

단시간과 장시간의 소결방법에 따른 지르코니아의 굴곡 강도와 미세구조의 변화

이하빈, 이태희, 김지환

고려대학교 대학원 보건과학과 치의기공전공

The effect of short and long duration sintering method on microstructure and flexural strength of zirconia

Ha-Bin Lee, Tae-Hee Lee, Ji-Hwan Kim

Department of Dental Laboratory Science & Engineering, College of Health Science, Korea University

[Abstract]

Purpose: The aim of this study was to investigate the influence of short and long duration sintering on microstructure and flexural strength of zirconia.

Methods: To conduct three-point bending test, Zirconia specimens are milled according to ISO 6872 guidelines (N=18, n=9 per group). Two specimens group (n=8) is sintered for 10 hours (Standard schedule) and 3 hours (Speed schedule) at the peak temperature of 1550°C with silicon carbide sintering furnace. Flexural strength of specimens are measured by Instron. After coating each specimen (n=1), microstructure of specimens is observed using Scanning Electron Microscope (SEM). T-test was utilized to statistically assess the data.

Results: The mean and standard deviation value of the flexural strength for standard schedule group are 578.15±57.48Mpa, that of speed schedule are 465.9±62.34Mpa. T-test showed significant differences in flexural strength between two zirconia specimen group which applied standard schedule and speed schedule respectively (p<0.05).

Conclusion: The result of this study showed that the increase in sintering time led to increased grain size, and also to a positive effect on the flexural strength.

◉ **Key words:** 3-point bending test, Flexural strength, Microstructure, SiC Furnace, Sintering schedule, Zirconia

Corresponding author	Name	김 지 환	Tel.	02-921-7361	E-mail	kjh2804@korea.ac.kr	
	Address	서울시 성북구 안암로 145 고려대학교 하나과학관 B동 374호					
Received	2020. 3. 9		Revised	2020. 6. 13		Accepted	2020. 6. 18

1. 서론

치과 재료 연구를 통한 지르코니아 블록의 개발로 인하여 기존의 세라믹이나 금속재료를 사용한 치과 수복물보다 지르코니아를 사용한 수복물의 제작 비중이 더 늘어나고 있다(Denry & Kelly, 2014). 금속에 가까운 기계적 특성을 지닌 지르코니아 재료는 세라믹 재료 중 가장 높은 강도를 지니고 있으며 생체 친화적이다(Piconi & Maccauro, 1999; Chevalier, 2006). 심미적인 면에서도 이전에 비하여 자연치 색조와 투명도의 재현성이 높아져 각광 받고 있다(Lawson et al., 2014; Pekkan et al., 2020). 그리고 지르코니아 재료로 수복물을 제작할 때 CAD/CAM system을 이용한 디지털 작업이 가능하며, 이로 인해 작업 편리성 및 정밀성에 대한 장점이 존재한다(Beuer et al., 2008; Ng et al., 2014). 이러한 연유로 치과 보철영역에서 지르코니아 재료는 수복물의 하부 구조뿐만 아니라 전치부 및 구치부의 단일 보철 및 교의치, 포스트, 임플란트 상부 구조물 등 이미 그 활용 범위가 넓다(Yildirim et al., 2000).

성공적인 지르코니아 수복물의 제작을 위해서는 심미성 못지않게 강도가 매우 중요하다. 하부 구조물이나 단일관, 특히 범위가 넓고 크기가 큰 교의치의 경우, 높은 강도를 보유한다면 구강 내의 저작 압력에 견딜 수 있게 하고 크랙이나 파절 없이 장기간 사용 및 유지가 가능하게 한다(Studart et al., 2007). 그러므로 강도에 대한 이해가 중요하다. 지르코니아는 상 변이를 위해 소결의 단계를 거칠 때 단사정계, 정방정계, 입방정계 상태의 세가지 결정 격자의 변화를 가지게 된다. 현재 치과용 지르코니아 블록은 대부분 기계적 성질이 우수한 3mol% yttrium Oxide를 첨가한 정방정계 구조의 지르코니아(3Y-TZP)가 주로 쓰이고 있다(Hannink et al., 2000).

임상에서 치과기공사들은 지르코니아 수복물을 제작할 때 자연치에 가까운 투명도, 색조, 그리고 더 높은 강도를 위해 다양한 작업을 시도하고 있다(Denry & Kelly, 2008). 금속 산화물이 첨가된 웨이드 블록의 사용, 컬러링 용액의 사용, 착색제를 사용하거나 소결 방

법을 조절하는 방법 등을 통하여, 제작 과정에서 지르코니아 최종 수복물에 심미적, 기계적 특성에 변화를 주는 방법들이 있다(Holloway et al., 1997; Yuan et al., 2018; Pekkan et al., 2020). 이 중 소결 단계에서는 방식, 시간, 온도가 지르코니아의 미세구조에 영향을 주어 기계적 특성을 달라지게 하는 것으로 관찰되어졌다(Chevalier, 2006; Sulaiman et al., 2015; Özarlan et al., 2016).

지르코니아 재료의 기계적 성질은 사용된 소결로의 유형에 따라 달라질 수 있다(Kim et al., 2013). 첫 번째 유형의 소결로는 내장된 열선이 소결로 내부의 온도를 높여 지르코니아 재료에 열을 전달하는 기존의 소결로이다. 반면, 두 번째 유형은 짧은 파장의 전파를 사용하여 지르코니아 재료 자체를 가열하여 단시간에 소결하는 마이크로웨이브 소결로이다(Marinis et al., 2013). 또한 소결 온도나 상승 시간 및 계류 시간을 조절하는 방법이 있다. 장시간의 소결 방법이 적용된 지르코니아 수복물은 높은 강도 및 우수한 색조를 가지고 있지만, 수복물을 제작하는 과정에서 많은 시간이 소요됨으로 인하여 작업시간의 효율이 떨어지는 단점이 있다. 따라서, 소결 시간을 단축시켜 작업의 효율을 늘리고 그에 따른 결과로 하루(one-day) 보철까지 가능하게 하는 장점이 있는 단시간의 소결 방법이 소개되고 있다(Kaizer et al., 2017).

일부 소결로 제조업체는 전체 소결 시간을 줄이기 위해 온도를 빠르게 증가시키는 소결 방법을 고안하고 권장했다. 일부 연구에서는 소결 시간을 단축시켜 극단적으로 짧은 시간에 소결시키는 방법도 보고되었다(Ahmed et al., 2019). 그러나 이러한 방법들을 사용하여 제작한 지르코니아의 특성 연구는 부족하다. 마찬가지로 소결 온도에 따른 기계적, 심미적 특성들을 비교한 선행연구에 비해서 소결 시간에 따른 연구는 활발히 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구의 목적은 3점 굴곡 강도 시험 및 주사 전자 현미경을 통해 소결 시간이 지르코니아의 굴곡 강도 및 미세 구조에 미치는 영향을 조사하는 것이다.

II. 연구 방법

1. 시편 제작

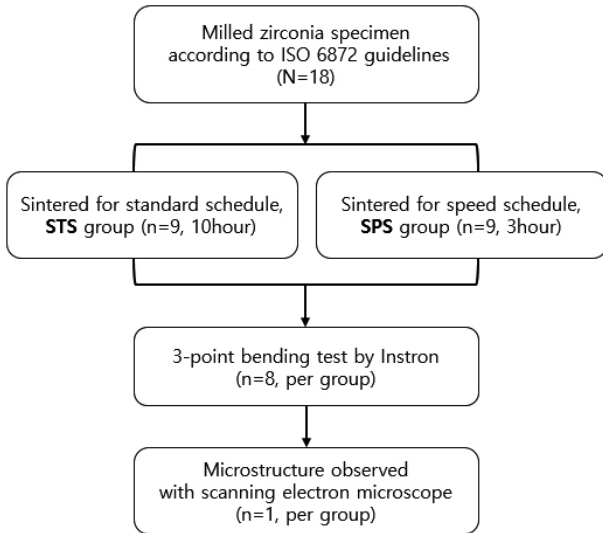


Figure 1. Experimental flow chart.

3점 굴곡 강도 시험을 위해 ISO 6872 규격에 따라 시편의 형태(4mm×1.2mm×25mm)를 디자인하였다. 반 소결 상태의 치과용 지르코니아 블록(Zirco-Ceram, Hanjin Dental, Korea)에서 18개의 시편을 제작하였다. 최종 소결 온도는 1550°C로 설정하였고 18개의 시편을 9개씩 두 개의 그룹으로 나눠 한 그룹은 2시간의 계류시간을 포함한 총 시간 약 10시간이 소요되는 standard schedule(STS)을 적용하였고 다른 한 그룹은 1시간의 계류시간을 포함한 총 시간 약 3시간이 소요되는 speed schedule(SPS)을 적용하여(Fig. 2), 실리콘 카바이드 열선이 내장된 소결로(AUSTROMAT μSiC, DEKEMA Dental-Keramiköfen GmbH & Co, Freilassing, Germany)에 넣어 각각 소결하였다. 소결이 완료된 후 시편을 그룹별로 분류하였다.

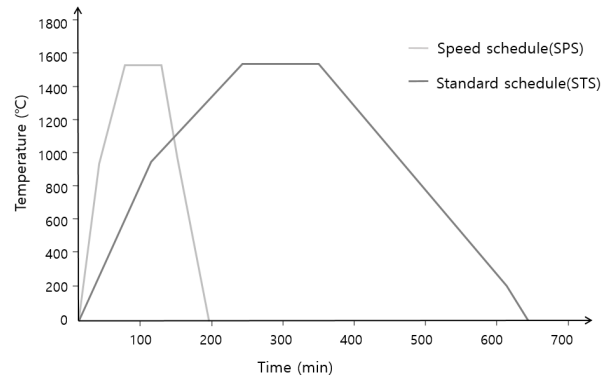


Figure 2. Standard and speed sintering schedule following the manufacturer's recommendation.

2. 굴곡 강도 측정

만능 재료 시험기(Instron 3345, Instron Corporation, USA)에 3점 굴곡 강도 측정을 위한 치구를 장착하고 지지 스펀 위에 소결된 시편을 위치시켰다. 크로스헤드를 시편의 중앙에 위치시킨 후 수직 방향에서 시편이 파절되는 시점까지 분당 1mm의 속도(1mm/min)로 일정한 힘을 가하여 최대 하중을 측정하였다(Fig. 3).

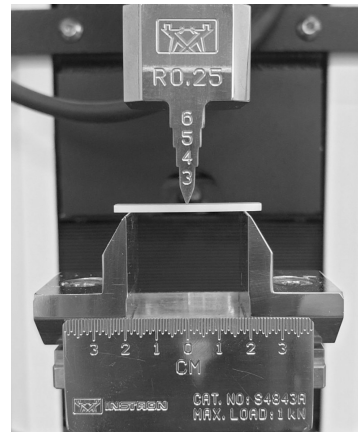


Figure 3. Three-point bending test.

3. 미세구조 관찰

장시간과 단시간의 소결 방법이 적용된 지르코니아 시편의 미세구조 차이를 비교하기 위해 각 그룹의 지르코니아 시편 표면을 180초 동안 두 번 백금으로 코팅하고 주사 전자 현미경((FE-SEM, JSM-6701F, JEOL

Techniques, Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

4. 통계분석

STS와 SPS 그룹의 지르코니아 시편의 3점 굴곡 강도 결과들은 통계프로그램(IBM SPSS 24.0, SPSS Inc, USA)을 이용하여 분석하였다. 정규성 검정을 위해 Shapiro-wilks test 검정을 이용하였고 측정된 결과 수치들이 정규분포하는 것을 확인하였다. 두 그룹간의 통계적인 유의한 차이를 확인하기 위하여 굴곡 강도의 평균값을 산출하였으며, 통계적 방법으로 독립표본 t-test를 이용하였다. 유의 수준은 0.05로 설정하였다.

III. 결과

1. 굴곡 강도

10시간의 장시간 소결 시간을 적용한 STS 그룹의 굴곡 강도 평균값과 표준편차는 $578.15 \pm 57.48 \text{Mpa}$ 이며, 3시간의 단시간 소결 시간을 적용한 SPS 그룹의 굴곡 강도 평균값과 표준편차 값은 $465.9 \pm 62.34 \text{Mpa}$ 이었다(Fig. 4). 독립표본 t-test를 이용하여 STS와 SPS 그룹 사이의 평균을 비교한 결과 두 그룹 사이의 굴곡 강도에서는 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$) (Table 1).

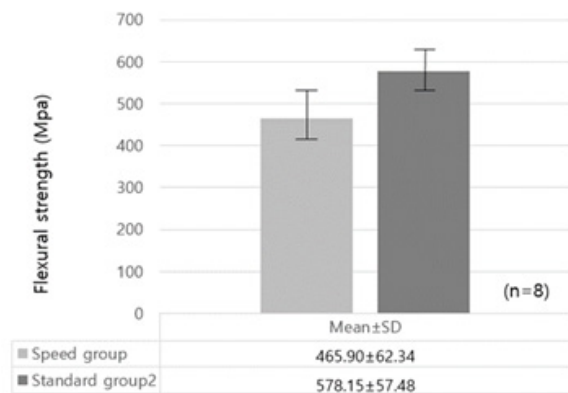


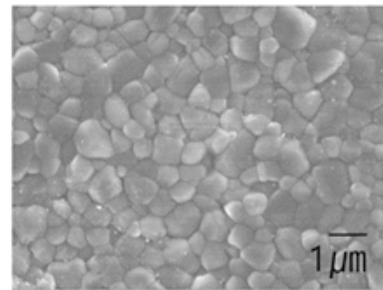
Figure 4. Result of flexural strength measurement ($p < 0.05$).

Table 1. Mean ± SD and 95% confidence interval of flexural strength for SPS and STS groups

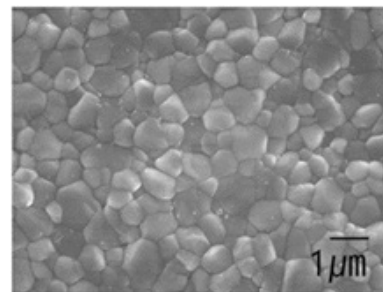
Group	Mean ± SD	95% CI		p-value
		Min	Max	
SPS	465.90 ± 62.34	413.78	518.01	.002
STS	578.15 ± 57.48	530.08	626.20	

2. 미세구조

단시간 소결 방법보다 장기간 소결 방법이 지르코니아 시편에 “어떠한 영향을 주는지?”를 비교·분석하기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 지르코니아 시편 표면의 미세구조를 관찰하였다. 그 결과 장기간 소결 방법을 적용하여 소결한 시편 그룹(STS)은 단시간 소결 방법을 적용하여 소결한 시편 그룹(SPS)과 비교해 보면 입자 크기가 더 크고 균등하며, 뭉쳐 있는 작은 입자 덩어리와 큰 입자로 구성된 치밀한 미세구조를 보였다(Fig. 5).



A



B

Figure 5. SEM images of microstructure for the two zirconia groups: A – Speed schedule (SPS), B – Standard schedule (STS).

IV. 고찰

이 연구는 일반적으로 많이 사용되는 장시간의 소결 방법이 단시간 소결 방법에 비해 지르코니아 시편에 주는 영향이 무엇인지를 알아보기 위해 시행되었다. 먼저 기계적 특성을 평가하기 위해 시편의 제작과 측정 방법이 비교적 간단한 3점 굴곡 강도 시험을 이용하여 측정하였다. 두 그룹의 지르코니아 시편의 굴곡 강도 시험 결과 SPS 그룹은 STS 그룹보다 굴곡 강도 평균이 약 20% 이상 낮은 것으로 측정되었고 통계 분석 결과 두 그룹 사이에는 유의한 차이가 있었다(Table 1). DEKEMA사 소결로 내에 저장되어 실제 임상에서 쓰이고 있는 소결 스케줄 중 단기간의 speed schedule과 장기간의 standard schedule을 선택하였고 최종 소결 온도 1400~1550°C 사이에서 지르코니아 입자의 성장이 일어나고 가장 높은 강도를 가진다고 보고된 선행 연구(Stawarczyk et al., 2013)와 지르코니아 블록 제조사의 권유에 따라 최종 소결 온도는 1550°C로 설정하였다. 측정 결과 수치는 시편 제작에 사용한 밀링 장비와 시편의 규격 및 형태, 측정 방법의 차이, 시험에 쓰여진 치구의 모양이 다르게 생긴 이유 등이 영향을 미쳤을 것으로 보아 굴곡 강도의 결과 값이 블록의 제조사에서 제시한 강도보다 낮은 강도의 결과가 도출되었다(Albakry et al., 2003). 시험의 신뢰도를 얻기 위해 국제 기준인 ISO: 6872을 따라 두께가 일정한 직육면체 모양의 시편을 제작하여 연구하였지만 실제로 제작되는 보철물은 소와, 교두, 최대 풍용부 등을 재현한 해부학적인 형태이다. 보철물이 일률적인 두께가 아닌 부분마다 불 규칙적인 두께의 구조물 형태 때문에 본 연구의 결과 수치가 임상의 지르코니아 보철물의 굴곡 강도 값과 일치한다고 할 수는 없으며 Kelly 외(1999)는 이러한 시편으로 기계적 특성을 시험하는 검사에만 의존해서는 보철물의 임상 수명을 정확하게 예측하는 것에 한계가 있다고 보고하였다.

현재 임상에서는 다양한 소결로를 가지고 상승 온도, 최종 온도, 계류시간 등을 조절하여 소결할 수 있다. 그렇지만 여러 방법 중 어떤 소결 방법이 지르코니아 최종 보철물에 가장 적합한지, 소결 방법 중 시간에 변화

를 주었을 때 지르코니아 보철물에 주는 효과가 무엇인지 기공소 내에서는 측정 장비가 없으므로 이를 수치화하여 정량적으로 평가하기가 어렵다. 그러므로, 본 연구에서는 일반 소결 장비를 사용하여 장시간과 단시간으로 나누어 소결 시간을 다르게 적용한 두 그룹 간의 굴곡 강도와 그에 따른 미세구조 변화를 관찰하고 비교하였다는 점에 본 연구의 의의가 있다. 결과적으로 장시간의 소결 방법이 굴곡 강도가 높게 측정되는 선행 연구의 이론(Hjerppe et al., 2009)과 일치하였으며 계류시간과 총 소결 시간이 길수록 입자의 크기가 커지는 미세구조 역시 선행연구와 같은 결과를 볼 수 있었다(Jiang et al., 2011; Ebeid et al., 2014).

기존에는 도자기 재료의 소결에 관한 많은 연구들이 진행되어 왔지만 지르코니아 재료와 CAD/CAM system의 발달로 인해 지르코니아 수복물의 제작이 점차 늘면서 지르코니아의 소결에 관한 연구도 많아지고 있다. 그러나 소결 시의 최적 온도에 관한 연구에 비해 소결 시간이 지르코니아 최종 수복물에 유의미한 관련성이 존재하는데도 불구하고 그에 따른 연구는 많이 이뤄지고 있지 않다. 본 연구에서는 소결 시간에 따른 지르코니아의 물리적 특성에 미치는 영향 중 굴곡 강도와 미세구조 차이에 대한 영향에 대해 평가하였으나 그 이외에도 Ahmed 등(2019)과 Kaizer 등(2017)의 연구에 의하면 지르코니아의 소결 시간은 색조, 투명감, 내면 및 마진 적합에도 영향을 미치는 것으로 보고되었다. 그러므로 더 나아가 이전 연구에서 제시된 여러 시간의 소결 방법 비교 및 계류시간의 정도를 조절하여 연구를 진행하거나 색조, 적합 등을 평가하는 다양한 측면에서의 연구가 진행되어야 임상 분야에 도움이 될 것으로 생각된다.

V. 결론

본 연구에서는 장시간의 소결 방법이 단시간의 소결 방법에 비하여 지르코니아 시편의 굴곡 강도와 미세구조에 대해 어떤 영향을 미치는지 3점 굴곡 강도 시험과 주사전자현미경으로 분석한 결과, 다음과 같은 결론을

얻었다.

1. 단시간 소결 방법(465Mpa)보다 장시간 소결 후 지르코니아의 굴곡 강도(578Mpa)가 높게 나타나 통계적으로 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$).

2. 지르코니아 장시간 소결 후 미세구조는 단시간 소결 방법보다 단위 면적 당 입자 크기가 균등하며, 치밀한 미세구조가 생성되는 것으로 나타났다.

REFERENCES

- Ahmed WM, Abdallah MN, McCullagh AP, Wyatt CCL, Troczynski T, Carvalho RM. Marginal Discrepancies of Monolithic Zirconia Crowns: The Influence of Preparation Designs and Sintering Techniques. *J Prosthodont*, 28(3), 288–298, 2019.
- Albakry M, Guazzato M, Swain MV. Fracture toughness and hardness evaluation of three pressable allceramic dental, *J Dent*, 31(3), 490–496, 2003.
- Beuer F, Schweiger J, Edelhoff D. Digital dentistry: an overview of recent developments for CAD/CAM generated restorations. *Br Dent J*, 204(9), 505–511, 2008.
- Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial?. *Biomaterials*, 27, 535–543, 2006.
- Denry I, Kelly JR. Emerging ceramic-based materials for dentistry. *J Dent Res*, 93(12), 1235–1242, 2014.
- Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater*, 24, 299–307, 2008.
- Ebeid K, Wille S, Hamdy A, Salah T, El-Etreby A, Kern M. Effect of changes in sintering parameters on monolithic translucent zirconia. *Dent Mater*, 30(12), e419–e424, 2014.
- Hannink RH, Kelly PM, Muddle BC. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J Am Ceram Soc*, 83(3), 461–487, 2000.
- Hjerppe J, Vallittu PK, Fröberg K, Lassila LV. Effect of sintering time on biaxial strength of zirconium dioxide. *Dent Mater*, 25(2), 166–171, 2009.
- Holloway JA, Miller RB. The effect of core translucency on the aesthetics of all-ceramic restorations. *Pract Proced Aesthet Dent*, 9(5), 567–574, 1997.
- Jiang L, Liao Y, Wan Q, Li W. Effects of sintering temperature and article size on the translucency of zirconium dioxide dental ceramic. *J Mater Sci Mater Med*, 22, 2429–2435, 2011.
- Kaizer MR, Gierthmuehlen PC, dos Santos MB, Cava SS, Zhang Y. Speed sintering translucent zirconia for chairside one-visit dental restorations: optical, mechanical, and wear characteristics. *Ceram Int*, 43(14), 10999–11005, 2017.
- Kelly JR. Clinically relevant approach to failure testing of all-ceramic restorations. *J Prosthet Dent*, 81(6), 652–661, 1999.
- Khaledi AAR, Vojdani M, Farzin M, Pirouzi S, Orandi S. The effect of sintering time on the marginal fit of zirconia copings. *J Prosthodont*, 28(1), e285–e289, 2019.
- Kim MJ, Ahn JS, Kim JH, Kim HY, Kim WC. Effects of the sintering conditions of dental zirconia ceramics on the grain size and translucency. *J Adv Prosthodont*, 5, 161–166, 2013.

- Lawson NC, Janyavula S, Syklawer S, McLaren EA, Burgess JO. Wear of enamel opposing zirconia and lithium disilicate after adjustment, polishing and glazing. *J Dent*, 42(12), 1586–1591, 2014.
- Marinis A, Aquilino SA, Lund PS, Gratton DG, Stanford CM, Diaz–Arnold AM, Qian F. Fracture toughness of yttria–stabilized zirconia sintered in conventional and microwave ovens. *J Prost Dent*, 109(3), 165–171, 2013.
- Ng J, Ruse D, Wyatt C. A comparison of the marginal fit of crowns fabricated with digital and conventional methods. *J Prosthet Dent*, 112(3), 555–560, 2014.
- Özarslan MM, Büyükkaplan UŞ, Barutçigil Ç, Arslan M, Türker N, Barutçigil K. Effects of different surface finishing procedures on the change in surface roughness and color of a polymer infiltrated ceramic network material. *J Adv Prosthodont*, 8(1), 16–20, 2016.
- Pekkan G, Pekkan K, Bayindir BÇ, Özcan M, Karasu B. Factors affecting the translucency of monolithic zirconia ceramics: A review from materials science perspective. *Dent Mater J*, 39(1), 1–8, 2020.
- Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 20(1), 1–25, 1999.
- Stawarczyk B, Özcan M, Hallmann L, Ender A, Mehl A, Hämmerlet CH. The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio. *Clin Oral Investig*, 17(1), 269–274, 2013.
- Stuart AR, Filser F, Kocher P, Gauckler LJ. In vitro lifetime of dental ceramics under cyclic loading in water. *Biomaterials*, 28(17), 2695–2705, 2007.
- Sulaiman TA, Abdulmajeed AA, Donovan TE, Cooper LF, Walter R. Fracture rate of monolithic zirconia restorations up to 5 years: A dental laboratory survey. *J Prosthet Dent*, 116(3), 436–439, 2016.
- Sulaiman TA, Abdulmajeed AA, Donovan TE, Vallittu PK, Närhi TO, Lassila LV. The effect of staining and vacuum sintering on optical and mechanical properties of partially and fully stabilized monolithic zirconia. *Dent Mater J*, 34, 605–610, 2015.
- Yildirim M, Edelhoff D, Hanisch O, Spiekermann H. Ceramic abutments— a new era in achieving optimal esthetics in implant dentistry. *Int J Periodontics Restorative Dent*, 20(2), 80–91, 2000.
- Yuan JC–C, Barão VAR, Wee AG, Alfaro MF, Afshari FS, Sukotjo C. Effect of brushing and thermocycling on the shade and surface roughness of CAD–CAM ceramic restorations. *J Prosthet Dent*, 119(6), 1000–1006, 2018.