

## 지르코니아의 소결 후 특성

김민정, 김임선\*, 최병환\*, 김원기\*

경북대학교 의용생체공학과, 대구보건대학교 치기공과\*

## Surface Characteristics of Ground and Post-Sintered Zirconia

Min-Jeong Kim, Im-Sun Kim\*, Byung-Hwan Choi\*, Won-Gi Kim\*

Department of Medical & Biological Engineering, Graduate School, Kyungpook National University

Department of Dental Technology, Daegu Health College\*

### [Abstract]

**Purpose:** It is to compare and evaluate the change of the wear rate and phase variation of the Zirconia before and after the sintering after the grinding by a high speed equipment manufactured for the Zirconia.

**Methods:** The specimen of the sintered Zirconia was manufactured as size of 15mm × 15mm × 2mm. The grinding has been applied to each of all pieces of each test groups for a minute fit for each condition at same speed of 50,000 rpm by a diamond bur at high speed handpiece with injection of the air and water. For the observation of the surface before and after the sintering of the each test piece, the cross section of it was observed as 100 magnification by a scanning electron microscope after it was coated by PT, and the diffraction analysis was performed by XDR to compare the crystal phase of the Zirconia. The average surface roughness value of all specimens were evaluated. The wear test was performed at room temperature by applying a load of 1kg for 120,000 cycles for the chewing period 6 months. Wear was analyzed for the enamel cusps by measurement of the vertical substance loss with a laser scanner.

**Conclusion:** The phase variation from the tetragonal phase to the monoclinic phase was confirmed in the test group of the pre-sintered Zirconia after the grinding, and the value of the surface roughness and the wear rate was increased in experimental group.

○Key words : grinding, handpiece, sintering, zirconia

교신저자	성명	김 임 선	전화	053-320-1367	E-mail	daylight76@hanmail.net	
	주소	대구시 북구 태전동 산 7번지 대구보건대학교 치기공과					
접수일	2016. 6. 20		수정일	2016. 9. 9		확정일	2016. 9. 20

## I. 서 론

지르코니아 수복물은 단일 수복물 뿐 아니라 여러 치아의 고정성 수복물, 포스트, 임플란트 지대치, 교정용 브라켓 등 다양한 영역에서 사용이 가능해지고 있다 (Manicone et al, 2007).

Heintze 등의 문헌에 따르면, 지르코니아와 장식도재 이중구조를 갖는 완전도재관의 3년간 도재부분 파절 발생률은 54%로써 금속도재관의 34%보다 높은 것으로 조사되었다 (Heintze et al, 2010). 지르코니아와 장식도재 이중구조 문제점을 극복하고 이중구조 제작에 필요한 과도한 치아삭제를 피하기 위해 완전 지르코니아 보철물의 수요는 계속 증가하고 있는 추세이다 (Soo-Ah Jang et al, 2013).

보철물 장착 시 적절한 교합관계를 부여하거나, 부적절한 보철물 외형의 수정, 수복물 변연의 마무리, 심미적 외관의 개선 등의 과정이 필요하다. 지르코니아 보철물의 교합조정은 지르코니아의 높은 표면경도로 인하여 카바이드계 절삭기구로는 시행할 수 없으며 다이아몬드 입자가 포함된 절삭기구를 이용해야만 하는데, 이러한 교합조정 과정을 거친다면 필연적으로 거친 표면이 만들어진다 (Manicone et al, 2007). 연삭작업은 거친 표면을 부드러운 표면 상태로 만들어야 심미성을 높일 뿐 아니라, 대합되는 자연치의 법랑질 마모를 감소시키는 효과를 가져온다. (Sakaguchi, 1986) 연삭시 지르코니아 표면에 chipping이나 균열을 줄이기 위해 주수가공이나 Air-jet 기능이 도움이 된다 (Bae, 2011).

지르코니아는 온도와 압력에 의해 단사정계(monoclinic phase), 정방정계(tetragonal phase), 등축정계(cubic phase)의 3가지 형태로 형성 된다 (Helvey et al, 2007). 등축정계의 경우 2370°C 이상에서 안정적이고 적당한 기계적 성질을 나타내는 형태로서, 빛을 일직선으로 투과시키고 정사각형의 옆면을 가진 형태를 말한다. 정방정계는 빛을 일직선으로 투과시키고 직사각형의 옆면을 가지고 있는 형태로서, 1170-2370°C에서 안정적이고 기계적 성질을 강화시킨다. 단사정계는 빛을 굴절시키고 평행육면체 형태를 가지고, 1170°C 이상에서 안정적이고 기계적 성질을 약화 시킨다 (Vagkopoulou et al, 2009). 치과 영역에서는 이러한 지르코니아 형태 중 기계적 성질을 강화

시킬 수 있는 정방정계 형태가 사용된다. 이러한 사용을 위해 실온에서 지르코니아의 상변이를 조절하고 안정시킬 목적으로 yttria( $Y_2O_3$ ), ceria( $CeO_2$ ) 등과 같은 몇 가지의 산화금속이 첨가되어 결정구조를 형성하는데, 이를 안정화 지르코니아(상전이를 완전히 억제된 형태) 혹은 부분 안정 지르코니아(첨가하는 산화금속의 양을 줄여 약간의 상전이가 가능한 형태) 라고 한다 (Vagkopoulou et al, 2009). 현재 치과영역에서 많이 사용하고 있는 지르코니아의 형태는 yttria( $Y_2O_3$ ) 를 첨가하여 실온에서 정방정계의 형태로 안정화된 부분 안정화 정방정계 지르코니아(yttria-stabilized tetragonal polycrystal: Y-TZP) 로써, 특히 3mol%의 yttria가 첨가된 정방정계 지르코니아(3Y-TZP) 가 가장 뛰어난 기계적 성질을 가진 것으로 보고되고 있다 (Kisi et al, 1998). 지르코니아에 열이 가해지면 그로인하여 노화현상이 일어나고, 이는 정방정계에서 단사정계로의 상변이를 의미하며, 그 결과 기계적 성질의 약화를 가져오게 된다 (Piconi et al, 1999).

최근 몇 년 간 가장 잘 알려진 치과 수복재의 특성 가운데 하나는 임상적으로 중요한 표면 거칠기이다. 만일 수복재의 외부 표면이 거칠다면, 치은염이나 치주염, 주변 치아에 대한 물리적 자극, 치태 형성 및 부착과 같은 문제들이 발생할 수 있다. 매끈한 표면은 환자의 편안함을 위해서도 중요하다 (Quirynen, 1994).

상이한 마감 기법과 연마 기법이 치과 수복재의 표면 거칠기에 미치는 영향이 연구, 평가되었다 (Jones, 2004). 도재의 경도와 마모는 강한 상관관계가 없으며, 마모는 도재의 미세구조, 접촉면의 거칠기, 환경적인 영향들에 강하게 연관되어 있다고 보고하였다. 그러한 이유 때문에 치과적 수복재의 표면 거칠기에 대한 각각의 마무리와 연마 방법의 효과도 여러 문헌에서 보고되고 있다 (Sara?c 2007). 수복물의 교합조정은 보철 표면의 변화를 초래할 수 있고, 치료실내 교합조정에 따른 활택한 표면 또는 거친 표면은 대합치의 마모에 영향을 줄 수 있다 (Siegel, 1999). 레진이나 도재의 자연치에 대한 대합치 마모 가능성에 대한 연구는 많이 이루어 왔으나, 지르코니아 보철물이 법랑질 마모에 미치는 영향에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 본 연구의 목적은 지르코니아 전용 고속 기구를 이용하여 연삭 한 후 sintering 전, 후 지르코니아의

표면 거칠기 변화, 상변이, 마모를 관찰하기 위함이다.

## II. 연구 방법

### 1. 시편 제작

지르코니아 블록은 Prettau®(Zirkonzahn, Italy)을 사용하였다. 지르코니아 블록은 소결 전 15개씩 제작 한 후 지르코니아 전용 소결로(Kavo Therm® Kavo, Germany)에 넣고 실온에서 1000℃에서 20분 동안 유지하고, 1450℃에서 120분간 유지한 후 소결하였다. 소결된(Sintered) 지르코니아 시편은 직경 15mm×15mm×2mm로 시편이 제작되었다(Masayuki et al, 1990)(Table 1).

Table 1. Group of specimens

Group		Surface Treatment	N
Pre Sintered Zirconia	N	Control(No Grinding)	15
	A	50,000 Rpm + Air Grinding	15
	AW	50,000 RPM + Air/Water Grinding	15
Post Sintered (1450℃) Zirconia	S-N	Control(No Grinding)	15
	S-A	50,000 RPM + Air Grinding	15
	S-AW	50,000 RPM + Air/Water Grinding	15

### 2. 실험 방법 및 분석

완성된 모든 시편들은 표면 거칠기를 평가하기 위해 Roughnes (Surftest SV-400, Mitutoyo, Instrument, Tokyo, Japan)를 측정 하였다. 평균 거칠기(Ra)는 각 시편당 10회 측정 후 평균값으로부터 구했으며, 다이아몬드 버(Komet coarse Zr 6881-016, 150µm, Germany) 장착된 고속 핸드피스(Perfecta 900, W&H, Austria)에 50,000rpm의 동일한 속도로 Air, 주수(Water) 하에서 1분씩 연삭하였고, SEM 관찰실험 시편도 동일한 조건에서 준비하였다.

각 시편의 Sintering 전, 후 표면관찰은 각 실험군당 평균 표면 거칠기에 가장 근접하는 시편을 선정하여 단면을 PT로 코팅한 후 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6700F, Jeol, Tokyo, Japan)을 이용하여 100배의 배율로 관찰하였다.

연삭 후의 sintering 전, 후 지르코니아 결정상 변화 비교는 XRD(MAXima\_X XRD-7000, Shimadzu, Japan)를 이용하였으며, 측정 회절각(2θ)은 0.02° 측정 간격으로 30°에서 100°까지 측정, 분석하였다. 거칠기에 따른 마모에 사용된 시편은 sintering 후 완성된 지르코니아 시편을 사용하였다. 마모 테스트는 6개월 저장주기에 해당하는(Sakaguchi, 1986) 120,000 주기 동안 1kg의 하중과 5mm 스트로크, 1Hz의 주파수를 지속적으로 적용해 실온에서 실시하였다.

지르코니아 시편과 enamel 대합치들이 chewing 실험 장치(EMP400, Korea)에 장착하여 좌, 우 2체 마모운동을 하였다. 그리고 구강 환경을 재현하기 위해 정제수가 사용되었다. 마모 실험 전, 후에 치아를 scanning(D700, 3Shape, Copenhagen, Denmark) 하고 전, 후의 결과를 중첩시켜 마모량을 계산하였다.

### 3. 통계 분석

각 군의 거칠기 값의 결과와 소결 후 지르코니아 시편 마모량은 SPSS Ver 13.0 for windows(SPSS INC., U.S.A)를 이용해 일원 배치 분산 분석(One-way ANOVA)과 Tukey HSD 사후 검정(post-hoc test)을 실시 하였다. 유의 수준은 0.05이하로 검증하였다.

## III. 결 과

Table 2. The mean value of Zirconia Roughness

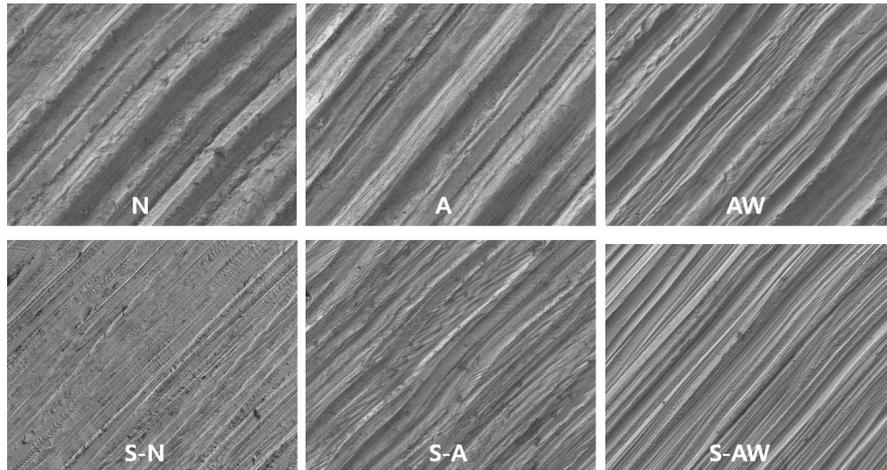
(µm)

Group	Roughness(Ra)	
	Mean	S.D
Pre Sintered Zirconia	No Grinding N	8.67 <sup>a</sup> 0.61
	Air Grinding A	8.29 <sup>a</sup> 0.38
	Air/Water Grinding AW	8.27 <sup>a</sup> 0.39
Post Sintered Zirconia	No Grinding S-N	3.23 <sup>b</sup> 0.25
	Air Grinding S-A	2.82 <sup>b</sup> 0.28
	Air/Water Grinding S-AW	3.15 <sup>b</sup> 0.22

Same lowercase letter is no significant different (P > 0.05).

Pre Sintered Zirconia에서 대조군(N)이 실험군(A, AW)보다 거칠기 값(8.67 $\mu\text{m}$ )이 높았다. Post Sintered Zirconia에서도 대조군(S-N)이 실험군(S-A, S-AW) 거

칠기 값(3.23 $\mu\text{m}$ )이 높았다. 소결된(Post Sintered) 지르코니아 실험군에서는 S-A(2.82 $\mu\text{m}$ ) 보다 S-AW(3.15 $\mu\text{m}$ )의 평균 거칠기 값이 증가 하였다(Table 2).

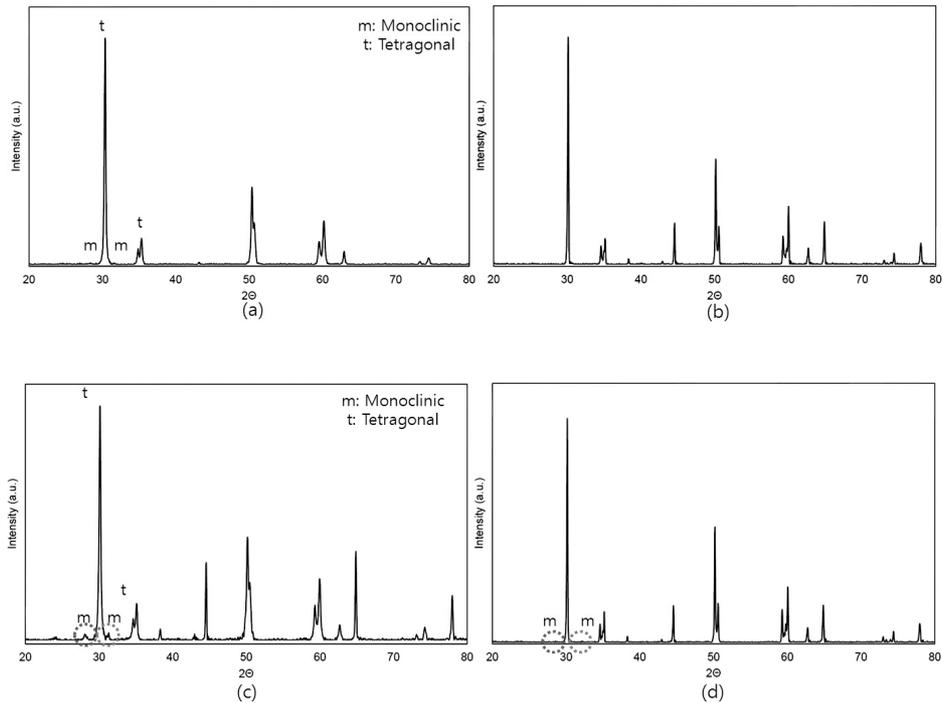


(SEM photomicrographs, magnification 100 $\times$ )

Fig. 1. Representative images of pre-sintered zirconia surface

지르코니아를 연삭한 후 소결 전, 후 지르코니아 표면의 형상 분석을 위하여 주사전자현미경으로 100배 배율로 관찰하였다. Post Sintered Zirconia 그룹에서 대조군

(S-N)은 소결 전보다 소결 후 표면이 치밀한 양상을 나타내었다. S-A군보다 S-AW군의 표면에서 비교적 거친 표면이 관찰되었다(Fig. 1).



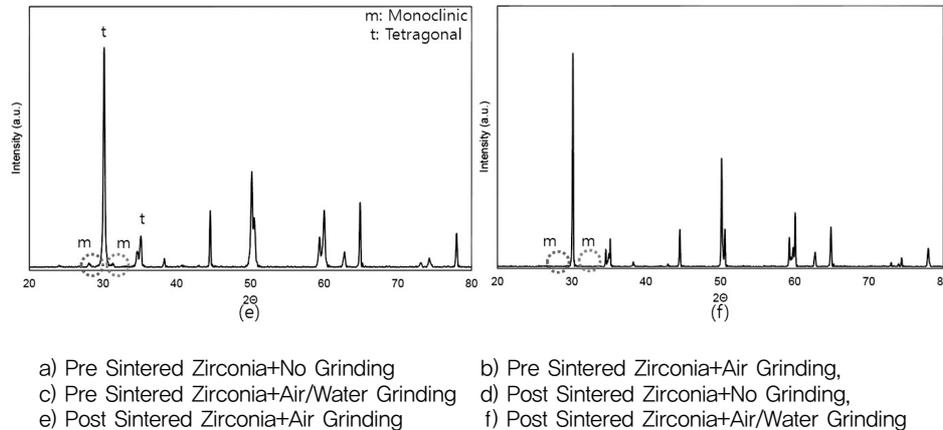


Fig. 2. X-ray diffraction patterns zirconia

연삭 과정 중에서 정방정(tetragonal phase)이 단사정(monoclinic phase)으로 변화되었는지를 보기 위한 X-선회절 분석 결과는 <Fig. 2>와 같다. 소결 전 연삭된 지르코니아 실험군(A, AW)에서는 정방정(tetragonal phase)에서 단사정(monoclinic phase)으로의 상변이(28~32θ)가 확인되었다. 대조군(N, S-N)과 소결 후 지르코니아 실험군(S-A, S-AW)에서는 정방정(tetragonal phase)을 나타내는 피크만 관찰되어 상변이를 관찰 할 수 없었다(Fig. 2).

마모량은 대조군(S-N)군에서 0.335의 수치로 낮은 대합치 마모량을 보였고, 실험군 S-AW에서는 1.283의 수치로 높은 대합치 마모량을 나타내었다(Table 3).

Table 3. The volume loss(mm³) after 120,000 loading

Group	Before(mm³)	After(mm³)	Variation(%)	
S-N	2.9601 (0.0371) <sup>a</sup>	2.9502 (0.0301) <sup>a</sup>	0.335	
Post Sintered Zirconia	S-A	0.9450 (0.0040) <sup>b</sup>	0.9336 (0.2210) <sup>b</sup>	1.207
	S-AW	0.6725 (0.0921) <sup>c</sup>	0.6639 (0.0470) <sup>c</sup>	1.283

Same lowercase letter is no significant different (P > 0.05).

#### IV. 고찰

교합 조정 등에 의한 절삭은 지르코니아 표면 거칠기의 증가를 유발하고 이는 대합치 법랑질의 마모에 영향을 미

칠 수 있으며, 굴곡 강도의 저하를 야기할 수 있다는 여러 연구결과들이 보고되어 왔다(Siege, Fraunhofer 1999). 연마에 의한 지르코니아 상변이는 주로 안정화된 정방정상이 단사정으로 변이하는 것으로 알려져 있으며 일반적으로 Y-TZP의 물성 저하는 대부분 이러한 상변이의 결과에 기인한다(Kara koca, Yilmaz, 2009).

지르코니아 상변이의 분석 및 평가를 위해 XRD analysis를 사용하였다. 이는 시편에 X-ray를 조사한 후 굴절되는 각을 측정, 결정구조를 파악하는 방법이다. 절대적 결정구조 판단은 어렵지만 기존 데이터를 바탕으로 상대적 결정구조를 판단하기 용이한 방법으로 상변이 관찰에 일반적으로 사용한다(Lee, 2012). 지르코니아 XRD 분석에서는 주로 28~32θ 부근에서 대표적 정방정상 peak 및 단사정상 peak를 이용하여 상변이 양상을 관찰한다. 대조군에서 100% 정방정상의 분포를 보였으며 실험군에서는 단사정상 피크가 명확하고 재현성 있게 발견되어 단사정상으로의 변이를 확인할 수 있었다(Denry, Holloway, 2006).

본 실험에서도 대조군은 상변이가 관찰되지 않아 정방정상의 분포를 보인다고 할 수 있고 소결전 실험군에서는 변화가 관찰됨으로서 절삭의 시행이 상변이를 유발할 수 있다는 선행연구(Lee, 2014)와 유사한 결과를 나타내었다. 그리고 Sato와 Shimada는 지르코니아가 물, 습기, 체액, 고압증기멸균에 닿았을 때, 느린 속도의 상변이가 일어남을 밝혀냈다(Sato, Shimada 1985).

본 실험 결과 소결 전(Pre-sintered) 연삭된 지르코니

아 A, AW 군에서 정방정계(tetragonal phase)에서 단사정계(monoclinic phase)로의 상변이가 확인되었고, 소결 후(Post-sintered) 연삭된 지르코니아 S-A, S-AW 군에서는 상변이가 관찰되지 않았다. 이는 J-E Kwon의 연구 결과에서 밝힌것처럼 단사정의 지르코니아가 소결 후에 대부분 정방정계의 지르코니아로 상변태 되어 안정화 되었음을 나타내는 것으로 보인다. 일반적으로 상변이에 기여할 수 있는 인자로는 연마시 발생하는 열, 응력등을 생각할 수 있으며 발생하는 응력은 연마기구의 종류, grit size, motor speed, 연마시 적용되는 힘 등에 영향을 받는다. 적당량의 상변이는 TZP의 변태 강화 기전에 의해 강도의 저하를 방지하거나 오히려 강도를 증가시킬 수 있다(Kosmac T et al, 2000). 하지만 연마에 의해 표면에 발생한 균열, 결함 및 응력층은 대부분 강도의 저하에 기여한다(Karakoca, 2009). 대조군이 실험군보다는 지르코니아가 대합치를 적게 마모시키는 결과를 보였으며, S-A군과 S-AW 군의 경우 선행연구 결과((Seghi, 1991)와 동일하게 대합치(자연치)에서는 재료의 거칠기가 클수록 대합치의 마모량이 컸다. 도재수복물의 교합조정은 도재 표면의 변화를 초래하는 통상적인 임상과정이며 치료 실내 교합조정에 따른 활택한 표면 또는 거친 표면은 대합치의 마모에 영향을 줄 수 있다(Jones, 2004).

지르코니아 표면의 상변이, 거칠기 조건은 제조사의 지시에 따라 표면처리 및 연마과정이 동반되어야 한다. 또한 연삭등의 처리가 지르코니아 보철물의 물성 감소를 시킬 수 있으므로 각각의 과정에서 정확한 보철물의 제작을 통해 삭제량을 최소화 할 필요가 있다(Lambrechts, 1989). 연구의 한계점은 마모 측정시 대합치의 형태가 변함에 따라 부하력이 일정치 않았다는 연구결과도 있어(Heintze, 2005) 결과분석에 제한이 따른다. 또한 마모 재현 실험장치마다 다른 양상의 결과가 나올 수 있으므로 추가적 연구 결과와 함께 분석을 하는 것도 필요하다. 그리고 최종 완성된 지르코니아가 실제적으로 중요한 구강내 환경조건과 연삭된 지르코니아의 하악골의 운동과 저작 강도가 미치는 영향은 재현되지 않았다. 그리고 대합치와 지르코니아의 2체 마모만 시행이 되었는데, 3체 마모 추가 실험 연구가 필요하다. 이러한 점을 보완하여 구강내 환경과 보다 유사한 연구가 계속 되어야 할 것이다.

## V. 결 론

연삭한 Zirconia를 Sintering 전, 후 표면 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 연삭된 지르코니아 소결 전 실험군에서는 정방정에서 단사정으로의 상변이가 확인되었다.
2. 실험군에서 연삭 후 지르코니아의 표면 거칠기, 마모량 증가가 관찰되었다.

## REFERENCES

- Denry I, Holloway JA. Microstructural and crystallographic surface changes faer grinding zirconia-based dental ceramics, J Biomed Mater Res, 76B, 440-48, 2006.
- Heintze SD, Rousson V. Survival of irconia-and metal-supported fixed dental prostheses: a systemic review. Int J Prosthodont, 23: 493-502, 2010.
- Heintze SD, Zappini G, Rousson V. Wear of ten dental restorative materials in five wear simulators - results of a round robin test. Dent Mater, 21, 304-317, 2005.
- Helvey GA. Zirconia and computer-aided design/computer-aided manufacturing (CAD/CAM)dentistry. Functional Esthet Rest Dent, Series J(3), 28-39, 2007.
- Kim HJ, Lim HP, Park YJ, Vang MS. Effect of zirconia surface treatments on the shear bond strength of veneering ceramic. J Prosthet Dent, 105, 315-322, 2011.
- Karakoca S, Yilmaz H. Influence of surface treatments on surface roughness, phase transformation, and biaxial flexural strength of Y-TZP ceramics. J Biomed Mater Res,

- 91B, 930-937, 2009.
- Kosmac T, Oblac C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. *J Biomed Mater Res*, 53, 304-313, 2000.
- Kisi EH, Howard C. Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation. *Key Engineering Materials*, 153, 1-36, 1998.
- Lee JH, Lee SJ, Lee JY, Ki SH, Lee JM, Properties of the machinability of dental zirconia using a handpiece and the zirconia brazing. *The Korean Welding Joining Society Spring*, 176-176, 2013.
- Kim JE, Analysis on the bonding characteristics of interface between zirconia and veneered porcelain. Graduate school of Kyung Hee University, 2007.
- Lee JY, The effects of surface grinding and polishing on the phase transformation and Flexural Strength of Zirconia. Graduate school of Chosun University, 2014.
- Jones CS, Billington RW, Pearson GJ. In vivo perception of roughness of restoration. *Br Dent J*, 196, 42-45, 2004.
- Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *J Dent*, 35(11), 819-826, 2007.
- Lambrechts P, Braem M, Vuylsteke-Wauters M, Vanherle G. Quantitative in vivo wear of human enamel. *J Dent Res*, 68, 1752-1754, 1989.
- Masayuki K, Kunio I, Norihiko K. Effects of Zirconia Addition on Fracture Toughness and Bending Strength of Dental Porcelains. *J Dental Mat*, 9(2), 181-192, 1990.
- Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 20(1), 1-25, 1999.
- Quirynen M. The clinical meaning of the surface roughness and the surface free energy of intra-oral hard substrata on the microbiology of the supra- and subgingival plaque: results of in vitro and in vivo experiments. *J Dent*, 22 Suppl 1, S13-6, 1994.
- Saraç D, Turk T, Elekdag-Turk S, Saraç YS. Comparison of 3 polishing techniques for 2 all-ceramic materials. *Int J Prosthodont*, 20, 465-468, 2007.
- Sakaguchi RL, Douglas WH, DeLong R, Pintado MR. The wear of a posterior composite in an artificial mouth: A clinical correlation. *Dent Mater*, 2, 235-240, 1986.
- Jang SA, Kim YY, Park WH, Lee, YS. Comparative study of fracture strength depending on the occlusal thickness of full zirconia crown. *J Korean Acad Prosthodont*, 51, 160-166, 2013.
- Sato T, Shimada M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO<sub>2</sub> poly crystals by annealing under controlled humidity conditions. *J Amer Ceram Soc*, 68(12), C320-C322, 1985.
- Seghi RR, Rosenstiel SF, Bauer P. Abrasion of human enamel by different dental ceramics in vitro. *J Dent Res*, 70, 221-225, 1991.
- Siegel SC, Fraunhofer JA. Dental cutting with diamond burs: heavy-handed or light-touch. *J Prosthodont*, 8, 3-9, 1999.
- Steiner M, Mitsias ME, Ludwig K, Kern M. In vitro evaluation of a mechanical testing chewing simulator. *Dent Mater*, 25, 494-499, 2009.
- Bae TS, Properties of Dental CAD/CAM Zirconia. *Korean Dental Association*, 49(5), 260-264, 2011.
- Vagkopoulou T, Koutayas SO, Koidis P. Zirconia indentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic. *Eur J Esthet Dent*, 4(2), 130-151, 2009.