

치과용 세라믹



전임강사 김 광 만

연세대학교 치과대학 치과재료학교실

I. 세라믹의 정의

세라믹(Ceramics)의 어원은 그리스어의 "kera-mos"로서 그 의미는 '흙으로 만든, 도재의'이다. 즉, 토질 원료에 열을 작용시켜 얻는 고체를 의미한다. 그러나 과학적인 정의를 하자면 일반적으로 고열에서 비금속, 무기물로 부터 얻어지는 소결산물(sintering products)을 뜻한다.

초기 치과에서 사용되던 세라믹은 장석을 주원료로 하는 것으로 도자기 제조용인 도재(porcelains)영역에 속하는 것이었으나 요즘은 특정한 조성의 결정성 재료도 많이 사용되므로 단지 도재라는 어휘보다는 치과용 세라믹이 더 옳을 듯 하다.

치과치료에서 심미성으로 인해 금속재료의 사용이 감소에 따라 고분자재료와 함께 세라믹의 그 사용범위가 날로 증가되고 있다. 그 중에서도 역시 수복재나 보철재료로서 이에 대하여 알아보고자 한다.

II. 치과에서의 세라믹의 이용

	uses with all ceramics	uses with metals
crowns	feldspathic porcelain crowns	wrought metal
	core reinforced alumina	→ Renaissance
	crowns cast glass ceramics	cast alloys
	spinnel injection molded crowns	→ cast PFM alloy
	magnesia high expansion	noble metal semi-precious metal non-precious metal → cast Titanium
inlays / onlays	feldspathic porcelain	
	cast glass ceramics	
	injection molded ceramics	
	machinable ceramics	
laminare veneers	feldspathic porcelain	
	cast glass ceramics	
	injection molded ceramics	
artificial teeth	alumina reinforced ceramics	
orthodontic bracket	saphire alumina	
implant	hydroxyapatite	ceramic coated titanium
	tricalcium phosphate	ceramic coated Ti-6Al-4V
	alumina	
	saphire	

Ⅲ. 치과용 도재의 역사

1. Metal-ceramics

1956 Brecker는 치과용 gold alloy에 porcelain fusing을 시도한 바 있으나 실패하였고 1962 Weinstein 등은 그 이유로서 도재와 금속간의 열팽창계수의 차이에 의한 문제를 제기하였다. 1980 Fairhurst는 반복적인 소결과정에서 치과용 도재의 열팽창계수가 변화함을 보고하였는데 즉, 결정성의 leucite가 증가하여 400°C에서 tetragonal 구조에서 cubic 구조로 변화함을 보고하였다.

도재와 금속간의 결합력에 관한 주요 연구로서 1968년 Badinelli는 도재와 금속의 결합원리로 압축, 화학적결합, 기계적 결합, 반데르발스 결합을 언급하였다. 1988년 Jones는 표준화된 시험방법이 없기 때문에 결합강도의 결과 보고들이 차이가 많다고 지적하였다.

2. 소성방법(Air and vacuum fired)

1960년대 초 이전에는 입자가 큰 도재분말을 이용하였고 소성도 일반 공기중의 전기로에서 시행하였으나 1960년대 후반부터 진공상태의 전기로를 이용하기 시작했다. 1967 Wilson과 Whitehead은 진공소성과 공기중 소성을 비교한 바 pore size에 있어서 진공소성시 pore가 적었음을 발표하였고, 1972 Jones 등은 진공소성 한 도재의 강도가 더 우수함을 보고한 바 있다.

현재는 거의 모든 도재가 진공하에서 소성을 시행하고 있다.

3. 알루미늄 도재(Aluminous porcelains)

1965 McLean, Huges는 보다 강한 도재를 얻기 위해 용융온도가 높고 강도가 강한 알루미늄(Al_2O_3)을 첨가한 alumina-reinforced feldspathic porcelain을 개발하였다. 이 도재는 강도는 현저히 증가하였

으나 투명성은 감소하였고 용융온도가 높아 금속과의 범랑화가 어려우며 따라서 자연적으로 백금박을 이용한 알루미늄 코어재로서 사용하게 되었다. 1986 Morena 등은 50 weight %의 alumina crystal 첨가한 결과 파괴인성이 현저히 증가하였음을 보고하였다.

McLean이 초창기의 pre-fritting alumina-glass composite 개발한 이래 1987 Claus의 Hi-ceram (Vita) 및 Inceram(Vita)까지 발전하였는데, Hi-ceram(Vita)은 종래의 알루미늄 도재보다 강도가 강하고 제작기법에 있어서 refractory die 기법을 사용하는 것이 특이하며 Inceram(Vita)은 결정 물질의 함량이 더 많고 역시 refractory die 위에 alumina powder slurry를 도포, 건조하고 약하게 소결시켜 core를 만든 다음 용융 glass를 pore에 침투시켜 복합물질을 만든다. 강도는 종래의 알루미늄 도재의 3배 정도로 현재 개발된 도재 중 가장 강도가 크다.

4. 수축이 없는 세라믹(Shrink-free ceramics)

1972년 Southan, Jorgensen은 porcelain jacket crown의 제한적 요인으로 백금박 매트릭스 사용과 도재의 수축을 언급하였다. 1983년 Sozio, Riley는 에폭시 다이상에서 수축이 없는 세라믹 coping을 제작하였으며, 1987년 Hullah, Willams는 알루미늄, magnesia, aluminosilicate glass frit, wax 및 silicon plasticizer를 혼합하여 coping을 제작함으로써 소결과정중에 magnesium aluminate spinel crystal이 형성되어 부피가 증가되어 소결수축을 보상시켰다(Cerestore(Johnson & Johnson)). 1987년 Piddock 등은 SEM 관찰결과 약 20%의 porosity가 있음을 보고하였고, 1988년 Oilo는 굴곡강도가 145MPa로서 일반 aluminous core porcelain(116MPa)보다 우수함을 보고하였다. 최근에는 더 개선된 Alceram (Innotek)이라는 상품이 출현하고 있다.

한편 1987년 O'Brien은 마그네시아 도재에 glass glaze를 침투시켜 보다 강화된 core용 도재를 개발하였다.

Ivoclar 사에서는 lost wax 기법을 이용한 refractory 주형에 고온, 고압하에서 용융된 도재를 pressure injection molding하는 Empress 시스템을 개발하였는데 이것은 제작기법상 주조용 세라믹에 포함시킬 수도 있다.

5. 주조용 유라-세라믹 (Castable glass-ceramics)

1968년 MacCulloch는 주조용 glass-ceramic의 치과사용을 제안하였는데 이것은 낮은 용융온도의 유리상으로 기존의 lost wax 기법으로 주조하고 후에 ceramming이라는 열처리 과정을 통해 유리상 내부에서 운모결정(mica crystal)을 석출시켜 결정 세라믹으로 변환시킴과 동시에 interlocking유도하여 강도강화 및 반투명성을 얻는 체제이다. 1984년 Adair와 Grossman은 Dicor(Dentsply) 시스템을 개발하였는데 이는 nucleating agent로서 magnesium fluoride를 함유한 tetrasilicic mica glass ceramic이다. 1987년 Malament와 Grossman은 기공과정을 정리하여 보고하였는데 phosphate-bonded refractory mold 이용하여 1358°C 에서 molten glass 로 주조하고 1075°C 에서 6시간 devitrification 시킨 후 tinting 와 shading함으로써 완성한다. 1988년 Oilo는 Dicor의 굴곡강도를 측정할 바 240MPa로서 aluminous core porcelain의 굴곡강도인 116MPa보다 우수함을 보고하였다.

한편 1985년 일본의 Hobo와 Iwata는 calcium phosphate glass를 부분적으로 결정성 apatitic glass ceramic으로 변화시키는 기법을 개발하였다(Cera-Pearl). 이것은 Dicor 시스템과 유사하여 주조한 후에는 tetrasilicic mica glass를 포함한다. 그러나 열처리 후에는 calcium phosphate-based glass가 결정체로 변화하는데 초기결정은 oxyapatite이지만 물과 결합하여 최종적으로는 hydroxy apatite로 변화한다. 결정화되면서 강도가 50MPa에서 150MPa로 3배 증가 하며 굴절율, 밀도, 경도, 열팽창, 열전도등이 자연치의 범랑질과 유사해진다.

6. 인레이 및 라미네이트 비니어용 도재 (Inlay and laminate veneer porcelains)

도재 인레이나 온레이는 초기에는 백금박을 매트릭스로 이용하여 일반 장식계 도재로 제작하였으나 요즘은 refractory die 상에서 제작하거나 lost wax 기법을 이용한 주조용 glass ceramic이나 apatite ceramic 또는 injection molding 세라믹을 이용하여 제작하고 있다. 최근에는 절삭가공이 가능한 결정성 세라믹(crystalline ceramics-Dicor block (1989 Mormann 등))이 출현함에 따라 자동화된 절삭가공하여 제작하고 있다. 절삭가공 방법에는 두가지가 있는데 하나는 computer-controlled machined 인레이(Cerec 시스템)로서 scanner로 구강내의 외동상태를 주사한 후 CAD-CAM에 의해 자동으로 형성된 외동에 맞는 인레이를 절삭가공하는 시스템으로 아직 정확성이나 장비가격에 있어서 보완해야 할 점이 많으나 앞으로 컴퓨터 산업의 발달과 함께 전망있는 부분이 될 것이다. 다른 방법으로는 같은 세라믹 블록을 절삭가공하나 방법에 있어서 컴퓨터를 이용하는 것이 아니라 wax pattern을 제작하여 그 외형을 복제하며 절삭가공하는 시스템이다(Celay 시스템). 이 방법을 이용하면 현 기술수준에서 비교적 정확한 인레이의 제작이 가능하나 wax pattern을 제작해야 하는 등 기공과정이 복잡한 단점이 있다.

기형치나 변색된 치아의 심미적 치료로서 사용되는 도재 laminate Veneer는 1987년 Plant와 Thomas가 refractory die를 이용한 제작법으로 본격적인 사용이 시작되었는데 그 이전에 Calamia와 Simonsen의 연구가 밑바탕이 되었다. 즉, 도재와 레진간의 접합에 관한 연구로 1983년에는 불산을 이용한 porcelain etching, 1984년에는 silane coupling agent를 이용한 결합력의 증가를 보고하였다.

7. Renaissance crown

치과계에서 순수한 도재 crown의 개발에 관심을 가져오던 중 1984년 Schossow는 과거 초기의 알루

미나 도재의 제작방법인 매트릭스 이용법으로 crown을 제작하였는데 우산 모양의 gold-coated foil matrix를 사용하였고 특이한 점은 내부의 금속을 제거하지 않고 치아에 접착시킨 점이다. 1987년 Scharer 등은 4층으로 구성된 foil을 사용하였는데 최외층에는 pure gold, 다음층은 gold, platinum, palladium alloy, 세번째 층은 pure palladium, 마지막 최내층은 gold, platinum, palladium alloy로서 우산 형태의 foil을 die에 적합시키고 문질러 gold solder로서 성형하는 시스템이다(Renaissance 시스템). 이것은 얇은 귀금속을 이용함으로써 적합성을 높이고 내부의 금속이 gold color이므로 심미적으로도 심하게 나쁘지 않다는 점을 이용한 것이다. 아마도 과거와 같이 금 속의 매트릭스를 사용하였기에 “Renaissance” 라는 이름을 명명한 것으로 사료된다.

IV. 치과용 세라믹의 발전 방향

1. 강도강화

세라믹이 앓고 있는 문제점 중에서 가장 큰 단점은 취성이 큰 재료로서 압축력에는 강하나 인장력에는 매우 약하여 쉽게 파절이 일어난다는 점이며 실제로 이 때문에 임상에서 세라믹 단독으로 사용하지 못하고 대부분 금속과 결합하여 사용하고 있는 실정이다. 따라서 알루미늄이나 도재 등 기타 강화된 도재가 개발되고 있지만 아직 계속가공의치에 사용할 만큼의 강도는 얻지 못하고 있다. 따라서 보다 강화된 세라믹의 개발이나 또는 기존의 세라믹에 있어서 응용이 가능한 강화법에 대한 연구가 계속 진행될 것이다.

강도강화의 기본적인 접근방법으로는 구조적으로 외력의 지지를 금속구조물에서 수용하는 Structural Metal Enamelling(metal-ceramic)법과 알루미늄 등과 같이 소재 자체를 보다 강한 것으로 선택하는 방법, 표면에 흠을 제거하거나 이차상을 첨가하여 균열의 전파를 억제하는 방법 및 세라믹 내부에 잔류 압축응력을 형성하여 가해지는 인장력을 잔류압축 응력 해소에 사용하여 궁극적으로 강도를 강화시키

는 방법이 있다.

1) Metal-ceramic

현재 가장 많이 사용되고 있는 방법으로 교합력을 받는 부위는 금속으로 제작한다. 순수한 세라믹 구조물에 비해 심미성이 결여되며 금속과의 결합력에 문제점으로 인해 계면에서 파절이 일어날 수 있다.

2) 소재 강화

세라믹의 소재 자체를 알루미늄과 같은 고강도의 소재를 사용함으로써 자체강도를 증가시키는 방법으로 효과적이기는 하지만 알루미늄의 소결온도나 opacity 등으로 인해 함량을 무한정으로 증가시킬 수는 없다.

3) 균열제거 및 전파의 억제

Griffth 균열의 법칙을 보면 균열 첨단에 작용되는 응력의 집중은

$$\sigma_m = 2\sigma\sqrt{cl\rho}$$

- σ_m ; 최대 예상응력 집중 값
- σ ; 실제 가해진 외력에 대한 응력
- c ; crack의 깊이
- ρ ; crack tip의 반지름

로서 균열의 길이가 길수록, 또한 균열이 예리할수록 응력의 집중이 증가한다. 따라서 표면에 pore나 crack이 없어야 강도가 증가할 수 있다. 임상적으로 볼 때 표면의 마무리 즉, polishing이나 glazing 처리가 매우 중요하다.

또한 기존 알루미늄 도재와 같이 이차상을 첨가하여 균열의 파급을 억제하거나 방향성이 다른 균열을 형성하여 균열 파급의 방향을 서로 바꾸어 줌으로써 강도를 강화시킬 수 있다. 즉, 분산상(dispersed phase)을 형성하여 균열의 전파를 억제함으로써 강화시킬 수 있다.

균열의 전파를 억제하는 또하나의 방법으로는

Transforming Toughening이라는 방법이 있는데 이것은 부분안정화질코니아(Partially stabilized Zirconia (PSZ))를 결정물질로 첨가하여 강화현상을 유도한다. PSZ가 안정화 되기 위해서 transformation 하는데는 에너지가 필요한데 이 에너지를 외력에 의해서 발생하는 에너지에서 얻고 따라서 균열의 전파에 필요한 에너지는 흡수하게 되므로 균열의 전파를 억제하게 된다. 이 기전은 일반 산업화에서 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있고 최근에 치과에서도 많은 관심을 모으고 있는 부분이다.

4) 잔류압축응력

세라믹 내부에 특히 외층부위에 잔류압축응력을 부여하여 초기에 가해지는 인장력을 흡수하여 강도를 강화시키는 방법으로 구체적으로 다음의 몇가지 방법이 이용되고 있으며 또한 개발중에 있다.

(1) 열템퍼링법(thermal tempering)

일반 유리 공업에서 강화공정에 가장 많이 사용되는 방법으로써 고온에서 급냉시키는 방법이며 자동차의 강화유리나 수경의 강화유리 등 일반적인 강화유리 제조에 널리 사용된다. 기전을 보면 세라믹이나 유리는 일반적으로 열전도율이 낮은 재료이므로 용융상태의 고온에서 급냉을 시키면 표면이 먼저 경화가 일어나고 내부는 서서히 경화가 일어난다. 따라서 후에 일어나는 내부의 경화에 수반되는 수축이 이미 고상화된 표면부의 재료를 끌어당겨 결과적으로는 표층 재료내에 잔류압축응력을 부여하게 된다.

효과는 있으나 기술상 어려우며 냉각조건을 잘못 맞출 경우 열충격에 의한 균열이 발생하여 오히려 약화될 수도 있으므로 주의해서 사용해야 하는 단점이 있다.

(2) 열팽창계수 부조화

(mismatch of thermal expansion coefficient)

외층과 내층에 열팽창계수가 상이한 재료를 사용함으로써 즉, 내부에 열팽창계수가 더 큰 재료를 사용함으로써 냉각과정 중 내부에서 더 많은 수축이

일어나게 하고 이에따라 외층의 재료를 안으로 끌어당겨 잔류압축응력을 부여하며 궁극적으로 강도를 강화시키는 방법이다. metal-ceramic에서도 내부 금속의 열팽창 계수가 도재보다 1×10^{-6} 정도 더 크도록 조합하여 사용한다.

(3) 이온교환법(Ion exchange)

세라믹의 성분중 일부 성분을 이보다 크기가 더 큰 이온으로 치환시킴으로써 내부에 잔류압축응력을 야기시키는 방법으로서 일반적으로는 도재내의 구성 성분 중 알칼리 금속 족의 원소인 Na를 같은 알칼리 금속 족인 K 으로 치환시키는 공정을 많이 이용한다. 알칼리 금속 족은 Li(0.152), Na(0.186), K(0.231), Rb(0.251), Cs(0.265), Fr(-)으로 구성되어 있다. 물론 Rb를 이용한 치환법도 사용이 가능하며 강화 효과가 더 좋다는 보고도 있으나 비용면에서 여러모로 유리한 K을 이용한 이온교환법이 널리 사용되고있다. 1962년 Kistler는 alkali metal-containing glass 표면의 pore에 작은 ion들을 교환시켜 압축을 유도하였고 1970년 Southan은 molten KNO_3 에 quartz-bearing porcelain을 19시간 침적시켜 ion exchange에 의한 강도강화를 유도하였다. 1987년 역시 Southan은 이온교환된 도재의 투명성이 약간 감소됨을 보고하였고 1990년 Anusavice 등은 유독해서 그 사용이 제한적이었던 종래의 molten bath방법을 개선한 ion strengthening paste를 소개하였으며 임상에서도 간단히 사용할 수 있게 되었다.

원래 이온교환법은 유리 공업에서 강화유리를 제조하기 위하여 사용 되는 방법으로서 Na를 주성분으로 많이 포함하고 있는 유리에서는 강화효과가 탁월하여 시계유리제조나 기타 강화유리제조에 널리 사용되나 치과용 도재에서는 자체의 Na의 함량이 크지 않으므로 그만큼 강화효과도 일반 유리와 같이 뛰어나지는 않으나 여러 실험 논문에서 많게는 40% 이상의 강도 강화현상을 보고하고 있다.

이온교환 방법은 도재를 K 분위기(주로 molten salt)에 침적시켜 열을 가하여 이온교환을 촉진시키

는데 이때 중요한 것은 도재의 Tg 이하의 온도에서 시행해야 내부에 Strain을 일으켜 강화현상을 얻을 수 있다.

단점으로는 시간의 소요가 많고 도재의 translucency의 변화가 올 수 있으며 확산거리의 한계가 있으므로 표층에서만 강화현상이 일어난다.

상품으로는 K를 이용한 Ceramicoat 라는 제품이 있다.

2) 심미성

자연치와 동일한 색깔을 재현하기 위해 metal-ceramic의 사용은 점차 감소하고 순수한 ceramic만의 수복물의 비율이 증가할 것이다. 전술한 바와 같이 여러방법을 이용하여 강도문제를 해결한다 하더라도 심미성에 있어서 완벽한 재현은 불가능하다.

자연치아는 치수, 상아질, 법랑질의 세 층에서 각기 다른 색이 투과되어 나와 우리의 눈에 보이게 되나 metal-ceramic의 경우는 내부 금속구조물에 의한 빛의 차단에 의해 탁해 보이고 all ceramic crown의 경우에도 색상을 외면에만 tinting하여 표출하므로 자연감을 상실하게 된다.

앞으로 내면에서 부터 치아의 색을 재현할 수 있는 세라믹시스템에 많은 연구가 집중되고 보다 심미성으로 우수한 재료가 출현하게 될 것이다.

3) 제작법

기존 세라믹 수복물을 제작하는데 있어서 가장 큰 문제점은 고온의 열을 필요로 하는 것이다. 세라믹의 정의상 어쩔 수 없겠지만 가능한 낮은 온도에서 소결가능한 세라믹의 출현에 많은 연구가 있을 것이고 주조나 injection molding 기법의 사용이 증가할 것으로 보인다.

한편 절삭가공 기법도 많은 연구가 될 것이며 특

히 컴퓨터를 이용한 수복물의 제작에 대한 관심이 고조되어 보다 정밀하고 물성이 우수한 세라믹 수복물을 제작할 수 있고 곧 실용화될 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Anusavice K.J. : Phillips' Science of Dental Materials, 10th ed. p583, W.B.Sounders Co. 1996.
2. Anusavice K.J., Shen C., Lee R.B. : Strengthening of feldspathic porcelain by ion exchange and tempering, J. Dent. Res., 71(5) : 1134-1138, 1992.
3. Calamia J.R. : Etched porcelain veneers : the current state of the art, Quintessence Int., 1 : 5, 1985.
4. Denry I.L., Rosenstiel S.F., Holloway J.A., Niemiec M.S. : Enhanced chemical strengthening of feldspathic dental porcelain, J. Dent. Res., 72 : 1429-1433, 1993.
5. Hondrum S.O. : A review of the strength properties of dental ceramics, J. Prosthet. Dent., 67 : 859-865, 1992.
6. Hobo Sumiya, Iwata Takeo : A new laminate veneer technique using a castable apatite ceramic material I. Theoretical considerations, Quintessence Int., 7 : 451, 1985.
7. Hobo Sumiya, Iwata Takeo : A new laminate veneer technique using a castable apatite ceramic material II. Practical procedures, Quintessence Int., 8 : 509, 1985.
8. Lee P.W. : Ceramics, Reinhold Pub. Corp., 1961.
9. McLean J.W. : The science and art of dental ceramics, Quintessence books, 1980.
10. McLean J.W. : Dental ceramics. Proceedings of the first international symposium on ceramics, Quintessence books, 1983.
11. Piddock V., Qualtrough A.J.E., Brough I. : An investigation of an ion strengthening paste for dental porcelains, Int. J. Prosthodont., 4 : 132-137, 1991.
12. Preston J.D. : Perspectives in dental ceramics. Proceedings of the fourth international symposium on ceramics, Quintessence books, 1988.
13. 김경남 외 : 치과재료학, p 457, 군자출판사, 1995.
14. 백수현 외 공역 : 공학도를 위한 재료과학, p 392, 희중당, 1995.