

전부도재수복물을 위한 유색 및 무색 지르코니아 세라믹의 굴곡강도

원광대학교 치과대학 보철학교실 · 단국대학교 치과대학 생체재료학교실*

오상천 · 이해형^{*} · 신미란 · 이일권

I. 서 론

치과 세라믹스를 활용하는 전부도재 수복물은 1980년대 후반부터 여러 시스템들이 적극적으로 소개되기 시작하였으나 대부분 낮은 파절강도로 인해 시장에서 사라졌고 근래에는 수종의 시스템만이 활용되고 있다. 대표적인 시스템으로는 저 융점의 낮은 점성 유리를 다공성이고 부분적으로 소결된 알루미늄 코어에 직접 침적시키는 방법을 사용하는 In-Ceram system,¹⁾ 왁스소환법 (lost-wax technique)을 활용하며 Leucite 분산 도재를 열가압해서 단일 수복물을 얻게 되는 IPS Empress system²⁾ 그리고 근래에는 동일한 상품명에 따른 혼돈을 줄이기 위해 IPS e.max Press로 출시되는 lithium disilicate glass-ceramic의 IPS Empress 2 system^{3,4)} 등이 있다. 그러나 이러한 전부도재 수복물들도 구치부 등 강한 기능이 발휘되는 곳이나 치아 상실부 간격(span)이 긴 곳에서는 충분치 못한 파절강도로 인해 적극적인 사용의 어려움이 있었으며 이를 해결하기 위한 대안으로 지르코니아 세라믹이 구치부 브릿지 재료로써 2000년대 초반부터 치과계에 소개되기 시작하였다.⁵⁾

지르코니아는 산화 지르코늄(Zirconium Oxide, ZnO_2)의 총칭으로 화학적 안정성, 체적 안정성을 보이며 다형(polymorphic)구조로 상전이

시 발생하는 변태강화(transformation toughening) 기전에 의한 체적확장에 의해 균열의 진행을 억제하여 기존의 도재에 비해 더욱 높은 굴곡 및 파절강도를 보인다.^{6,7)} 그러나 이렇게 높은 강도와 인성을 보이는 지르코니아 세라믹은 통상적인 도재 수복물 제작방법으로는 가공이 어려워 주로 CAD/CAM(computer-assisted design/computer assisted manufacturing) 시스템을 이용한 기계적인 절삭을 통해 수복물의 형태로 제작되고, 그 활용 범위가 점점 넓어지는 추세이다.⁸⁻¹³⁾

전통적인 지르코니아 세라믹은 색상이 불투명한 백색을 띄고 있어 이러한 시각적 특성은 상악 전치 수복 시 오히려 밝음을 감춰야 하는 색조 재현의 결점이 되기도 하여, 이러한 단점을 보완하기 위해서 최근에 색조가 가미된 유색 지르코니아(colored zirconia)가 소개되기도 하였다.¹⁴⁾ 이러한 유색 지르코니아에 관한 구체적인 정보가 아직은 자세히 공개되지 않은 상태이나 제작 방법에는 크게 두 가지, 즉 Cercon처럼 지르코니아 분말의 조성 과정에서 미리 색소체(colorant)를 혼합해서 처음부터 색조화된 원기둥(blank) 상태로 출시되는 경우와 LAVA처럼 일정 형태의 다공성 세라믹 하부구조(substructure)를 만들고 이를 색소체 용액에 침전시켜 원하는 색조를 얻어내는 방법으로 대별된다.

이러한 유색 지르코니아 세라믹의 등장은 분

*본 논문은 2006년도 원광대학교 교비지원에 의해 수행됨

명 색조 재현 측면에서 유리해지고 또한 그 활용도가 크게 증가되는데 기여할 것이다. 그러나 이러한 유색 지르코니아 세라믹을 만들기 위해서는 산화물 색소(colorant)를 첨가해야하고 그에 따른 물리적 특성 변화가 예상되는데 Beuer 등^{15,16)}은 유색 지르코니아가 무색에 비해 물성이 오히려 약간 더 좋아지거나 변화가 없는 것으로 보고하였고, Huang 등¹⁷⁾은 색소의 첨가가 경도(hardness)와 파절인성(fracture toughness)에는 영향을 주지 않으나 굴곡강도(flexure strength)에는 영향을 주는 것으로 보고하였다.

따라서 본 연구는 심미적인 지르코니아 전부도재 수복물 제작을 위해 각기 다른 방법으로 제작되는 수종의 무색 지르코니아 및 유색 지르코니아 세라믹의 굴곡강도를 측정하여 시스템 선택 시 임상 활용에 도움을 주고, 특히 아직 소개 단계에 있는 유색 지르코니아의 브릿지 활용 가능성을 가늠해 보기 위해 밀도 및 X-ray 회절분석을 포함한 기계적 강도를 조사 비교하였다.

II. 연구재료 및 방법

1. 연구재료

본 연구에서는 치과용 지르코니아 세라믹 수복재료인 Cercon Smart Ceramic (Dentsply, USA), Z-match Ceramic(DentAim, Korea) 및 LAVATM

All Ceramic (3M-ESPE, USA)의 무색 지르코니아 및 유색 지르코니아를 사용하여 시편을 제작하였다 (Table 1). Cercon 및 Z-match의 유색 지르코니아는 색소제를 미리 혼합하여 소결된 블록을 사용하였으며 LAVA는 CAD/CAM용 예비 소결된 블록을 색소액에 침적 시킨 후 소결하였다. 세라믹의 소결은 각 회사의 전용 소결로를 이용하여 지르코니아 소결프로그램에 따라 실시되었다.

2. 시편 제작

모든 시편은 완전 소결된 원기둥(blank)상태에 ASTM C116118)에 따라 25×2×1.5mm가 되도록 직사각기둥의 형태로 시편을 각각 20개씩 준비하였다 (Fig. 1). 시편은 다이아몬드 휠(폭 10 mm)을 장착한 수평형 평면 연삭기를 이용하여 시편길이의 장축방향으로 가공하였다. 물로 냉각시키는 상태에서 15 μm/pass 이하에서 400 grit로 황삭을 하였으며 다시 800grit 다이아몬드 휠을 이용하여 마무리하였다. 이때 휠의 이동속도는 2μm/pass 로 하였다. 또한 모서리에서 가공결함에 의한 실패를 줄이기 위하여 800 grit로 모서리를 부드럽게 만들었다. 연마과정 후 시편의 평행성을 ±0.01mm 오차범위 내에서 확인하였고, 각 시편의 크기는 마이크로미터(Mitutoyo, Japan)로 ±1μm 범위에서 측정하였다. 가공된 시편의 평균 조도를 측정한 바 Ra < 0.1 μm 이었다.

Table 1. Materials used in this study

Ceramic systems	Material	Color	Code	Manufacturer
Cercon	Zirconia	Uncolored	CUZ	Dentsply, USA
		Colored (A2)	CCZ	
Z-match	Zirconia	Uncolored	ZUZ	DenAim, Korea
		Colored (YZ-C)	ZCZ	
LAVA™	Zirconia	Uncolored	LUZ	3M-ESPE, USA
		Colored (FS3)	LCZa	
		Colored (FS4)	LCZb	

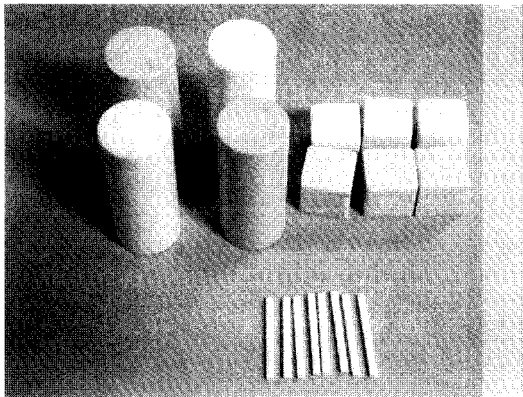


Fig. 1. Sintered zirconia blanks and specimens used in this study.

3. 굴곡강도 측정

굴곡강도의 측정을 위해 본 연구에서는 고강도 세라믹을 위한 4점 굴곡강도 규격인 ASTM C1161의 configuration A에 따라 시행하였다. 각 시편을 완전 자유도를 갖는 치구의 지지봉(직경 2.0 mm) 위에 중심이 일치되게 위치시키고 만능 시험기(Instron 3344, USA)에서 시편의 중심에 수직으로 부하를 가하였다 (Fig 2). 이때 외부 지지점 거리 20.0 mm, 내부 지지점거리 10.0 mm로 하였으며 하중은 cross head speed를 0.2 mm/min

로 시편이 파절될 때까지 가하여 파절되는 순간의 부하 값을 PC 소프트웨어(Bluhill2, Instron, USA)에서 측정하였다. 결과의 계산과 평가는 다음에 따르는 방식으로 각 시편의 굴곡강도(eq. 1)를 계산하였다.

$$\sigma = 3PL/4WT^2 \text{-----} (1)$$

여기서 P는 최대 파절하중(N), L은 외부 지지점거리(20 mm), W는 시편의 폭, T는 시편의 두께이다.

4. 통계 분석

무색 지르코니아 각 군의 강도 결과는 일원배치 분산분석(One-way ANOVA)과 사후검정으로 Scheffe's test를 실시하였다. 유·무색 지르코니아 시험군의 차이는 Unpaired T-test를 실시하였다. 통계분석은 SPSS ver11.0 (SPSS, USA)를 사용하였으며 유의 수준은 $\alpha=0.05$ 로 하였다.

강도 데이터의 분산도는 Two-parameter Weibull analysis를 실시하였다(eq. 2). 와이블 (Weibull) 분석은 세라믹 재료의 강도 데이터와 같이 정규분포를 벗어나기 쉬운 집단에서 특성강도와 형상지수(와이블 계수)에 따른 실패 확률을 분석한다. 본 연구에서 와이블 계수(m)와 특성강도(σ_0)는 Weibull++ (v6.0, ReliaSoft, USA)를

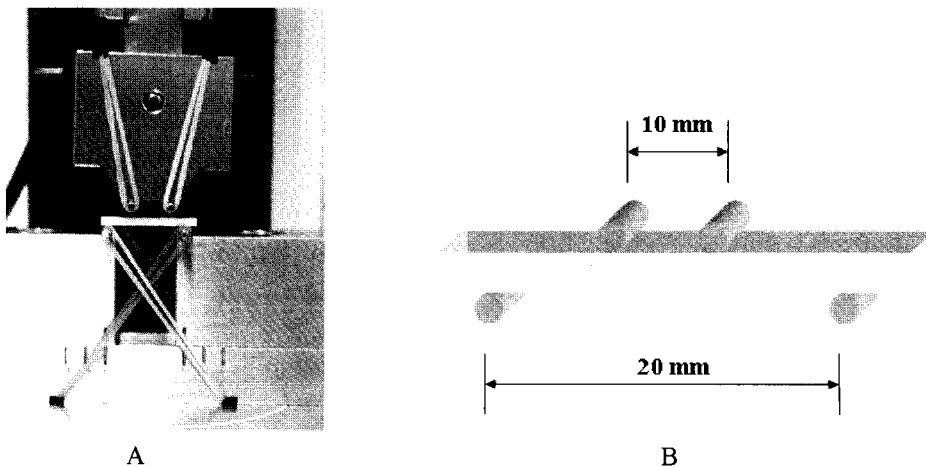


Fig. 2. UTM(A) and diagram(B) that shows 4 point flexure test.

이용하여 중간순위법(median ranking)과 최우추정법(maximum likelihood method)에 따라 분석되었다.

$$P_f = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m} \quad \text{----- (2)}$$

Pf Probability of failure = (rank-0.3)/(N+0.4),

N Number of samples

σ Strength

σ₀ Characteristic strength (= σ_{63.2%}, 63.2 %의 실패강도)

m Weibull modulus

5. 특성 분석

시편의 물리적 특성을 알아보기 위해 밀도와 x-ray 회절분석 그리고 주사 전자 현미경을 관찰하였다. 시편의 밀도는 소결 블록에서 잘라낸 직경 15-20 mm의 디스크 시편들을 이용하여 Archimedes 원리를 이용하여 측정하였다. 측정은 0.1 mg 수준의 전자저울(Voyager, Ohaus, USA)과 부속 밀도측정 키트를 사용하였다. 군별로 각 6개의 시편을 측정하고 평균을 구하였다. 지르코니아 세라믹의 정방정 지르코니아 결정특성을 분석하기 위하여 각 군의 디스크 시편들은 X-ray 회절분석(XRD; Max 250V, Rigaku, Japan)을 실시하였다. 시편의 표면에서 2θ 20-40°의 간격을 0.5°/min의 속도로 Cuka (λ=1.5404 nm) 선을 이용하여 회절분석을 실시하였다. 4점 굴곡강도 실험 후에 파절된 일부 시편의 파절면은 광학현미경 또는 백금코팅 후 전자현미경(3000H, Hitachi, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

III. 연구 결과

1. 굴곡 강도

3종의 지르코니아를 건조 상태에서 측정한 결과 강도는 Fig 3 및 Table 2와 같다. 전반적으로 재료의 강도에 있어서는 제품군과 관계없이 무

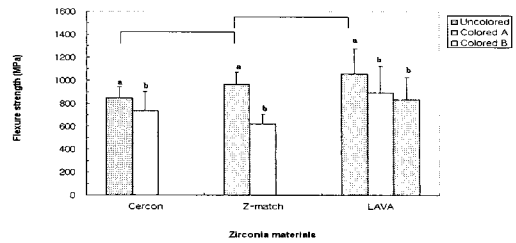


Fig. 3. Mean four-point flexure strength and their standard deviation of colored and uncolored zirconia. Same letters indicate statistically insignificant difference within each group (T-test: P<0.05). Connected brackets indicate groups which are not statistically different in uncolored group (Scheffe's test: P<0.05).

색 지르코니아가 유색 지르코니아보다 유의하게 높게 나타났다 (P<0.05). 무색 지르코니아 군의 강도 비교는 Table 2에 나타나 있다. 지르코니아의 평균 4점 굽힘강도는 LUZ>ZUZ>CUZ의 순으로 나타났다. 통계적으로는 LUZ와 CUZ는 유의한 차이를 나타냈으나 (P<0.05), LUZ군과 ZUZ군 및 ZUZ군과 CUZ군 간에는 유의한 차이가 발견되지 않았다 (P>0.05).

2. Weibull modulus 분석

각 시편의 신뢰도를 보기 위하여 Weibull modulus 분석을 시행하였다 (Fig. 4-6). 각 군의 Weibull parameters는 Table 2에 정리하였다. Fig. 4-6에서 분산의 기울기가 클수록 즉 Weibull modulus(m) 값이 클수록 그 시편의 강도에 대한 신뢰도가 높은 것을 나타내는데, CUZ가 가장 높았고 LCZa가 가장 낮은 값을 보였다. 유색 지르코니아는 전반적으로 무색보다 강도의 신뢰성이 낮았다. 무색지르코니아 LUZ 군은 혼합 Weibull 분산을 보였다 (Table 2). 이것은 강도가 낮은 시편들과 높은 시편들의 파절 원인이 서로 다름을 나타내고 있어 파절단면에 대한 추가적인 파절 분석(fractography)이 필요하다.

Table 2. Mean flexure strength (MPa), Weibull modulus (m), 95% confidence interval and characteristic strength (σ_0)

	n	σ (SD)	m	CI of m	σ_0
CUZ	20	845.8 (97.4)	10.9	8.0-14.6	887.6
CCZ	20	735.2 (166.7)	5.0	3.7-6.5	801.1
ZUZ	20	964.6 (105.3)	9.5	7.1-12.1	1011.9
ZCZ	20	618.7 (85.2)	8.4	6.3-11.1	655.3
LUZ	20	1054.3 (223.0)	6.9*	5.0-9.6	1135.2
LCZa	20	894.2 (227.3)	4.8	3.6-6.5	978.5
LCZb	20	833.4 (192.5)	5.1	3.8-6.7	907.8

* $m_1=2.7$, $\sigma_{01}=1022.2$ within P1(0.4) and $m_2=20.0$, $\sigma_{02}=1187.9$ within P2(0.6) for two population Weibull analysis

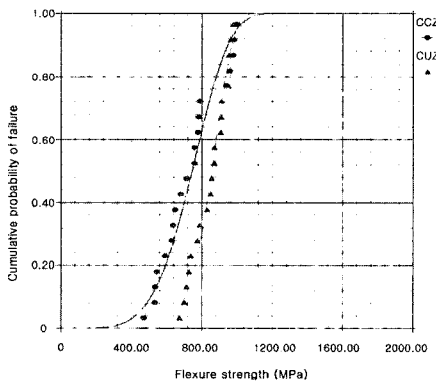


Fig. 4. Weibull distribution of strength data of Cercon zirconia.

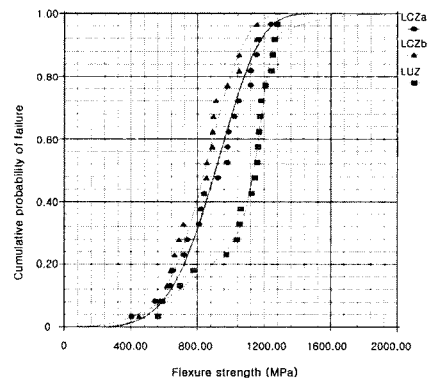


Fig. 6. Weibull distribution of strength data of LAVA zirconia. LUZ data showed two populations for Weibull parameters.

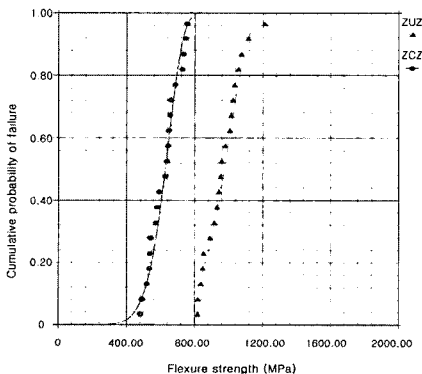


Fig. 5. Weibull distribution of strength data of Z-match zirconia.

3. 밀도, XRD 및 SEM

1) 밀도

각 시편군의 밀도는 Fig 7에 표시되어 있다. 각 군의 밀도는 5.91(CCZ)에서 6.15(ZCZ)의 범위로 측정되었으며 지르코니아의 완전 소결밀도(6.1 g/cm³)에 이르거나 약간 상회하였다.

2) x-ray 회절분석

시편들의 XRD 분석결과는 Fig. 9에 나타나 있

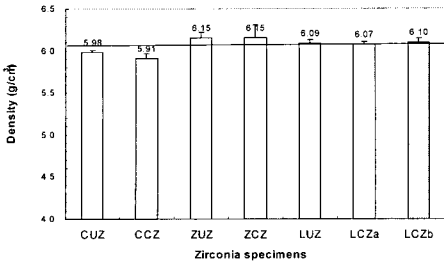


Fig 7. Apparent density of zirconia specimens.

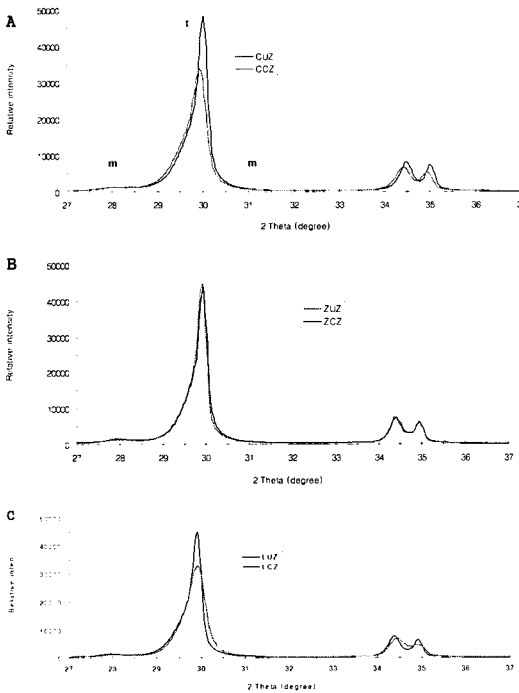


Fig. 8. X-ray diffraction peaks of uncolored and colored zirconia specimens. t and m denote tetragonal and monoclinic zirconia.

다. 특히 무색 지르코니아 시편들은 모두 강한 t-zirconia의 3 주요 회절 피크(30°, 34.2°, 35°)를 잘 나타내고 있으며, m-zirconia의 peak는 거의 나타나지 않고 있다.

각 유색과 무색 지르코니아 시편들의 XRD 결과는 Z-match를 제외한 나머지 유색 지르코니아

세라믹에서 t-zirconia 피크의 강도가 낮아짐을 보였다.

3) SEM 분석

Fig 9에서 파절된 시편의 연마면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 보여 주며, 기계가공에 의한 스크래치와 미세하게 변형된 조직을 볼 수 있다. SEM을 통한 파단면의 미세구조 관찰에서 매우 치밀한 소결조직을 나타내고 있으며 약 <0.5 μm의 매우 작은 소결입자들이 발견된다(Fig 10). 그러나 일부 시편에서는 약 1 μm 크기의 소결결함에 의한 기공들이 발견되었다.

IV. 총괄 및 고찰

최근 심미성에 대한 환자의 요구도가 점차 증가함에 따라 전부도재 수복물에 대한 관심이 고조되고 있는 것 같다. 그러나 초기의 전부 도재관들은 그 심미적 장점에도 불구하고 파절에 대한 취약성이 커서¹⁹⁾ 임상에서의 사용이 제한되어 왔으며 이를 극복하기 위한 노력이 계속 되어 그 후 새로운 도재의 개발과 도재관 제작 기술의 발달로 자연치와 유사한 심미성과 안정적인 강도를 갖는 전부도재 수복물이 나오게 되어 전치부는 물론 구치부까지 그 사용범위가 확대되었다.²⁰⁻²³⁾

기존의 고강도 도재로는 대표적으로 lithium disilicated ceramic인 IPS Empress II, 고강도의 spinell, alumina 및 zirconia를 이용한 In-ceram, 고밀도의 alumina ceramic인 Procera All Ceram 및 지르코니아를 이용한 각종 CAD/CAM시스템 등이 있다.²⁴⁻²⁶⁾

파절에 대한 저항성을 개선하기 위해 치과용 세라믹을 강화시켜주게 되는데 그 강화 방법으로는 압축유약(compressive glaze), 이온교환(ion exchange)방법, 표면의 급냉(thermal tempering)방법, 열적 적합(thermal compatibility)방법, 고강도와 고인성의 세라믹 입자를 분산하는 방법, 미세 균열을 이용한 강화 방법, 상 변태를 이용한 강화 방법 등이 있다.^{27,28)} 이 중 상 변태를 이용한 강화 방법은 금속재료에서는 오래전부터 이용되

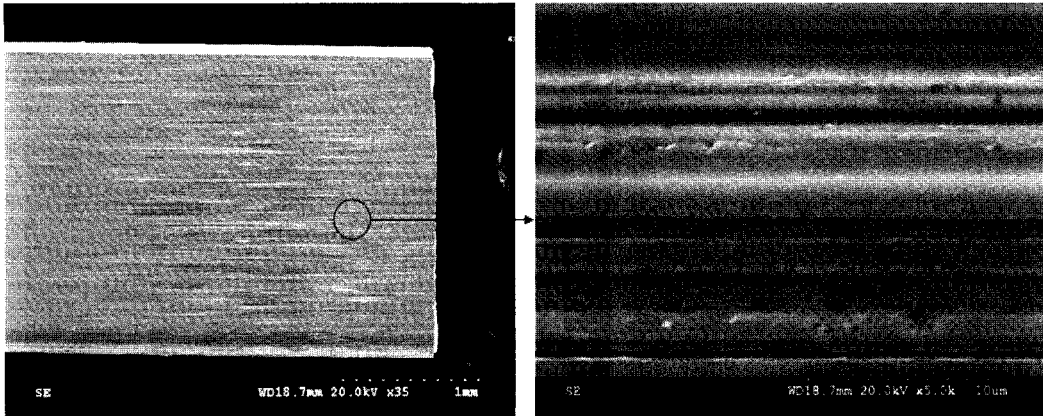


Fig. 9. Scanning electron microscope photographs of ground surface of specimen after flexure test.

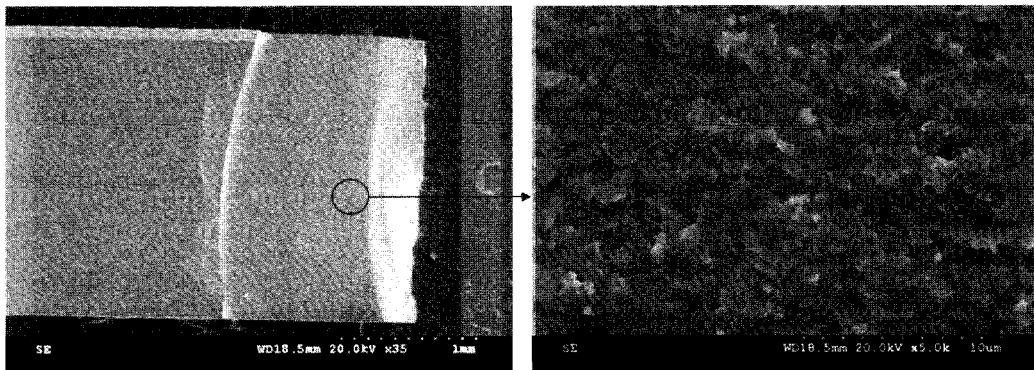


Fig. 10. Scanning electron microscope photographs of LCZa specimen.

어 왔지만, 세라믹 재료에서는 부분 안정화 지르코니아가 이용되면서부터 시작되었다.

순수한 지르코니아(ZrO_2)는 $2,370^\circ C$ 로부터 용융이 일어나는 $2,680^\circ C$ 까지 입방정(cubic)으로 존재하고, $1,170-2,370^\circ C$ 에서는 정방정(tetragonal)으로 존재하며, $1,170^\circ C$ 이하에서는 안정한 단사정(monoclinic)으로 존재한다. 지르코니아에서 Y_2O_3 를 첨가하여 부분 안정화할 경우 지르코니아는 상온에서 준안정 상태 (metastable state)를 유지하지만 인장응력이 작용하여 파괴가 일어나는 과정에서 정방정이 단사정으로 변태되며 체적팽창이 일어나므로 압축응력이 발생하여 강화가 일어나게 된다.²⁹⁻³³⁾ 1998년 Zhu³⁴⁾는 세라믹에 부분적으로 안정화된 지르코니아를 첨가하면 정

방정 결정의 지르코니아가 단사정 결정의 지르코니아로 변환하는 과정 중 부피 증가에 따른 내부 압축응력에 의해서 미세균열을 억제하여 세라믹을 강화시킬 수 있으며 1998년 Li 등³⁵⁾ 과 Mansur 등³⁶⁾은 지르코니아를 첨가하여 인회석계 세라믹의 강화를 시도하였고, 1996년 Piconi 와 Maccauro⁶⁾는 강화제로 첨가하는 3mol % Y_2O_3 안정화 지르코니아의 미세구조는 정방정, 단사정 및 입방정 등 복잡한 결정으로 구성된다고 하였다. 이러한 지르코니아 상변태에 의한 강화 (Stress induced transformation toughening)는 다른 산화물과의 복합체로 내염재, 구조재 등 일반 산업용 세라믹으로 널리 사용되고 있다. 치과용 세라믹으로는 Mirage II와 In-ceram zirconia에서 치

관 수복물로 응용하기 시작하였으며, Koutayas와 Ken³⁷⁾은 포스트와 코어의 제작에 지르코니아를 이용하였고, Gauckler 등³⁸⁾은 DCM (Direct Ceramic Machining) 기법을 이용한 전부 도재 수복물의 제작 기술을 소개하였는데, 이러한 가공성 세라믹의 큰 장점은 수복물 내부 또는 외부에 결함을 발생시킬 수 있는 가공과정이 없으므로 안정된 기계적 성질을 확보할 수 있다는 장점이 있다.

그러나 이러한 지르코니아는 너무 하얗고 불투명해서 채도가 낮은 깊이감 있는 상악 전치의 색조를 재현할 때는 오히려 너무 밝아, 결과적으로 명도가 높게 되는 경향을 보이므로 이를 피하기 위해서는 세라믹 코핑을 얇게 하고 전장도재를 두껍게 하던지, 금속-도재관처럼 불투명도재 (opaque porcelain)로 이를 피개하던지 아니면 채도를 높여 명도를 상쇄시키던지 해야 했다. 따라서 각 지르코니아를 다루는 회사들은 이러한 단점을 보완하기 위해서 색조가 가미된 유색 지르코니아 (colored zirconia)를 최근에 소개하기 시작했다.

3M ESPE사에서 소개된 LAVATM All Ceramic System은 전치부나 구치부 영역 모두에서 적용할 수 있도록 고안된 지르코니아 세라믹을 소재로 CAD-CAM을 활용하여 세라믹 하부구조를 제작하는 고강도 도재 시스템이다. 모델을 비접촉식 광 스캐닝하여 컴퓨터 상에서 일정한 형태의 하부구조를 개개인에 맞게 설계한 다음, 반소결된 green state zirconia를 정밀 가공기로 밀링 가공한 다음, 이를 필요에 따라 8가지 색조 부여가 가능한 특수 염료를 사용하여 적절한 색조를 부여한 후, 퍼니스에서 자동으로 완전 소결함으로써 보다 수월한 과정으로 20-25% 수축이 일어나 실제 크기와 밀도로 우수한 최종 강도의 세라믹 하부구조 수복물을 제공하는 시스템이다.

DENTSPLY ceramco사에서 출시되는 Cercon Smart Ceramic System은 전악에서 단일관 및 브릿지로 사용이 가능하도록 지르코니아 세라믹을 소재로 CAM을 활용하여 세라믹 하부구조를 제작하는 고강도 도재 시스템이다. Filser 등⁵⁾은 이 시스템의 모태가 되는 Direct Ceramic Machining

(DCM)의 최초 임상보고에서 이 Direct Ceramic Machining은 높은 기계적 강도와 좋은 생체 적합성을 가진 전부도재수복물로서 In-Ceram이나 IPS Empress2로 만들어진 것보다 월등히 높은 파절강도를 보이며, 구치부 3-unit bridge로 임상적용 1년 경과 후 아무런 문제점이 없는 것으로 보고하여 그 가능성을 긍정적으로 평가하였다. 일반적으로 이 시스템은 금속-도재수복물의 금속 하부구조(substructure) 형태로 모형 상에서 레진으로 보강된 하부구조 납형을 미리 만들고 이를 제거해서 스캐닝 플레임에 고정시킨 후 비접촉식 광 스캐닝을 하여 이를 디지털화한 데이터로 해석한 후 반소결되고 무색 혹은 유색 지르코니아 원기둥(blank)을 밀링하여 약간 확대된 (20-25%) 복제품을 만들게 된다. 즉 이 시스템은 LAVA와 같은 CAD 기능이 없고 직접 조각된 납형의 하부구조를 직접 스캐닝 함으로 이 하부구조를 만드는 치과기공사의 기술에 의존도가 높게 된다. 밀링된 반소결 상태의 하부구조를 필요에 의해서 약간 다듬고 이를 특수 퍼니스에서 완전 소결시켜 실제 크기로 축소된 고밀도 고강도 세라믹 하부구조 수복물이 완성되는 시스템이다. 국내 DentAim사에서 출시되는 Z-match Ceramic System은 구강 내 모든 영역에서 단일관 및 브릿지로 사용이 가능하도록 지르코니아 세라믹을 기반으로 하는 CAD-CAM을 활용하여 세라믹 하부구조를 제작하는 고강도 도재 시스템이다. 모델(다이)을 접촉식으로 스캐닝하여 컴퓨터 상에서 일정한 형태의 하부구조를 상황에 맞게 설계하여, 반소결된 지르코니아(presintered zirconia)를 정밀 가공기로 밀링 가공한 다음, 이를 퍼니스에서 자동으로 완전 소결함으로써 보다 수월한 과정으로 실제 크기와 밀도, 최종 강도가 우수한 세라믹 하부구조 수복물을 제공하는 시스템이다. 이 시스템에서 유색화 과정은 Cercon처럼 지르코니아 분말의 조성 과정에서 미리 색소체(colorant)를 혼합해서 처음부터 색조화된 상태로 출시되는 혼합형의 경우와 LAVA처럼 일정 형태의 다공성 세라믹 하부구조를 만들고 이를 색소체 용액에 침전시켜 원하는 색조를 얻어내는 침전형의 방법, 모두를 활용한다.

Huang 등¹⁷⁾은 희귀 토류 산화물(rare earth oxide) 첨가가 지르코니아 세라믹의 유색화에 미치는 영향을 평가하고 색조 산화물의 농도가 기계적 특성과 미세구조에 어떠한 영향을 미치는지 분석한 연구에서 tetragonal zirconia polycrystals 내에 첨가된 각기 다른 농도의 CeO₂ (cerium oxide), Er₂O₃(erbium oxide) 그리고 Pr₆O₁₁ (praseodym oxide)들에 의해 특정 색이 얻어졌으며, Er₂O₃의 첨가는 a* value를 높게 하고, CeO₂와 Pr₆O₁₁의 첨가는 b* value를 상승시켰으나, 이 3가지 산화물들은 L* value를 낮추는 데는 모두 실패하여 소결체가 너무 밝아 보이는 것으로 보고했다. 이런 3가지 색소는 지르코니아 세라믹의 경도와 파절인성에는 영향을 주지 않으나, 굴곡강도에는 영향을 주는 것으로 보고하여 지르코니아 세라믹이 각기 다른 농도의 CeO₂, Er₂O₃ 그리고 Pr₆O₁₁ 첨가로 특정 색조를 얻을 수는 있으나 매우 작은 량의 첨가로도 이 유색 지르코니아 세라믹의 기계적 성질이 달라질 수 있음을 강조하고 있다. 반면에 Beuer 등¹⁵⁾은 유색 지르코니아 세라믹이 인위적 노화(aging) 조건 후에 굴곡강도나 신뢰도가 무색보다 유의성있게 좋은 것으로 보고하였고 그 이유를 금속 산화물이 지르코니아 분자 사이에 개재됨으로 해서 더욱더 촘촘한 mesh structure를 지니기 때문인 것으로 해석하였다. 그러나 본 연구에서는 유색 지르코니아가 무색에 비해 굴곡강도가 유의성있게 낮게 나와 Beuer 등¹⁵⁾의 연구 결과와는 대조를 이루었으나 Huang 등¹⁷⁾의 연구와는 일치된 결과를 보였다.

치과 도재와 같이 깨지는 성질이 강하고 복잡한 응력분포를 나타낼 경우, 결합과 응력분포를 고려하는 통계적 평가가 필요하며 일반적으로는 취약연쇄이론(Weakest Link Theory)을 적용하는 Weibull분석이 재료의 파괴확률을 평가하기 위해서 이용된다. 이는 Weibull modulus(m)와 특성강도(characteristic strength, σ^0)에 의해 재료의 파괴확률이 가시화되므로 재료의 파괴특성을 고려한 수복물의 설계에 응용될 수 있다. Weibull modulus(m)는 재료의 균질함을 의미하며, 측정값의 분산정도를 의미하는 것으로 이 값이 높을수

록 재료의 균질함은 양호해 지고 따라서 측정 강도 값에 분산이 적게 되어 일정한 범위 내에서 안정적으로 파괴가 일어난다. 특성강도(characteristic strength, σ^0)는 재료를 파괴시킬 확률이 63.2%인 응력을 의미하는 강도이다. 본 연구의 Weibull 분석에 의하면 유색이 무색 지르코니아에 비해 신뢰성이 낮아짐을 알 수 있었다. 특히 Cercon과 LAVA 실험군에서는 m값에 대한 95% 신뢰구간이 유무색 실험군간 겹치지 않음으로써 무색 지르코니아의 신뢰성이 유색 지르코니아에 비하여 유의하게 높다고 볼 수 있다. Cercon 세라믹은 다른 지르코니아 시편보다 낮은 평균강도와 함께 상대적으로 낮은 밀도를 보였다. 그러나 밀도 측정에서는 유무색 시편간의 유의한 차이는 발견할 수 없었으므로 유색 지르코니아에서 강도 하락의 원인을 소결부족으로만 해석하는 데는 무리가 있었다. 지르코니아 시편에 대한 XRD 분석에서도 유색 지르코니아에서는 비록 t-ZrO₂의 피크 강도가 낮아졌음이 발견되었으나 지르코니아의 결정변태(transformation) 강화의 증거인 m-ZrO₂ 함량은 유무색간의 차이를 보이지 않았다. 유색지르코니아에서 희토류 금속들은 지르코니아 결정내부로 침투하여 지르코니아 결정의 t-m 변태를 방해할 것으로 판단된다. 따라서 기계가공에 의한 변태강화(transformation toughening)가 감소하여 굴곡강도의 감소를 가져올 것으로 판단되었다. 그러나 이러한 증거를 찾기 위해서는 원자수준의 분석이 필요할 것이며 향후 연구에서 고려되어야 할 것이다.

본 실험은 지르코니아 코아 재료의 강도를 실험하였고 실험결과 수중 지르코니아는 구치부의 브릿지에까지 사용될 수 있는 고강도 값을 보였으나, 지르코니아 도재의 강도와 더불어 전장재료와 물성의 조화 등에 대한 연구가 더 필요하리라고 사료된다. 왜냐하면, 코아의 재료가 아무리 우수한 기계적 성질을 지녔다고 하더라도 전장도재와 물성이 잘 조화를 이루지 못할 경우에는 임상적 파절의 실패율이 높아질 수 있기 때문이다. 치과용 수복재로서 지르코니아의 불투명 흰색이 주는 심미성 손상에 대한 결점을 극복하기 위하여 지르코니아의 착색 또는 착색 지르코니

아가 사용되고 있다. 그러나 본 연구에서 이들 유색 지르코니아는 강도의 저하와 함께 기계적 신뢰성이 무색 지르코니아에 비하여 저하됨을 보였다. 이것이 착색에 의한 지르코니아의 필연적 결과인지는 아직 분명하지 않다. 그러나 현재 상태로 본 연구결과는 유색화됨으로써 지르코니아 수복물의 장기간 수명을 고려되어야 할 것으로 사료되었다.

V. 결 론

본 연구에서는 임상에서 상용되고 있는 수준의 치과용 지르코니아 세라믹 수복재료인 Cercon Smart Ceramic (Dentsply, USA), Z-match Ceramic(DentAim, Korea) 및 LAVA™ All Ceramic (3M-Espe/Seefeld, USA)을 대상으로 ASTM C 1161의 기준에 입각하여 각각의 시편을 4점 굴곡강도를 측정하고 밀도 및 XRD 그리고 전자현미경 분석 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 지르코니아 세라믹의 굴곡강도는 제품군과 관계없이 무색 지르코니아가 유색 지르코니아보다 유의하게 높았다 ($P < 0.05$).
2. 무색 지르코니아 군의 평균 4점 굽힘강도는 LUZ>ZUZ>CUZ의 순이었고, LUZ와 CUZ는 통계학적으로 유의한 차이가 있었다 ($p < 0.05$).
3. 유색 지르코니아 군의 평균 4점 굽힘강도는 LCZ>CCZ>ZCZ의 순으로 나타났으나, 통계학적 유의한 차이는 없었다 ($p > 0.05$).
4. Weibull 분석 결과, 무색 지르코니아 특성 강도(σ_0)는 LUZ>ZUZ>CUZ 순이었고, Weibull modulus (m)는 무색 지르코니아가 유색보다 높았으며, CUZ의 값이 가장 높았다.
5. XRD 분석 결과, 모든 군에서 매우 높은 피크의 t-ZrO₂를 보였으나 m-ZrO₂는 보이지 않았고, Z-match를 제외한 나머지 군에서 유색이 무색에 비해 낮은 피크의 t-ZrO₂를 보였다.

참 고 문 헌

1. Sadoun Levy, H. Working with the In-Ceram porcelain system, Prothese Dentaire, 44/45: 1, 1990.
2. Dong JK, Luthy H, Wohlwend A, Schärer P. Heat-Pressed ceramics: Technology and strength. Int J Prosthodont 1992;5:9-16.
3. Oh SC, Dong JK, Luthy H, Scharer P. Strength and microstructure of IPS Empress 2 glass-ceramic after different heat treatments. Int J Prosthodont. 2000;13: 468-472.
4. Höland W. Materials science fundamentals of the IPS Empress 2 glass-ceramic. Ivoclar-Vivadent-Report 1998;12:3-10.
5. Filser F, Kocher P, Weibel F, Luthy H, Scharer P, Gauckler LJ. Reliability and strength of all-ceramic dental restorations fabricated by direct ceramic machining (DCM). Int J Comput Dent 2001;4:89-106.
6. Piconi C, Maccauro G. Review zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials 1999;20:1-25.
7. Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. Dent Mater. 2004;20:441-448.
8. Burke FJ, Ali A, Palin WM. Dent Update. 2006 Sep;33(7): 401-2,405-6,409-10
9. Sun F, Zhang GR, Zhan F, Lia F, Mao H, Hwang L, Wang FF. Shanghai Kou Qiang Yi Xue. 2006 Aug;15(4):337-44
10. Meyenberg KH, Luthy H, Scharer P. Zirconia posts: a new all-ceramic concept for nonvital abutment teeth. J Esthet Dent 1995;7:73-80.
11. Luthardt R, Weber A, Rudolph H, Schone C, Quaas S, Walter M. Design and production of dental prosthetic restorations: basic research on dental CAD/CAM technology. Int J Comput Dent 2002;5: 165-76.
12. Wohlwend A, Studer S, Scharer P. The zirconium oxide abutment: an all-ceramic abutment for the esthetic improvement of implant superstructures. Quintessence Dent Technol 1997;1:63-74.
13. Keith O, Kusy RP, Whitley JQ. Zirconia brackets. an evaluation of morphology and coefficients of friction. Am J Orthod Dentofacial Orthop 1994;106: 605-14.
14. Colored zirconia ceramics and process for preparation of the Document Type and Number: United States Patent 5059562.

15. Beuer F, Erdelt KJ, Schweiger J, Eichberger M, and Gernet W. Flexural strength and coloured and aged zirconia. 2004 IADR: abstract no 0113.
16. Bhushan S, Pober R and Giodano R. Coloration of Partially Stabilized Zirconia 2005 IADR: abstract no 1775.
17. Huang H, Zhang FQ, Sun J, Gao L. Effect of three kinds of rare earth oxides on chromaticity and mechanical properties of zirconia ceramic. *Zhonghua Kou Qiang Yi Xue Za Zhi*. 2006 Jun;41(6):327-30.
18. C1161: Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature
19. Southan DE, Jorgensen KD. Faulty in porcelain jacket crowns. *Aust Dent J* 1973;18:152-156.
20. Grey NJA, Wilson MA. In vitro comparison of conventional crowns and a new all-ceramic system. *J Dent* 1992;21:47-51.
21. Josephson BA, Schulman A, Dunn ZA, Hurwitz W. A compressive strength study of complete ceramic crowns. Part II. *J Prosthet Dent* 1991;65:388-391.
22. Probst L. Compressive strength of two modern all-ceramic crowns. *Int J Prosthodont* 1992;5:409-414.
23. Friedlander LD, Munoz CA, Goodacre CJ, Doyle MG, Moore BK. The effect of tooth preparation design on the breaking strength of Dicor crwns. *Int J Prosthodont* 1990;3:159-168.
24. Tinschert J, Natt G, Mautsch W, Spiekermann H, Anusavice KJ. Marginal fit of aluminaand zirconia-based fixed partial dentures produced by a CAD/CAM system. *Oper Dent* 2001;26:367-74.
25. Wagner WC, Chu TM : Biaxial flexural strength and indentation fracture toughness of three new dental core ceramics. *J Prosthet Dent*, 1996;76:140-4.
26. Tinschert J, Zvez D, Marx R, Anusavice KJ. Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics. *J Dent* 2000;28: 529-35.
27. Bae TS. Strengthening of dental ceramics. *J Korea Clinical Dentistry* 2000;2:98-100
28. Lee HH. Dental Ceramics: Processing and clinical implications. *J Korea Clinical Dentistry* 2000;2: 106-115
29. Christel. P, Meunier A, Heller M. Mechanical properties and short-term in vivo evaluation or yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res* 1989;23:45-61.
30. Shimizu K, Oka M, Kumar P , Kotoura Y, Yamamuro T, Makinouchi K, Nakamura R. Time-dependent changes in the mechanical properties of zirconia ceramic. *J Biomed Mater Res* 1993;27: 729-34.
31. Stevens R. Engineering properties of zirconia, In-ceram ceramics and glasses, *Engineered Materials Handbook Vol.4*, ASM International 1991;775-787.
32. Kappdt HF. Dental materials: New ceramic system. *Transactions of Academy of Dental Materials*, Munich Germany 1996:180-199.
33. Lee HH. Recent Dental Ceramics: Processing and Strengthening. *J Korean Res Soc Dent Mater* 2000; 27(1):1-11.
34. Zhu WZ. Effect of cubic phase on the kinetics of the isothermal tetragonal to monoclinic transformation in ZrO₂(3 mol % Y₂O₃) ceramics. *ceramics International* 1998;24:35-42.
35. Li J, Liao H, Hermansson L. Sintering of partially-stabilized zirconia and partially-stabilized zirconia-hydroxyapatite composites by hot isostatic pressing and pressureless sintering. *Biomaterials* 1996;17:1787-1790.
36. Mansur C, Pope M, Pascucci MR, Shivkumar S. Zirconia-calcium phosphate composites for bone replacement. *Ceramics International* 1998;24:77-79.
37. Koutayas SO, Kern M. All-ceramic posts and cores: The states of the art. *Quintessence Int* 1999;9: 181-192.
38. Filser F. All ceramic dental bridges by Direct Ceramic Machining(DCM). *Materials in Medicine, Materials Day*, Department of Materials, Eds. M.O. Speidel, P.J. Uggowitzzer, vdf Hochschulverlag AG, ETH Zurich. 1998;May;165-89.

- ABSTRACT -

Flexure Strength of Various Colored and Uncolored Zirconia Ceramics for All-Ceramic Restoration

Sang-Chun Oh, Hae-Hyoung Lee*, Mee-Ran Shin, Il-Kwon Lee

Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Wonkwang University · Dept. of Biomaterials,
College of Dentistry, Dankook University*

Purpose: This investigation was designed to estimate the flexure strength, density, and microstructure of the colored and uncolored zirconia oxide ceramics for fixed partial denture. **Material and Methods:** LAVATM All Ceramic(3M-ESPE, USA), Cercon Smart Ceramic(Dentsply, USA), and Z-match Ceramic(DentAim, Korea) were used for this study. All specimen was fabricated by ASTM C1161. After preparing 25×2×1.5mm of rectangular column and sitting rectangular column on universal test machine (UTM), external supporting point distance is 20.0 mm, internal supporting point distance is 10.0 mm. Specimen was loaded with 0.2 mm/min of cross head speed until fracture and at the time of broken of specimen, measuring loading value with PC software. **Results:** The results were obtained as follows: 1. Flexure strength of uncolored zirconia was higher than that of colored zirconia. 2. In uncolored zirconia, flexure strength of LAVATM Ceramic was more higher than the other ceramics, and it showed statistical difference between LAVATM Ceramic and Cercon Smart Ceramic ($P<0.05$). 3. In colored zirconia, flexure strength of LAVATM Ceramic was more higher than the other ceramics too, but they did not show statistical difference ($p>0.05$). 4. In Weibull analysis, Characteristic strength was showed highest value to uncolored LAVATM Ceramic and lowest value to Z-match ceramic, and Weibull modulus(m) of uncolored zirconia was higher than that of colored zirconia. 5. In XRD analysis, all group except Z-match showed high peak of t-ZrO₂ but they did not show m-ZrO₂. Colored zirconia group showed lower peak of t-ZrO₂ than that of uncolored zirconia group.