

# 치과 CAD/CAM용 지르코니아의 소결 시 계류시간이 굴곡강도에 미치는 영향

전병욱<sup>1</sup>, 이광영<sup>2\*</sup>

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실<sup>1</sup>, 원광보건대학교 치기공과<sup>2</sup>

〈Abstract〉

## Influence of Sintering Holding Time on Flexural Strength of Dental CAD/CAM Zirconia

Byung-Wook Jeon<sup>1</sup>, Gwang-Young Lee<sup>2\*</sup>

Department of Dental Materials, School of Dentistry, Pusan National University, Beomeo-Ri, Mulgeum-Eup, Yangsan-Si, Gyeongsangnam-Do, 50612, South Korea<sup>1</sup>

Department of Dental Lab, Wonkwang Health Science University, 514 Iksan-Daero, Iksan-Si, Jeollabuk-Do, 54538, South Korea<sup>2</sup>

This study investigated the influence of sintering holding time on flexural strength of dental CAD/CAM zirconia. Thirty specimens of dental CAD/CAM zirconia were sintered at 1,500°C applying three holding times(0, 2 and 5 h). The 3-point flexural strength of all specimens were measured with a universal testing machine, and analyzed by one-way ANOVA. The microstructural change was measured by FE-SEM and X-ray diffraction analysis were performed to estimate the phase transformation. The highest flexural strength was observed in groups sintered holding time of 2 hours(GS2 group). The flexural strength of the all specimens were not significantly different( $p>0.05$ ). The increase of sintering time, the grain size of zirconia will increase and result in a decrease of flexural strength. Based on the present study, it could be considered that the ideal sintering condition of 1,500°C for 2 hours is recommended for the better strength.

*Key words* : Dental CAD/CAM zirconia, Flexural strength, Grain growth, Holding time

## I . INTRODUCTION

인터넷 기술 개발로 인해 치과 치료에 대한 전문적인 지식의 대중화로 환자의 기대치가 높아졌으며, 삶의 질 또한 향상되어 치아의 저작 및 발음 등의 기능적인 회복뿐만 아니라 심미적인 욕구가 증가하여 우수한 심미성을 가진 치과보철물

에 관한 관심과 필요도가 증가하고 있다. 심미 치과의 중심에는 광학적 특성의 다양한 표현이 가능한 세라믹이 있다고 해도 지나치지 않다. 최근에는 금속을 하부구조물로 사용하는 도재용착주조관(PFM)에 비해 더욱 심미적이고 비교적 제작과정이 간단한 전부도재관(all-ceramic)이 많이 개발되어 단일관, 포스트, 교의치, 임플란트 지대치, 교정용 브라켓 등 치과의 여러 분야에서 널리 사용되고 있다(Denry와 Kelly, 2008). 이상적인 심미 치과보철물은 투명도, 색조 등의 시각적인 부분과 강도, 내마모성, 생체적합성 및 우수한 변연적합도 등을 갖추어야 한다(Rosenblum와 Schulman, 1997). 이로

\* Correspondence: 이광영 (ORCID ID: 0000-0003-1826-6870)  
(54538) 전북 익산시 익산대로 514 원광보건대학교, 치기공과  
Tel: ※ 개인정보 표시제한 Fax: +82-63-840-1249  
E-mail: leegy@wu.ac.kr

Received: Jun, 3, 2016; Revised: Jun, 22, 2016; Accepted: Jun, 22, 2016

\* 이 논문은 2016년도 원광보건대학교 교내학술 연구과제에 의해 연구하였음.

인해 기존의 도재용착주조관이 지르코니아 전부도재관 등의 심미 치과보철물로 많이 대체되고 있다(Meyenberg 등, 1995)

지르코니아는 세라믹이면서 금속에 버금가는 기계적 성질을 가지는 생체불활성 재료이며, CAD/CAM 기술의 발전에 따른 보편화로 치과용으로 제작할 수 있어지면서 오늘날 치과용 심미보철재료로 큰 주목을 받고 있다(Griggs, 2007). 다양한 영역에서 사용되는 지르코니아는 상온~1,170°C 온도에서 단사정(monoclinic) 구조이지만, 1,170°C~2370°C 온도에서 정방정(tetragonal) 구조로 전이하고, 2370°C 이상에서 입방정(cubic) 구조로 전이하는 3가지의 동질상이 존재하는 마르텐사이트(martensite) 전이를 하며, 냉각을 시키면 다시 입방정, 정방정, 단사정 구조로 상전이가 일어나는 특성을 가지고 있다(Tsubakino 등, 1993). 치과 CAD/CAM용 지르코니아는 정방정 지르코니아 다결정체(Tetragonal Zirconia Polycrystal, TZP)를 블록 모양으로 제작한 것으로 완전소결 지르코니아와 반소결 지르코니아가 사용되고 있다(Filser 등, 2003). 완전소결 지르코니아는 시간이 많이 소요될 만큼 절삭이 대단히 힘들고, 반소결 지르코니아는 절삭이 완전소결 지르코니아보다 비교적 쉬우나 완전소결 후 약 20%의 수축이 발생하기 때문에 수축을 보상해주는 디자인 설계가 필요하다(Kunii 등, 2007).

치과 CAD/CAM용 지르코니아의 기계적 성질에 산화물 종류와 소결의 정도가 미치는 영향에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다(Sundh와 Sjogren, 2006). 또한, 임상에서 많이 사용하고 있는 정방정 지르코니아 다결정체는 1,300~1,500°C 온도에서 2시간 동안 소결된다(Li 등, 2003). 소결 과정의 최종 온도와 시간에 따라 치과보철물의 기계적 성질이 영향을 받을 수 있다. Hjerppe 등(2009)은 1,500°C에서 소결 시간을 1시간과 2시간으로 변화시켜 열 순환 처리 후 이축굴곡강도와 미세강도를 측정하였으나 차이가 없다고 밝혔고, Kim 등(2013)은

소결 시간을 20분에서 40시간까지 변화시켜 연구한 결과, 소결 시간이 늘어날수록 결정립의 크기가 커진다고 발표하였다. Eichler 등(2007)은 지르코니아의 소결 온도와 시간에 따른 결정립의 크기에 소결 온도와 시간은 영향을 줄 수 있으며, 또한 결정립의 크기는 지르코니아의 기계적 특성에 영향을 미친다고 하였다.

본 연구에서는 치과 CAD/CAM용 지르코니아의 소결 시 계류시간에 따른 굴곡강도의 변화를 확인하기 위해 국내에서 많이 사용하고 있는 국산 치과 CAD/CAM용 지르코니아를 소결 시 최종 온도에서 다양한 시간 동안 계류 처리한 후 3점 굴곡강도를 측정하고 이와 관련된 미세구조, 결정구조의 변화를 분석하였다.

## II. MATERIALS AND METHODS

### 1. 시편제작

본 실험에서는 치과 CAD/CAM용으로 제작된 국산 지르코니아 블록(Galaxy S2 block, Gaonnuri Company, Korea)을 사용하여 가소결 상태에서 저속절단기(Model 650, South Bay Technology Inc., U.S.A.)를 사용하여 절단한 후 시편 표면의 균일화와 수평도를 맞추기 위해 표면을 #800, #1,200, #2,000 SiC 연마지로 차례대로 연마하였다. 제작된 시편은 소결로(Zirkonofen 600, Zirkonzahn GmbH, Italy)에서 승온속도 5°C/min으로 가열하였으며, 최종 소결온도(1,500°C)에서 계류시간을 0시간, 2시간, 5시간 동안 유지한 후 상온까지 냉각한 후 초음파 세척하였다. 시편의 최종크기가 5 mm × 1 mm × 30 mm의 관형이 되도록 가공하여 균별 10개씩 30개의 시편을 제작하였다(Table 1).

**Table 1.** Sintering schedules used for the specimens

Group	Heating rate	Final temp.	Holding time	N
GS0	5°C/min	1,500°C	0H	10
GS2	5°C/min	1,500°C	2H	10
GS5	5°C/min	1,500°C	5H	10

## 2. 3점 굴곡강도 시험(3-point flexural strength test)

치과 CAD/CAM용 지르코니아의 소결 시 계류시간에 따른 굴곡강도를 측정하기 위해 가공된 각각의 시편을 만능시험기 (STM-5, United Calibration Co., U.S.A.)를 사용하여 3점 굴곡강도 시험을 시행하였다. 지지대 거리 10 mm의 지그에 고정된 다음, 분당 0.5 mm의 크로스헤드 속도로 시편이 파절될 때까지 수직으로 시편의 중앙에 압축력을 가하여 최대하중 값(N)을 측정하였다.

측정한 데이터는 SPSS Ver.22.0 for windows program (SPSS Inc., U.S.A.)을 사용하여 3점 굴곡강도 평균값과 표준편차를 구하고 각 그룹 간의 유의차를 95% 신뢰도 조건에서 One-way ANOVA를 시행하였다.

## 3. 전계방출 주사전자현미경 관찰(FE-SEM observations)

치과 CAD/CAM용 지르코니아의 소결 시 계류시간에 따른 미세 조직의 변화를 관찰하기 위해 각 시편의 표면을 금 코팅하고 전계방출 주사전자현미경(JSM-6700F, JEOL, Japan)으로 가속전압 15 kV의 조건에서 관찰하였다.

## 4. X선 회절 분석(X-ray diffraction analysis)

치과 CAD/CAM용 지르코니아의 소결 시 계류시간에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 3점 굴곡강도 시험에 사용한 시편을 그대로 사용하여 X선 회절 분석기(XPERT-PRO, Philips, Netherlands)로 분석하였다. 관전압 40 kV, 관전류 30 mA, 주사속도  $1^{\circ}(2\theta/\text{min})$ 의 조건에서 Ni 필터를 통과한 Cu K $\alpha$ 선을 사용하여 측정 범위 20~70°까지 실시하였다.

# III. RESULTS

## 1. 굴곡강도 분석

본 실험에 사용한 치과 CAD/CAM용 지르코니아의 소결 시 계류시간에 따른 굴곡강도를 분석하기 위해 3점 굴곡강도 시험을 시행하였다. 측정 결과, GS2 시편이  $407.8 \pm 54.0$  MPa로 가장 높았고, GS0( $358.9 \pm 89.0$  MPa), GS5( $350.1 \pm 27.9$  MPa) 순으로 나타났다(Table 2). 일원배치분산분석 결과, 소결 시 계류시간에 따라 통계학적으로 유의한 차이를 보이지 않았다( $p>0.05$ ).

## 2. 미세조직 관찰

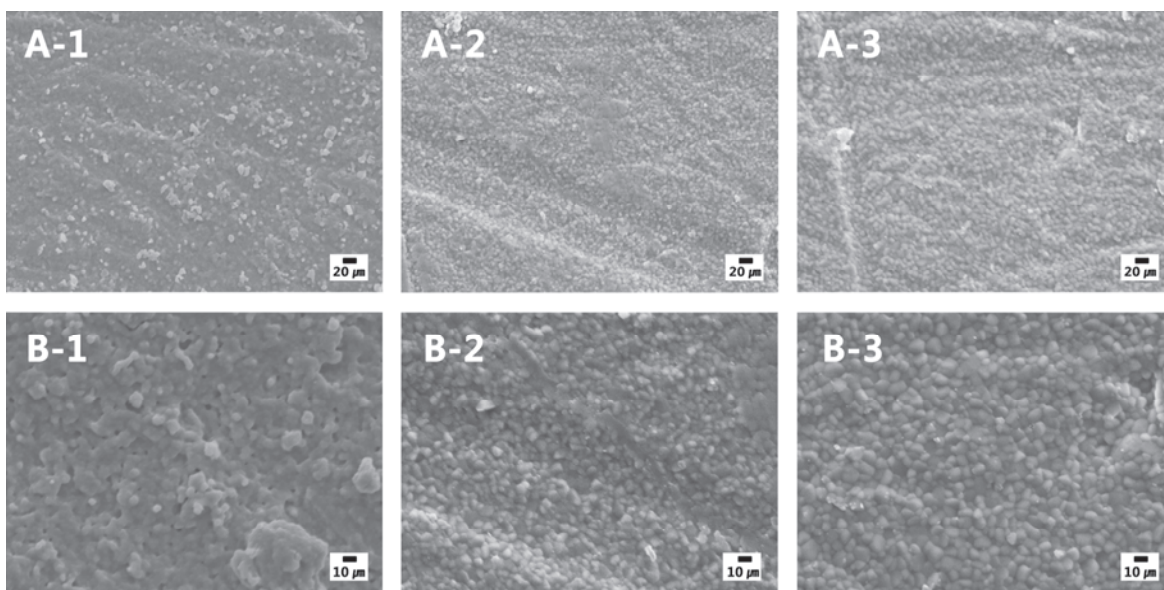
치과 CAD/CAM용 지르코니아의 소결 시 최종 소결 온도에서 계류시간에 따른 미세구조의 변화를 관찰하기 위해 전계방출 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다. Figure 1은 치과 CAD/CAM용 지르코니아 시편을 1,500°C에서 계류하지 않은 시편(1), 2시간 동안 계류한 시편(2), 5시간 동안 계류한 시편(3)의 2,000배(A), 4,000배(B) 전계방출 주사전자현미경 사진이다. 계류하지 않은 시편(1)은 불균일한 입자로 구성되어 치밀하지 않게 구성되어 있고, 계류한 시편(2, 3)에서는 등면체 형태의 치밀한 미세구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 계류 처리한 시편에서는 계류시간이 길어질수록 결정립의 크기가 커지는 결정립 조대화 현상을 관찰할 수 있었다.

## 3. 상전이 분석

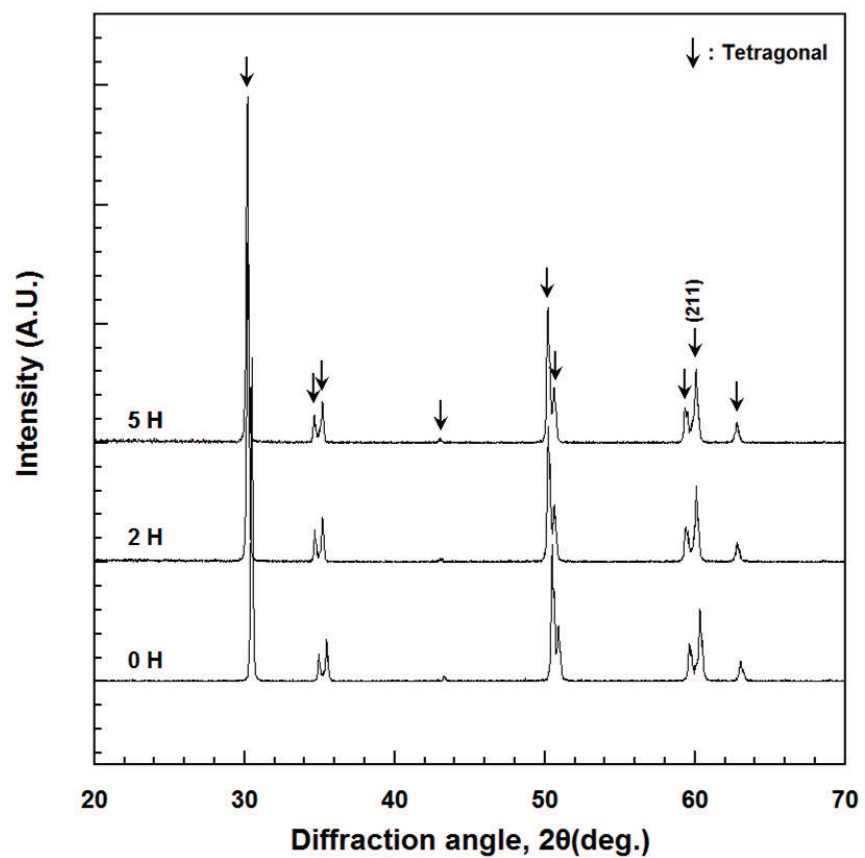
치과 CAD/CAM용 지르코니아의 굴곡강도 변화와 관련된 결정구조 변화를 분석하기 위하여 소결 시 계류시간에 따른 결정구조를 X선 회절 시험으로 조사하였다. Figure 2는 1,500°C에서 0시간, 2시간, 5시간 동안 계류시켰을 때 나타나는 X선 회절 도형의 변화를 보여주고 있다. 모든 시편의 주요 결정상은 정방정상(tetragonal)이었고, 피크의 위치가 저각도 쪽으로 이동하였으며, 전반적인 패턴은 유사하였다. 추가 회

Table 2. Mean and standard deviation values of flexural strength on groups

Group	GS0	GS2	GS5	p
Flexural strength(MPa)	358.9( $\pm$ 89.0)	407.8( $\pm$ 54.0)	350.1( $\pm$ 27.9)	0.101



**Figure 1.** FE-SEM images of sintered at 1,500°C on  $\times 2,000$  (A) and  $\times 4,000$  (B) magnifications for 0 h (1), 2 h (2) and 5 h (3).



**Figure 2.** XRD patterns of the specimens sintered at 1,500°C.

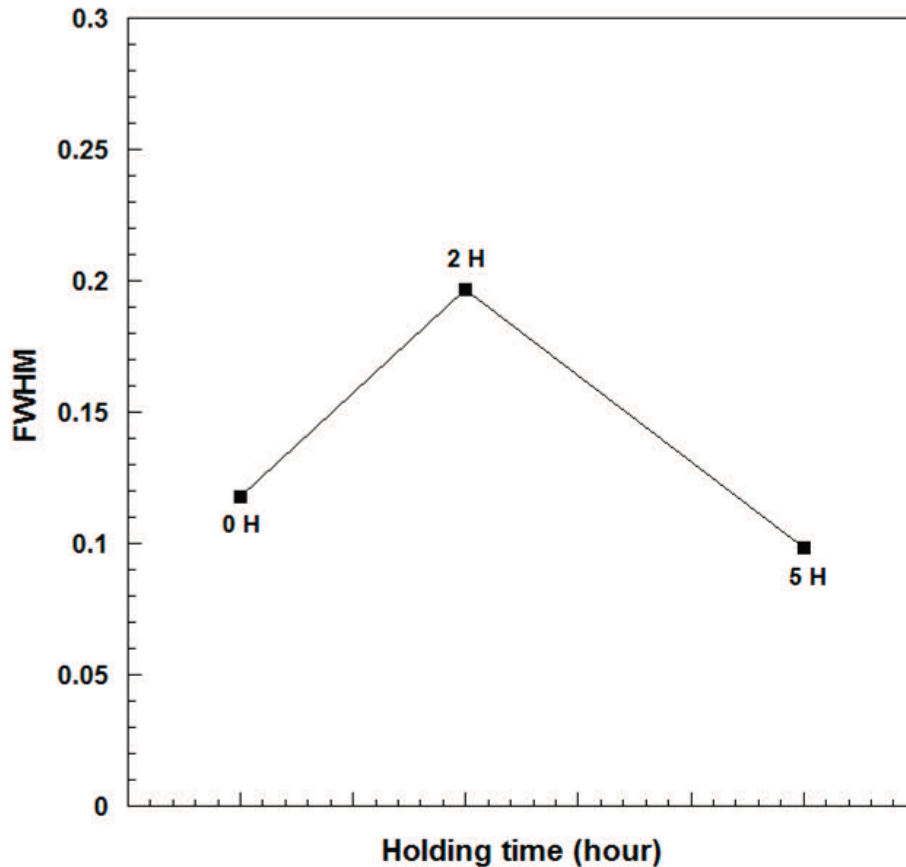


Figure 3. Variations of the FWHM obtained from the 211 diffraction peak during sintered at 1,500°C.

절선이 관찰되지 않았으며 새로운 상이 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

3점 굴곡강도가 변화하는 동안 X선 회절 도형(Figure 2)에서는 뚜렷한 변화가 없었으나, 정방정계 결정상의 피크에서 잔류 압축응력에 의한 회절선의 반가폭(Full width half maximum, FWHM)의 변화가 관측되었다. 굴곡강도가 상승하는 동안 X선 회절 도형에서는 회절선이 넓어졌고, 굴곡강도가 하강하는 동안에는 회절선이 다시 sharp하게 좁아지는 변화가 관찰되었다.

이러한 반가폭의 변화와 굴곡강도의 변화 관계를 알아보기 위하여 X선 회절 도형으로부터 반가폭을 측정하였다. Figure 3은 1,500°C에서 계류 처리한 시편에서 가장 뚜렷한 반가폭의 차이가 나타나는 (211)상의 X선 회절 도형으로부터 관찰된 회절선의 반가폭의 변화를 나타낸 것이다. 최대 굴곡강도가

측정된 2시간 동안 계류 처리한 시편(GS2)에서 반가폭 값이 0.1968로 가장 높게 나타났다.

이상의 결과로부터 치과 CAD/CAM용 지르코니아의 소결 시 계류시간이 길어질수록 굴곡강도의 감소는 상전이에 의한 영향은 거의 없고, 결정립 크기의 조대화가 기인한 것으로 확인할 수 있었다.

#### IV. DISCUSSION

치과 분야에서 심미보철 재료로 전부도재관의 사용이 증가하면서 이와 함께 치과 CAD/CAM용 지르코니아를 이용한 기계적 성질, 광학적 성질 등에 관련된 연구가 활발해지고 있다. 본 연구에서는 치과 CAD/CAM용 지르코니아의 소결 시 계류

시간에 따른 굴곡강도의 변화를 확인하기 위해 국산 치과 CAD/CAM용 지르코니아를 소결 시 최종 온도에서 다양한 시간 동안 계류 처리한 후 3점 굴곡강도를 측정하고 이와 관련된 미세구조, 결정구조의 변화를 분석하여 치과기공사가 임상에서 활용 가능한 효율적인 지침을 제시하고자 하였다.

압축응력보다 인장응력에 약한 세라믹과 같이 깨지기 쉬운 취성 재료는 기계적 성질을 측정하여 평가하는 방법으로 굴곡강도를 측정하여 사용하고 있다(Ban과 Anusavice, 1990). 이는 구강 내에서 발생하기 쉬운 굽힘력에 저항하는 정도를 나타내므로 세라믹이 구강 내에서 높은 저작력에 얼마나 잘 버티는지를 보기 위해 적합한 방법이다.

본 연구에서 3점 굴곡강도 시험을 한 후 데이터를 분석한 결과, 각 그룹간 유의차는 나타나지 않았으며 2시간 계류한 시편(GS2)의 강도가 407.8(± 54.0) MPa로 가장 높게 나타났고, GS0(358.9 MPa), GS5(350.1 MPa) 시편은 낮게 관찰되었다. 5시간 계류한 시편(GS5)에서 나타난 굴곡강도 저하는 고온에서 장시간의 계류로 인하여 Figure 1에서 확인할 수 있는 결정립의 조대화가 원인으로 판단된다. Quinn 등(2003)은 결정립 크기가 파괴인성에 영향을 미치고 결정립의 조대화에 의해 파괴인성이 감소한다고 보고하였고, Tekeli와 Erdogan (2002)은 소결 온도가 높고 계류시간이 길수록 결정립 크기가 증가하여 기계적 성질이 저하된다고 보고하였다. 또한, Stawarczyk 등(2013)은 소결온도가 높아지면 결정립의 성장으로 굴곡강도가 낮아진다고 보고하였다. 이는 본 연구의 결과와 결정립의 크기가 클수록 기계적 성질이 저하된다는 선행 연구 결과와 일치하였다.

모든 시편에서 치과용 지르코니아의 굴곡강도인 900~1,200 MPa보다 낮게 측정되었는데 이는 시편의 크기, 하중을 받는 시편의 면적, 하중 속도, 시험 방법 등의 차이, 절삭 방법의 다양한 요인들이 영향을 끼친 것으로 생각된다(Albakry 등, 2003). 하지만 국제표준규격 6872호의 이중구조 전부도재관의 하부구조용 치과 세라믹이 필요로 하는 최소 굴곡강도인 300 MPa를 만족시키므로 임상적 사용에는 무리가 없을 것으로 생각된다.

Figure 1의 FE-SEM 관찰 결과, 결정립의 크기가 조대화 되어 굴곡강도가 감소하였다. Garvie(1965)는 결정입자 크기가 감소하면 비표면적이 증가하며 정방정 결정상의 표면에너지

가 증가하여 상전이에 필요한 자유에너지 변화가 줄어들어 정방정 결정상이 상온에서도 안정하게 유지된다고 보고하였으며, 정방정 결정상을 안정화 시키는 것이 기계적 성질의 향상에 유리하므로 Jin(2005)은 정방정 결정상 입자 크기를 나노(nano) 크기만큼 작게 하는 방법이 있다고 보고하였다.

Figure 2의 XRD 분석 결과, 피크의 위치가 저각도쪽으로 이동하였으며 모든 시편에서 유사한 피크가 관찰되었고 소결 시 계류시간에 따른 2차 결정상의 생성은 관찰되지 않았다. XRD peak가 저각도로 이동한 것은  $n\lambda = 2d\sin\theta$ 의 브래그 법칙에 의해서 면간거리가 증가했다는 것을 의미한다(Lee 등, 2011). 즉, 작은 격자상수를 가진 원소가 큰 격자상수를 가진 원소로 많이 치환되어 전체적인 결정구조의 크기가 증가하였으며, 또한 면간거리가 증가한 것으로 생각된다. 시편 표면에 잔류하는 압축응력을 의미하는 반가폭 값이 클수록 굴곡강도도 높게 나타났다. Hur 등(2007)은 표면 연삭처리가 지르코니아 코어용 세라믹의 굴곡강도에 미치는 영향을 분석한 결과 단사정 결정상의 생성 정도보다 반가폭과의 상관관계가 굴곡강도를 예측하는데 더 신뢰도가 높다고 보고하였다.

소결 시 계류시간에 따른 지르코니아의 안정성을 평가하기 위해서는 파괴인성의 측면에서도 고려되어야 하고, 심미적으로도 입자크기가 커짐에 따라 투명도가 증가한다는 이론과도 비교를 위해 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

## V. CONCLUSION

본 연구에서는 치과 CAD/CAM용 지르코니아의 소결 시 계류시간이 굴곡강도에 미치는 영향을 알아보기 위해 3점 굴곡강도시험, 전계방출 주사전자현미경 관찰, X선 회절 시험으로 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 치과 CAD/CAM용 지르코니아 소결 시 최종온도 1,500°C에서 2시간 동안 계류하는 것이 굴곡강도가 407.8 MPa로 가장 높았으며, 유의한 차이는 나타나지 않았다 ( $p > 0.05$ ).
2. 오랜 시간 계류 시 결정립 크기의 조대화로 굴곡강도가 감소하였다.
3. 2차 결정상의 생성은 관찰되지 않았지만, 반가폭 값이

클수록 굴곡강도도 높게 나타났다.

이상으로부터 치과 CAD/CAM용 지르코니아의 기계적 성질의 측면에서 본다면 소결 시 최종 온도에서의 장시간 계류는 결정립 크기의 조대화를 야기하므로 임상에서 제한되어야 한다.

## VI. REFERENCES

- Albakry M, Guazzato M, Swain MV (2003). Fracture toughness and hardness evaluation of three pressable all-ceramic dental materials. *J Dent* 31:181-188.
- Ban S, Anusavice K (1990). Influence of test method on failure stress of brittle dental materials. *J Dent Res* 69:1791-1799.
- Denry I, Kelly JR (2008). State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater* 24:299-307.
- Eichler J, Rodel J, Eisele U, Hoffman M (2007). Effect of grain size on mechanical properties of submicrometer 3Y-TZP: Fracture strength and hydrothermal degradation. *Am Ceram Soc* 90:2830-2836.
- Filser F, Kocher P, Gauckler LJ (2003). Net-shaping of ceramic components by direct ceramic machining. *Assembly Autom* 23:382-390.
- Garvie RC (1965). The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect. *J Phy Chem* 69:1238-1243.
- Griggs JA (2007). Recent advances in materials for all-ceramic restorations. *Dent Clin North Am* 51:713-727.
- Hjerpe J, Vallittu PK, Froberg K, Lassila LV (2009). Effect of sintering time on biaxial strength of zirconium dioxide. *Dent Mater* 25:166-171.
- Hur SB, Oh MH, Lim BS, Lee YK, Rhee SH, Yang HC, Han JS (2007). The effect of surface grinding on the flexural strength and structural reliability of zirconia core ceramics. *Kor J Dent Mater* 34:421-440.
- Jin XJ (2005). Martensitic transformation in zirconia containing ceramics and its applications. *Current Opinion in Solid State & Mater Sci* 9:313-318.
- Kim MJ, Ahn JS, Kim HY, Kim WC (2013). Effects of the sintering conditions of dental zirconia ceramics on the grain size and translucency. *J Adv Prosthodont* 5:161-166.
- Kunii J, Hotta Y, Tamaki Y, Ozawa A, Kobayashi Y, Fujishima A, Miyazaki T, Fujiwara T (2007). Effect of Sintering on the Marginal and Internal Fit of CAD/CAM-fabricated Zirconia Frameworks. *Dent Mater J* 26:820-826.
- Lee SH, Nam SP, Lee SG, Lee YH (2011). Electrical and structural properties of lead free 0.98 (Na<sub>0.44</sub>K<sub>0.52</sub>)Nb<sub>0.84</sub>O<sub>3</sub>-0.02Li<sub>0.04</sub>(Sb<sub>0.06</sub>Ta<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub>-0.5 mol%CuO Ceramics. *J Korean Inst Electr Mater Eng* 24:116-120.
- Li J, Tang ZL, Zhang ZT, Luo SH (2003). Study of factors influencing the microstructure and phase content of ultrafine Y-TZP. *Mat Sci Eng B* 99:321-324.
- Meyenberg KH, Luthy H, Scharer P (1995). Zirconia posts: a new all-ceramic concept for nonvital abutment teeth. *J Esthet Restor Dent* 7:73-80.
- Quinn JB, Sundar V, Lloyd IK (2003). Influence of microstructure and chemistry on the fracture toughness of dental ceramics. *Dent Mater* 19:603-611.
- Rosenblum MA, Schulman A (1997). A review of all-ceramic restorations. *J Am Dent Assoc* 128:297-307.
- Stawarczyk B, Özcan M, Hallmann L, Ender A, Mehl A, Hämmerlet CHF (2013). The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio. *Clin Oral Invest* 17:269-274.
- Sundh A, Sjogren G (2006). Fracture resistance of all-ceramic zirconia bridges with differing phase stabilizers and quality of sintering. *Dent Mater* 22:778-784.
- Tekeli S, Erdogan M (2002). A quantitative assessment of

cavities in 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia specimens containing various grain size. *Ceram Int* 28:758-759.

Tsubakino H, Sonoda K, Nozato R (1993). Martensite

transformation behaviour during isothermal ageing in partially stabilized zirconia with and without alumina addition. *J Mater Sci* 12:196-198.