

## 지르코니아 표면 가공에 따른 상변이

이 정 수, 심 정 석\*, 정 형 호\*\*

TEM 치과기공소, 경희의료원 치과병원 중앙기공실\*, (주)에큐세라부설연구소\*\*

### Phase transition of Zirconia by surface treatments

Jung-soo Lee, Jeong-seok Shim\*, hyung-ho Jung\*\*

TEM Dental laboratory

Dental Laboratory of Dental Hospital, Kyung Hee Medical Center\*

Acucera Inc., R&D team\*\*

#### [Abstract]

**Purpose :** This study aimed to find out the effects of treatments on the surface of Zirconia.

**Methods :** To this end, we selected six treatments that have been used widely: steam cleaning, 2bar & 6bar sand blasting, grinding by green stone point, grinding by diamond bur, and grinding by diamond bur with water spray.

**Results :** The results of our study showed that monoclinic rate increased from all six treatments. Monoclinic rate varied by treatments, ranged from 0.6% (steam cleaning) to 6.5% (6bar sand blasting). These values from all six treatments were below ISO 13356 standard, which is 25%. Also, we found that two treatments (green stone point and diamond bur) increased roughness of surface of Zirconia.

**Conclusion :** This study concluded that phase changes of Zirconia were not significant by using six treatments we employed.

○Key words : Grinding, Sand Blasting, Steam Cleaning, Surface treatment, Zirconia

교신저자	성명	이 정 수	전화	017-334-4132	E-mail	temlab28@naver.com	
	주소	서울시 도봉구 창4동 181-52 옥산빌딩 101호					
접수일	2010. 6. 9		수정일	2010. 6. 15		확정일	2010. 6. 20

## I. 서 론

치과 분야에는 금을 포함한 메탈을 대체할 다양한 재료가 활발한 연구에 의해 적용이 되고 있다. 메탈의 장점이 많지만, 치과분야 특성상 심미성 회복이 가능한 재료 중 단연 돋보이는 것은 지르코니아이다. 뛰어난 물성과 우수한 생체적합성을 보이며 상변이 강화효과(transformation toughening)를 이용하여 레진과 세라믹의 적용범위를 넓히고 있으며(허수복, 2009), 이트륨으로 안정화된 이산화 지르코늄은 수십년 전부터 의학분야에 사용되고 있다. 최근 다양한 CAD/CAM이 보급되면서 사용빈도의 비약적 증가를 보이고 있다. 그만큼 지르코니아를 치과기공사들이 빈번하게 다루게 되었지만 치과분야에 적용되어진 것은 최근의 일이다. 간단한 코어에서부터 임플란트 관련품, 교정용 브라켓에 이르기까지 in-vitro 실험을 통해 구강 내에서 장기간 사용해도 좋을 만큼 재료를 개선시켜 상품화 하였지만 장기간에 걸친 in-vivo 연구가 부족하며 물성에 대한 정보가 제한적이기에 제조회사의 간단한 사용설명서에 의존하는 경우가 있어 재료의 특성을 잘 이해하지 못해 파절과 박리 등의 문제를 야기할 수 있다. Kelley 등(1995, 1999)은 연결부위(connector)의 fracture를 보고하였고, Spiridon 등(2009)은 fracture(%)와 chipping(%)을 제품 별로 구분하여 보고하였으며 이 외에도 많은 연구자들이 지속적으로 임상 실험에 대해 보고하고 있다.

최근 이루어진 연구들은 도재와 지르코니아 계면간의 결합력과 결합기전, 지르코니아의 표면처리 종류에 따라 지대치와의 접촉(합착), 지르코니아의 여러 강도 및 경도와 탄성계수 실험, 코어 재료에 따른 색 측정, fracture(%), chipping(%), Failure(%) 등이 주류를 이루고 있다. 정작 치과기공소 등에서 주로 이루어지는 지르코니아를 이용하여 치과기공물을 제작하는 과정에 있어 어떻게 다루어야 하는지에 대한 연구가 부족한 실정이다. 단순히 소결이 끝난 후에는 가능한 적게 조정해야 하는 것이 일반적으로 알고 있는 것의 하나라고 해야 할 것이다. 하지만 100% 완벽한 형태가 기계에서 완성되지 않기에 수작업으로 미세조정을 통한 내면 적합도 향상, 형태 수정, 변연 적합 수정, 교합조정, 세척 등이 아직까지는 필연적이다.

山田和伸(2007)은 각 회사에서 보증하는 두께는 존재하며 crack의 전파성은 alumina보다 낮지만 그 허용범위는 metal만큼 넓지 않다고 했으며, 각각 소결온도에 차이가 있고, 소결 후 표면의 소결구조를 변경해서는 안 되는 제품이 많아 소성 후 조정 시 과도한 삭제나 열 충격은 피해야 하며, 시스템 중에는 bur에 의한 가공이나 가열, sand blast 처리 시 기압 등 경미한 규제가 있으며 그것들을 엄수할 필요가 있다고 하였다. Hideo 등(2008)은 grinding, sand blasting 후 heat treatment를 시행한 결과 monoclinic 분률이 거의 없어진 것으로 보고했다. Hang 등(2008)은 CAD/CAM에 의한 milling 후 polished, sand blasted, fired, ground, CAM과 혼합한 여러 가지 표면 가공이 이상적인 강도보다 낮게 나타나 고정성 국부의치 제작 시 고려해야 한다고 보고했다.

따라서 본 연구에서는 치과기공 과정 중에 발생하는 모든 상황을 재현하여 실험할 수는 없으나 가장 빈도가 높다고 판단되는 수정 수작업을 steam cleaning, sand blasting, green stone point를 이용한 grinding, diamond bur를 이용한 grinding(dry grinding), 물 분사되면서 동시에 diamond bur를 이용한 grinding(wet grinding)으로 분류하여 시행한 후 표면의 XRD micro-diffraction analysis를 이용한 monoclinic 분률 측정과 SEM을 활용하여 표면상태 변화에 대해 알아보하고자 한다.

## II. 연구 방법

### 1. 연구재료 및 시편제조

시편은 국내 Acucera 사의 ZirBlank-PS TR 블록을 제조사의 소결 스케줄에 의거하여 소결한 후 두께 3mm, 지름 11mm 원형으로 가공 하고, 가공 시 발생할 수 있는 잔류 응력을 제거하기 위하여 1200℃에서 열처리 하였다.

제작된 완소결 지르코니아 시편에 치과기공소에서 지르코니아 가공 시 일반적으로 시행하는 steam cleaning, sand blasting, grinding 작업을 6가지로 나누어 각각 시행 하였다(Table 1).

Table 1. Experimental Methods

No.	Method	Condition
1	steam cleaning	시편에서 3cm 거리에서 30sec, 90도 각도로 분사
2	sand blasting	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50 $\mu$ m) 2bar 30sec 90도 각도로 분사
3	sand blasting	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50 $\mu$ m) 6bar 30sec 90도 각도로 분사
4	grinding	Green stone point(silicon carbide stone, #20) 핸드피스 30,000 RPM 30회
5	grinding	diamomd bur(coarse) air turbin 30,000 RPM 30회
6	grinding	diamomd bur(coarse) air turbin 30,000 RPM 30회 & water cooling

grinding시 방향은 우측에서 좌측으로 일정한 방향으로 시행하였으며, 각 조건 당 5개의 시편을 제작하여 관찰하였다.

## 2. 기기분석

표면 상태는 주사전자현미경 SEM(JEOL JSM-6390, Japan)을 이용하여 관찰하였고, XRD(rigaku model: D/MAX-2500 PC CuK $\alpha$  target, Japan)를 이용하여 지르코니아의 tetragonal상에서 monoclinic상으로의 상전이 상태를 확인하였다.

monoclinic 상의 양은 XRD data graph에서 mono peak와 tetragonal peak의 면적을 구한 뒤 다음과 같은 공식으로 계산하였다(peak는 주 peak 기준이다).

$$\frac{\text{monoclinic peak intensity}}{\text{tetragonal peak intensity} - \text{monoclinic peak intensity}}$$

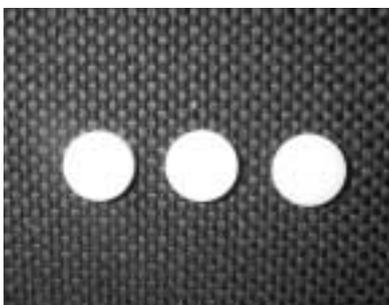


Fig. 1. Specimens of zirconia

## III. 연구 결과 및 고찰

는 지르코니아 표면에 치과기공소에서 시행하는 물리적인 가공을 시행한 정도에 따른 XRD 변화는 Fig. 2와 같고, XRD 분석결과는 지르코니아의 표면에 6bar의 압력으로 30초간 sand blasting한 시편에선 monoclinic이 6.5%로 가장 많은 상변이가 진행되었고(d), steam cleaning의 steam을 시편에서 3cm 거리에서 30초간 90도 각도로 분사한 시편에서 monoclinic이 0.6%로 상변이가 가장 적었다(a).

sand blasting 시 상변화가 가장 많이 일어난 이유는 수작업으로 시행하는 grinding 보다 높은 압력으로 넓은 표면을 동시에 가공하기 때문에 표면의 결함을 만들게 됨이 요인으로 작용 한다.

저온열화의 요인 중 하나인 수분에 의한 요인은 steam cleaning시에는 미세한 monoclinic만 관찰되었으나, water cooling grinding의 결과에서 알 수 있듯이 표면의 결함과 함께 작용을 하게 되면 상변이가 더욱 촉진됨을 알 수 있다.

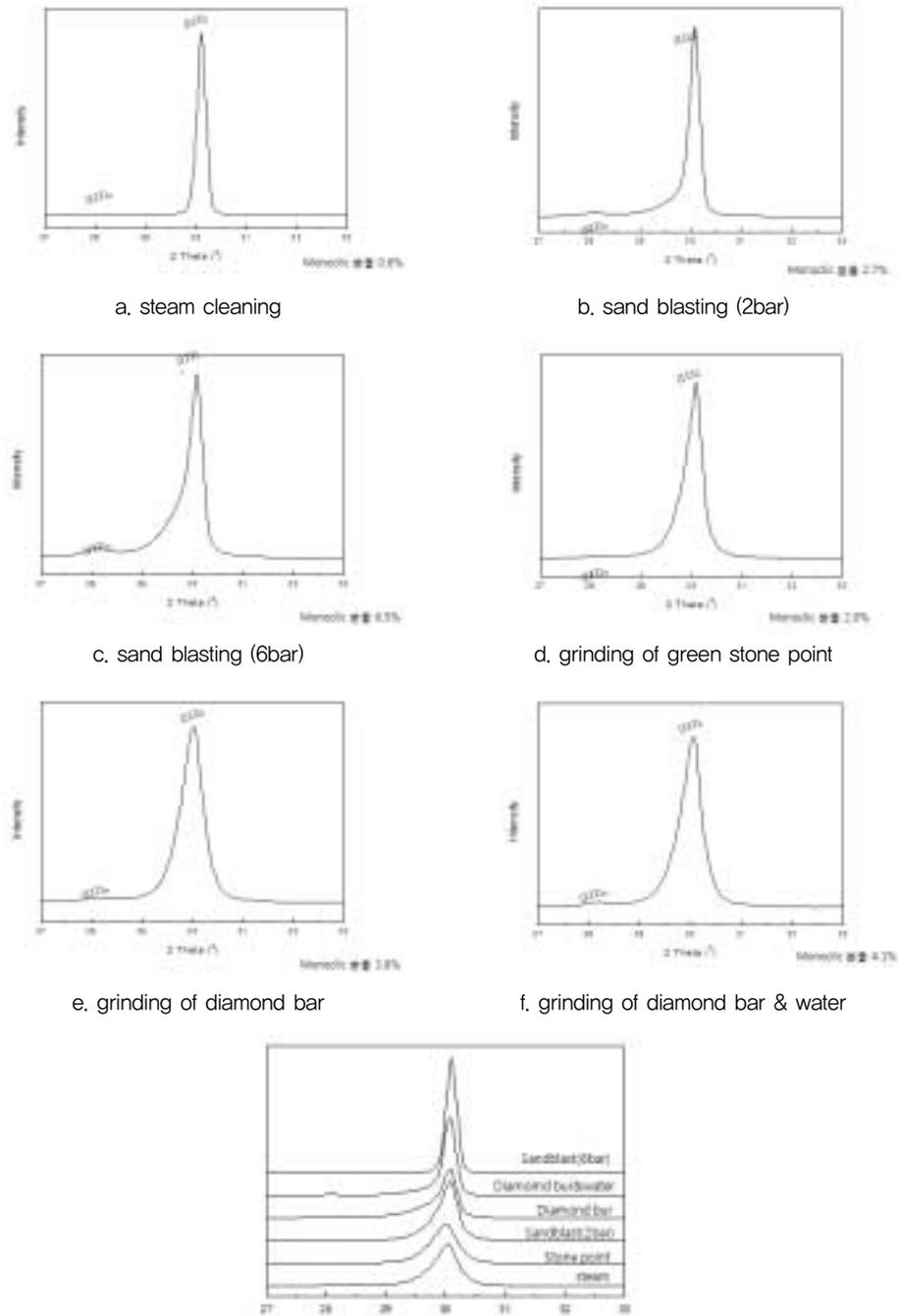


Fig. 2. XRD patterns of zirconia after steam cleaning(a), sandblasting by  $Al_2O_3$ (b, c), and grinding by green stone point(d) and diamond bur(e) and diamond bur with spray water(f).

물리적 가공에 따른 표면 상태를 SEM으로 관찰한 결과는 Fig. 3.와 같고, SEM을 이용하여 표면 상태를 관찰한 결과는 Green stone point와 diamond bur로 가공 시 표면 거칠기가 증가 되었다. Steam cleaning시에는 표면의 변화가 관찰되지 않았으며, sand blasting시에도 2bar와 6bar의 차이도 크게 보이지 않았다. 크게 눈에 띄

게 보이는 차이점은 diamond bur로 가공 시 물을 분사한 시편과 하지 않은 시편의 표면 상태는 큰 차이점을 보이고 있다(Fig. 3.). 따라서 지르코니아 표면 가공 시에는 sand blasting은 되도록 낮은 압력에서 시행하고, 다듬을 시에는 물을 분사하며 시행해 주어야겠다.

일반적으로 CAD/CAM block으로 사용되는 3Y-TZP

는 높은 강도와 인성에도 불구하고, 응용에 제약을 받는 원인 중 하나가 바로 저온에서(100~400℃)에서 장시간 사용 시 정방정상에서 단사정상으로의 자발적인 상변태가 일어나(Kobayasi, 1981) 이에 따른 3~5vol%의 부피팽창이 시편 내에 미세균열을 유발해 급격한 강도저하가 일어나는 저온열화(Low Temperature Degradation) 때문이다.

저온열화의 특징은,

- 1) 안정화제량이 적거나(Watanabe 등, 1984), 불안정화제량이 많을수록(Kim, 1990)
- 2) TZP결정립 크기가 클수록 현저하게 일어나며(Matsui 등, 1984)
- 3) 수분의 존재가 상변태를 가속화 시키며(Sato 등, 1985)
- 4) 밀도가 낮을수록 많이 일어나며(Masaki, 1986)
- 5) 불균일한 경우에 더 현저하며(Watanabe, 1984; Masaki, 1986)
- 6) 저온열화는 시편 표면에서 내부로 진행된다(Sato & shimada, 1984).

ISO 13356에 따르면 134±2℃ 에서 0.2MPa 압력으로 5시간 autoclave 실행 후 monoclinic으로의 상변화 25% 이하, 강도 20% 이하 감소가 규정되어 있다.

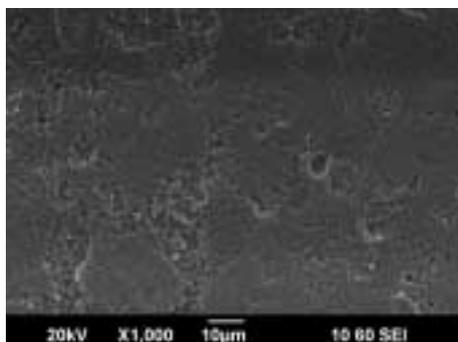
실험에 사용된 ZirBlank-PS TR (Acucera Inc.)은 안정화제로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3mol% 첨가된 3Y-TZP 분말을 사용하며, 결정립 크기는 0.3μm, 블록의 밀도는 이론밀도의

99.85% 이상이다. 이는 모두 저온열화를 억제하는 요인으로 충분하며, 치과기공사가 지르코니아 표면 가공 시 시행하는 작업들이 지르코니아 상변화를 일으키는 충분한 조건임에도 불구하고 monoclinic으로의 상변화를 최소한으로 억제하여 저온열화에 안전할 수 있는 요인이 된 것으로 분석 된다.

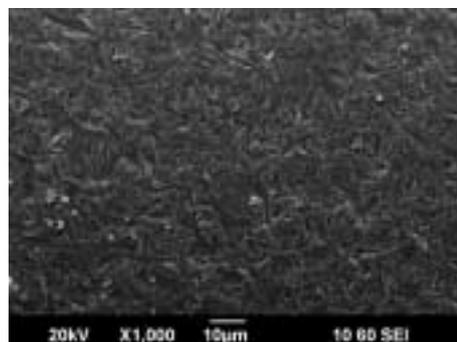
본 실험의 결과에 따르면 치과기공소에서 행하는 표면 가공 작업 시 monoclinic phase 로의 상변이가 많이 관찰되지는 않았다. 이 결과를 가지고는 국내외 기준을 볼 때 이 기공물이 치과용으로 사용하기에 적합하다고 말할 수 있을 것이다. 하지만, 표면에 monoclinic phase가 생성 되었다는 것은 표면에 미세한 micro crack이 존재 하는 것을 말하며, 이러한 micro crack은 장시간 지속적으로 압력이 가해질 수 있는 구강 내 조건에서 재료가 파절로 이루어지는 crack이 생성되는 시작점이 될 수 있다.

생성된 micro crack이 재료에 미치는 영향에 대하여 더욱 자세하게 알아보기 위해서는 Fatigue 실험을 통하여 알아 볼 수 있겠지만, 가장 안전하게 사용할 수 있는 방법은 1170℃ 이상의 온도로 열처리 하여 monoclinic phase 를 tetragonal phase로 다시 상변이 시키는 것이다.

또한, 지르코니아를 사용하는 치과기공사는 흔히 하고 있는 지르코니아 표면 가공 작업들이 지르코니아의 저온열화를 촉진시키는 요인이 될 수 있다는 사실을 항상 염두 해 두고 있어야 하며, 사전에 저온열화에 안전한 검증된 CAD/CAM block 을 선택하는 것이 중요하다.



a. steam cleaning



b. sand blasting (2bar)

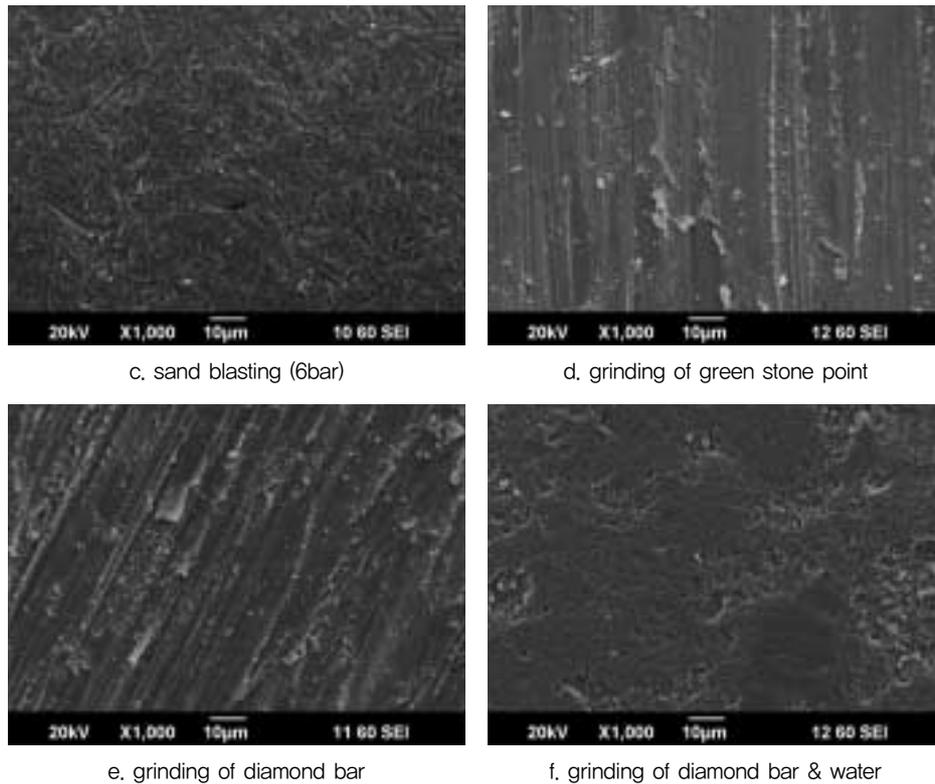


Fig. 3. SEM images of zirconia after steam cleaning (a), sand blasting by  $Al_2O_3$ (b, c) and grinding by green stone point(d) and diamond bur(e) and diamond bur with spray water (f).

#### IV. 결 론

본 실험은 지르코니아 표면에 일반적인 치과기공작업에서 가해질 수 있는 물리적 조건에 따른 지르코니아의 상변이에 대하여 알아보았다.

1. 지르코니아의 표면에 6bar의 압력으로 30초간 sand blasting한 시편에선 monoclinic이 6.5%로 가장 많은 상변이가 진행되었다.

2. 저온열화 요인 중 하나인 수분에 있어서는 steam 분사 시 상변이가 0.6%로 매우 적었으나, grinding과 함께 하였을 경우 상변이가 더욱 증가하였다.

3. 표면 상태를 관찰한 결과 stone point와 diamond bur(without water)로 가공 시 표면 거칠기가 증가되었다.

4. 치과기공소에서 일반적으로 행하여지는 지르코니아 가공 후 결과가 모두 ISO기준보다 낮은 monoclinic 분률이 측정되었다. 이것은 일반적인 치과기공 작업이 지르코니아에 크게 문제시 되지 않는 것으로 판단된다. 하지만, 지르코니아 가공 시 최대한 물리적 충격을 줄여 준다면, 저온열화에 영향을 줄 수 있는 요인을 줄일 수 있다고 사료된다.

#### 참 고 문 헌

- 허수복. 지르코니아 보철의 임상적용(임플란트). 대한치과 의사협회지, 제47권 제12호, 810-816, 2009.
- 山田和伸. 재료의 특성을 근거로 한 zirconia coping 측정법-zirconia 측정전용 Noritake CZR의 임상적용. Quintessence of Dental Technology, 9, No.10, 2007.

- Chevalier J. Low temperature aging of Y-TZP ceramics. *J Am Ceram Soc*, 8, 2150-2154, 1999.
- Ernst AH. 심미성과 이산화지르코늄 모순일까?. *Quint Dentl Techn*, 9, 11, 2007.
- Garvie PC, Hannink RHJ, Pasco RT. Ceramic steel?. *Nature* 258, 703-704, 1975.
- Gupta TK, Lange FF, Bechtold JH. Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia-containing tetragonal phase. *J Mater* 13, 1464-1470, 1978.
- Hang W, Moustafa NA, Albert JF. Strength influencing on CAD/CAM zirconia frameworks. *Dent Materials* 24, 633-638, 2008.
- Hideo S, Kiyotaka Y, Giuseoee P, Masahiro N, Seiji B. Mechanical Properties of dental zirconia ceramics changed with sandblasting and heat treatment. *Dent Materials J*, 27(3), 408-414, 2008.
- Kelly JR, Tesk JA, Sorensen JA. Failure of all-ceramic fixed partial denture in vitro and in vivo: analysis and modelling. *J Dent Res* 74, 1253-1258, 1995.
- Kelly JR. Clinically relevant approach to failure testing of all-ceramic restoration. *J Prosthet Dent* 81, 652-661, 1999.
- Kim DJ. Effect of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and HfO<sub>2</sub> alloying on the transformability of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized tetragonal ZrO<sub>2</sub>. *J Am Ceram Soc*, 73(1), 115-120, 1990.
- Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid electrolyte after aging. *Solid State Ionics* 3/4, 489-495, 1981.
- Masaki T. Mechanical Properties of Y-PSZ after Aging at Low temperature. *Int J of High Tech Ceram* 2, 85-98, 1986.
- Matsui M, Soma T, Oda I. Effect of Microstructure on strength of Y-TZP Components. *Advances in Ceramics*, 12, 371-381, 1984.
- Sato T, Ohtaki T, Shimada M. Transformation of Ytria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air. *J Mat Sci*, 20, 1985.
- Sato T, Shimada M. Crystalline Phase Changes in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing. *J Am Ceram Soc*, 67, 1984.
- Spiridon OK, Thaleia V, Stavros P, Petros K, Jörg RS. Zirconia in Denstry: Part 2. Evidence-based clinical Breakthrough. *Eu J Esthet Dent*, 4-4, 348-380, 2009.
- Watanabe M, Iio S, Fukuhura I. Aging Behavior of Y-TZP. *Advances in Ceramics*, 12, 391-398, 1984.