

용융침투법으로 제조한 유리-알루미나 복합체: III. *In-vitro* 피로거동

이득용[†] · 이세종* · 박일석** · 장주웅*** · 김병수***

대림대학 재료정보학과

*경성대학교 재료공학과

**연세대학교 세라믹공학과

***(주) 우리동명 치과재료연구소

(2003년 4월 18일 접수; 2003년 6월 13일 승인)

Glass-alumina Composites Prepared by Melt Infiltration: III. *In-vitro* Fatigue Behavior

Deuk Yong Lee,[†] Se-Jong Lee,* Il-Seok Park,** Ju-Woong Jang,*** and Byung-Soo Kim***

Department of Materials Engineering, Daelim College of Technology, Anyang 431-715, Korea

*Department of Materials Engineering, Kyungsung University, Busan 608-736, Korea

**Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

***Woori DongMyung Dental Material Research Center, Kwangmyung 423-060, Korea

(Received April 18, 2003; Accepted June 13, 2003)

초 록

인공치관용 알루미나-유리 복합체를 유사 구강분위기인 인공타액 하에서 200-1000 N의 하중 조건으로 10^6 횟수까지 헤르츠안 반복하중 피로특성을 조사하였다. 200 N의 하중에서 10^6 까지 반복피로 실험결과, 강도 저하 및 균열 현상은 관찰되지 않았다. 하중이 1000 N으로 증가함에 따라 링 균열에서 방사상 균열로 전이되었을 때 급격한 강도 저하 현상이 발생하였다. 강도 저하 현상은 유사 구강 분위기하에서 반복 하중 접촉 시 발생한 방사상 균열을 통해 침투한 인공타액과 유리상의 화학적 반응으로 더욱 가속화 되었다.

ABSTRACT

Hertzian cyclic fatigue properties of the alumina-glass dental ceramics were evaluated in exact *in vitro* environment at contact loads from 200 N to 1000 N and up to 10^6 cycles to investigate the indentation damage and strength degradation. At 200 N, no strength degradation and crack generation was observed up to 10^6 contact cycles. As load increased from 200 N to 1000 N, the drastic reduction in strength was found when the damage transition from ring to radial crack occurred. The extent of strength degradation was more pronounced *in vitro* environments probably due to chemical reaction of artificial saliva with glass phase through radial cracks introduced during large numbers of contacts.

Key words : Dental crowns, *In-vitro*, Glass-alumina composites, Hertzian contact fatigue, Artificial saliva

1. 서 론

치아에 우식이 발생하거나 사고, 상해 등에 의한 손상이나 결손이 일어나면 치아를 대체할 수 있는 치아 대체 재료를 사용하게 된다. 대체 재료들 중 체내에 식립되는 재료가 아닌 외부로 드러나는 인공치관의 경우에는 인체와의 생체 적합성이나 내구성외에도 자연치아와 외관상 가까운 정도를 나타내는 심미성(aesthetics)이 중요하게 고려되어야 한다.^{1,4)} 대체재료에 외부응력이 가해질 때 나타나는 취성 파괴 때문에 인체에 안전하게 사용하기 위

하여 문제점이 있는 세라믹 재료를 안전한 보철물로 사용하려는 노력이 활발히 진행되어 왔다.¹⁻⁴⁾ 세라믹 재료들 중 용융침투법으로 제조한 알루미나-유리 복합체는 전부도재관의 코어로 사용 시 심미적인 욕구와 물리적 특성을 고루 만족시킬 수 있는 재료로 각광을 받아 왔다.⁵⁻⁸⁾ 알루미나-유리 복합체는 알루미나의 입도를 조절하여 수축이 일어나지 않고 네크(Neck)만 생성시키는 온도까지 열처리를 한 후, $La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리를 열처리온도보다 $20^\circ C$ 낮은 온도에서 용융 침투시켜 제조한다.⁵⁻⁸⁾ 인공 대체재료는 기본적으로 심미성을 만족하면서 우수한 강도를 보유하고 있고, 용융침투 시 골격을 이루는 세라믹 재료는 수축이 일어나지 않기 때문에 근접형상성형(Near-net Shape Forming, NNS)이 가능하여 치과용 인공치관(dental crown) 제작 시 중요하게 고려되는 치관과 치아의

[†]Corresponding author : Deuk Yong Lee
E-mail : dylee@daelim.ac.kr
Tel : +82-31-467-4835 Fax : +82-31-467-4830

경계부위인 변연부위(margin)의 정확한 적합도(marginal fit)를 얻을 수 있다.

치아 수복물의 수명은 구강 내에서의 접촉 손상의 축적에 의해 결정된다고 보고되었다.⁵⁻⁸⁾ 대구치 인공치관에 사용하기 위한 재료는 물속에서 끝단의 반경이 2-4 mm 인 대합치에 의해 적어도 200 N 이상의 반복하중이 10⁷ 회 이상 가해지더라도 견딜 수 있어야 한다.⁸⁾ Jung *et al.* 은⁵⁾ 물 속에서 치과용 세라믹들의 텅스텐 카바이드(WC)에 대한 헤르쯔안(Hertzian) 반복 접촉 피로 거동을 관찰하여 다중 손상 축적이 치과용 세라믹의 예상 수명을 제한할 수 있다고 발표하였다. 접촉 횟수가 증가함에 따라 각 재료들의 손상 모드(damage mode)는 순간적으로 전이된다. 반복 접촉 시 접촉영역 내부에서는 손상부위가 크게 증가하며 외부에서는 방사상의 균열(radial crack)이 시작된다. 방사상의 균열의 생성으로 인하여 재료의 강도와 수명(lifetime)이 동시에 급격히 저하된다.

최근에 Lawn⁸⁾은 파괴역학을 생체역학적(biomechanics)으로 응용하기 위해 세라믹 다중층(multilayer) 구조의 헤르쯔안 피로 거동을 고찰하여 수명 위협 손상(lifetime threatening damage)을 야기하는 임계 하중을 예측하였다. 에나멜/덴틴/코어의 3층으로 구성된 치과용 인공치관에 있어서 코어는 강도가 약한 에나멜이나 덴틴보다 방사상의 균열에 더 민감한데 코어부위에 응력의 집중으로 해석하였다.

전부도재관에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며 따라서 이를 구성하는 재료에 대한 피로시험도 상당히 자주 전개되어 왔지만 대부분의 피로시험은 물 속에서 수행되었다.⁵⁻⁷⁾ 그러나, 인체에 사용되는 인공 치관재료는 구강 내와 유사한 환경(*in vitro*)에서 화학적 내구성도 고려되어야 하기 때문에 재료에 대한 엄밀한 물성평가는 인체에 가까운 환경에서 실행되어야 한다. 본 연구에서는 인공타액 내에서의 헤르쯔안 피로시험에 따른 알루미나-유리 복합체 인공치관용 소재에 관한 압입손상과 이에 따른 강도저하 거동에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

La₂O₃-Al₂O₃-SiO₂계 유리가 침투되는 다공성 골격에 적합한 성형체는 2.8 μm 평균입도와 이중 입도분포를 가진 알루미나 분말(ALM-43, 99.9%, Sumitomo Chemical Co., Japan)^{3,4)}을 원형 몰드를 이용하여 일축 성형한 후 140 MPa의 압력으로 냉간등압 성형하였다. 성형체는 1120°C에서 2시간 소결하여 로랭하여 최종 다공성 무수축 전성형체(porous preform)을 준비하였다. 전성형체의 직경과 두께는 각각 20 mm, 2 mm이었다.

La₂O₃-Al₂O₃-SiO₂계 유리분말은^{2,4,9,10)} 적정 조성의 분말을 1400°C에서 용융시킨 후 물 속에서 급냉시키고 건조한 뒤 프릿트를 디스크밀(Pulverisett 13, Fritsch GmbH,

Germany)로 분쇄하였다. 증류수와 유리 분말의 혼합 슬러리는 전성형체 위에 축성한 후 1100°C에서 4시간동안 열처리하여 다공성 골격 내부에 유리를 용융침투시킴으로써 최종 소성체를 얻었다. 복합체는 1 μm까지 평활하게 연마한 다음, 960°C에서 10분동안 열처리하여 가공 중에 발생할지 모르는 잔류응력을 제거하였다.^{3,4,11,12)} 복합체의 최종두께는 1.7 mm이었다.

반복 하중 피로시험은 인공타액(artificial saliva) 분위기에서 반경 3.18 mm의 WC 볼을 이용하여 예비하중 19.6 N에 200 N에서 1000 N의 하중범위에서 시행하였다. 원판형 시편은 동적 피로시험기(Instron 8871, USA)의 크로스헤드 하방에 고정되어 있는 WC 볼 아래 정중앙에 위치하도록 배열한 후, WC 볼을 시편에 접촉할 때까지 아래로 내린 후 상온에서 10 Hz 진동수의 반파정류파(haversinoidal waveform) 형태로 반복 하중을 가했으나 최소하중은 19.6 N로 설정하여 0 N까지 감소시키지는 않았다. 모든 시험은 인공타액이 가득 담긴 항온조 내에서 실행되었으며 사용된 인공타액은 참고문헌¹³⁾에 의거 제조하였다. 실험에 대한 신뢰성을 높이기 위해 각 실험단계에서 최소 5개의 시편에 대해 같은 실험을 반복하였다.

접촉표면과 단면의 손상 형태를 관찰하기 위해 참고문헌⁵⁻⁸⁾에 의거 연마한 두 시험편의 각면을 접착제로 접합시켜 시험편을 제조하였다. 반복 하중 피로 실험 후 각 시험편들은 금(gold)으로 코팅하여 손상된 부분을 노말스키(Nomarski) 간섭 대비를 이용한 반사광학현미경(ME-600L, Nikon Instech Co., Ltd., Japan)으로 관찰하였다. 압입한 시편들의 강도는 만능시험기(Instron 4202, USA)를 사용하여 삼구 평판 이축 꺾임강도 시험법으로 23 MPa⁻¹의 응력속도로 측정하였다.¹⁴⁾ 파단 시편들은 같은 방법으로 노말스키 광학 현미경으로 손상에 의한 파괴원과 경로를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 유리 침투 알루미나 복합체의 파괴강도 변화를 가해진 반복하중의 횟수의 함수로 나타내었다. 그래프의 y축에 400-600 MPa의 강도영역에 있는 사각형 모양의 영역은 압입하중을 가하지 않은 시편의 파괴강도(inert strength) 표준편차 범위를 의미한다. 시험편에 내재되어 있는 결함들에 의한 파단 시편의 강도값은 백색점으로 접촉손상에 의해 일어난 파단은 흑색점으로 표시하였다. 모든 시험편들의 강도는 접촉 하중과 무관하게 임의의 접촉 횟수에 도달했을 때 순간적으로 저하되었다. Jung *et al.*⁵⁾은 다양한 재료의 피로거동을 고찰한 후 유리 침투 알루미나 복합체는 도재(porcelain) 고유의 취성 파괴와 이트리아 안정화 지르코니아(Y-TZP)에서의 준소성 반응 사이의 중간거동을 보인다고 보고하였다.

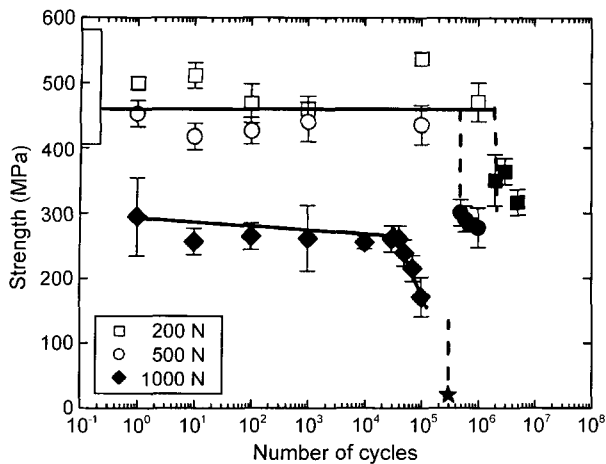
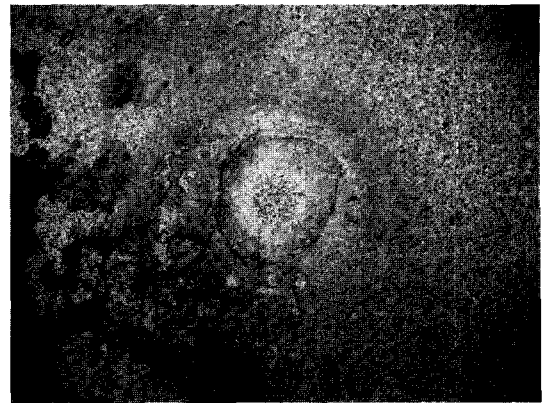


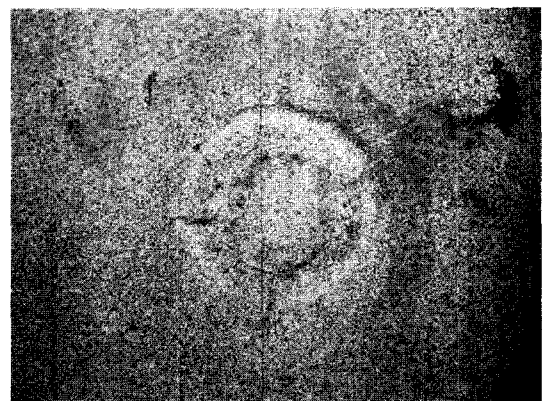
Fig. 1. Strength variation as a function of Hertzian fatigue cycles for glass-infiltrated alumina under different contact loads in artificial saliva.

인공타액 내에서 관찰한 본 연구의 실험 결과는 물 속에서 실험한 연구 결과⁵⁾와 유사한 거동을 보이지만, 1000 N의 높은 접촉 하중이 가해질 때 낮은 반복 횟수에서 강도저하(strength degradation)가 더욱 큰 폭으로 발생하였다. 급격한 강도 저하 현상은 반복 접촉 시 발생하는 균열을 통하여 인공타액이 유리와 반응하기 때문인 것으로 추정된다.^{5-8,13)} 육안으로 접촉손상 주위에 색상이 검게 변색되는 것이 관찰되었다. Lee¹³⁾ 등은 인공타액 및 체액등 수용액에서 산화-환원 전위에 의해 치아수복물에 전기화학적 부식이 발생한다고 보고하였다. 특히, 치아수복용 합금 및 재료의 부식은 구강내의 산도, 습도, 온도, 염도 변화뿐만 아니라 합금의 표면상태도 큰 영향을 미치며 기공이나 석출물이 적을수록 부식저항성이 크다고 발표하였다. 본 연구에 사용된 인공타액은 pH 5.2로 KCl, NaCl, NaH₂PO₄, Na₂S, 요소등으로 구성되어 있다.¹³⁾ 그러므로, 인공타액이 물보다 화학적으로 강한 산성 조건으로 접촉손상으로 발생한 균열을 통한 인공타액 침투가 유리상의 화학적 침식 파괴를 빠르게 진행시키는 것으로 추정된다. 접합 시편의 경우, 500 N과 1000 N의 하중 조건에서 각각 균열이 발생되기 전인 3×10^4 , 7×10^3 낮은 반복횟수에서 접합면에 침투된 인공타액과 접착제간의 화학반응으로 접착제가 녹아서 분리되었다. 따라서, 본 연구에서는 계면을 재결합한 시편에 의한 손상 단면 관찰이 불가능하였다.

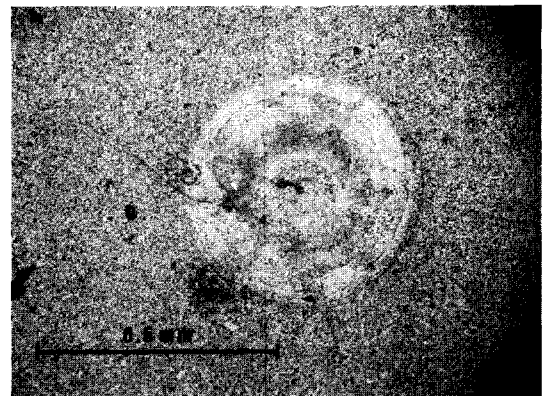
200 N의 하중을 10^6 회 반복적으로 가했을 때, 복합체에서 균열이나 압입 흔적은 관찰되지 않았다. 그러나, 2×10^6 회 반복 하중을 가했을 때 표면의 항복 흔적(P_Y)이 관찰되었으며 강도는 저하되었다. 파괴 경로는 접촉테(contact edge)에서 관찰되었는데 이는 소성변형지역과 주변의 탄성변형 지역의 경계 계면이 약화되어 파괴가 일어난 것으로 사료된다.^{5,6)} 저작압이나 치아 끝단의 곡률등 진료시의 변수들은 각각 접촉 하중과 압입자 반경등 헤르찌



(a)



(b)

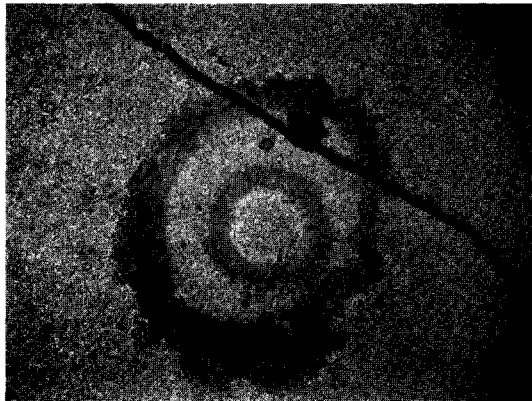


(c)

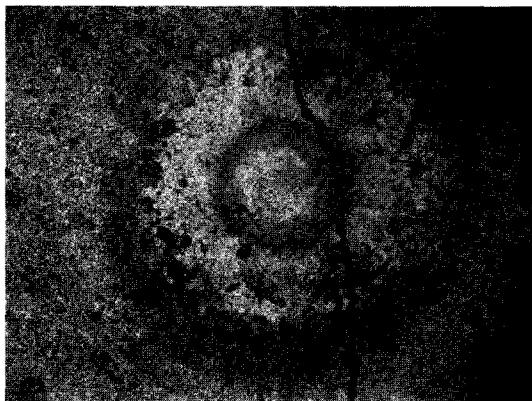
Fig. 2. Nomarski optical micrographs of Hertzian indentation sites of glass infiltrated alumina after (a) 6×10^5 , (b) 10^6 cycles at 500 N, and (c) 7×10^4 cycle at 1000 N, respectively.

안 변수들과 밀접한 관계가 있다.⁵⁻⁸⁾ 치아 수복물은 적어도 끝단의 반경이 2-4 mm인 대합치에 의해 200 N의 저작압이 10^6 회 이상 반복적으로 가해지는 상황에서 견디어야 한다.⁶⁾ 따라서, 본 실험에 사용된 유리침투 알루미늄 복합체는 물리화학적 특성만을 고려한다면 일반적인 구강환경 내에서 치아수복물로 사용하는데 적합한 재료이었다.

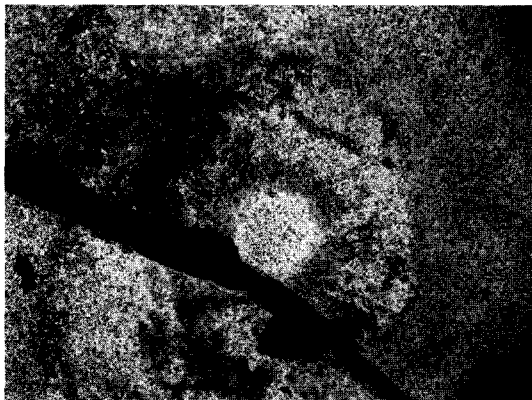
500 N과 1000 N 하중조건에서 노말스키 현미경으로 관찰한 접촉 손상은 Fig. 2에 나타나 있다. 500 N 하중 하에서 P_V 와 균열(P_C)은 각각 반복하중이 5×10^3 과 5×10^5 회 가해진 후에 실험적으로 관찰되었다. 반복횟수 5×10^5 회 이후에 발생한 복합체들의 링균열(Fig. 2(a))은 반복접촉이 10^6 회 이상 가해졌을 때 준소성의 발달과 관련되어 있는 방사상 균열(Fig. 2(b))로 전이되었다. 균열형상의 전이



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Nomarski optical micrographs of Hertzian indentation failure sites of glass-infiltrated alumina after (a) 10^5 , (b) 7×10^5 , and (c) 10^6 cycles at 500 N, respectively.

는 하중 반복 횟수가 증가함에 따라 파괴는 가속되었으며 방사상 균열은 수명에 치명적 영향을 미치는 것으로 추정된다. 500 N의 하중에서 피로실험 후 이축강도를 측정한 시험편의 파단 경로(fracture path)는 Fig. 3에 나타나 있다. 반복횟수가 증가함에 따라 파단경로는 접촉손상 외부에서 접촉테(contact edge), 손상부위 내부로 전파하였다. 피로실험 시 발생한 Fig. 2(b)의 방사상 균열에 의해 Fig. 3(c)에서처럼 파단 경로는 접촉 손상부의 내부로 전파되었다. 파괴가 손상 부분 내부로 발생한 것은 압입자에 의한 근접접 손상이 증식, 축적되고 내부손상의 증가로 인하여 방사상 균열이 외부로 전파된 것으로 추정된다. 임계 횟수(critical cycle) 이후의 강도저하는 본 실험이 부식성의 인공타액 내에서 수행되었기 때문에 물 속에서 실험한 결과들에^{5,6)} 비해 더욱 크게 관찰되었다. 또한, 하중이 1000 N인 경우에는 반복횟수 4×10^4 이후에 링균열이 발생하다가 반복접촉 7×10^4 회(Fig. 2(c)) 이후에 수명에 치명적인 방사상 균열로 전이하였다. 그러므로, 임계횟수는 접촉하중이 증가함에 따라 감소하였다.

1000 N의 하중을 가했을 때는, Fig. 1에서 보는 것처럼 1회 접촉만으로 꺾임강도는 현저하게 저하되었다. P_V 와 P_C 는 각각 3×10^3 and 4×10^4 회에서 관찰되었다. Fig. 2(c)에 나타난 것과 같이 링 균열에서 방사상 균열로의 임계 전이는 반복접촉 7×10^4 회 이후이었다. 방사상 균열 발생 이후 2차 강도 저하가 관찰되었다(Fig. 1). 반복횟수가 3×10^5 회이었을 때 시편은 피로실험 중 자체적으로 파괴되었다. 유리침투 알루미나는 Y-TZP에 비해 강도가 낮지만 자기질이나 결정화 유리와 같은 취성재료들과 비교할 때 준소성 세라믹에 해당된다.⁵⁻⁷⁾ Jung *et al.*⁵⁾은 유리침투 알루미나 복합체나 Y-TZP 같은 고인성의 치과용 세라믹의 수명은 준소성 손상 모드 발달과 연관이 있다고 발표하였다. 고인성의 유리-알루미나 복합체는 전단방향으로 취약하며 전단응력이 계속 집중하게 되면 알루미나와 결합 유리 사이에 약한 계면이 생성된다. 약한 계면을 따라 계면 슬라이딩의 현상은 미세균열을 유발시키고 반복 접촉 횟수가 증가함에 따라 방사상 균열을 형성함으로써 재료의 수명, 즉 파괴강도는 현저히 저하되었다. 따라서, 본 실험에서 WC 볼에 의한 반복 접촉에 의한 응력집중으로 야기되는 접촉 손상은 방사상 균열과 표면하부의 균열원의 원인이 되는 것으로 추정된다. 또한, 헤르צי안 접촉 손상은 재료가 물 속보다 구강 내 분위기인 인공타액에 노출되었을 때 균열을 통해 침투된 인공타액과 유리상의 화학적 반응에 의하여 하중값이 증가함에 따라 강도 및 수명 저하가 가속화 되는 것이 관찰되었다.

4. 결 론

치과용 세라믹으로 사용되는 알루미나-유리 침투 복합

체의 반복피로 거동을 인공타액 분위기 하에서 조사하였다. 유사구강 내 조건 하에서 200-1000 N의 접촉하중을 주면서 복합체의 압입 손상과 강도 변화 거동을 관찰한 결과, 200 N의 하중이 10^6 회 반복적으로 가하여도 강도는 유지되었으며 균열이나 결함등은 관찰되지 않았다. 그러므로, 유리-알루미나 복합체는 구강환경에서 치과용 인공 치관 코어 재료로 적합하였다. 접촉하중과 횡수가 증가함에 따라 접촉손상 형태는 취성과파괴형(링 균열)에서 변형형(방사상 균열)으로 전이되었다. 복합체의 취성에서 소성 전이는 하중에 의해 지배되었다. 반복 피로시험 후 강도값은 인공타액 분위기에서 현저히 저하되었는데, 이는 반복접촉 중 생성된 방사상 균열을 통해 침투된 인공타액과 유리상간의 화학적 반응 때문인 것으로 추정된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구(과제번호:R05-2000-000-00242-0) 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

1. W. D. Wolf, L. F. Francis, C.-P. Lin, and W. H. Douglas, "Melt-infiltration Processing and Fracture Toughness of Alumina-glass Dental Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** 2691-94 (1993).
2. D.-J. Kim, M.-H. Lee, D. Y. Lee, and J.-S. Han, "A Comparison of Mechanical Properties of All-ceramic Alumina Dental Crowns Prepared from Aqueous- and Non-aqueous-based Tape Casting," *J. Biomed. Mater. Res.*, **53** 314-19 (2000).
3. D. Y. Lee, D.-J. Kim, B.-Y. Kim, and Y.-S. Song, "Effect of Alumina Particle Size and Distribution on Infiltration Rate and Fracture Toughness of Alumina-glass Composites Prepared by Melt-infiltration," *Mater. Sci. & Eng. A*, **341** 98-105 (2003).
4. D. Y. Lee, J.-W. Jang, M.-H. Lee, J.-K. Lee, D.-J. Kim, and I.-S. Park, "Glass-alumina Composites Prepared by Melt-infiltration: II. Kinetic Studies," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** 145-52 (2002).
5. Y.-G. Jung, I. M. Peterson, D. K. Kim, and B. R. Lawn, "Lifetime-limiting Strength Degradation from Contact Fatigue in Dental Ceramics," *J. Dental Res.*, **79** 722-31 (2000).
6. I. M. Peterson, A. Pajares, B. R. Lawn, V. P. Thompson, and E. D. Rekow, "Mechanical Characterization of Dental Ceramics by Hertzian Contacts," *J. Dental Res.*, **77** 589-602 (1998).
7. H. Cai, M. A. S. Kalceff, B. M. Hooks, and B. R. Lawn, "Cyclic Fatigue of a Mica-containing Glass-ceramic at Hertzian Contacts," *J. Mater. Res.*, **9** 2654-61 (1994).
8. B. R. Lawn, "Ceramic-based Layer Structures for Biomechanical Application," *Current Opinion in Solid State & Mater. Sci.*, **6** 229-35 (2002).
9. D. Y. Lee, J.-W. Jang, H.-K. Kim, and B.-Y. Kim, "Influence of Alkali and Alkaline Earth Addition on Thermal Expansion Coefficient of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass for Dental Ceramic Crowns," *Dental Mater.*, submitted.
10. D. Y. Lee, D.-J. Kim, and Y.-S. Song, "Properties of Glass-spinel Composites Prepared by Melt Infiltration," *J. Mater. Sci. Lett.*, **21** 1223-26 (2003).
11. D.-J. Kim, M.-H. Lee, and C.-E. Kim, "Mechanical Properties of Tape Cast Alumina-glass Dental Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [11] 3167-72 (1999).
12. H. Hornberger, "Strength Microstructure Relationships in a Dental Alumina Glass Composites," Ph.D. Dissertation, University of Birmingham, 1995.
13. S.-H. Lee, D.-S. Ham, H.-K. Kim, J.-W. Jang, and M.-H. Kim, "The Effect of Burn-out Temperature and Cooling Rate on the Microstructure and Corrosion Behavior of Dental Casting Gold Alloy(in Kor)," *J. Kor. Academy Dental Tech.*, **22** [1] 73-82 (2000).
14. Standard Test Method for Biaxial Flexure Strength (Modulus of Rupture) of Ceramic Substrates, ASTM Designation F394-78, Annual Book of ASTM Standards Vol. 15.02, Section 15, 446-50. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1996.