

치아응용을 위한 층상 세라믹스에서의 접촉손상 및 잔류응력의 영향

정종원 · 최성철
한양대학교 세라믹공학과
(2000년 3월 15일 접수)

Effects of Contact Damage and Residual Stress in Dental Layered Ceramics

Jong-Won Chung and Sung-Churl Choi

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received March 15, 2000)

초 록

치아용 수복재료로서 선택한 두 종류 (porcelain/알루미나, porcelain/지르코니아)의 세라믹 층상재료의 접촉손상 및 잔류응력에 대한 영향을 헤르찌안 압입시험법과 비커스 압입시험법을 이용하여 고찰하였다. 각 단상재료의 압입-변형 거동을 조사하였고, 코팅재료의 강도열화 및 비커스 압입시험시 균열의 전파거동을 광학현미경을 통해 관찰한 결과, 코팅재료인 porcelain은 전형적인 취성거동을 보였으며, 각 층상재료의 손상 및 강도는 코팅층과 기지층 재료간의 재료물성에 기인하였다. 코팅층과 기지층간의 열팽창 계수 차이에 의해 코팅층에 잔류응력이 형성되었으며, porcelain/지르코니아 층상재료의 경우에는 코팅층에 압축 잔류응력이 형성되었고 코팅층의 두께가 증가함에 따라 서서히 감소함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Effects of contact damage and residual stress for two kinds of dental restorative layered ceramics, porcelain/alumina and porcelain/zirconia bilayers, were observed with Hertzian and Vickers indentation methods. Indentation stress-strain behavior of each material, strength degradation of the coating material, and crack propagation behavior in the coating layer after Vickers indentation were examined by an optical microscope. As a result, porcelain as coating materials showed the classical brittleness. It was inferred that damage and strength in two bilayer systems were dependent on thermal expansion mismatch between the coating material and the substrate, which affected the strength degradation. Residual stress resulting from thermal expansion mismatch was formed in the coating layer, and specially in the case of porcelain/zirconia, residual stress was eliminated as coating thickness decreased.

Key words : Dental ceramics, Bilayer, Hertzian indentation, Contact damage, Residual stress

1. 서 론

치아용 수복재료(dental restorative materials)는 질병, 사고 또는 선천적 결손에 의해 상실된 치아조직을 대체함으로써 치아의 형태와 기능을 회복시키는데 사용되는 재료들이며, 크게 금속 또는 세라믹스 등이 일반적으로 응용되고 있다. 특히 세라믹스는 화학적 안정성(chemically inertness), 심미성(aesthetics), 생체 적합성(bio-compatibility) 등의 장점으로 인해 치아용 수복재료로 매우 큰 관심을 끌어왔다. 현재까지 실용되거나 연구중인 세라믹 원료는 유리(glass), glass ceramics, HAp(hydroxyapatite)계 화합물, 고폽창 도재(leucite)를 중심으로 한 porcelain, 장석질 함유 도재(feldspathic porcelain powder), 유리 침윤 알루미나(glass-infiltrated Al₂O₃), 지르코니아(ZrO₂) 등이 있다.¹⁻⁵⁾

치아 대체용 재료로서 사용되고 있는 대표적 재료인 porcelain은 심미적 측면에서 자연 치아의 에나멜(enamel)과 유

사하다는 장점으로 널리 이용되고 있으나 낮은 강도와 세라믹 특유의 취성으로 인하여 그 자체만으로 사용되지 못하고 있는 실정이다. 현재 치아용 대체재료로서의 응용을 위해 요구되는 강도값은 약 200 MPa 이상인데 반해, 상용으로 사용되고 있는 porcelain의 강도값은 약 100 MPa 이하로 물성의 개선 또는 보완이 시급한 실정이며, 이러한 보완책으로서 층상재료: 즉, porcelain/금속, 혹은 porcelain/harder ceramics 등의 모델이 연구·개발되고 있다.⁶⁾

이러한 다층 재료로 구성된 인공 치아용 재료들의 응용성을 위한 물성 시험법으로서 최근 구형 압자(spherical indenter)를 사용한 헤르찌안 압입시험법(Hertzian indentation testing method)이 연구되고 있다. 헤르찌안 압입시험법은 원하는 크기의 구형 압자를 사용하여 다양한 조건하에서 접촉손상(contact damage)을 가함으로써 구강 내에서의 실제 조건(oral condition)과 유사하게 실험할 수 있으며, 이로부터 재료의 접촉손상, 접촉상황에서 형성되는 응력의 해석, 균열

의 생성 및 전파, 파괴 거동, 재반물성의 열화(degradation) 현상, 그리고 수명 예측 등을 쉽게 평가할 수 있다. 헤르찌안 압입시험법에 의한 균열형태의 관찰을 위해서는 계면접합 시험편(bonded-interface specimen)이 필요하며, 이는 재료내부에서 형성되는 다양한 손상형태를 직접 관찰할 수 있는 장점을 갖는 매우 특별한 기술이다. 이러한 방법을 사용하여 치아 구조에 보다 근접한 형태로 설계하여 porcelain을 코팅층으로 하고, 알루미늄 및 지르코니아를 치아용 코아재료로 하는 세라믹 층상 재료(layered materials)를 제조하고자 하며, 접촉 손상, 균열의 생성 및 전파 형태 등에 대한 고찰하고 치아용 수복재료로서의 응용 가능성을 타진하고자 한다

2. 실험방법

본 연구에서 층상재료로 사용된 재료는 일반적인 치아 수복용 재료로서 기존에 사용되어왔던 장석질 함유 도재(feldspathic porcelain, Vitadure Alpha®, Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany)를 코팅층 재료로 사용하였으며, 유리 침윤 알루미늄(glass-infiltrated slipcast alumina, InCeram®, Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany)와 이트리아(Y₂O₃)로 안정화시킨 정방정 지르코니아(ytria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal, Prozyer®, Saint-Gobain Ind. Ceram., Norton Advanced Ceramics, Export, PA, U.S.A.)를 기지상으로 사용하였다. 실험에 사용된 재료들은 제조회사로부터 공급받았으며, 소결된 porcelain의 미세구조는 유리 기지상 및 유리 기지상 내에 미용해 된 1~5 μm 크기의 비정질 프리트(frit)로 이뤄져있다. 유리침윤 알루미늄의 미세구조는 약 80 vol%의 판상형 알루미늄 입자(faceted alumina grain)와 약 20 vol%의 란타넘 유리 침윤체(lanthanum glass infiltrate)로 구성되며,⁷⁾ 판상형 알루미늄 입자들은 가장 큰 입자가 직경 ≈5 μm, 두께 1~2 μm이고, 가장 작은 입자의 직경은 0.5 μm 이하이었다. 침윤시킨 유리는 란타넘계 유리로서 그 조성은 La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂계 유리(Vita InCeram A3.5®)이며, 열처리 공정과 냉각이후에 잔존하는 잉여 유리상을 제거하기 위해 sand-blasting 공정을 행하였다. 지르코니아는 4.5~5.4 wt%의 이트리아가 안정화제로 첨가되었고, 평균입자크기는 0.6 μm이었다. 모든 시험편들은 3×4×25 mm 크기로 가공한 후, 상하 표면을 10 μm까지 연마하였고, 최종적으로 압입시험을 행하는 윗 표면에 대해 1 μm까지 표면 가공(polishing)을 행하였다.

이후 기지상 시험편을 테프론 몰드내 위치시킨 후, porcelain 분말을 수계 슬러리에 혼합하여 몰드에 충전하여 브러쉬(paint brush)를 사용해 기지상의 두께가 2.5 mm가 되도록 조절하였다. Porcelain 코팅층내에 존재하는 여분의 물을 제거하기 위해 초음파 진동을 행한 후, 시험편을 로(Vacumet 2500 oven, Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany)에

넣고 열처리를 행하였으며 그 조건은 다음과 같다: (a) 600 °C까지 승온하여 7분 유지, 다시 950°C까지 승온하여 1분 유지, (b) 960°C까지 승온하여 1분 유지, 그리고 (c) 950°C까지 승온하여 1분 유지. Porcelain의 윗 표면은 목적하는 두께까지 연마(grinding)한 후 최종 1 μm까지 연마공정(polishing)을 행한 후 glazing을 위해 970°C에서 1분동안 열처리 후, 시험편에 재연마(polishing)를 행하여 최종시험편을 제조하였다.

헤르찌안 압입시험법은 구형의 압자(spherical indenter)를 만능시험기(Instron 1122, Canton, MA, U.S.A.)에 고정시킨 후, 재료표면에 하중을 일정속도(0.2 mm/min)로 가하여 재료에서 일어나는 다양한 변화를 관찰하는 방법으로서,^{8,9)} Fig. 1에 이에 대한 간단한 모식도를 나타내었다. 압입 응력-변형 응답성을 관찰하기위해 금으로 코팅한 시험편의 표면을 WC 불을 사용하여 접촉손상을 가한 후 표면에 남아있는 접촉반지름을 측정하였다. 가해진 하중(P)과 접촉반지름(a)의 관계로부터 압입응력($P_0=P/\pi a^2$)과 변형(atr)을 계산하여 재료의 응력-변형 곡선을 도식화하였다. 그리고 완전한 링 균열(ring crack)이 시험편 표면에 형성되기 시작하는 임계하중(P_C)과 항복(yield) 현상이 관찰되는 임계하중(P_Y)을 측정하였으며, 이때 P_C 값은 재료표면에 완전한 링(ring) 형태의 균열이 형성되는 하중과 균열이 형성되지 않는 하중간의 범위로서 나타내었다.

또한, 표면아래의 접촉손상(subsurface contact damage) 형태를 관찰하기위해 계면접합 시험편(bonded-interface specimen)¹⁰⁻¹¹⁾을 사용하였으며, 이는 최종 연마가 끝난 두 시험편의 옆면을 경면가공한 후 cyanoacrylate계 접합제(Superclue, Loctite Corp., Newington, CT, U.S.A.)로 접합시켜 하나의 시험편을 제조한 것이다. 여기서 접합계면은 인공적인 손상을 최소화하기위해 5 μm 이하로 하였으며, 그 접합계면에

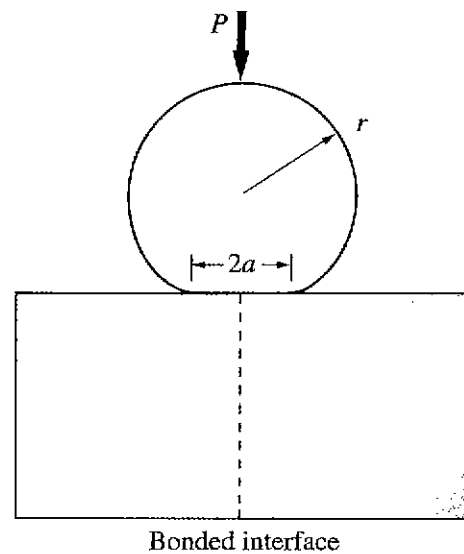


Fig. 1. Schematic of Hertzian contact test, with sphere of radius r at load P over contact radius a.

일련의 접촉손상을 가한 후 아세톤으로 계면접합 시험편을 분리하여 표면 및 표면아래에서 형성된 균열 및 손상을 광학현미경으로 관찰하였다.

파괴강도 시험은 3×4×25 mm 크기의 시험편에 대하여 곡강도 시험법에 의거하여 행하였고, 그 결과를 압입하중과 코팅층의 두께에 대해 도식화하였다. 이때, 파괴시 인장하중이 인가되는 표면은 1 mm 다이아몬드 및 콜로이드 실리카(colloidal silica)로 경면가공하였으며, 강도시험 이전에 실리콘(silicon) 오일을 떨어뜨려 환경적인 분위기에 의한 기계적 부식, 즉 균열의 성장 및 전파를 방지하였으며, 이후 빠른 파괴(fracture time<40 μ min)를 행하여 inert strength를 구하였다.¹²⁾ 또한 피라미드형 압자를 사용하여 층상재료의 표면에 비커스 압입시험(DVKH-1, Microhardness tester, Tokyo Co., Japan)을 행하였고 균열 전파 거동 및 코팅층에서의 잔류응력을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 반경 3.18 mm의 구형압자를 사용하여 porcelain 단상재료에 대해 헤르피안 압입시험을 행한 결과를 나타냈다. Fig. 2에서 알 수 있듯이, 전형적인 콘 균열에 의한 접촉손상을 보여주고있으며, 하중이 커질수록 다중 콘 균열이 생성됨을 볼 수 있다. 이러한 콘 균열의 생성은 유리나 fine microstructure를 지닌 재료 등^{13,14)}의 전형적인 취성재료에서 흔히 나타나는 균열 형태이다.

코팅층의 강도를 접촉하중에 대하여 구한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 반경 $r=3.18$ mm의 구형압자를 사용했을 때

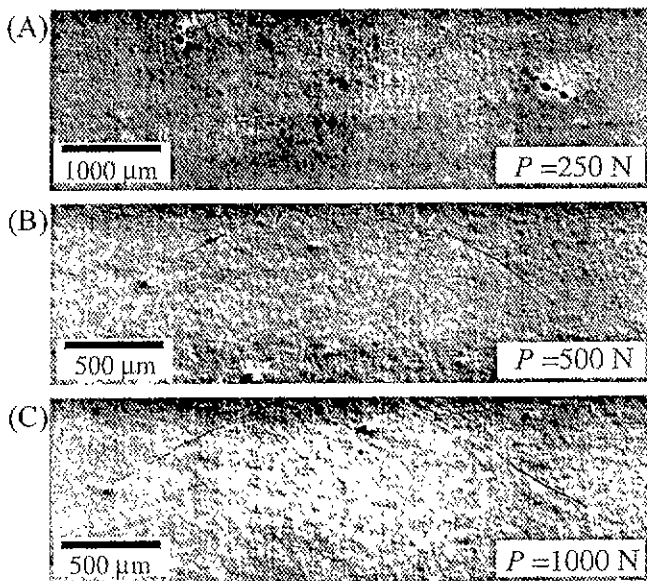


Fig. 2. Optical micrographs showing subsurface damage in porcelain monolith, from contact with WC sphere, $r=3.18$ mm.

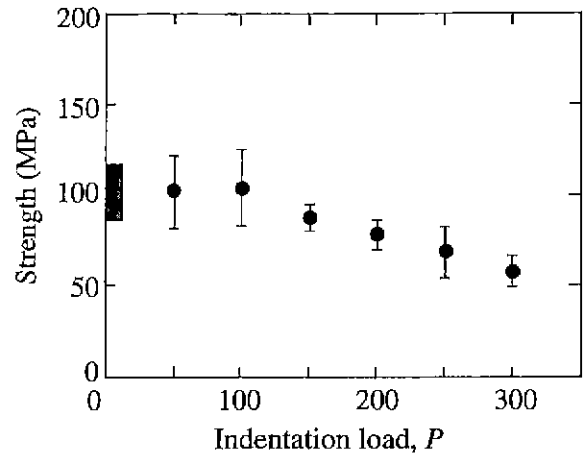


Fig. 3. Strength of Hertzian-indented porcelain monolith with WC sphere, $r=3.18$ mm. Open box at left represents strengths of polished, unindented specimens.

균열이 시작되는 임계하중, P_C 는 Fig. 3에서 나타내지 않았지만, 대략 100~150 N의 범위를 지니며, 이 P_C 값을 지나면 급격한 강도 저하가 발생함을 알 수 있다. 그러나 이러한 강도저하는 높은 하중에서도 초기 강도값에 비해 큰 폭으로 발생하지 않고 있으며, 이러한 점은 취성 파괴거동을 보이는 porcelain이 접촉손상에 대해 저항성을 지니고 있음을 알 수 있다. 위와 같은 강도 열화 현상은 굽힘 강도 시험에서 균열의 전파거동과 porcelain의 고유 결함과 밀접한 관련성이 있음을 짐작할 수 있다.

각각의 porcelain, 알루미나, 지르코니아에 대해 압입하중에 따른 변형율을 분석한 결과를 Fig. 4에 나타냈으며, 이러한 압입 응력-변형 곡선(indentation stress-strain curve)으로부터 각 재료의 탄성과 가소성을 파악할 수 있다. 재료에

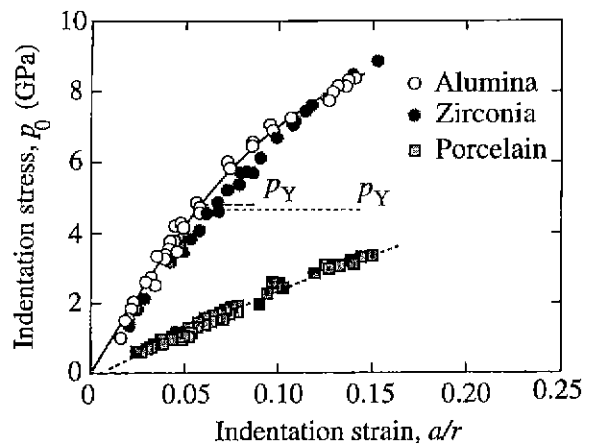


Fig. 4. Indentation stress-strain curves for materials used in bilayer system. Values of contact stress P_Y at first yield indicated. Test conducted using WC spheres, radii $r=1.54$ to 5.54 mm.

접촉손상을 가했을 때, 가소성 함입(plastic impression)이 나타날 때의 하중을 임계 가소성 응력(critical load for yielding, P_Y)라 부르며, 이 P_Y 점을 각 재료에 대해 Fig. 4 안에 나타내었다. P_Y 값 이상에서는 압입응력-변형 곡선이 선형성에서 약간 벗어나는 준가소성 거동을 보여주고 있다. 하지만, porcelain의 경우 P_Y 값을 관찰할 수 없었으며, 압입응력-변형곡선에서도 비선형성이 나타나지않는 것으로 보아 전형적인 취성재료임을 알 수 있었다. 또한 코팅층인 porcelain의 응력-변형곡선의 기울기로부터 기지상인 알루미늄과 지르코니아보다 결합력이 약할 것으로 사료되며 이것은 기본적인 재료물성과 일치하고 있다.¹⁵⁾ Porcelain의 영률(Young's modulus)은 63 GPa, 경도는 6.4 GPa로 알루미늄의 영률 271 GPa, 경도 12.3 GPa과 지르코니아의 영률 205 GPa, 경도 13.7 GPa에 비해 상대적으로 작음을 쉽게 알 수 있다.

Porcelain 단상재료와 porcelain/alumina, porcelain/zirconia 층상재료의 상부 표면에 피라미드형 압자를 사용한 비커스 압입시험을 행한 결과, 피라미드 형태의 함입(impression) 손상과 더불어 각 꼭지점에서 radial 균열이 생성함을 알 수 있었으며, 그 손상형태를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5B와 5C의 porcelain/alumina의 경우, radial 균열의 길이가 por-

celain 단상재료와 비교해 차이가 없었으며, 이로 미루어 porcelain과 알루미늄간의 열팽창율(porcelain $8.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, 알루미늄 $8.05 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) 차이에 기인하는 잔류응력이 존재 하지만 작았다. 이외는 달리, porcelain과 지르코니아 층상재료의 경우, 지르코니아의 열팽창율($10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)이 porcelain보다 크기 때문에, porcelain 표면에 압축응력이 형성됨을 radial 균열의 크기로 알 수 있었다.(Fig. 5D, 5E, 5F 참조) 코팅층의 두께가 얇을 경우 코팅층에 남은 잔류응력은 radial 균열의 발생을 억제시키며, 코팅층이 충분히 두꺼워진 $d=1700 \mu\text{m}$ 의 경우에는 코팅층에 의한 잔류응력 효과가 없어지므로 다시 radial 균열 크기가 증가함을 알 수 있다. 이러한 각 층의 물성차이 및 코팅층의 두께 변화가 이중 층상재료의 강도에 미치는 영향을 관찰하기 위해 4점 곡강도법으로 강도를 측정 한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 최대 인장응력값(maximum tensile stress)은 B.R. Lawn에 의해 유도된 방정식¹⁶⁾에 의해 계산되었으며 그 결과를 함께 나타내었다. Porcelain의 최대 인장 응력값은 porcelain 단상재료의 강도와 거의 일치하고 있으며, 코팅 두께와는 무관함을 보여주었다. Porcelain/알루미늄 층상재료의 강도값(200 ~ 300 MPa)은 기지상(알루미늄)과 코팅층(porcelain)간의 중간값을 가졌으며 코팅층의 두께변화에 따른 강도열화 현상

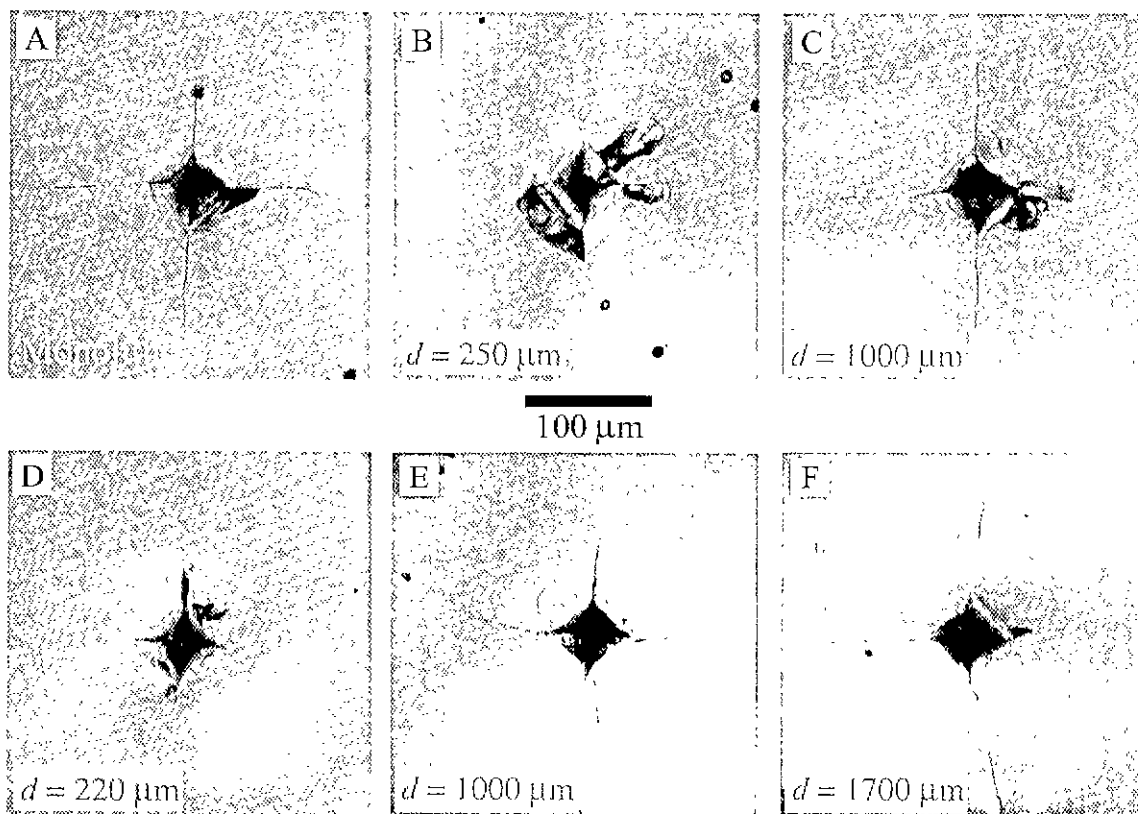


Fig. 5. Vickers indentation on top surface of each specimen with load $P=20$ N, showing behavior of radial cracks in terms of coating thickness: (A) porcelain monolith; (B) porcelain/alumina bilayer, coating thickness $d=250 \mu\text{m}$, (C) $1000 \mu\text{m}$; (D) porcelain/zirconia, $d=220 \mu\text{m}$, (E) $1000 \mu\text{m}$ and (F) $1700 \mu\text{m}$.

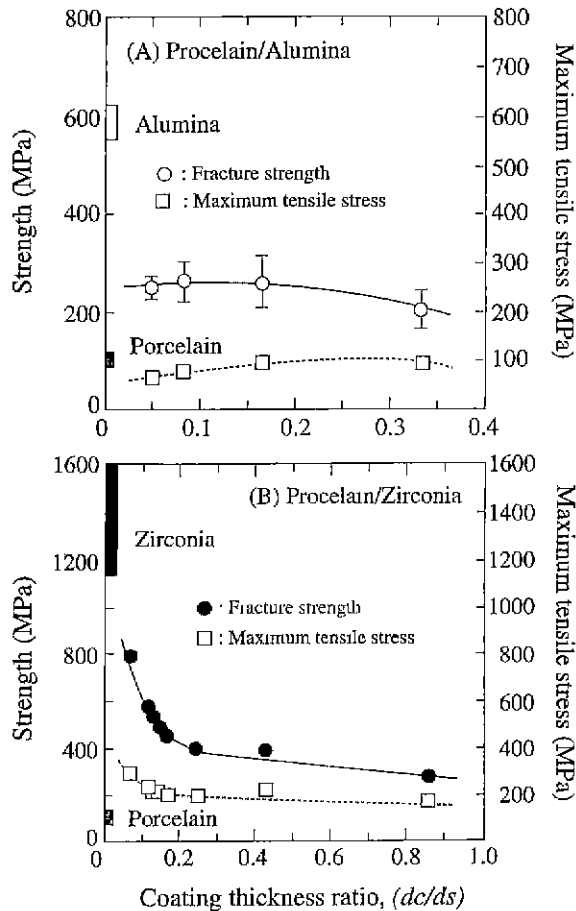


Fig. 6. Strength of bilayer specimens and maximum tensile stress on porcelain surface in terms of coating thickness ratio. Open and shaded boxed at left axis represent strength of polished monolith specimens.

은 발생하지 않았다. 계면은 파괴시험 이후에도 박리현상을 보여주지 않았다. Porcelain/zirconia 층상재료의 경우, porcelain의 최대인장응력은 단상의 경우보다 높았으며, 이것은 코팅층에 압축응력에 의한 영향으로 사료된다. 접촉손상이 없는 as-polished 층상재료의 강도는 코팅층의 두께가 증가할수록 750 MPa에서 250 MPa로 감소하는 거동을 보여주고 있으며, 파괴 형태는 코팅층이 시편의 최종 파괴강도보다 낮은 하중에서 계면부근에서 파괴가 진행됨을 보여주었으며, 이는 앞서의 연구결과와도 일치하고 있다.¹⁷⁾ 실제 구강내 치아의 씹는 힘은 대략 200 N 정도이지만, 이보다 높아 800 N 정도의 극한값까지 증가할 수도 있기 때문에 치아 수복용 재료로 응용되기 위해서는 200 MPa 이상의 강도값이 요구되고 있다. 본 실험에서 사용된 porcelain/알루미나와 porcelain/지르코니아의 층상재료가 이러한 기준을 만족시킨다 할지라도, 실용을 위해서는 다른 환경적인 요소(물 분위기)에 대한 영향과 재료수명과 관련된 피로시험 등을 고려해야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

코팅층으로 사용된 porcelain은 높은 하중에서 다중 큰 균열에 의한 취성 파괴 거동을 보였고, as-polished 강도가 치아수복용 재료로 응용되기에 낮은 강도를 보였지만 층상재료로 사용된 경우에는 기지상의 경도 및 파괴강도가 증가할수록 코팅층의 강도가 증가되는 것으로 나타났다. 코팅층과 기지층간의 열팽창 계수 차이에 의해 코팅층에 잔류응력을 형성되었으며, 상대적으로 기지상의 열팽창계수가 코팅층보다 큰 경우(porcelain/지르코니아)에는 코팅층에 압축 잔류응력이 형성되었으며, 이러한 잔류응력은 코팅층의 두께가 증가함에 따라 서서히 감소하는 특성을 보였으며, 강도특성 및 이론적으로 고찰한 최대인장응력에서 이러한 잔류응력이 강도에 미치는 영향을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구에 많은 도움을 주신 미국 상무성 국립표준연구소(NIST, U.S.A.)의 Brian R. Lawn 박사에게 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. W. Suchanek and M. Yoshimura, "Processing and Properties of Hydroxyapatite-Based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement Implants," *J. Mater. Res.*, **13**(1), 94-117 (1998).
2. S. A. Al-Shehri, H. Mohammed and C. A. Wilson, "Influence of Lamination on the Flexural Strength of a Dental Castable Glass Ceramic," *J. Prosthetic Dent.*, **76**(1), 23-28 (1996).
3. W. D. Wolf, K. J. Vaidya and L. Falter Francis, "Mechanical Properties and Failure Analysis of Alumina-Glass Dental Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(7), 1769-1776 (1996).
4. D. J. Kim, M. H. Lee and C. E. Kim, "Mechanical Properties of Tape-Cast Alumina-Glass Dental Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(11), 3167-3172 (1999).
5. R. H. Doremus, "Bioceramics," *J. Mater. Sci.*, **27**, 285-297 (1992).
6. J. R. Kelly, "Ceramics in Restorative and Prosthetic Dentistry," *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **27**, 443-468 (1997).
7. H. Hornberger, P. M. Marquis, S. Christiansen and H. P. Strunk, "Microstructure of a High Strength Alumina Glass Composite," *J. Mater. Res.*, **11**, 855-858 (1996).
8. S. Wuttiphon, A. Pajares, B. R. Lawn and C. C. Berndt, "Effect of Substrate and Bond Coat on Contact Damage in Zirconia-based Plasma-sprayed Coatings," *Thin Film Solids*, **293**, 251-260 (1997).
9. H. Cai, M. A. Stevens Kalceff and B. R. Lawn, "Deformation and Fracture of Mica-Containing Glass-Ceramics in Hertzian Contacts," *J. Mater. Res.*, **9**(3), 762-770 (1994).
10. F. Guiberteau, N. P. Padture, H. Cai and B. R. Lawn, "In-

- dentation Fatigue: A Simple Cyclic Hertzian Test for Measuring Damage Accumulation in Polycrystalline Ceramics." *Philos. Mag.*, **A68**(5), 1003-1016 (1993).
11. F. Guiberteau, N. P. Padture B. R. Lawn. "Effect of Grain Size on Hertzian Contact in Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(7), 1825-1831 (1994).
 12. D. B. Marshall and B. R. Lawn, "Flaw Characteristics in Dynamic Fatigue: The Influence of Residual Contact Stresses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(9-10), 532-536 (1980).
 13. B. R. Lawn, N. P. Padture, H. Cai and F. Guiberteau. "Making Ceramics Ductile," *Science*, **263**, 1114-1116 (1994).
 14. S. K. Lee, S. Wuttiphan and B. R. Lawn, "Role of Microstructure in Hertzian Contact Damage in Silicon Nitride: I. Mechanical Characterization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(9), 2367-2381 (1997).
 15. D. B. Marshall, P. E. D. Morgan and R. M. Housley, "Debonding in Multilayered Composites of Zirconia and La PO₄," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(7), 1677-1683 (1997).
 16. K. S. Lee, S. K. Lee, B. R. Lawn and D. K. Kim, "Contact Damage and Strength Degradation in Brittle/Quasi-Plastic Silicon Nitride Bilayers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(9), 2394-2404 (1998).
 17. Y. G. Jung, S. Wuttiphan, I. M. Peterson and B. R. Lawn, "Damage Mode in Dental Layer Structure," *J. Dent. Res.*, **78**(4), 887-897 (1999).