

치과용 지르코니아 블록의 소결온도가 기계적 특성과 미세구조에 미치는 영향

조 준 호, 서 정 일, 배 원 태
경상대학교 나노신소재공학부

The Effects of Sintering Temperature Influence on the Mechanical Property and Microstructure of Dental Zirconia Block

Jun-Ho Jo, Jeong-Il Seo, Won-Tae Bae

School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University

[Abstract]

Purpose: Generally dental technicians clinically decide the sintering temperature of zirconia artificial teeth to match the color of the teeth. However, the sintering temperature influence the microstructure and mechanical strength of ceramic body. In this study, to evaluate the free choice of sintering temperature which leads to color the problems in zirconia false teeth, the variation of microstructure, mechanical strength, and colortone of zirconia ceramics according to the change of sintering temperature was investigated.

Methods: Bar type specimens were prepared from commercial zirconia blocks by cutting and polishing into 0.8 cm (L) × 1.0 cm (W) × 4.8 cm (H). Specimens were fired from 1,400 to 1,700 °C at 50 °C intervals and held for 1 hour at highest temperature. Apparent porosity, water absorption, firing shrinkage, bulk density, bend strength, whiteness were tested. Microstructures were observed by SEM.

Results: When fired above 1450 °C, all specimens showed 0% apparent porosity and water absorption, 20% firing shrinkage, and 6.1 g/cm³ bulk density regardless of firing temperatures. SEM photomicrographs showed grain growth of zirconia occurred above 1,600 °C. Whiteness was also largely changed above this temperature. Maximum bend strength of 1,050 MPa was obtained at 1,550 °C. Bend strength lowered slightly above this temperature and showed 950 MPa at 1,700 °C.

Conclusion: In order to fit the colortone of zirconia artificial teeth, arbitrary choice of firing temperature higher than 1,500 °C, up to 1,700 °C did not influence the mechanical strength.

○ **Key words :** bending strength, zirconia block, whiteness

교신저자	성명	배 원 태	전화	055-772-1682	E-mail	wntaebae@gnu.ac.kr	
	주소	경남 진주시 진주대로 501 경상대학교 공과대학 나노 신소재공학부 402-407호					
접수일	2014. 1. 22		수정일	2014. 2. 17		확정일	2014. 3. 19

I. 서 론

현재 치과분야에서는 높은 심미성을 가진 보철물에 대한 요구가 증가하고 있으며 이에 지르코니아는 높은 파절강도, 높은 인장력, 마모저항성, 화학적으로 안정한 불활성, 높은 생체적합성 등의 보철재료로서 장점을 가지고 있으며 현재 치과 분야에서 오랜 기간 동안 보철재료로 사용되어온 금 합금을 대체할 수 있는 재료로 각광을 받고 있다(노재경, 2007).

지르코니아는 산화 지르코늄(Zirconium oxide, ZrO_2)의 총칭으로 화학적 안정성, 체적 안정성을 보이며 다상(polymorphic) 구조로 상전이 시에 발생하는 체적팽창이 균열의 진행을 억제하는 상전이 강화(transformation toughening)에 의한 높은 강도와 인성을 가지고 있으며, 기존의 상업용의 도재에 비해 매우 높은 굴곡강도 및 파괴인성(fracture toughness)을 지닌다(Piconi, 1999). 지르코니아 세라믹은 이러한 우수한 물리적 성질 때문에 통상적인 도재 수복물 제작 방법으로는 주조나 축성 가공이 어려워서 주로 CNC 선반을 이용한 CAD/CAM 작업을 하여 기계적인 절삭가공을 통해 수복물의 형태로 제작되고 세라믹 포스트, 단일관 및 브릿지, 임플란트 지대치, 교정용 브라켓(Lythardt R et al, 2002) 등으로 그 활용 범위가 점점 확대되어 가고 있다. 그러나 우수한 물성에도 불구하고 전통적인 지르코니아 세라믹은 색상이 불투명한 백색을 띠고 있어 이러한 시각적 특성은 상악 전치 수복시 오히려 밝음을 감춰야 하는 색조 재현의 결점이 되기도 하였다. 따라서 각 지르코니아 수복물 제조사들은 이러한 단점을 보완하기 위해서 색조가 가미된 유색 지르코니아(colored zirconia)를 최근에 소개하기 시작하였고, 현재는 구치를 지르코니아만으로 제작할 수 있는 투명성 있는 지르코니아 블록도 시판되고 있다.

지르코니아는 금속과 달리 반투명성(translucency)이 있어 심미적이고, 알루미늄에 비해 두 배의 굴곡강도(bending strength)와 파괴인성(fracture toughness)을 갖는 등 기존의 어떤 치과용 세라믹보다도 뛰어난 기계적 물성을 가져 치과분야에서 그 사용빈도가 증가하고 있다.

또한, 높은 내열성, 낮은 열전도, 높은 내화학성, 낮은 열팽창성, 그리고, 높은 내마모성을 가지며, 금속과 유사한 정도의 방사선 불투과성으로 인해 수복물의 변연 적합도, 잔존시멘트, 그리고 이차 우식을 확인하는데도 유리한 장점이 있다(Belser UC, 1993). 이러한 장점들로 인해 오늘날 지르코니아는 심미적 수복에 있어 금속 없이 견고한 하부구조물을 형성할 수 있으며, 전치부는 물론 구치부 교의치 사용이 증가하고 있다. 또한 임플란트 치료에서 지대주 및 보철물의 골격(framework)으로도 사용되며, 임플란트 매식체(fixture)로서의 사용도 활발히 연구되고 있다. 이렇듯 지르코니아가 치과임상에서 그 사용이 증가할 수 있었던 것은 CAD/CAM 기술이 치과 분야에 도입되어 지르코니아의 가공이 가능해졌기 때문이다. 현재 지르코니아의 주된 용도인 전부치관보철 제작을 위한 여러 가지 CAD/CAM 시스템들이 출시되어 있으며, 이들은 빠르게 발전하고 있다(Jeon MH, 2005).

우리나라의 지르코니아 블록 시장은 강도보다 색조를 강조 하고 있는 것에 반하여, 유럽이나 미국은 색조보다 강도를 강조하고 있다. 국내 제조사들은 회사마다 자신들의 색조를 강조하여 심미성을 자랑하지만 실제로 코어나 크라운으로 적용하는데 중요한 것은 색조가 아니라 강도나 인성 등의 기계적 성질이다(Guazzato M, 2004).

현재 치과기공 임상에서는 연령대에 따른 치아 색조를 재현하기 위하여 최적 소성온도보다 높은 온도에서 인공 치아를 소결하고 있다. 일반적으로 이트리아 안정화 지르코니아의 적절한 소결온도는 분체에 따라 다르나 1,500°C ~ 1,600°C 이며, 그 이상의 온도에서는 비정상 입자성장으로 인한 정방정에서 단사정으로의 상변태를 유발시키고, 상변태에 따른 미세균열은 소결밀도를 감소시킨다고 알려져 있다(박홍채 et al, 1993). 본 연구에서는 소성온도에 따른 미세구조의 변화, 꺾임강도의 변화, 백색도의 변화를 조사하여 실제 임상에서 최적온도보다 높은 온도에서 소결하는데 따른 문제가 없는지를 알아보았다. 본 연구를 통해 지르코니아 블록의 온도에 따른 물성의 변화를 조사하여 치과기공사의 효율적인 임상 지침을 제시하고자 하였다.

II. 연구 방법

1. 시편 제조

〈Fig. 1〉은 시판중인 치과용 지르코니아 블록을 각 온도 별로 소결하여 물성을 측정하기 위한 전체 실험과정을 도식적으로 나타낸 것이다.

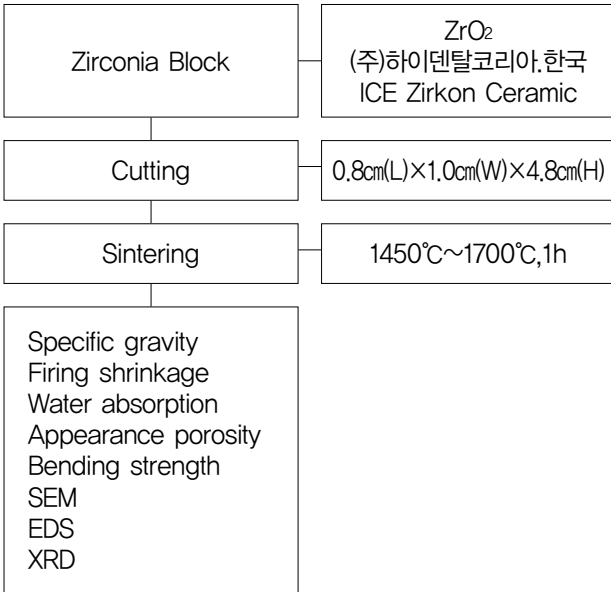


Fig. 1. Flow chart of the experimental procedures

1) 시편 성형

〈Fig. 2〉와 같은 원판형 지르코니아 블록 (ICE Zirkon Ceramic, High Dental Korea, Korea)을 사용하였다. 지르코니아 블록을 다이아몬드 커팅휠(MTI Cooperation, USA)을 사용하여 절단한 다음 0.8cm(L)×1.0cm(W)×4.8 cm(H) 크기로 가공하여 시편으로 사용하였다. 시편은 소성온도별로 10개씩 만들었다.

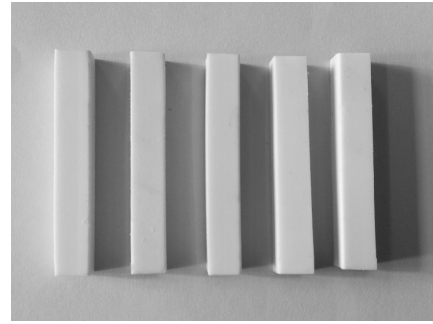


Fig. 2. Zirconia block

2) 시편 소성

〈Fig. 3〉은 일반적으로 치과기공소에서 사용하는 소성 스케줄을 그림으로 나타낸 것이다. 승온속도는 분당 5°C로 하였으며, 600°C에서 1시간 유지하여 결합제를 태운 다음, 1,450°C에서 1,700°C까지 50°C 간격으로 소성하였으며, 최고온도에서 1시간 유지한 후 로냉하였다.

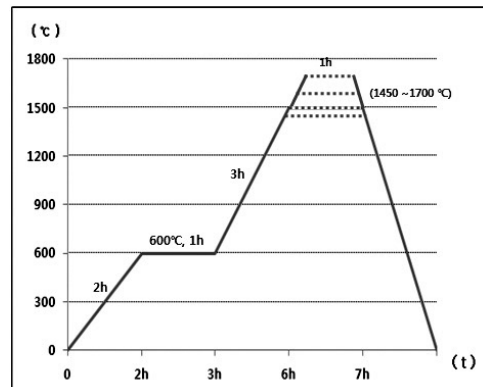


Fig. 3. Heating schedules

2. 시험 항목

1) 치과용 지르코니아 소결체의 평가

지르코니아 시편의 흡수율, 기공률, 비중을 KSL 3114, 선수축률을 KSL 4004 규격에 따라 측정하였다. 소결된 시편의 건조무게(W_1)를 전 후, 물에서 3시간 동안 끓인 후 실온까지 냉각하고 가는 철사에 매달아 현수무게(W_2)를 측정하였다. 시편을 꺼내어 표면의 수분을 젖은 수건으로 제거하고 포수무게(W_3)를 측정하였다. 기공률, 흡수율, 비중은 다음 식으로 구하였다.

$$\text{Apparent Porosity(기공률)} = \frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} \times 100$$

$$\text{Water Absorption(흡수율)} = \frac{W_3 - W_1}{W_1} \times 100$$

$$\text{Specific gravity(비중)} = \frac{W_1}{W_3 - W_2}$$

선수축률은 소성전 시편의 길이를 A라하고 소성한 후 시편의 길이를 B로 하였다. 선수축률을 구하는 식은 다음과 같다.

$$\text{Firing shrinkage(선수축률)} = \frac{A - B}{A} \times 100$$

2) 3점 굴곡 강도

KSL 3110 규격에 따라 지르코니아 시편 블록 10개씩을 SiC 연마지 (#100, 400, 800, 1200, 1400, 2000)로 순차적으로 연마한 다음 Fig.4의 UTM(Universal Testing Mechine, England, LLOYD Instrument, LR30K)을 사용하여, 3-point bending test로 측정된 파절 하중 값으로 다음의 공식을 이용하여 꺾임강도를 산출하였다.

$$M = \frac{3Wl}{2bd^2}$$

: breaking load
: test span 30mm
: 폭경
: 두께

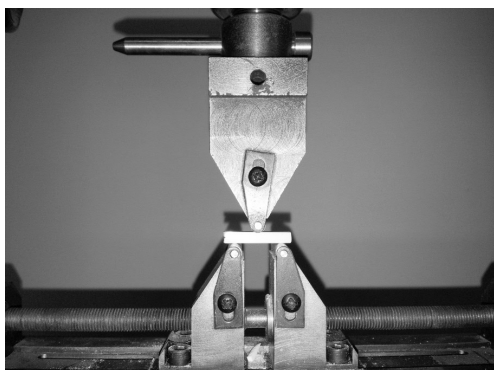


Fig. 4. Photograph of point bending test

3) SEM 관찰

시편을 연마한 다음 소성온도보다 50℃ 낮은 온도에서 15분간 열처리 하였다. 열처리한 시편을 120초 동안 Gold 코팅하고 주사전자현미경(JSM-6700F, Joel, Japan)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.



Fig. 5. Photograph of whiteness tester

III. 결 과

1. 흡수율, 기공률, 선수축률

각 온도별로 소성한 다음 흡수율, 기공률, 선 수축률을 <Fig. 6>에 나타내었다.

1,450℃~1,700℃에서는 흡수율, 기공률은 0%였고, 수

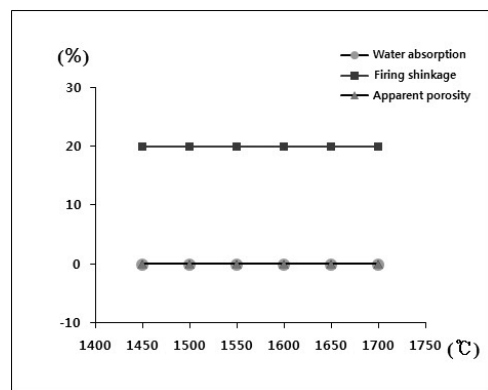


Fig. 6. Apparent porosity, water absorption and firing shrinkage of specimens at each firing temperature

축률은 20%로 일정한 값을 나타내었다.

2. 비중

각 온도별로 소성한 시편의 비중을 <Fig. 7>에 나타내었다.

1,450°C~1,700°C에서는 6.10g/cm³로 일정한 비중을 나타내었다.

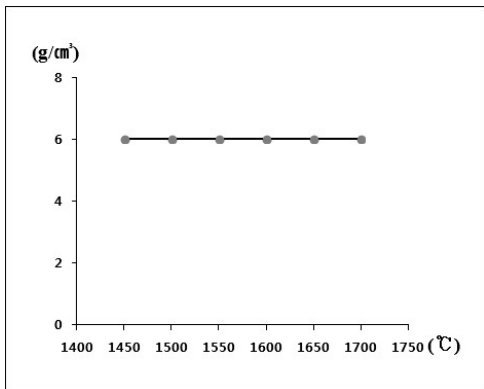


Fig. 7. Change of specific gravity according to the firing temperature

3. 백색도 측정

각 온도별로 소성한 시편의 백색도를 <Fig. 8>에 나타내었다.

1,450°C~1,550°C에서는 약 80으로 나타났으며, 1,600°C~1,700°C에서는 약 65를 나타내었다.

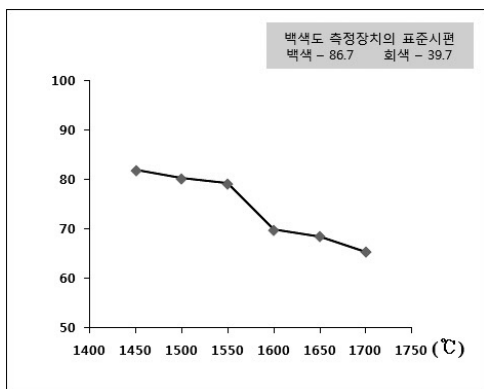


Fig. 8. Change of whiteness according to the firing temperature

4. 3점 굴곡 강도

각 온도별로 소성한 시편의 굴곡 강도를 <Fig. 9>에 나타내었다.

1,550°C에서 가장 높은 굴곡강도 1,050MPa를 나타내었고, 1,700°C에서는 950MPa로 약간 낮은 값을 나타내었다.

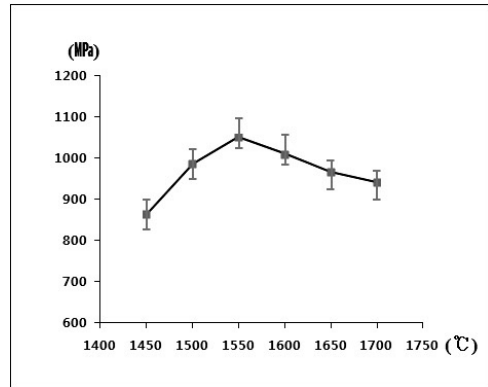


Fig. 9. Change of bend strength according to the firing temperature

5. SEM 관찰

각 온도별로 소성한 시편의 미세구조를 <Fig. 10>에 나타내었다.

온도별로 소성한 시편의 미세구조를 관찰한 결과 1,450°C 이상에서는 완전 치밀화를 이루었으며 1,600°C 이상에서는 지르코니아의 입성장이 지속적으로 일어난 것을 볼 수 있었다.

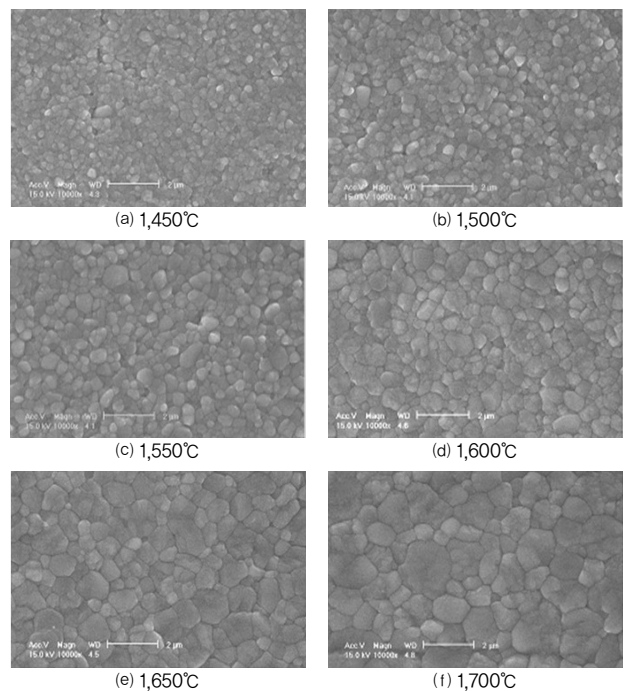


Fig. 10. SEM photomicrographs of zirconia specimens fired at each temperature.(×10,000)

IV. 고찰

지르코니아 블록 시편의 흡수율, 기공률, 선수축률, 비중을 측정된 결과 1,450°C~1,700°C에서는 흡수율, 기공률은 0%였고, 수축률은 20%, 비중은 6.10g/cm³로 일정한 값을 나타내었고 소성 온도에 따른 흡수율, 기공률, 수축률, 비중의 차이는 없었다. 이러한 결과는 1,450°C 이상에서 소성하면 일정한 치수를 유지하고 있는 것으로 판단되며, 소성온도에 따른 치수제어에는 문제가 없다는 것을 알 수 있었다.

각 온도별로 소성한 시편의 백색도는 1,450°C~1,550°C에서는 약 80을 나타냈으며, 1,600°C~1,700°C에서는 약 65를 나타내었으며 1,550°C를 경계로 백색도의 변화가 크게 나타남을 알 수 있었다. 백색도 측정장치는 조사한 빛의 반사광의 양을 측정하는 장치이며, 표준 시편인 백색 86.7, 회색 39.7에 대한 상대적인 값을 측정하는 장치를 감안하여야 한다. SEM 관찰에서 나타난 바와 같이 1600°C 이상에서는 입성장이 일어남에 따라 입계의 면적은 줄어들며, 상대적으로 빛의 투과량이 증가하기 때문에 반사광의 양은 상대적으로 줄어들게 되므로 1,600°C 이상에서 백색도의 수치가 급격히 낮아지는 것으로 판단된다. 이러한 결과와 육안으로 관찰되는 색조를 보아도 1,550°C 이하에서는 젊은층의 색조 재현을 위한 온도로 적합하고 1,600°C 이상에서는 노년층의 색조 선택에 적합하다고 볼 수 있다. 각 온도별로 소성한 시편의 꺾임 강도를 <Fig. 8>에 나타내었다. 1,550°C에서 가장 높은 1,050MPa를 나타내었고, 1,700°C에서는 950MPa로 약간 낮은 값을 나타내었다. 이것은 각 온도별로 소성한 시편의 SEM 사진에서 나타난 미세구조를 보면 알 수 있듯이 1,550°C에서는 잔류기공이 없고, 입성장이 억제되어 균일한 입자 크기를 가지고 있으며, 이론밀도에 가까운 치밀화가 이루어져 가장 높은 강도값을 나타낸 것으로 판단된다. 1,600°C 이상에서는 입성장이 일어나는 것이 관찰되며, 꺾임강도의 값도 소성온도가 올라갈수록 점차 낮아진다. 이러한 현상은 앞서 서론에서도 언급한 바와 같이 적절한 소결온도 이상의 온도에서 소결하면 비정상 입자성장으로 인하여 상온에서 정방정에서 단사정으로의 상변태를 일으키지 않는 임계입자크기를 유지하지 못하는 정

방정 입자가 냉각과정에서 단사정으로 상변태 함에 따라 지르코니아의 상전이 강화효과가 감소하기 때문이다 (Lange, 1982). 1,650°C에서는 입자 크기가 1 μ m 이상으로 성장하며, 1,700°C에서는 입자 크기가 2 μ m 정도로 입성장이 일어난 것을 볼 수 있다. 하지만 평균입경이 2 μ m 이하인 정도의 미세구조는 꺾임강도를 크게 저하시키지는 않는다(H-H. Lee, 2000). 따라서 입상에서 색조의 선택을 위하여 1,700°C의 온도에서 소성하여도 강도로 인한 문제는 없을 것으로 사료된다.

지르코니아는 현존하는 올 세라믹 중 가장 강도가 높아 싱글에서부터 풀마우스까지 견뎌낼 정도의 기본적인 강도를 가지고 있어 자연스레 적용 범위가 넓다. 지르코니아는 자연 치아와 유사한 심미성과 투명성을 가지고 있어 자연치 색조가 가능한 다양한 색조가 출시되어 있다. 그 밖에 투명한 전치수복용으로 개발된 반투명 블록은 착색소를 첨가하지 않으므로 물성문제가 없으면서 탁월한 강도를 보여준다.

V. 결론

치과용 지르코니아 시편을 각 온도에서 소성한 다음 기계적 성질을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 1450°C~1700°C에서는 흡수율과 기공률은 0%, 수축률은 20%, 비중은 6.10g/cm³로 일정한 값을 나타내었고, 소성온도에 따른 흡수율, 기공률, 수축률, 비중의 차이는 없었다.
2. 기공률, 흡수율, 비중 측정 결과와 미세구조를 관찰한 결과를 볼 때 1450°C 이상에서 완전 치밀화가 일어남을 알 수 있었다.
3. 미세구조를 관찰한 결과 1600°C 이상에서 지르코니아의 비정상 입자성장이 활발하게 일어난 것을 볼 수 있었다.
4. 백색도 측정 결과 1450°C~1550°C에서는 약 80,

1600℃~1700℃에서는 약 65를 나타내었으며, 이는 미세 구조와 관련된 것으로 판단된다.

5. 1550℃에서 가장 높은 꺾임강도 1050MPa를 나타내었고, 1700℃에서는 950MPa로 약간 낮은 값을 나타내었지만, 색조의 선택을 위하여 1700℃의 온도에서 소성 하여도 강도의 저하는 크지 않았으며, 임상에서 사용하여도 강도로 인한 문제는 없을 것으로 판단된다.

REFERENCES

- Belser UC, MacEntee MI, Richter WA. Fit of three porcelain-fused-to-metal marginal designs in vivo, a scanning election.
- Derand P, Derand T. Bonding strength of luting to zirconium oxide ceramics. *Int J Prosthodont* 13, 131-135, 2000.
- Guazzato M, Proos K, Sara G, Swain M. Strength, reliability and mode of fracture of bilayered porcelain/core ceramics. *Int J Prosthodont* 17 (2), 142-149, 2004.
- Lee HH. Recent Dental Ceramics: Processing and Strengthening. 27, *J Kor Res Soc Dent Marter*, 1-11, 2000.
- Jeon MH, Jeon YC, Jeong CM, Lim JS, Jeong HC. A study of precise fit of the CAD/CAM zirconia all-ceramic framework. *J Kor Acad Prosthodont*. 43, 611-621, 2005.
- Kren M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic, adhesion methods and their durability. *Dent Mater*, 14, 64-71, 1998.
- Lange, Structural Ceramic, *Journal of the Korean Mater Society*, 225-234, 1982.
- Lawn BR, Deng Y, Thompson VP. Use of contact testing in the characterization and design of all-ceramic crown-like layer structures, A review. *J Prosthet Dent*, 86, 495-510, 2001.
- Lythardt R, Weber A, Rudolph H, Schone C, Quaaas S, Walter M. Design and Production of dental prosthetic restoration: basic reserch on dental CAD/CAM technology. *Int J Comput Dent* 5, 165-76, 2002.
- Meyenberg KH, Luthy H, Scharer P. Zirconia posts, a new all-ceramic concept for novital abutment teett. *J Esthet Dent*, 7, 73-80, 1995.
- Microscope study. *J Prosthet Dent*. 129-134, 1993.
- Park. Compaction and Sintering Behaviour of Zirconia Powders. *Journal of the Koren Ceramic Society*, 30(6), 449-456, 1993.
- Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. 20, 1-25, 1999.
- Wohwend A, studer S, Scharer P. The zirconia oxide abutment an all-ceramic for the esthetic improvement of implant super structures. *Quintessence Dent Technol*, 1, 63-74, 1997.