건 등의 공정 차이에 따라 굴곡강도의 차이는 발생할 수 있다.

이에 본 연구를 통해 지르코니아 block의 제조 공정과 임상작업 조건의 차이에 따른 강도의 변화를 인지하고, 치과용 생체보철물 제작을 위한 과정에서 강도의 감소가 최소화 될 수 있도록 block의 제조사에서 제시하는 임상작업의 기본 매뉴얼을 정확히 설정함으로써 우수한 단일구조 전부도재관을 만들 수 있을 것이다. 이밖에 ISO 6872(2008)에 의거한 실험 결과에서 불순물은 없었으며, 균일한 색상을 나타내었고, 화학적 용해도에서는 평균질량 손실이 13.97 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 나타났으며, 방사선 방출량은 0.0008Bq/g이었다. ISO 10993-5(2009)에 의거한 세포독성 실험 결과에서는 0등급으로 세포독성이 없었으며, 생리식염수에 4g/20ml의 비율로 121 \pm 2.0℃ 1시간 용출한(ISO 10993-11, 2006) 단기간 전신독성(oral) 실험에서 대조군과 실험군 모두 체중감소 및 이상 징후, 사망 등의 rat은 없었다. 또한 ISO 10993-10(2010), Annex B에 의거한 생리식염수 4g/20ml의 비율로 121 \pm 2.0℃ 1시간 용출한 구강점막 자극 실험 결과 자극지수 0(none)으로 나타났으며, 감작성 실험에서도 대조군과 실험군 모두에서 눈에 띄는 변화가 없었다.

따라서 본 연구에서 제조하여 사용된 block은 치과용 생체보철물 제작에 사용하는데 문제가 없을 것으로 사료된다.

V. 결 론

본 연구에서는 3Y-TZP 단일구조 전부도재관(monolithic all-ceramic crown) block을 제조하여 소결한 시편의 밀도, 총공극률, 미세구조 및 저온열화 후 굴곡강도를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 3Y-TZP에 Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ 등을 첨가함으로써

1530°C에서 소결하였을 때 평균 밀도는 $6.0280 \pm 0.0147 \text{g/cm}^3$, 상대밀도는 99.01%이었다.

2. 시편을 소결온도보다 50°C 낮은 1480°C에서 소결하였을 때 평균입자 지름 $396.62 \pm 33.71 \text{nm}$ 이었다.

3. 시편 모두 XRD 측정 결과 monoclinic peak는 나타나지 않고, tetragonal peak만 찾을 수 있었다.

4. 저온열화 전 굴곡강도는 저온열화후의 130°C, 200°C에서 증기노출 후 건조한 저온열화 굴곡강도와 유의한 차이가 있었다($p < 0.001$).

참 고 문 헌

- 박재홍, 황정원, 신상완. 수중 지르코니아 세라믹의 굴곡 강도에 관한 연구. 대한치과보철학회지, 42(2), 142-153, 2004.
- 배태성. CAD/CAM 지르코니아 재료의 특성. 대한치과의사협회지, 49(5), 260-264, 2011.
- 식약청. 식약청고시 제 2010-91호.
- 식약청. 지르코니아 소재 치과재료의 평가 가이드라인. 2011.
- 정형호. 치아수복용 $t\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 복합체 CAD/CAM block의 기계적 및 광학적 특성. 고려대학교 공학대학원 석사학위논문, 2006.
- 정효경, 광동주. Full Zirconia Crown용으로 사용되는 block의 제조사의 굴곡강도와 임상작업후의 굴곡 강도에 관한 연구. 대한치과기공학회지, 33(4), 283-289, 2011.
- Anusavice K. Phillip's Science of Dental Materials. 11, St. Louis: Saunders, 337-348, 583-618, 2003.
- Ardlin BI. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. Dental Materials, 18(8), 590-595, 2002.
- Ban S, Sato H, Suehiro Y, Nakanishi H, Nawa M. Biaxial flexure strength and low temperature degradation of Ce-TZP/ Al_2O_3 nanocomposite and Y-TZP as dental restoratives. J Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 87B(2), 492-498, 2008.
- Campbell SD, Sozio RB. Evaluation of the fit and strength of an all-ceramic fixed partial denture. 59(3), 301-306, 1988.
- Chen HY, Hickel R, Setcos JC, Kunzelmann KH. Effects of surface finish and fatigue testing on the fracture strength of CAD-CAM and pressed-ceramic crowns. J Prosthetic Dentistry, 82(4), 468-475, 1999.
- Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial?. Biomaterials, 27(4), 535-543, 2006.
- 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 Biomedical Materials Research, 23(1), 45-61, 1989.
- Coornaert J, Adriaens P, De Boever. Long-term clinical study of porcelain-fused-to-gold restorations. J Prosthetic Dentistry, 51(3), 338-342, 1984.
- Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. Dental Materials, 24(3), 299-307, 2008.
- Gomes AL, Montero J. Zirconia implant abutments: A review. Medicina Oral Patologia Oral Cirurgia Bucal, 16(1), e50-e55, 2011.
- Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. Dental Materials, 20(5), 449-456, 2004.

- ISO 6872. Dentistry : Ceramic materials. 2008.
- ISO 10993-5. Describes test methods to assess the in vitro cytotoxicity of medical devices. 2009.
- ISO 10993-10. Describes the procedure for the assessment of medical devices and their constituent materials with regard to their potential to produce irritation and skin sensitization. 2010.
- ISO 10993-11. Specifies requirements and gives guidance on procedures to be followed in the evaluation of the potential for medical device materials to cause adverse systemic reactions. 2006.
- Kelly JR, Nishimura I, Campbell SD. Ceramics in dentistry: Historical roots and current perspectives. *J Prosthetic Dentistry*, 75(1), 18-32, 1996.
- Kim DJ. Effect of Ta₂O₅, Nb₂O₅, and HfO₂ Alloying on the Transformability of Y₂O₃-Stabilized Tetragonal ZrO₂. *J American Ceramic Society*, 73(1), 115-120, 1990.
- Matsui M, Soma T, Oda I. Effect of Microstructure on Strength of Y-TZP Components. *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia II*. American Ceramic Society, 12, 371, 1984.
- Masaki T. Mechanical properties of Y-PSZ after aging at low temperature. *International Journal of High Technology Ceramics*, 2(2), 85-98, 1986.
- Miyazaki T, Hotta Y, Kunii J, Kuriyama S, Tamaki Y. A review of dental CAD/CAM: current status and future perspectives from 20 years of experience. *Dental Material Journal*, 28(1), 44-56, 2009.
- Nakamura K, Kanno T, Milleding P, Ortengren U. Zirconia as a dental implant abutment material: a systematic review. *International Journal of Prosthodontics*, 23(4), 299-309, 2010.
- Nakamura T, Ohyama T, Imanishi A, Nakamura T, Ishigaki S. Fracture resistance of pressable glass-ceramic fixed partial dentures. *J Oral Rehabilitation*, 29(10), 951-955, 2002.
- Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 20, 1-25, 1999.
- Piddock V, Qualtrough AJE. Dental ceramics—an update. *J Dentistry*, 18(5), 227-235, 1990.
- Powers J, Sakaguchi R. *Craig's Restorative Dental Materials*. 12th Ed., St. Louis, MO, Mosby, 444-464, 2006.
- Rieth PH, Reed JS, Naumann AW. Fabrication and flexural strength of ultrafine-grained yttria-stabilized zirconia. *Am Ceram Soc Bull*, 55(8), 717-721, 1976.
- Sato T, Shimada M. Crystalline Phase Change in Yttria-Partially-Stabilized Zirconia by Low-Temperature Annealing. *J American Ceramic Society*, 67(10), C212-C213, 1984.
- Sato T, Shimada M. Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Polycrystals by Annealing in Water. *J American Ceramic Society*, 68(6), 356, 1985.
- 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*, 11(3), 255-262, 1998.
- Watanabe M, Iio S, Fukuura I. Aging Behavior of Y-TZP. *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia II*. American Ceramic Society, 12, 391-398, 1984.
- Weinstein M, Weinstein LK, Katz S, Weinstein AB. Fused porcelain-to-metal teeth. US Patent, 3,052,983, 1962.
- Yamamoto M. *Metal ceramics*. Quintessence, 219-291, 1987.