

저온열화에 따른 치과용 지르코니아의 전자현미경 관찰 연구

이 정 환, 주 규 지, 안 재 석
광주보건대학 치기공과

A Study on SEM Observations of Low Temperature Degradation in Zirconia Dental Ceramics

Jung-hwan Lee, Kyu-ji Joo, Jae-seok Ahn
Dept. of dental lab. Technology, Gwang-ju Health College

[Abstract]

Purpose: Thy yttria tetragonal zirconia polycrystalline(Y-TZP) is a good structural ceramic for dental restoration. But it have a problem that delamination of veneering ceramic from the Y-TZP core materials. The problem generally occur at the interface, thus this study was conducted to evaluate the interface of Y-TZP using scanning electron microscopy(SEM).

Methods: To investigate this aspect, high-resolution SEM observations were made of polished and etched (HF content gel) cross-sections of the interface area. Dry and moist veneering porcelain powders were built up on the zirconia base.

Results: The extent of this surface faceting is dependent upon the moisture content of the porcelain powder and the firing temperature. More moisture and higher final heating temperature accelerates the observed faceting of the Y-TZP grains at the interface to the veneering ceramic.

Conclusion: These changes of the Y-TZP grains indicate that destabilization of the tetragonal phase of zirconia occurs at the interface during veneering with ceramic. It may result in a reduction of the stability of the zirconia and interface.

○Key words : all-ceramic dental crowns, ceramic, Interface bond, veneering, Y-TZP, zirconia

교신저자	성명	안 재 석	전화	010-9071-5376	E-mail	jsahn@ghc.ac.kr	
	주소	광주광역시 광산구 신창동 683-3번지 광주보건대학 치기공과					
접수일	2011. 2. 5		수정일	2011. 3. 1		확정일	2011. 3. 2

I. 서 론

국제적 금가격의 폭등과 심미에 대한 요구 증가로 관교 의치 수복물은 금속도재관(PFM)에서 전부도재관(All-ceramic crown)으로 대체되고 있다. 금속도재보철물은 도재 축성 전 표면의 처리뿐만 아니라 금속과 도재의 결합력 향상을 위한 반응에 많은 관심을 받으면서 50년이 넘게 발전되었다(McCabe et al, 1998). 소성과정에서 발생하는 합금의 금속산화물은 금속과 도재의 화학적 결합에 영향을 주고(Suansuwan et al, 1999), 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3) 블라스팅 처리는 합금에 거친 표면을 형성하여 금속과 도재의 기계적 결합을 증진시키는 것으로 알려져 있다. 금속하부구조물과 전장도재 사이 결합은 열팽창 계수 차이에 의해서도 많은 영향을 받는다(Tholey et al, 2007).

금속하부구조물과 전장도재의 열적인 부조화는 전장도재 내부에서 압축 혹은 인장응력을 야기한다. 이것은 전장도재의 열팽창이 금속하부구조물의 열팽창보다 높거나 낮은 것에 달려있다. 도재는 압축응력에 강한 반면 인장응력에는 약해 파절되기 쉽다. 전장도재에 가벼운 압축 응력이 가해지는 것은 전장도재가 강화되고 파절강도가 증가되는 효과가 있기 때문에 긍정적으로 받아들여지고 있다. 일반적으로 전장도재의 열팽창계수가 금속하부구조물보다 약 10% 정도 낮아야 하는 것으로 알려져 있다(Coffey et al, 1988).

최근 CAD/CAM의 발전 및 보급으로 지르코니아를 이용한 전부도재 시스템이 주목을 받고 있다. 전부도재관으로 사용되는 지르코니아는 구치부에서도 사용가능한 충분한 기계적 강도와 높은 생물학적 안전성을 가지고 있다. 또한 상(phase) 변화 결과로 더욱 강해지는 독특한 성질을 갖고 있는데, 외적으로 적용되는 스트레스에 의해 균열이 진행되는 방향으로 3~5%의 체적확장이 일어나 압축응력이 발생하여 균열의 전파를 막게 되는 변태강화(transformation toughening)의 특징을 가지고 있다. 이는 도재와 같은 취성재료의 특징을 보완하는 성질로 알루미늄 같은 다른 산화도재와 비교하여 지르코니아가 치과 수복재료 사이에서 독점적 위치를 점유할 수 있는 이유 중 하나이다(Garvie et al, 1975).

지르코니아는 온도에 따라 3가지의 다른 결정구조로 존재할 수 있다. 실온에서 1170°C까지 대칭을 이루는 단사정계의 상(monoclinic phase)을 갖고, 1170°C~2370°C 사이에서 정방정계의 상(tetragonal phase)으로 변형된다. 그리고 2370°C~2680°C까지 입방형의 상(cubic phase)으로 존재한다(Subbarao et al, 2007). 소성 후 실온으로 냉각되는 과정에서 발생하는 정방정계에서 단사정계로의 체적의 변화는 전단변형(shear distortion)을 동반하며 파절의 원인이 되기도 한다. 하지만, 2~3%mol의 Ytria(Y_2O_3)와 같은 안정화제의 첨가로 지르코니아(Y-TZP, Ytria-Tetragonal Zirconia Polycrystal)는 실온에서 준안정화된 정방정계 구조를 유지할 수 있다(Garvie et al, 1975; Garvie et al, 1972).

준안정화 상태의 지르코니아는 높은 강도 때문에 통상적인 도재 수복물 제작 방법으로는 어려움이 많아 CAD/CAM 시스템을 도입하였다. CAD/CAM 시스템은 컴퓨터를 통하여 입력, 설계 및 가공을 하여 작업의 정밀도를 증가시켰고, 기존의 가공하기 어려웠던 수복재료에 대해서도 가공이 가능해 졌다. 그러나 가공이나 다듬는 과정에서 발생하는 충격에 의해 유발되는 외적인 스트레스 때문에 상 변형을 일으키기도 한다(Christel et al, 1989). 특히, Y-TZP는 우수한 표면 마무리와 섬세한 결정 크기뿐만 아니라 우수한 기계적 성질 때문에 전부도재 치과 수복물에서 core material, implant superstructure, orthodontic bracket 등으로 사용되며 정형외과에서는 고관절(hip joint)의 두부로 많이 사용된다(Rahaman et al, 2007). 그러나 매식 고관절 보철물에 관한 연구에서 수분이 Y-TZP 도재의 불안정을 유발하여 상당수의 고관절 매식체가 파절되었다고 보고되고 있다(Kobayashi et al, 1981). 이러한 문제는 정방정계의 불안정한 상(phase) 변화와 관련이 있는 것으로 보여진다(Cales et al, 1986; Saint Gobain Desmarques, 2004). 기존의 국외에서 발표된 연구들을 보면 Chevalier 등(2007)은 생의학적 목적으로 일반적인 온도(250°C 이하)에서 준 안전상태의 Y-TZP에 미치는 수분의 영향을 보고하였는데 불순물 함량, 결정 크기, 밀도와 온도가 정방정계에서 단사정계의 상(phase)으로 불안정화를 유도하는 것을 보고하였다. 이러한 불안정화는 지르코니아 표면

의 거칠음과 정방정계 상태의 결정을 단사정계의 상으로 상(phase) 변태를 유도하여 미세잔금을 야기한다(Chevalier et al, 1999; Lilley E et al, 1990).

최근 지르코니아 전부도재관에서 전장도재가 과도하게 탈락(delamination)되는 현상에 관한 보고들이 있다. 전장도재의 탈락 발생률은 2년 후 15%(Vult von Steyern et al, 2005). 3년 후 13%로 보고되고 있는데(Sailer et al, 2006), 이것은 금속 도재 보철물과 비교해서 상당히 높은 것이다(Hammerle et al, 2000). 전장도재 탈락의 원인은 잘 알려져 있지 않고, 지르코니아 코어와 전장도재의 열팽창의 차이가 하나의 이유로 제기되고 있다(Aboushelib et al, 2005).

본 연구는 도재축성 방법에 따른 전장도재와 지르코니아 계면의 상태변화를 평가하기 위해 HF etching 후 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 제안된 가설은 Y-TZP의 계면에서 미세구조의 변화는 수분과 관련이 있다는 것이다.

II. 연구 방법

1. 시편제작

실험을 위해 전용의 지르코니아 블록(Y-TZP, KAVO Everest®, German)을 사용하였다. 시편은 water-cooled diamond disc(Metsaw, R&B, Korea)를 이용하여 10mm×10mm×1mm의 정사각형 형태로 제작하고 전용의 소환로(Therm, KAVO Everest®, German)에서 소결하였다. 시편 당 5회 반복하여 관찰하였고, 전장도재는 Ivoclar E-MAX® Ceram(Dentin A3, Zir-Liner 1)을 사용하였고, 전용의 도재 소성로 Ivoclar P-500(Ivoclar vivadent, Liechtenstein)을 사용하여 소성하였다(Table. 1).

Y-TZP의 초기 습윤 효과를 관찰하기 위해 도재 소성은 약 0.05mm 두께로 전장도재를 축성하고 500℃에서 6분 동안 예열한 다음 1분에 45℃씩 상승시켜 950℃에 도달한 후 2분간 계류하는 wash-dentin firing을 시행하였다. 소성온도 차이에 의한 변화를 관찰하기 위해 DDD 실험군은 제조업자의 추천온도(750℃)로 소성하였다. 전장도재와 Y-TZP사이의 초기 결합반응을 관찰하기 위해 DDW(thick layer) 실험군은 전장도재를 약 1mm 두께로 축성하여 소성하였다.

Table 1. Preparation methods of the Y-TZP framework

Specimens	Liquid medium	Build up medium	Firing process
NNW	No	No	Wash-firing(950℃)
NDW	No	Dentin	Wash-firing(950℃)
NLW	No	liner	Wash-firing(950℃)
DNW	Distilled water	No	Wash-firing(950℃)
DDD	Distilled water	Dentin	Dentin-firing(750℃)
DDW	Distilled water	Dentin	Wash-firing(950℃)
DDW(thick layer)	Distilled water	Dentin	Wash-firing(950℃) thicker layer
LNW	liner liquid	No	Wash-firing(950℃)

NDW, NLW 실험군은 수분을 사용하지 않고 도재 분말을 지르코니아 시편의 표면에 도포하고 소성하였다. DNW, DDD, DDW, DDW(thick layer) 실험군은 증류수를 사용하여 도재를 교반하고 소성하였으며, LNW 실험

군은 전용의 E-MAX® zir-liner liquid(ivoclar vivadent, Liechtenstein)를 사용하였다. DDW(thick layer) 실험군은 전장도재와 지르코니아 계면의 상태를 관찰하기 위해 water-cooled diamond disc(Metsaw,

R&B, Korea)를 이용하여 5°의 경사로 절단 하고, # 600~#2000의 SIC 연마지(Metallographic, USA)를 사용하여 순차적으로 연마 후, 연마과정에서 생성된 미세 결함을 제거하기 위해 1μm의 다이아몬드 페이스트(Beuhler Ltd, USA)로 마무리 연마를 시행하였다. 각 실험군은 5% HF(IPS® Ceramic etching gel, Ivoclar vivadent, Liechtenstein)를 사용하여 20초 동안 etching 후 세척하고 건조하였다.

2. 주사전자현미경 관찰

각 실험군은 도재와 지르코니아 계면을 관찰하기 위해 주사전자현미경(Scanning electron microscope, S-4700, hitachi, japan)을 사용하였다.

Ⅲ. 결 과

Fig. 1은 도재분말과 liquid를 적용하지 않고 950°C에서 wash dentin firing을 거친 NNW 실험군의 주사전자현미경 사진이다. 등축조직을 이루는 0.2~0.5μm의 지르코니아 결정립이 규칙적이고 치밀한 구조를 이루었고, HF gel에 20초 동안 산부식시킨 영향은 관찰되지 않았다.

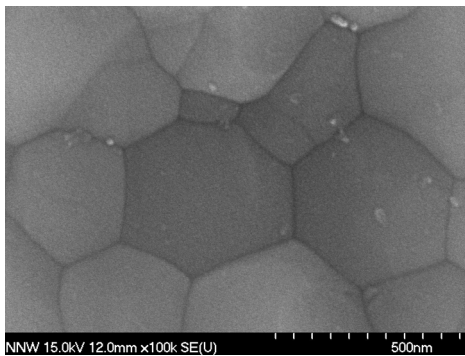


Fig. 1. Specimen NNW: Pure Y-TZP refired at 950°C after the recommended sintering process.

Fig. 2 DDW(thick layer)는 지르코니아와 도재의 계면을 관찰하기 위해 시편을 5°로 경사지게 절단하고 연마한 후 HF etching한 실험군으로 전장도재와 지르코니아 계면 관찰에서 도재와 지르코니아 결정립이 접촉하여 결합하고 있는 것이 관찰되었다.

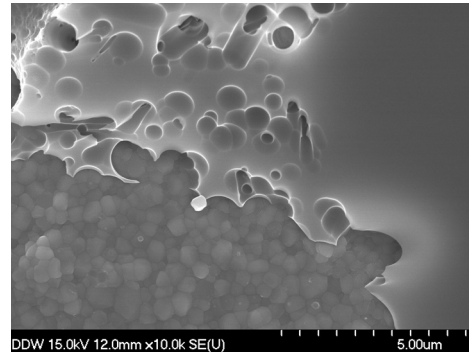


Fig. 2. Specimen DDW(thick layer): SEM observation of the HF etched polished taper section of the interface region.

Fig. 3은 수분을 사용하지 않고 상아질 도재 분말을 도포하고 소성한 NDW 실험군의 전자현미경 사진이다. 전장도재는 HF gel에 의해 거의 제거되었고 하부의 지르코니아 결정립들을 볼 수 있다. Fig. 3에서 지르코니아 결정립들은 NNW 실험군(Fig. 1)의 결정립과 매우 유사하게 관찰되었다.

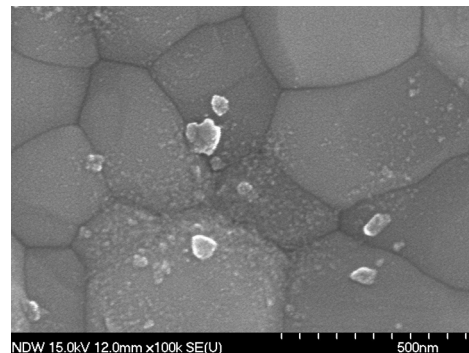


Fig. 3. Specimen NDW: image of etched surface showing the Y-TZP interface following removal of the veneering dentin after the firing of veneering powder particles without a liquid onto the Y-TZP at 950°C.

Fig. 4는 수분을 사용하지 않고 라이너 분말을 지르코니아 표면에 도포한 후 wash-dentin firing을 시행한 NLW 실험군의 표면 관찰 사진이다. 지르코니아 결정립 표면위에 소성한 라이너 입자가 관찰 되었으며 지르코니아 결정립의 형태는 전장도재 없이 950°C에서 wash-dentin firing한 NNW 실험군(Fig. 1)의 지르코니아 결정립 형태와 유사하였다.

Fig. 5는 지르코니아 표면에 증류수를 도포한 후

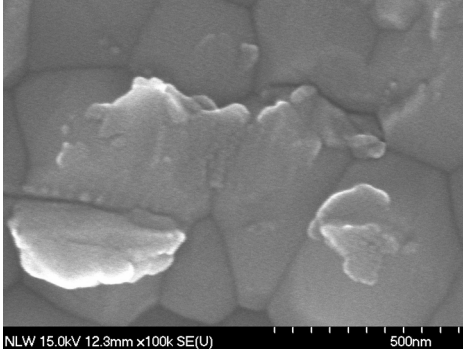


Fig. 4. Specimen NLW: image of etched surface showing the Y-TZP interface following removal of the veneering Zir-liner after the firing of veneering powder particles without a liquid onto the Y-TZP at 950°C.

wash-dentin firing하고 HF etching하여 관찰한 DNW 실험군이다. 지르코니아 결정립들은 수분없이 소성한 NNW 실험군 보다 지르코니아 결정립의 경계부분에서 미세한 균열현상의 시작은 관찰되었으나 명확하지는 않았다.

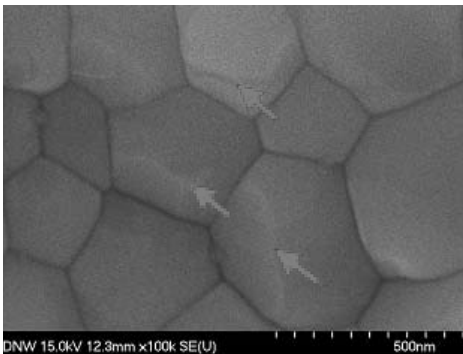


Fig. 5. Specimen DNW: surface grains of Y-TZP after etch applied with distilled water fired at 950°C.

Fig. 6은 상아질 도재와 증류수를 혼합하여 제조업자의 추천대로 750°C에서 소성하였다. 지르코니아 표면에 상아질 도재와 지르코니아 결정립의 경계에서 명확하지는 않지만 미세한 균열현상이 시작되는 것과 몇몇 지르코니아 결정립이 팽창한 모습을 볼 수 있다.

Fig. 7은 상아질 도재와 증류수를 혼합하여 wash-dentin firing하고 HF etching한 시편이다. Fig. 6과 비교해 보면 지르코니아 결정립의 표면에 상아질 도재가 광범위하게 부착되어 있고 지르코니아 결정립의 균열현상이 보다 명확하게 관찰되었다.



Fig. 6. Specimen DDD: surface grains of Y-TZP after etch removal porcelain applied with distilled water fired at 750°C.

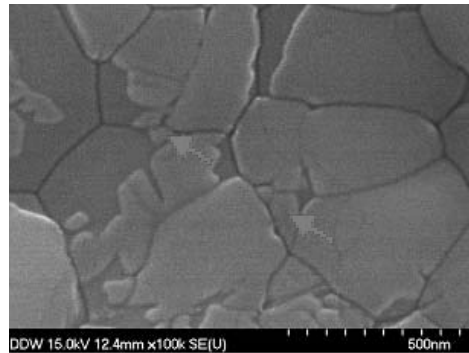


Fig. 7. Specimen DDW: extensive evidence of faceted Y-TZP grains following application of distilled water mixed with porcelain fired at 950°C.

Fig. 8은 상아질 도재를 Fig. 7에 비해 두껍게(1mm) 축성하고 wash-dentin firing한 다음 HF etching하였다. Fig. 7의 지르코니아 결정립에 비해 더 많은 균열현상이 관찰되었다.

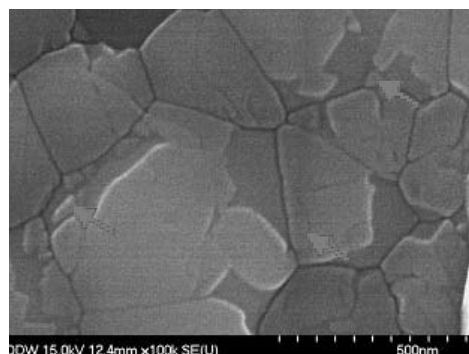


Fig. 8. Specimen DDW(thick layer): severe faceting of Y-TZP grains following application of a thick layer of porcelain with distilled water fired at 950°C.

Fig. 9는 전용의 지르라이너 용액을 도포한 후 wash-dentin firing 하였다. 증류수만을 도포한 Fig. 5의

DNW 실험군과 비교해 보면 지르코니아 결정립 표면에서 균열현상을 관찰할 수 있었다.

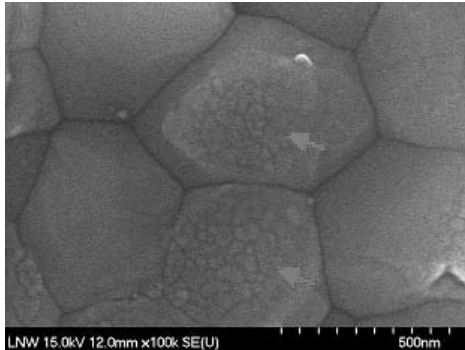


Fig. 9. Specimen LNW: surface grains of Y-TZP after etch applied with Liner liquid fired at 950°C.

IV. 고 찰

Fig. 1에서 수분이나 도재 분말을 적용하지 않고 wash-dentin firing한 실험군에서는 지르코니아 결정립의 균열현상을 관찰할 수 없었다. 또한 수분 없이 마른 도재 분말만을 적용하여 wash-dentin firing한 실험군에서도 지르코니아 결정립의 변화를 관찰할 수 없었다. 그러나 증류수나 전용의 리퀴드가 적용된 실험군에서는 지르코니아 결정립의 균열현상을 관찰할 수 있었고, 전장도재를 얇게 축성한 Fig. 7의 전자현미경 사진에 비해 전장도재의 축성이 두터웠던 Fig. 8 DDW(thick layer) 실험군에서 지르코니아 결정립의 균열현상이 넓은 범위에서 관찰 되었다. 이것은 축성한 도재에 포함된 수분이 많을수록 지르코니아 결정립의 균열현상이 더 많이 일어나는 것을 의미한다. 이러한 결과는 지르코니아 결정립의 균열현상은 수분이 중요한 작용을 한다는 것이다. 일반적으로 지르코니아 결정립의 균열현상을 일으키는 원인으로서는 수분에 의한 지르코니아의 노화(degradation)현상으로 수분과 접촉한 표면에서 정방정계의 상이 단사정계의 상으로 변형되면서 일어나며(Yoshimura et al, 1987), 이러한 상(phase) 변화는 표면을 거칠어지게 하며 미세균열을 일으킨다고 보고되고 있다(Chevalier et al, 1999; Lilley et al, 1990). Schubert 등(2005)은 수분의 라디칼이 지르코니아 결정립 내부로 확산되어 정방정계와 단사정계

의 상(phase) 사이에서 자유 에너지 차이가 증가되어 격자의 수축을 일으킨다고 보고하였다. 격자의 수축은 결정의 표면에서 인장응력을 유발하여 정방정계의 상과 단사정계의 상을 불안정하게 할 수 있으며 이러한 과정은 정방정계 결정의 크기와 구성에 의해 영향을 받는다고 보고하였다(Chevalier et al, 1999). 본 연구에서 관찰된 지르코니아 결정립의 균열현상은 Chevalier 등(1999)의 연구결과와 일치한다. 또한 관찰된 주사전자현미경의 사진의 결과는 Michael 등(2009)이 최근 발표한 논문의 결과와 거의 일치한다. Michael 등은 도재 분말 없이 수분만 적용한 경우에도 균열현상이 관찰되었으며 수분의 종류에 따라 지르코니아 결정의 미세균열 강도가 다르게 나타났다고 보고하였는데 본 연구에서는 도재분말 없이 증류수만을 지르코니아에 도포한 실험군에서는 명확한 변화를 관찰할 수 없었으며, 전용의 라이너 리퀴드를 도포한 실험군에서는 균열 현상이 관찰되었다. 그 이유는 첫째로 전용 리퀴드의 성분이 지르코니아 결정립 표면의 변화에 영향을 주었거나, 둘째로 시편을 소성하기 위해 도재로에서 예열하는 동안 점성이 높은 라이너 리퀴드는 증류수보다 수분 증발이 늦어 증류수에 비해 상대적으로 오랜 시간 동안 지르코니아 표면위에 남아있을 수 있었기 때문에 좀 더 많은 영향을 주었을 것이라고 생각된다. 그러나 이러한 의문점을 해결하기 위해서는 전용 리퀴드의 성분에 대한 정확한 분석이 필요하며 지르코니아가 수분에 노출되는 시간에 따라 지르코니아 결정립 변화에 차이가 있는지 연구가 필요하다.

소성 온도를 달리한 Fig. 5와 Fig. 6의 전자현미경 사진을 비교해 보면 상대적으로 높은 온도(950°C)에서 소성된 지르코니아 표면에서 더 심한 균열현상을 관찰 할 수 있었다. 이것은 최종 소성온도가 높을수록 지르코니아 결정립의 균열현상을 촉진한다는 것을 의미하고 Michael 등(2009)의 연구결과와 일치하였다.

전자현미경 관찰에서 전장도재와 지르코니아 계면에서 지르코니아 결정립의 균열현상을 일으키는 요인은 수분과 소성온도로 관찰되었다. 일반적으로 지르코니아는 수분이 존재하는 100~250°C의 온도에서 정방정계의 상에서 단사정의 상으로 변화속도가 가장 빠른 것으로 보고되고 있다(Chevalier et al, 2007). 도재 축성과정에서 사용

되는 수분은 소성 전 건조과정에서 수증기로 증발하게 되고 지르코니아 결정립은 수증기에 노출되게 된다. 이러한 현상은 전장도재 내부의 수분이 증발하는 동안 지르코니아 결정립은 정방정계의 상에서 단사정계의 상으로 전환(transformation)되고 지르코니아 결정립의 균열현상을 유발하여 전장 도재와 지르코니아의 결합력에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

금속도재보철물과 비교하여 지르코니아 보철물의 높은 실패율에 대한 많은 연구들이 보고되고 있다(Sailer et al, 2007; Fischer et al, 2007). 현재까지 잘 알려진 지르코니아 보철물의 실패요인으로는 열팽창계수의 차이에 따른 스트레스, 코어의 낮은 젖음성, 전장도재의 소성수축, 열과 스트레스로 인한 전장도재와 코어의 계면에서 지르코니아 결정의 상(phase)변태가 있다(De jager et al, 2005). 그러나 수분의 양이 지르코니아 결정립을 정방정계에서 단사정계로 변형을 유발하며 전장도재의 박리에 영향을 주는 것은 임상에서 잘 알려져 있지 않으며 지르코니아를 기초로한 재료에서 실패율 증가의 명확한 근거는 밝혀지지 않았다.

본 실험에서는 전자현미경을 이용한 지르코니아 표면 관찰에서 증류수나 전용의 리퀴드를 사용하지 않고 상아질 도재나 전용의 라이너 도재 분말을 도포한 실험군에서는 지르코니아 결정립과 전장도재 계면에서 지르코니아 결정립의 균열현상이 관찰되지 않았으나, 증류수나 전용의 리퀴드가 포함된 실험군에서는 지르코니아 결정립의 균열현상이 관찰되었다. 또한 상아질 도재의 경우 750℃보다 950℃에서 wash-dentin firing한 시편에서 보다 광범위한 지르코니아 결정립의 균열현상을 관찰할 수 있었고, 증류수만을 적용한 실험군에서는 명확한 변화는 관찰되지 않았으나, 전용의 라이너 리퀴드를 적용한 실험군에서는 지르코니아 결정립의 표면에서 균열현상이 시작되는 것을 관찰할 수 있었다. 이것으로 수분의 종류에 따른 차이는 있지만 수분과 소성온도가 지르코니아 결정립의 균열현상에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

위에 서술한 설명과 제안된 가설을 완벽하게 입증하기 위해서는 단면의 변화를 더 자세히 관찰할 수 있는 TEM(투과전자현미경) 관찰과 AFM(원자현미경) 관찰이 요구된다. 또한 지르코니아의 계면에서 이러한 변화가 도

재와 지르코니아 결합력에 어떠한 영향을 미치는지 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다.

V. 결 론

본 연구는 지르코니아와 전장도재의 결합력 개선을 위한 기초 연구로 전장도재와 지르코니아 결정립 계면을 평가하기위해 전자현미경 관찰을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수분이 포함된 전장도재 실험군에서 지르코니아 결정립의 균열현상이 관찰되었다.
2. 수분이 포함된 전장도재의 소성온도가 높은 실험군에서 지르코니아 결정립의 균열현상 범위가 넓게 나타났다.
3. 포함된 수분의 양이 많은 전장도재 실험군에서 지르코니아 결정립의 균열현상 범위가 넓게 나타났다.

참 고 문 헌

- Aboushelib MN, Jager N, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations. Dent Mater, 21, 984-991, 2005.
- Bagby M, Marshall SJ, Marshall GW. Metal ceramic compatibility: A review of the literature. J Prosthet dent, 63, 21-25, 1990.
- Chevalier J, Calès B. and Drouin JM. Low-temperature aging of Y-TZP ceramics. J Am Ceram Soc, 82, 2150-2154, 1999.
- Chevalier J, Gremillard L, Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. Annu Rev Mater Res, 37, 1-32, 2007.

- Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res*, 23(1), 45-61, 1989.
- Coffey JP, Anusavice KJ, DeHoff ph, Lee RB, Hojjatie B. Influence of contraction mismatch and cooling rate on flexural failure of PFM systems. *J Dent Res*, 67, 61-65, 1988.
- De Jager N, Pallav P, Feilzer AJ. The influence of design parameters on the FEA-determined stress distribution in CAD-CAM produced all-ceramic dental crowns. *Dent Mater*, 21(3), 242-51, 2005.
- Fischer J, Stawarczyk B, Tomic M, Strub J.R. and Hämmerle CH. Effect of thermal misfit between different veneering ceramics and zirconia frameworks on in vitro fracture load of single crowns. *Dent Mater*, 26(6), 766-772, 2007.
- Garvie RC, Nicholson PS. Phase Analysis in Zirconia Systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 55, 303-305, 1972.
- Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. *Ceram Steel Nat*, 258, 703-704, 1975.
- Hammerle CHF. Success and failure of fixed bridge-work. *Periodontal 2000*, 4, 41-51, 1994.
- Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of ZrO_2 - Y_2O_3 solid electrolyte after ageing. *Solid State Ionics*, 3, 4, 489-95, 1981.
- Lilley E. Review of low temperature degradation of tetragonal zirconia ceramics. In: Tressler RE, McNallen H, editors. *Ceramics transactions*, vol. 10., Corrosion and corrosive degradation of ceramics. Westerville, OH: American Ceramic Society, 387-406, 1990.
- McCabe J, Walls A. *Applied dental materials* (8th ed.). Blackwell Science, 1998.
- Michael JT, Michael VS, Norbert T. SEM observations of porcelain Y-TZP interface. *Dental Materials*, 25, 857-862, 2009.
- Rahaman MN, Yao A, Bal SB, Garino JP, Ries MD. Ceramics for prosthetic hip and knee joint replacement. *J Am Ceram Soc*, 90(7), 1965-1988, 2007.
- Sailer I, Feher A, Filser F, Luthy H, Gauckler LJ, Scharer P, Hammerle HF. Prospective study of zirconia posterior fixed partial dentures: 3-year follow-up. *Quintessence Int*, 37, 41-49, 2006.
- Sailer I, Fehér A, Filser F, Gauckler LJ, Lüthy H, Hämmerle CH. Five year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures. *Int J Prostodont*, 20(4), 383-388, 2007.
- Saint Gobain D. Information on breakages reported on Prozyr-zirconia heads. <http://www.prozyr.com/PAGESUK/Biomedical/figures.htm>, 2004.
- Schubert H, Frey F. Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: neutron experiments and stability considerations. *J Eur Ceram Soc*, 25, 1597-1602, 2005.
- Suansuwan N, Swain MV. New approach for evaluating metal-porcelain interfacial bonding. *Int J Prosthodontics*, 12, 547-552, 1999.
- Subbarao EC. Zirconia-an overview. In: A.H. Heuer and L.W. Hobbs, Editors, *Science and technology of zirconia*. Columbus, OH: The American Ceramic Society, 1-24, 1981.
- Tholey M, Swain MV, Waddel JN. Influence of the bonder on the adhesion of porcelain to machined titanium as determined by the strain energy release rate. *Dent Mater*, 23

(7), 822-828, 2007.

Vultvon SP, Nilner K. ALL-ceramic fixed partial dentures designed according to the DC-Zircon technique. A 2-year clinical study. J Oral Rehabil, 32, 180-187, 2005.

Yoshimura M, Noma T, Kawabata K, Somiya S. Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP. J Mater Sci, 6, 465-467, 1987.