

투고일 : 2011. 4. 13

심사일 : 2011. 4. 15

게재확정일 : 2011. 5. 9

CAD/CAM 지르코니아 재료의 특성

전북대학교 치의학전문대학원 치과생체재료학교실

배 태 성

ABSTRACT

Properties of Dental CAD/CAM Zirconia

Department of Dental Biomaterials, School of Dentistry, Chonbuk National University

Tae Sung Bae

Zirconia (ZrO_2) is a crystalline dioxide of zirconium. Dental zirconia blocks for CAD/CAM are usually fabricated with powders of tetragonal zirconia polycrystals (TZP) stabilized with 3mol% yttria. Because of its mechanical properties similar to those of metals and color similar to tooth, it is evaluated to attain the two purposes at a time, strength and aesthetic in prosthetic dentistry. The ability of transformation of Y-TZP from tetragonal to monoclinic helps to prevent crack propagation and contributes the increase of strength and fracture toughness. Two different types of blocks, soft and hard, are used to prepare the zirconia frameworks. The fully-sintered block is difficult in machining, so pre-sintered soft 3Y-TZP block is usually used to mill by computer aided machining.

Key words : tetragonal zirconia polycrystals(TZP), stress-induced phase transformation

I. 서론

심미수복용 세라믹 재료로서 1960년대 초반 포세린(porcelain)이 도입되었지만 취성이 커서 낮은 인장응력이 작용하는 상태에서 쉽게 파절이 일어나는 문제점으로 인해 널리 보급되지 못하였다. 이후 Weinstein 등(1962)에 의해 상대적으로 큰 열팽창을 보이는 류사이트(leucite) 결정을 함유하는 포세린이 개발되면서 금속과 포세린을 결합한 metal-ceramic system이 도입되었다. metal-ceramic system은 포세린의 우수한 심미성과 금속의

높은 파괴인성의 장점을 결합시킨 것으로서 현재까지도 치과임상에서 활용되고 있다. 그렇지만 하부의 강화 금속부에서 일어나는 변연부 금속의 노출, 금속과 포세린과의 결합실패, 금속산화물의 확산에 의한 치은부 조직의 변색, 불투명재에 의한 빛의 차단 반사로 일어나는 보철물의 명도 증가 및 치은부에서의 shadow 발현 등이 문제점으로 지적되고 있다 (Yamamoto, 1987; Piddock과 Qualtrough, 1990). 또한 하부구조로 사용되는 금속 코핑(coping)은 주조과정에서 발생하는 왁스 패턴의 변형, 매몰재의 팽창과 수축의 조절, 금속과 매몰재 사

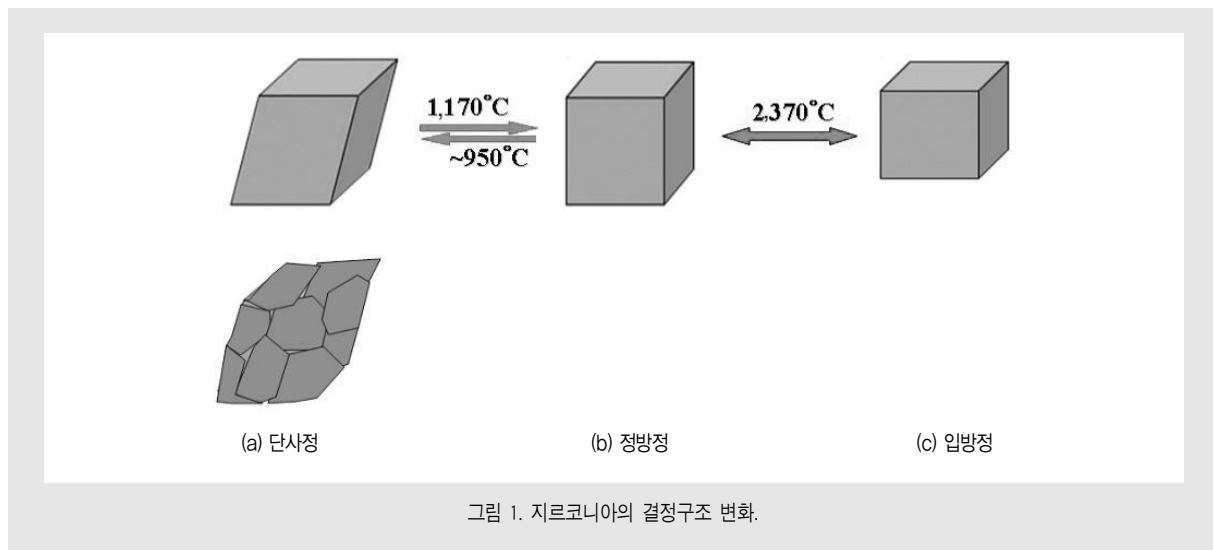
이의 반응, 구조결합 및 마무리 연마 등의 면에서 많은 어려움을 안고 있다(Anusavice, 2003).

근래 세라믹 재료의 제조와 가공 기술이 크게 진보하면서 심미적인 측면에서 한계를 보인 metal-ceramic 대신 all-ceramic 수복에 대한 관심이 증가하고 있으며, 특히 CAD(computer-aided design)/CAM(computer-aided milling)을 활용한 보철물 제작방법이 보편화되면서 강도와 심미성이 우수한 지르코니아 세라믹을 사용한 수복물 제작이 증가하고 있는 추세이다.

II. 지르코니아계 재료의 종류

지르코니아(zirconia)는 금속원소인 지르코늄(zirconium, Zr)의 산화물(ZrO_2)을 일컫는 말로서, 천연산 단사정 지르코니아(baddeleyite) 또는 지르콘($ZrSiO_4$)을 원료로 사용하여 제조하고 있다. 지르코니아는 상온에서 백색의 고체이고, 융점이 높기 때문에 내열성 재료로 사용되고 있다. 순수 지르코니아는 온도가 상승함에 따라서 1,170°C까지는 단사정(monoclinic), 1,170°C로부터 2,370°C까지는 정방정(tetragonal), 그 이상의 온도로부터 녹는점인

2,680°C까지는 입방정(cubic) 상으로 존재하며, 온도를 내리면 다시 입방정, 정방정, 단사정 상으로 상변태가 일어난다(Christel 등, 1989). 정방정이 단사정으로 상변태되는 과정은 급냉으로도 억제할 수 없는 매우 빠른 마르텐사이트 변태이고, 이 과정에서 나타나는 3~5%의 부피팽창으로 인해 자기파괴가 일어나므로 순수 지르코니아는 강도용 소재로서 사용할 수 없었다(그림 1). 그렇지만, 순수 지르코니아에 MgO , CaO , CeO_2 및 Y_2O_3 등의 금속산화물을 적당량 첨가하여 입방정 영역에서 소결하고, 이것을 입방정과 정방정의 공존 영역에서 열처리하여 상전이를 억제하면 입방정 기지 내에 정방정이 석출되어 온도변화에 따른 상전이를 억제하는 것이 가능하다(Evans 와 Heuer, 1980; Messing 등, 2006). 이트리아(yttria, Y_2O_3)를 3~8mol% 첨가하여 안정화한 지르코니아는 실온에서 정방정과 입방정이 공존하며, 이것을 부분안정화 지르코니아(partially stabilized zirconia : PSZ)라고 부른다. 지르코니아는 상전이를 완전하게 억제한 완전안정화 지르코니아 보다도 첨가제의 양을 조금 줄여 부분적으로 상전이를 억제한 부분안정화 지르코니아 쪽이 기계적 성질이 더 우수한 것으로 알려져 있다. 치과재료를 비롯한 생체재료로서 사용되는 지르코니아는 이트리아를 3mol% 첨가하여 안정화시킨 정방정



임상가를 위한 특집 1

지르코니아 다결정체 (yttrium tetragonal polycrystals : Y-TZP)가 주를 이루고 있다. 또한 Y-TZP에 알루미나(Al_2O_3) 입자를 20vol% 정도 제2상으로서 분산시킨 재료가 있으며, 이것을 알루미나 강화 지르코니아(alumina toughened zirconia : ATZ)라고 부른다(그림 2). 이 재료는 지르코니아의 저온열화를 억제하는 성질이 있는 것으로 보고되고 있다 (Ban, 2008). 이 외에도 알루미나-유리 복합체의 일종인 In-Ceram zirconia 라고 부르는 제품이 있다. 이 재료의 주체는 다공질 구조의 알루미나 소결체로서 강도의 개선을 위해 알루미나에 Ce-TZP를 33wt% 첨가하고 있다.

CAD/CAM 지르코니아 블록은 정방정 지르코니아 다결정체(TZP)를 블록 형상으로 제작한 것으로서, 완전소결과 반소결 지르코니아가 널리 사용되고 있다 (Filsler 등, 2003). 완전소결 지르코니아는 가압성형 후 미리 최종 소결한 블록으로서, 경도가 높고 가공효율이 낮으므로 다이아몬드 공구를 사용하여 장시간에 걸쳐서 밀링을 해야 한다. 또한 밀링과정에서 온도가 상승될 경우 상전리로 인해 chipping 이나 균열이 생성될 수 있으므로 주수가공이 요구된다. 그렇지만, 밀링 후 수축이 없으므로 프레임의 치수정밀도가 우수하고, 반소결 지르코니아에 비해서 강도와 투명도가 높다. 반소결 지르코니아는 가압성형 후 저온에서 반

소결한 것으로서, chalk 상태의 연질이므로 가공효율이 높아서 시간이 단축된다. 밀링가공 후 1,350~1,500℃ 범위에서 소결하면 20~30%의 선상수축이 일어나며 본래의 물성을 갖게 된다. 블록의 수축 정도는 제조조건에 따라 차이를 보이므로 반드시 CAD 설계 이전에 제품의 수축률을 확인해야 한다. 소결온도와 시간은 결정립의 크기에 영향을 줄 수 있으므로 제조자의 추천에 따르는 것이 바람직하다. 소결온도가 너무 높거나 소결시간이 너무 길어지면 결정립이 조대화되어 기계적 성질이 저하될 수 있다. 반소결 온도가 어떤 한계 이상이 되면 블록이 단단해져서 가공효율이 떨어지므로 주수 가공이 요구된다. 완전소결 지르코니아에 비해서 강도가 낮고 투명도가 떨어진다.

Ⅲ. 안정화 지르코니아의 성질

1) 응력유기 상전이(그림 3)

안정화 지르코니아 다결정체(TZP)는 기계적 성질이 금속과 비교할 수 있을 정도로 우수하므로, Garvie 등(1975)은 “ceramic steel” 이라는 용어를 사용하며 우수한 기계적 성질에 관한 이론적인 모형을

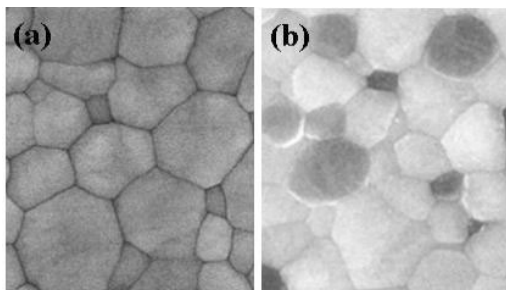


그림 2. 지르코니아 소결체의 FE-SEM 사진. (a) Y-TZP, (b) 알루미나 강화 지르코니아(ATZ).

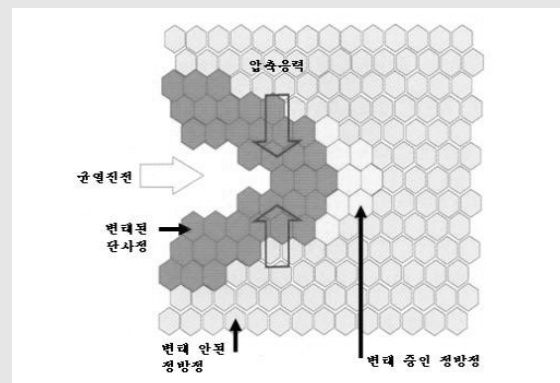


그림 3. Y-TZP의 상전리로 균열진전이 억제되는 것을 나타낸 모식도 (Ban, 2008).

제시하였다. TZP에서 외부응력의 작용으로 인해 균열이 진전되면 균열선단 부근에서는 준안정상 정방정이 단사정으로 상전이가 일어나며 파괴에너지의 일부를 흡수하고, 상전이 시에 일어나는 3~5% 부피팽창으로 인해 균열선단 주위의 기지에 압축응력층이 생성되어 균열진전이 억제되고, 또한 균열선단 주위에 생성되는 다수의 미세균열에 의해서 파괴에너지가 분산된다. 이러한 일련의 과정이 균열이 빠르게 진전되는 상황에서 일어나므로 TZP는 높은 강도와 파괴인성을 갖는다(Kosmac 등, 1999; Luthardt 등, 2002).

TZP의 응력유기 상전이(stress-induced phase transformation)는 분사처리와 같이 단단한 입자가 고속으로 충돌하여 외부에서 응력이 작용한 경우에도 일어날 수 있으며, 상전이 정도는 분사입자가 크고 압력이 높을수록 커진다. 그렇지만, 단사정으로 상전이된 지르코니아는 950℃ 부근의 온도에서 열처리하는 것에 의해서 정방정으로 회복하는 것이 가능하다. Chevalier 등(1999)은 Y-TZP를 110 μ m 알루미늄을 사용하여 4기압의 압력으로 분사처리한 다음 920℃에서 열처리하였을 때 단사정이 2% 이하 수준에서 관찰되었다고 보고한 바 있다.

2) 광투과성

광투과성의 차이는 명도의 차이를 유발하므로 수복된 치아와 인접한 자연치아와의 사이에서 색조 부조화를 초래할 수 있다. 지르코니아는 다결정 구조이고 굴절율이 2.15~2.18로서 매우 크므로 광투과성이 낮다. 지르코니아 미소결체에서는 입자들 사이의 공극으로 인해 큰 빛 산란이 일어나므로 불투명하게 보이지만, 소결체에서는 이러한 공극이 사라지면서 계면산란이 일어나지 않으므로 광투과성이 개선된다. 지르코니아 프레임은 1,350~1,450℃ 범위에서 2시간 동안 소성할 경우 소성온도가 높을수록 광투과성은 개선되지만, 1,450℃ 이상의 온도에서는 결정립의 성장이 일어날 뿐만 아니라, 광투과성도 큰 변화를 보이지 않

는다(Ban, 2008).

지르코니아 프레임(frame)의 광투과성은 두께에 따라서도 변화를 나타낸다. 두께 0.5~0.6mm의 경우에는 광투과성이 낮고 명도가 높으므로 프레임은 불투명하게 보이지만 두께를 강도 유지의 한계인 0.3mm로 낮출 경우 광투과성이 증가되어 투명감과 명도가 개선된다.

3) 저온열화

세라믹 재료는 내수성이 뛰어나고 산이나 알칼리에 의해서 침식이 일어나기 어렵지만, 이들 분위기에서 인장응력이 작용할 경우 균열선단의 원자결합이 활성화되어 응력부식(stress corrosion)으로 인한 균열 성장이 일어난다. 이러한 조건에서는 파절 가능성이 없는 낮은 응력수준에서도 균열성장이 지속되므로 어떠한 시간이 경과한 후 돌연 파괴가 일어날 수 있다. 지르코니아 세라믹의 경우에도 고온의 수분이 존재하는 상태에서는 가수분해반응으로 인해 균열선단에서 Zr-O-Zr 결합이 파괴되어 균열성장이 일어날 수 있으며, 이러한 상전이가 열화(degradation)의 원인으로 언급되고 있다. Y-TZP를 80℃의 생리식염수에 30일간 및 37℃의 생리식염수에 540일간 침적한 경우에 2축 굴곡강도는 뚜렷한 변화를 보이지 않지만, 121℃에서 14일간 오토클레이브에 유지한 경우에는 단사정 함량이 증가하며 2축 굴곡강도가 저하되는 것이 보고된 바 있다(Ban 등, 2006). 이러한 저온열화는 100℃ 이상의 액상환경에서 일어나므로, 지르코니아 프레임에 포세린을 축성해서 소성하는 술식(layering technique)을 제외한다면 일상의 구강내 환경에서는 일어나지 않을 것으로 생각된다.

IV. 결론

치과용 지르코니아 세라믹으로는 Y-TZP가 주로 사용되고 있고, 이외에 지르코니아-알루미나 복합체가

일부 사용되고 있다. Y-TZP는 강도와 심미성이 우수하므로 금속을 대체할 수 있는 심미수복용 재료로서 평가되고 있다. 그렇지만, 융점이 높고 화학적으로 안정하여 불활성이므로 포세린 또는 레진과의 결합이 용이

하지 않은 것이 문제점으로 지적되고 있다. 치과임상에서 심미수복용 재료로서 그의 적용범위가 확대되기 위해서는 이들 재료와의 결합력 개선과 관련한 보다 많은 연구 검토가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- Anusavice KJ (2003). Phillips' Science of Dental Materials, pp337-348.
- Ban S (2008). Reliability and properties of core materials for all-ceramic dental restorations. J Dent Sci Rev 44:3-21.
- Ban S, Nawa M, Suehiro Y, Nakanishi H (2006). Mechanical properties of zirconia/alumina nanocomposite after soaking in various water-based conditions. Key Eng Mater 309~311:1219-1222.
- Chevalier J, Cales B, Drouin JM (1999). Low temperature aging of Y-TZP ceramics. J Am Ceram Soc 82:2150-2154
- Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN (1989). Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. J Biomed Mater Res 23:45-61.
- Denry I, Kelly JR (2008). State of the art of zirconia for dental application. Dent Mater 24:299-307.
- Evans Ag, Heuer AH (1980). Review-transformation toughening in ceramics: martensitic transformations in crack-tip stress fields. J Am Ceram Soc 63:241-248.
- Filser F, Kocher P, Gauckler LJ (2003). Net-shaping of ceramic components by direct ceramic machining. Assembly Autom 23:382-390.
- Garvie RC, Haaink RH, Pascoe RT (1975). Ceramic steel Nature 258:703-704.
- Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L (1999). The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. Dent Mater 15: 426-433.
- Luthardt RG, Holzhliter M, Sandkuhl O, Herold V, Schnapp JD, Kuhlisch E, Walter M (2002). Reliability and properties of ground Y-TZP zirconia ceramics. J Dent Res 81:487-491.
- Messing GL, Hirano S, Gauckler L (2006). Ceramic processing science. J Am Ceram Soc 89:1769-1770.
- Piddock V, Qualtrough AJE (1990). Dental ceramics-an update. J Dent 18:227-235.
- Weinstein M, Katz S, Weinstein AB (1962). Fused porcelain-to-metal teeth. US Patent No 3,052,982.
- Yamamoto M (1987). Metal ceramics. Chicago : Quintessence 219-291.