

치과용 지르코니아 블록의 소결온도에 따른 기계적 특성과 색조변화

나정숙
진주보건대학교 치기공과

Mechanical properties and color change according to sintering temperature of dental zirconia block

Jung-Sook Nah
Department of Dental Technology, Jinju Health College

[Abstract]

Purpose: This study sought to identify changes in the mechanical characteristics and color of zirconia according to different sintering temperatures of the substance.

Methods: This study processed some specimens of zirconia into those of 8 mm(H)×10 mm(W)×50 mm(L)±0.1 each, and sintered them at 1450~1600°C on a 50°C-interval basis in order to examine how their mechanical characteristics and color are changed. Each specimen sintered using the spectral colorimetric apparatus (Easysshade, VITA, Germany) was observed for each of the color change by sintering temperature.

Results: When those specimens were sintered at 1450~1600°C, they were 0% in absorption ratio and porosity, 20% in shrinkage ratio and 6.10g/cm³ in specific gravity. Absorption ration, porosity, shrinkage ratio and specific gravity all didn't vary depending on the sintering temperature. The fracture strength of the specimens was highest or 1037MPa at the sintering temperature of 1550°C and a little lower or 989MPa at that of 1600°C. No variation in L* value was found depending on the sintering temperature of the specimens, while c* value was highest at that of 1450°C. In addition, h* value was highest when the specimens was sintered at 1550°C.

Conclusion: This study could determine how zirconia shows changes in mechanical characteristics and color in accordance with different temperatures of its sintering. It is necessary to supplement the physical data of colored transparent zirconia block which is expected to be widely used in clinical practice.

○ **Key words:** Color of zirconia, Sintering temperature, VITA Easyshade system

Corresponding author	Name	나정숙	Tel.	055-740-1860	E-mail	nahjs8133@hanmail.net	
	Address	경남 진주시 의병로 51, 진주보건대학교 치기공과					
Received	2017. 6. 30		Revised	2017. 9. 4		Accepted	2017. 9. 12

I. 서론

자연치아를 모방하는 반투명의 치과용 포세린을 금속에 용착시키는 금속 세라믹 수복물은 오랫동안 성공적으로 사용되어 왔으며 현재에도 고정성 보철분야에서 많이 이용되고 있다. 그러나 내부 금속으로 인해 빛의 투과와 반사 그리고 흡수 양상이 자연치와 달라 수복물이 불투명성을 나타내고 금속성분의 용출로 치은의 변색이 나타나는 등 많은 문제점이 나타났다(Lee, 2009).

가장 최근에 치과용 수복재료로 사용되기 시작한 지르코니아는 기계적 성질이 뛰어나 치과용 수복물의 제작이 가능해지면서 오늘날 심미치과 재료로 큰 주목을 받고 있고, 이에 대한 연구와 임상적용이 매우 활발하다. 지르코니아는 기존의 치과세라믹에 비해 2배에 가까운 기계적 성질과 생체 안정성으로 각광을 받고 있다. 지르코니아는 온도에 따라 단사정, 정방정 및 입방정의 3가지 결정구조로 존재한다. 이 중 이트리아(yttria)를 부분안정제로 사용한 Y-TZP이 치과재료로 많이 사용되고 있다. Y-TZP는 높은 강도와 인성, 생체적합성과 심미성으로 치과재료로 선호되고 있으나 색상이 불투명한 백색으로 치과용 재료로 사용하게 될 때 자연치의 색조 재현성이 부족하여 활용성이 제한된다(Yoo, 2016).

일반적으로 지르코니아의 적절한 소결온도는 분체에 따라 다르나 1500℃~1600℃에서는 입자성장으로 인한 정방정에서 단사정으로의 변태를 유발시키고, 상변태에 따른 미세균열은 소결밀도를 감소시킨다고 알려져 있다(Jo et al, 2014).

한편 치아의 색조를 측정하는 방법에는 시각적으로 비교하는 비색법과 기계를 사용하는 측색법이 있다. 비색법의 결과는 여러 가지 원인들에 의해 관찰자들 내에서도 그 결과가 다르게 나타날 수 있고 한 사람의 반복인색에 한 인지의 결과도 다르게 나타날 수 있다. 따라서 좀 더 과학적이고 객관적인 색 평가를 위해서는 이를 정량화 할 수 있는 기계적인 측정법을 사용하는데 이를 위해 3자극 색채계(tristimulus colorimeter)와 분광측색장치(spectrophotometer)가 활용된다. 3자극 색채계는 국제조명 위원회에서 규정한 표준광원을 이용하여 반사율을 3개의 여과기 즉 RGB(red, green, blue)value를

사용하여 색을 측정하는 기구로써 시편간의 근소한 색차를 측정하는데 사용된다.

분광측색장치는 시편에 광원을 조사하였을 때 각각의 파장별 세기의 분광반사율, 분광투과율을 조사하는 기계이다. 사람의 육안에 의한 색조평가 재현성은 26.6%이지만 분광측색장치를 이용하여 색조를 평가할 경우 색조 재현성이 83.3%로 높은 수치를 보이는 것으로 보고하였고(Paul et al, 2002), 분광측색장치는 시편의 색좌표 절대치를 얻을 수 있기 때문에 3자극 색채계에 비해 정확한 데이터를 얻을 수 있다는 장점이 있다고 하였다(Nam, 2016).

본 연구는 소성온도를 달리하여 소결온도가 지르코니아의 기계적 성질에 미치는 영향과 분광측색장치를 이용하여 색조 변화의 차이를 관찰하고자 한다.

II. 연구 방법

1. 시편 제작

Fig. 1은 시판중인 치과용 지르코니아 블록을 각 온도별로 소결하여 물성을 측정하기 위한 전체 실험과정을 도식적으로 나타낸 것이다.

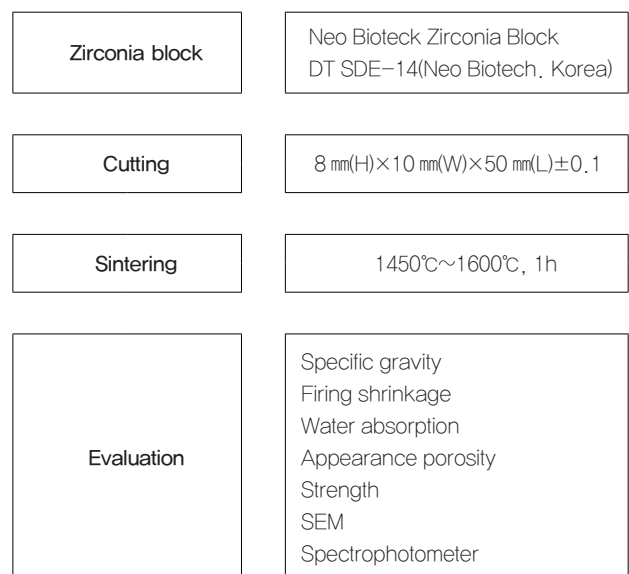


Figure 1. Flow chart of the experimental procedures.

1) 시편 성형

Fig. 2와 같은 원판형 지르코니아 블록(Neo Bioteck Zirconia Block DT SDE-14)을 사용하였다. 지르코니아 블록을 다이아몬드 커팅휠(MTI Cooperation, USA)을 사용하여 절단한 다음 세라믹 굽힌 시험 규격인 국제표준화 시험법(ASTM E112)에 근거하여 8 mm(H)×10 mm(W)×50 mm(L)±0.1 크기로 가공하였다. 시편은 소결 온도별로 7개씩 만들었다.

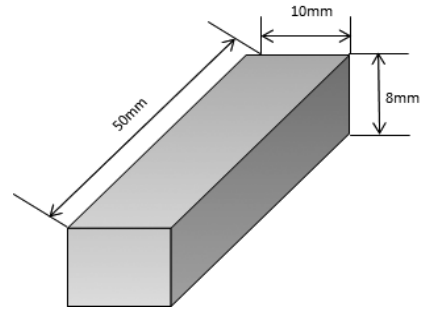


Figure 3. Chamfer of specimen.



Figure 2. Zirconia block cutting with diamond wheel.

2) 시편 소결

승온속도는 분당 5℃로 하였고, 1450℃에서 1600℃까지 50℃ 간격으로 소결하였으며, 최고온도에서 1시간 유지한 후 로냉하였다. Fig. 3은 강도시험 중 모서리 파절을 피하기 위하여 시편의 모서리는 45°, 0.15 mm 이하로 모따기(chamfer)를 시행하였다.

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 잰 후, 물에서 3시간 동안 끓인 후 실온까지 냉각하고 가는 철사에 매달아 현수무게(W_2)를 측정하였다. 시편을 꺼내어 표면의 수분을 짚은 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 소결 전 시편의 길이를 A라하고 소결한 후 시편의 길이를 B로 하였다. 선수축률을 구하는 식은 다음과 같다.

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

2) 꺾임 강도

KSL 3110 규격에 따라 지르코니아 시편 블록 7개씩을 SiC 연마지 (#100, 400, 800, 1200, 1500, 2000)로 순차적으로 연마한 UTM(universal testing machine, England, LLOYD Instrument, LR30K)을 사용하여, 3-point bending test로 측정된 파절 하중 값으로 다음의 공식을 이용하여 꺾임강도를 산출하였다.

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

W : breaking load
 l : test span 30mm
 b : 폭경
 d : 두께

3) SEM 관찰

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

4) 색조측정

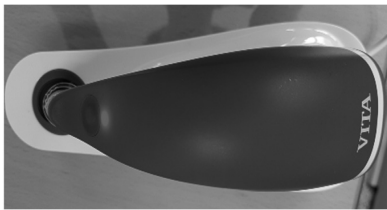


Figure 4. VITA Easyshade

소결된 각 시편의 색조변화를 관찰하기 위한 분광측색 장치(Easyshade, VITA, Germany)을 사용하여 색조측정을 하였다(Fig. 4). 각 시편 당 4회씩 측정하여 평균 값을 구하였고 각 시편 당 총 16개의 측정값을 얻었다.

5) 통계분석

각 온도별로 소결된 지르코니아 강도에 대한 유의성 검증은 SPSS 통계프로그램(SPSS 12.0 for Windows, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 사용하여 일원분

산 분석(one-way ANOVA test)을 95% 유의수준에서 실시하였고, 사후검정으로 다중비교검정(Tukey's multiple comparison test)을 시행하였다.

III. 결 과

1. 흡수율, 기공률, 선수축률

각 온도별로 소결한 다음 흡수율, 기공률, 선수축률은 Fig. 5와 같다. 1450℃~1600℃에서는 흡수율과 기공률은 0%였고, 수축률은 20%로 일정한 값이 나타났다.

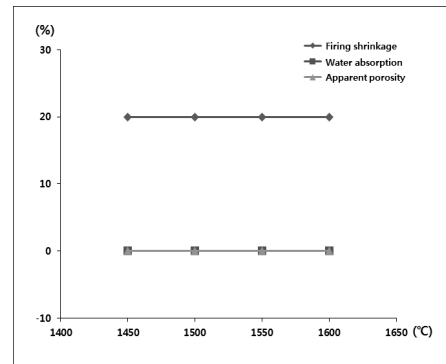


Figure 5. Apparent porosity, water absorption and firing shrinkage of specimens at each firing temperature.

2. 비중

각 온도별로 소결한 시편의 비중은 Fig. 6과 같다. 1450℃~1600℃에서는 6.10g/cm³로 일정한 비중으로 나타났다.

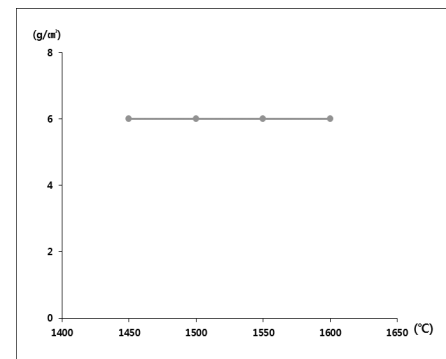


Figure 6. Change of specific gravity according to the firing temperature.

3. 꺾임 강도

각 온도별로 소결한 시편의 꺾임 강도는 Fig. 7과 같다. 강도는 1450℃에서 평균 859 MPa, 1500℃에서 959 MPa, 1600℃에서 989 MPa로 나타났으며, 1550℃에서 가장 높은 1037 MPa값을 나타내었다.

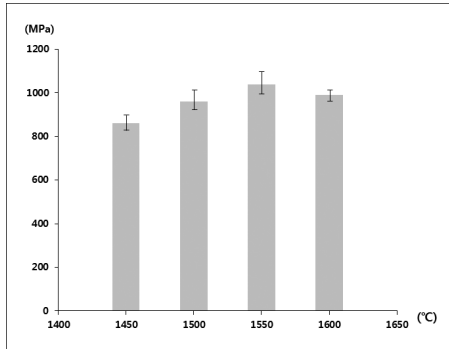


Figure 7. Change of bend strength according to the firing temperature.

지르코니아 강도에 대해 각 온도에 따른 평균 강도의 차이를 알아본 결과는 Table 1과 같으며 Tukey test 사후검정결과는 Table 2와 같다. 1450℃인 경우 가장 낮았으며, 1550℃인 경우 가장 높은 강도를 나타내었다 (F=49.419, p<.001).

사후검정결과 1450℃로 소결한 시편의 강도는 1500℃, 1550℃, 1600℃로 소결한 시편 그룹 간에 통계적으로 유의한 차이가 있는 것으로 나타났으며 (p<.001), 1500℃인 경우는 1450℃, 1550℃와 통계적으로 유의한 차이가 있는 것으로 나타났으며 (p<.001). 1550℃인 경우는 1500℃, 1550℃, 1600℃ 그룹 간에 통계적으로 유의한 차이가 있는 것으로 나타났으며 (p<.001, p<.05), 1600℃는 1450℃, 1550℃와 통계적으로 유의한 차이가 있는 것으로 나타났으며 (p<.001, p<.05). 소결온도에 따라 강도변화가 나타남을 확인하였으며 이중 1550℃인 경우 가장 강도변화가 가장 강하며, 1600℃에서는 강도 변화가 적은 것으로 나타났다.

Table 1. Result of one-way ANOVA for shear bond strength

Group	Frequency	Mean	SD	Tukey	F(p)
1450℃(a)	7	859.71	21.89	a(b, d)c	49,419*** (<0.001)
1500℃(b)	7	959.14	32.72		
1550℃(c)	7	1037.86	38.08		
1600℃(d)	7	989.43	14.36		

***p<0.001

Table 2. Tukey's multiple comparison test

Group	Comparative group	Mean difference	SD	P	95% Confidence interval	
					Lower Value	Upper Value
1450℃	1500℃	-99.43***	15.13	.000	-141.17	-57.68
	1550℃	-178.14***	15.13	.000	-219.89	-136.40
	1600℃	-129.71***	15.13	.000	-171.46	-87.97
1500℃	1450℃	99.43***	15.13	.000	57.68	141.17
	1550℃	-78.71***	15.13	.000	-120.46	-36.97
	1600℃	-30.29	15.13	.215	-72.03	11.46
1550℃	1450℃	178.14***	15.13	.000	136.40	219.89
	1500℃	78.71***	15.13	.000	36.97	120.46
	1600℃	48.43*	15.13	.019	6.68	90.17
1600℃	1450℃	129.71***	15.13	.000	87.97	171.46
	1500℃	30.29	15.13	.215	-11.46	72.03
	1550℃	-48.43*	15.13	.019	-90.17	-6.68

*p<0.05 ***p<0.001

4. SEM 관찰

각 온도별로 소성한 시편의 미세구조를 Fig. 8과 같다. 온도별로 소성한 시편의 미세구조를 관찰한 결과 1450°C 이상에서는 완전 치밀화를 이루었으며, 1600°C에서 지르코니아의 입성장이 일어난 것을 볼 수 있었다.

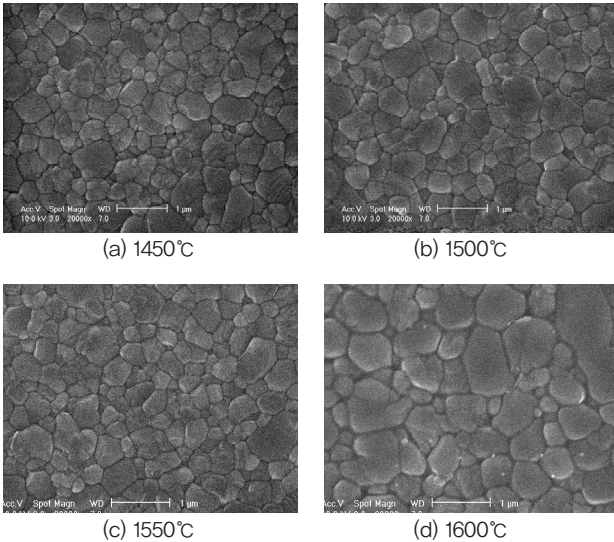


Figure 8. SEM photomicrographs of zirconia specimens fired at each temperature.

5. 색조측정

색조측정은 각 온도에 따른 평균 색조의 차이를 알아보기 위해 각 시편들의 중앙부를 중심으로 4회씩 측정하였고, 일원변량분석(one-way ANOVA)으로 통계처리 하였으며 그 결과는 Table 3과 Fig. 9에 나타내었다. 색조차이 ΔE*값은 1450°C인 경우 가장 낮았으며,

1550°C인 경우 가장 높은 것으로 나타났다(p<0.001). 반사율인 L*값은 온도별 유의한 차이가 나타나지 않았다. 채도 c*값은 1550°C인 경우 가장 낮았으며, 1450°C인 경우 가장 높게 나타났다(p<0.001). 색상 h*값은 1450°C인 경우 가장 낮았으며 1550°C인 경우 가장 높게 나타났다(p<0.001).

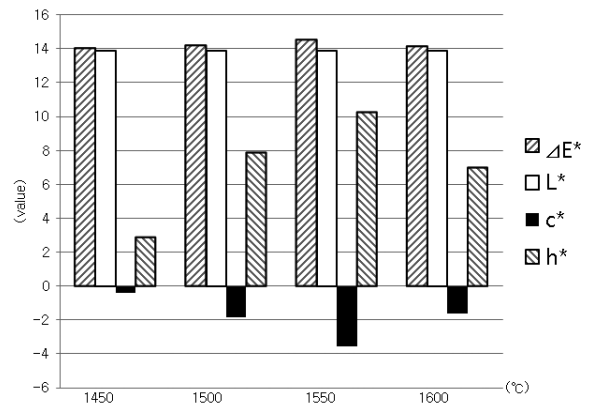


Figure 9. Result of color change according to firing temperature.

IV. 고찰

지르코니아는 소결 중에 정방정계의 지르코니아가 단사정계로 상(phase) 변화되어 지르코니아의 기계적 변화가 발생할 수 있다고 보고하였다(Lee et al, 2011). 본 연구의 목적은 소결온도를 달리하여 지르코니아의 기계적 성질에 미치는 영향과 분광측색장치를 이용하여 색조변화의 차이를 알아보고자 하는 것이다. 각 온도별

Table 3. Result of one-way ANOVA for color change according to firing temperature

Group	Frequency	ΔE*		L*		c*		h*	
		M	SD	M	SD	M	SD	M	SD
1450°C(a)	4	14.00	0.00	13.90	0.00	-0.43	0.83	2.88	0.38
1500°C(b)	4	14.15	0.06	13.90	0.00	-1.85	0.26	7.85	0.41
1550°C(c)	4	14.53	0.10	13.90	0.00	-3.58	0.19	10.25	0.61
1600°C(d)	4	14.13	0.05	13.90	0.00	-1.63	0.21	6.95	0.53
Tukey		54.667*** (.000)		.000 (1.000)		31.940*** (.000)		155.211*** (.000)	
F(p)		a, d(b)c		-		c(b, d)a		a(b,d)c	

***p<0.001

로 소결한 시편의 꺾임 강도는 1550℃에서 가장 높은 1037.86을 나타내었고, 1600℃에서는 989.43으로 약간 낮은 값을 나타내었다. Jo et al (2011)의 연구에서는 1550℃에서 가장 높은 꺾임강도를 나타내는 것으로 보고하였는데 본 실험과 일치하는 것으로 나타났다. 이것은 각 온도별로 소성한 시편의 SEM 사진에서 나타난 미세구조를 보면 알 수 있듯이 1550℃에서는 입성장이 억제되어 균일한 입자 크기를 가지고 있으며, 이론밀도에 가까운 치밀화가 이루어져 가장 높은 강도 값을 나타내는 것으로 생각된다. 강도에 대한 ANOVA 검정 결과 유의성이 있는 것으로 나타났으며 1600℃에서는 입성장이 일어나는 것이 관찰되며 입자 크기가 1μm 이상으로 성장하면 꺾임강도의 값도 소성온도가 올라갈수록 점차 낮아짐을 알 수 있었다.

일반적으로 분광측색장치는 측정결과를 L*, a*, b*로 나타낸다. 여기서 두 색 간의 색차인 ΔE*값은 $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ 라는 공식으로 산출된다(Oh, 2011).

본 연구에 사용된 VITA Easyshade system은 객관적인 CIE 표색계를 색상과 채도의 개념을 도입하여 조정된 측색장비로 색조차이 ΔE*값은 L*, c*, h*로 표시된다. 이 표색계에서는 L*는 반사율을 의미하고 c*는 채도, h*는 색상인 hue를 말한다(Choi et al, 2011).

ΔE*값은 전체적인 편차, L*값과 c*값의 편차는 명도와 채도의 편차로 높음(+), 낮음(-)을 나타내며, h*값의 편차는 치아의 색이 노란색에 가까울수록(+), 빨간색에 가까울수록(-)을 나타내고 있다. c*값은 $c^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$ 공식으로 산출되며 h*값은 $h^* = \tan^{-1}(\frac{b^*}{a^*})$ 공식으로 산출된다 (Goldstein, 1993; Jorgenson, 1979).

소결온도에 따라 L*값은 소결온도별 차이가 나타나지 않았으며, c*값은 1450℃에서 소결한 시편이 가장 높게 나타내는 것으로 관찰되었다. h*값은 1550℃에서 소결한 시편이 가장 높은 값을 보였으며 1500℃, 1600℃, 1450℃ 순으로 관찰되었다.

SEM 관찰에서 나타난 바와 같이 1600℃에서의 입성장이 입계의 면적을 줄여 상대적으로 빛의 투과량이 증가하여 반사광의 양이 상대적으로 줄어들기 때문에

1600℃에서 색조의 수치가 급격히 낮아지는 것으로 판단된다(Jo et al, 2011).

이상의 결과를 중심으로 무색 지르코니아의 기계적 강도를 유지하기 위해서는 1500~1550℃의 소결온도가 필요하며, 추후에 진행될 연구에서는 구강 내와 유사한 색조를 얻기 위해서는 coloring, 유색 지르코니아 사용 등 다양한 재료를 이용한 심도 있는 실험이 요구되어진다. 본 연구에서는 시편의 재료를 다양화 하지 못한 점과 명도의 차이를 규명하지 못한 점이 한계점으로 사료되며, 임상에서 많이 사용될 것으로 예상되는 지르코니아 블록에 대한 물성적 자료 보완이 필요하다고 생각된다.

V. 결 론

치과용 지르코니아 시편을 각 온도에서 소결한 다음 기계적 성질과 색조차이를 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 1450℃~1600℃에서는 흡수율과 기공률은 0%, 수축률은 20%, 비중은 6.10g/cm³로 일정한 값을 나타내었고, 소성온도에 따른 흡수율, 기공률, 수축률, 비중의 차이는 없었다.
2. 미세구조를 관찰한 결과 1600℃에서 지르코니아의 비정상 입자성장이 활발하게 일어난 것을 볼 수 있었다.
3. 강도는 1450℃에서는 859 MPa, 1500℃는 959 MPa, 1550℃은 1037 MPa, 1600℃는 989 MPa의 평균값을 나타내었다.
4. 소결온도에 따라 L*값은 소결온도별 차이가 나타나지 않았으며, c*값은 1450℃에서 소결한 시편이 가장 높게 나타내는 것으로 관찰되었고, h*값은 1550℃에서 소결한 시편이 가장 높은 값을 보였으며 1500℃, 1600℃, 1450℃ 순으로 관찰되었다.

REFERENCES

Choi SM, Nam SY. Evaluation of Color Change

- According to Coloring Time of Dental Zirconia Block. The Journal of Korean Dental Association, 33(1), 219–223, 2011.
- Food and Drug Administration in Korea. Assessment Guideline of Dental material for Zirconia, 10, 2011.
- Goldstein GR, Schmitt GW. Repeatability of a specially designed intraoral colorimeter. J Prosthet Dent, 69, 616–619, 1993.
- Jo JH, Sea JI, Bae WT. The Effects of Sintering Temperature Influence on the Mechanical Property and Microstructure of Dental Zirconia Block. The Journal of Korean Dental Association, 3(1), 9–15, 2014.
- Jorgenson MW, Goodkind RJ. Spectrophotometric study of five porcelain shades relative to the dimensions of color, porcelaine thickness, and repeated firings. J Prosthet Dent, 42(1), 96–105, 1979.
- Kim JH, kim HY, Kim WC, Kim JH. Comparative Study of Color Correspondence According to Size of Vita CAD/CAM Ceramic Block Using ShadeEye–Ncc® System. The Journal of Korean Dental Association, 33(3), 203–209, 2011.
- Lee JH, Ahn JS. Influence of Low temperature degradation on the bond strength and flexible Strength of veneered Zirconia(3Y–TZP). The Journal of Korean Dental Association, 33(3), 193–201, 2011.
- Lee SY. Effects of method and specimen parameter on the flexure strength of dental zirconia ceramic. Doctoral Thesis Graduate School Dankook University, 1–3, 2009.
- Nam JY. Effects of Water Based Coloring Liquid on the Color and Hardness of Zirconia. Masters Thesis Graduate School Catholic University of Pusan, 8, 2016.
- Oh SM. A Study on the Tone Blocking Using ZrO₂ Core and the Effect of Treatment Condition on Coloring of Zirconia Cor. Doctoral Thesis Graduate School Pai Chai University, 25–29, 2011.
- Paul S, Peter A, Pietrobon N, Hämmerle CHF. Visual and Spectrophotometric shade analysis of human teeth. J Dent Res, 81(8), 578–582, 2002.
- Yoo JH. Mechanical Properties and Chromaticity of Colored Zirconia for Dental Applications. Masters Thesis Graduate School Inha University, 1–4, 2016.