

지르코니아의 역사 및 이론적 배경

서울대학교 치의학대학원 치과보철학교실
전공의 노경호, 전임강사 하승룡, 부교수 김성훈

지르코니아는 물리적 성질이 금속과 가장 가까운 세라믹이며, 색상이 치아와 비슷하여 치과분야에서 사용빈도가 증가하고 있는 재료이다. 지르코니아는 zirconium dioxide 결정체로서, 1975년 Garvie가 'ceramic steel' 이라고 명명하였듯이 기존의 세라믹과 비교하여 뛰어난 물성을 지니고 있다. 즉, 높은 내열성과 낮은 열전도도, 산성에서 알칼리성까지 이르는 내화학 안정성, 낮은 열팽창성, 높은 강도 및 경도, 내마모성을 가지고 있기 때문에 이전부터 공업용 재료로 넓게 사용되어 왔다. 지르코니아의 상변이를 이용한 toughening 방법이 Garvie에 의해 제시됨으로서 세라믹의 최대 단점인 취성은 어느 정도 극복할 수 있게 되었고 이를 계기로 금관 및 계속가공 의치, 임플란트 지대주, 인레이, 온레이 등 치과의 여러 분야에 지르코니아를 적용할 수 있게 되었다. 최근에는 임플란트 매식체에 있어서도 그 적용을 시도함으로써 심미치과치료에 있어서 중요한 부분으로 자리 잡고 있다. 현재 지르코니아는 치과용 세라믹 중에서 가장 높은 기계적 물성을 보이기 때문에 구치부에서의 사용 가능성이 시도되고 있으며, 코어의 두께를

감소시킴으로써 보철 술식에서 필요한 강도 및 심미성 두 마리 토끼를 잡을 수 있도록 많은 연구가 이루어지고 있다. 이에 지르코니아의 역사 및 이론적 배경에 대하여 알아보려고 한다.

1. 지르코니아의 역사

지르코니아는 1789년 Klaproth MH가 Zircon에서 처음으로 발견하였는데, 지르콘의 어원을 살펴보면 Arabic 어원의 Zarqun (= vermilion 주홍 빛) 또는 Persian 어원의 Zargun (= golden color)를 의미한다. 주요 화학구조는 $ZrSiO_4$ 이며, 경도는 7.5정도로 석영과 유사하다. 순수한 지르콘은 지르코늄(ZrO_2)을 약 70% 정도 함유하며, 투명한 색부터 황색, 적색 등 다양한 색상을 가지고 그 자체가 투명하기 때문에 예로부터 보석으로 널리 쓰여져 왔다. 비록 지르콘이 지르코늄의 함량이 높긴 하지만 주변에서 흔하지 않은 광석이기에 다량의 지르코늄을 얻기 위해서는 다른 방법이 필요하였다. 다행히 지르코

높은 Clarke number (지표상의 광물분포지수)가 165ppm 이며, 이는 지구상 광물 중에 19번째로 많이 존재하는 것을 뜻하고, 납이나 구리보다 흔함을 의미한다. 이처럼 지르코늄은 Baddelyite 또는 바다주변(바닷물에 0.02 μ g/L 존재) 모래 및 자갈에서 쉽게 얻을 수 있다.

1824년에 Berzelius JJ는 최초로 금속 분말형태의 지르코늄을 분리시켰지만 불순물이 많이 함유되어서 실제 사용하기에는 어려움이 있었다.

1925년 Anton E등이 thermal iodide 방법을 이용해서 순수한 지르코늄을 분리할 수 있었으나 제조방법이 너무 고가여서 공업용으로 널리 사용하기에는 어려움이 있었다.

그 이후로 1932년 Kroll WJ에 의해서 마그네슘을 이용한 지르코늄의 대량추출방법이 제시되면서 본격적으로 지르코니아를 사용할 수 있게 되었다.

1969년 정형외과 분야에서 고관절치환술에 titanium 이나 alumina를 대신해서 최초로 지르코니아의 사용이 시도되었으며 1975년 Garvie가 지르코니아의 transformation toughening을 발견하여 oxide ceramic 중에 가장 뛰어난 물성을 지님을 보였다. 이 당시 원숭이 femur에 실험한 결과 별다른 위해 작용은 발견되지 않았으며, 정형외과 분야에서의 사용은 지르코니아의 기계적 물성, 마모, 골 및 근육과의 결합에 초점을 맞추었다. 이 당시의 실험들은 주로 *in vivo* 에서 수행되었으며, *in vitro* 에서의 실험은 기술이 충분치 않아서 수행되지 못하였다. 1990년까지 많은 실험들이 골과 근육에 별다른 위해 작용이 없음을 보여줬다.

1990년에 들어서면서 지르코니아와 세포와의 반응을 보기 위해 *in vitro* 실험이 수행되었으며 특별한 세포독성은 관찰되지 않았다. 하지만 1999년 지르코니아분말을 이용한 실험에서 세포에 위해한 영향을 미쳤다고 보고된 바 있는데, 이는 소결 후에는 사라지는 zirconium hydroxide로 인한 것이다. 따라서 소결 후의 고체 상태의 지르코니아는 세포 독성이 없

다고 볼 수 있다.

1999년 지르코니아의 Mutagenecity 에 관한 한 실험에서 돌연변이의 유발 가능성은 관찰되지 않았다. 2003년에 수행된 연구에서 지르코니아는 티타늄보다 조직에 더 좋은 반응을 나타내기도 하였다. 또 다른 연구에서는 지르코니아 healing cap이 티타늄에 비해 임플란트 주위 연조직의 염증 관련 요소들을 더 적게 야기함을 밝혔다. 이와 더불어 지르코니아가 세포외 기질의 turnover에 관련된 일부 유전자의 발현을 조절하는 self-regulatory material이라고 제안되기도 하였다.

2. 지르코니아의 구성 및 성질

지르코니아의 기계적 물성은 스테인리스 스틸과 비슷하다. 인장력에 저항하는 능력은 900~1200 MPa, 압축력에는 2000 MPa 정도 버틸 수 있으며, 반복 하중에 저항하는 능력도 우수하다.

그러나 지르코니아는 수분에 오랜 기간 노출되면 물성이 저하되며, 이는 zirconia aging으로 잘 알려져 있다. 또한 표면 처리하는 방법에 따라 물성이 변하게 되는데, grinding 또는 sandblasting 등의 처리를 할 때 생성되는 스트레스가 나중에 설명하게 될 T-M transformation을 야기하여 이에 따른 부피 팽창에 의한 압축력 발생으로 골공 강도는 증가하나 동시에 상조성의 변이 및 aging에 대한 감수성이 증가하여 전체적으로는 toughness, 평균 강도가 감소하게 된다.

지르코니아는 온도에 따라서 단사정계(monoclinic), 정방정계(tetragonal) 및 입방정계(cubic) 등 3 가지 결정상으로 존재한다(그림 1).

- 단사정계 (상온 - 1170 $^{\circ}$ C) : 3개의 각 중에서 2개는 직각이고, 하나 (평행사변형을 이루는 각)는 직각이 아니다. 즉 4면은 직사각형이고 2면은 평행사변형인 사각기둥의 형상을 이룬다.

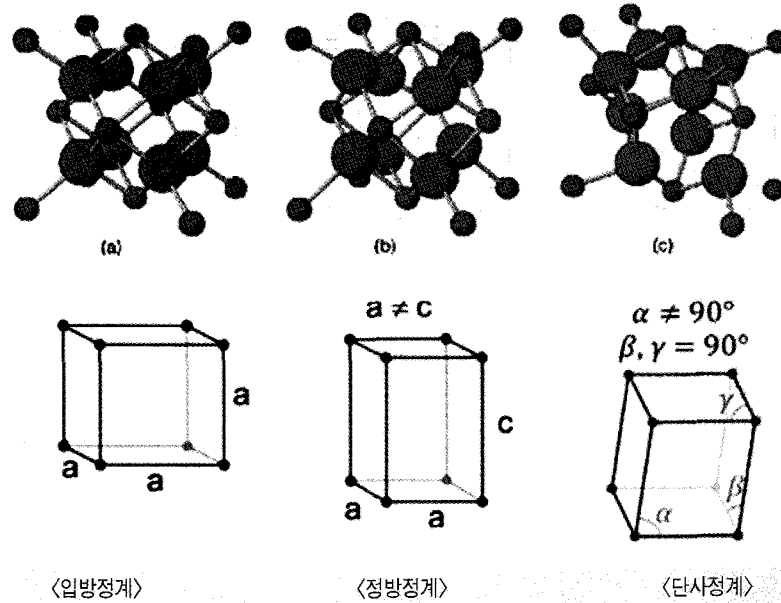


그림 1. 지르코니아의 결정상 3가지

- 정방정계 (1170 - 2370℃) : 정사각형을 밑면으로 하는 직사각기둥의 모양이다.
- 입방정계 (2370 - melting point : 2680℃) : 정육면체 모양이며, 결정계 중 가장 많은 대칭성을 가진다.

이러한 3가지 서로 다른 결정상은 지르코니아 표면에 외력이 가해지거나 온도 변화에 의해서 서로 변환되며 이에 따른 부피변화가 뒤에서 설명하는 T-M transformation의 원리가 된다.

용융된 지르코니아는 냉각될 때 2680℃에서 입방정계 결정상을 형성하고, 온도가 감소함에 따라 2370℃에서 정방정계, 950℃에서 단사정계로 martensite transformation을 한다. 또한 상온의 단사정계를 가열하면 1150℃에서 정방정계로 다시 상전이한다. 이렇게 냉각시 전이 온도와 승온시 전이온도가 차이나는 이유는 핵을 생성 할때 supercooling이 필요하기 때문이다.

이렇게 지르코니아는 고온에서 안정적인 정방정계

결정상으로 존재하다가 상온으로 서서히 냉각되면서 단사정계로 상변이를 할 때, 3~5%의 부피 증가와 약 8%의 전단 변형 (shear strain)을 보이며, 이때 균열이 발생하여 지르코니아가 파절되게 된다. 따라서 상온에서 이러한 상변이를 안정화시키기 위해서 Y₂O₃, CeO₂, MgO, CaO 등의 산화금속 (stabilizer)을 첨가하게 되며, 이렇게 일부 산화금속을 첨가한 지르코니아를 부분안정화 지르코니아 (Partially stabilized zirconia; PSZ)라고 하며, 과량의 산화금속이 함유되어서 단일상의 정방정계의 결정구조가 존재하는 경우 TZP (Tetragonal zirconia polycrystals)이라 한다. 여러 안정화 산화금속 중 Y₂O₃를 사용한 지르코니아가 기계적 물성이 다른 것에 비해 좋아서 의료계에서 많이 사용되고 있다. 이처럼 안정화제에 의해 상온에서도 정방정계 결정상을 얻을 수 있기 때문에 외부 응력에 의한 균열의 성장 시 상변화에 따른 부피 증가로 균열 주위의 높은 응력장애에 의해 상전이가 일어나며, 이때 생기는

부피의 증가로 강도 및 인성이 향상된다. 상온에서의 정방정계 결정상은 안정화제의 함량이 낮을수록, 입자의 크기가 클수록 외부 응력에 용이하게 상전이 되는 것으로 알려져 있다.

Transformation Toughened Zirconia

이 용어는 지르코니아의 상변이를 이용해서 취성을 막는 모든 지르코니아를 통칭하는 용어이다.

1) Partially Stabilized Zirconia (PSZ)

PSZ는 부분적으로 안정화된 지르코니아에 의해서 toughening이 얻어지는 것을 의미한다. 예를 들어 1300°C 정도 높은 온도로 가열된 지르코니아가 cooling과정을 거치면 정방정계의 결정계 구조들은 점차 단사정계 구조로 변화하게 된다. 그렇지만 위에서 설명한 안정화 된 일부 지르코늄은 cooling이 진행되더라도 단사정계로 변화하지 않고 정방정계 결정 구조로 남아서 미세구조 (microstructure)를 형성하게 된다. 이러한 미세구조는 lens-shape의 정방정계 구조가 침전되면서 형성되며, 단사정계의 지르코니아에 의해서 제한된 공간으로 둘러싸이게 된다. 만약 지르코니아 내부로 외력 (Crack line)이 가해진다면 안정화된 정방정계 지르코니아는 단사정계로 변화하게 되며 이 과정 중 부피 변화 (팽창)에 의해서 crack line은 압박을 받게 되며 더 이상 앞으로 진행되지 못하게 된다. 이는 작은 상자 안에 크게 부풀려지는 풍선에 비교할 수 있다. 즉 제한된 공간 내에서 풍선이 부풀려지면서 주위를 가득 채우게 되는 원리와 같다. 이렇게 팽창된 지르코니아 결정 주위로는 높은 스트레스와 에너지로 둘러싸이게 되므로 지르코니아는 보다 더 단단하게 그 구조를 유지할 수 있다.

2) Tetragonal Zirconia Polycrystals (TZP)

부분적으로 안정화된 지르코니아는 단사정계와 정방정계 구조가 같이 산재하여 존재하지만 TZP의 경

우에는 정방정계의 단일 결정상을 가지는 지르코니아이다. 이는 지르코니아 안정화제를 과량으로 첨가함으로써 얻어지며, 주요 안정화제로 Yttrium oxide가 주로 사용되므로 Y-TZP라 불린다.

TZP의 toughening 원리는 앞서 설명한 PSZ와 같다. 즉 crack line 주변으로 결정핵이 형성되면서 상변이가 일어나며, 파절선 주변은 강한 스트레스와 에너지가 형성되면서 다른 부위보다 더욱 강한 파절 저항성을 보이게 된다. 이처럼 transformation toughening은 지르코니아 자체의 상태 변화를 기초로 하여 얻어지며, 지르코니아 분말을 알루미늄과 같은 다른 물질에 첨가했을 때도 얻을 수 있다.

지르코니아는 상변이에 의한 toughening 외에도 contact shielding 및 crack deflection 등 다른 다양한 강화기전을 가진다. 또한 glass를 포함하는 도재는 오랜 시간이 지남에 따라 가수분해에 의한 응력 부식 (stress corrosion)이 관찰되지만 지르코니아에서는 이러한 현상이 나타나지 않으므로 일반적인 도재에 비하여 높은 안정성을 가진다.

지르코니아의 저온열화현상

(Low temperature degradation)

안정화제를 이용하여 충분한 물리적 성질을 얻을 수 있었기 때문에 지르코니아는 초기에 고관절 등 정형외과 분야에서 임상에 적용되었다. 하지만 기능 후 얼마 지나지 않아 지르코니아가 파절되는 현상이 관찰되었다. 이에 대한 조사 결과, 지르코니아가 수분이 존재하는 환경에 노출 되었을 때 내부에서 미세균열이 진행됨에 따라 강도가 감소되는 것으로 알려졌다. 이러한 지르코니아의 저온열화현상의 존재는 현재 잘 알려져 있으며, 특히 구강내와 같이 수분이 존재하는 경우에 구조적 저하현상이 발생한다.

이러한 물리적 성질의 저하 현상은 grain pull out을 동반한 표면 붕괴 및 미세 누출, 강도의 감소와

같은 다양한 형태로 나타난다. 즉, 지르코니아의 물성 저하는 정방정계에서 단사정계로의 결정변화에 의한 표면의 미세 균열 발생이 원인이며 저온열화에 의해 기계적 특성이 급격히 저하되기 시작하는 표면 상전이층의 두께는 50~100 μm 정도로 알려져 있다.

저온열화현상은 안정화제의 양이 적고 TZP 결정의 크기가 클수록 뚜렷하게 발생하는 경향이 있으며, 수분이 존재하는 환경에서는 이러한 저온열화현상이 가속화되며, 표면에서 내부로 열화가 진행된다. 따라서 안정화제의 양을 증가시키거나 결정립 크기를 감소시키면 저온열화 현상을 억제 할 수 있겠지만, 반대로 이러한 시도가 정방정계에서 단사정계로의 상변이 온도를 낮추기 때문에 상변이가 어렵게 되어 결과적으로 파괴인성의 저하가 나타나게 된다.

저온열화현상은 정방정계 결정상이 단사정계로 전이하여 발생하는 현상이지만, 저온열화현상에 영향을 주는 모든 인자들을 설명할 수 있는 정확한 메커니즘은 아직 알려져 있지 않다. 거의 대부분은 수분에 의해서 안정화 금속이 결합되어서 빠져나가거나, 산소 원자가 수분에 의해서 빠져나가서 결정을 약화시키는 것으로 생각된다. 또한 저온열화가 일어나는 결정단계는 산소공격자(Vacancy)가 확산됨에 따른 표면의 잔존응력 축적이라고 제안된 연구도 있다.

저온열화현상이 정형외과의 인공 고관절의 파절과 간접적으로 연관되어 있고, 저온열화현상이 나타나는 조건 등에 대하여 비교적 잘 정의가 되어 있기는 하나,

지르코니아를 bioceramic으로 사용함에 있어서 저온열화현상과 파절과의 명확한 관련성은 보이지 않는다.

3. 결 론

지르코니아는 세라믹이면서 금속에 버금가는 물리적 성질을 가지는 재료이며, 특히 심미적 수복에 있어서 금속 코핑 없이 견고한 하부구조를 형성할 수 있어서 전치부 수복에 있어서 그 사용이 증가하고 있다. 하지만 다른 세라믹과 마찬가지로 수분에 취약하다는 단점을 가지고 있으며 불투명성으로 인해서 단일적·심미적 재료로 사용되기에는 아직은 어려운 상황이다. 또한 교합력이 센 사람의 구치부에 계속가공의치로 사용하기에는 아직까지 강도가 금속과 필적하지는 않으며, 형태 조정이나 교합 조정 등을 위한 삭제 시의 강도 저하가 우려된다. 따라서 금속을 대체할 수 있도록 물성을 개선해야 하는 과제를 안고 있으며, 이를 발전시켜서 임플란트 매식체로서의 적용 관련성에 대한 연구가 진행되고 있다. 이는 얇은 치주조직으로 인해 티타늄 금속이 어둡게 비춰 보이는 문제 등을 해결할 수 있는 대안이지만 아직까지 골유착 및 저온열화 등의 문제점 등을 해결하여야 현재의 티타늄 매식체를 대체할 수 있는 재료로 제시될 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. Hans J. Osseointegration and clinical success of zirconia dental implant:A systemic review. *Int J Prosthodont* 2008;21:27-36
2. Garvie RC, Hannik RH, Pascoe RT. Ceramic steel? *Nature* 1975;258:703-4.
3. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 1999;20:1-25.
4. Dion I, Bordenave L, Levebre F. Physico-chemistry and cytotoxicity of ceramics. *Journal of Materials Science Materials in Medicine* 1994;5:18-24.
5. Torricelli P, Verne E, Brovarone CV, Appendino P, Rustichelli F, Krajewski A. Biological glass coating on ceramic materials: in vitro evaluation using primary osteoblast cultures from healthy and osteopenic rat bone. *Biomaterials* 2001;22:2535-43.
6. Lohmann CH, Dean DD, Koster G, Casasola D, Buchhorn GH, Fink U. Ceramic and PMMA particles differentially affect osteoblast phenotype. *Biomaterials* 2002;23:1855-63.
7. Silva VV, Lameiras FS, Lobato ZI. Biological activity of zirconia-hydroxyapatite composites. *J Biomed Mat Res* 2002;63:583-90.
8. Covacci V, Bruzzese N, Maccauro G, Andreassi C, Ricci GA, Piconi C. In vitro evaluation of the mutagenic and carcinogenic power of high purity zirconia ceramic. *Biomaterials* 1999;20:371-6.
9. Warashina H, Sakano S, Kitamura S, Yamauchi KI, Yamaguchi J, Ishiguro N. Biological reaction to alumina, zirconia, titanium and polyethylene particles implanted onto murine calvaria. *Biomaterials* 2003;24:3655-61.
10. Degidi M, Artese L, Scarano A, Perrotti V, Gehrke P, Piattelli A. Inflammatory infiltrate, microvessel density, nitric oxide synthase expression, vascular endothelial growth factor expression, and proliferative activity in peri-implant soft tissues around titanium and zirconium oxide healing caps. *J Periodontol* 2006;77:73-80.
11. Carinci F, Pezzetti F, Volinia S, Francioso F, Arcelli D, Farina E. Zirconium oxide: analysis of MG63 osteoblast-like cell response by means of a microarray technology. *Biomaterials* 2004;25:215-28.