

## 연삭된 지르코니아의 표면 특성

김 사 학  
동우대학교 치기공과

## Surface Characteristics of the Ground Zirconia

Sa-Hak Kim

Department of Dental Laboratory Technology,  
Dong-U College, Sokcho 217-711, Korea

### [Abstract]

**Purpose:** This study was conducted to examine the phase transition according to the zirconia surface treatment.

**Methods:** The specimens were divided to four groups. The first group was sintered at 1,500°C and ground; the second group was sintered at 700°C, ground, and sintered at 1,500°C; the third group was sintered at 1,500°C, ground, and 110 μm-sandblasted; and the fourth group was sintered at 1,500°C, ground, 110 μm-sandblasted, treated with 9.5% hydrofluoric acid, and ultrasonic cleaner-washed for two minutes. The monoclinic fractions were measured, and the surface was observed via SEM.

**Results:** The monoclinic fraction was  $0.13 \pm 0.19\%$  in the control group Zr1,  $1.91 \pm 0.15\%$  in the experimental group Zr2,  $7.71 \pm 0.34\%$  in Zr3, and  $8.39 \pm 0.25\%$  in Zr4. On the surface, the phase transition hardly occurred in the control group Zr1, but it increasingly occurred in the experimental groups Zr3 and Zr4.

**Conclusion:** The monoclinic fraction was high in the experimental groups Zr3 and Zr4. The phase transition did not occur in the control group, but increasingly occurred in the experimental groups.

○ **Key words** : zirconia, monoclinic, tetragonal

\* 본 연구는 2011년 동우대학교 연구비 지원으로 수행되었음.

교신저자	성명	김 사 학	전화	010-9287-2880	E-mail	dksh@duc.ac.kr	
	주소	강원도 속초시 노학동 산 244번지 동우대학교 치기공과					
접수일	2011. 10. 31		수정일	2011. 12. 12		확정일	2011. 12. 28

## I. 서론

지르코니아는 기계적 성질이 금속과 비슷하고 치아의 색상과 유사하다 하여 Garvie등(1975)은 “ceramic steel”이라는 용어를 사용하며 우수한 기계적 성질에 관한 이론적인 모형을 제시하였다. 지르코니아는 구치부 세라믹관, 전치 및 구치부 세라믹브릿지, 세라믹포스트, 임플란트지대치, 임플란트몸체, 교정용 브라켓등에 사용되고 있다(Luthardt et al, 2002; Wohlwend et al, 1997).

지르코니아 전부도재관은 전통적인 전부도재관과 마찬가지로 지르코니아 하부 코아와 전장용 세라믹 상부구조로 이루어진 이층구조를 이루고 있다. 이러한 이층구조는 1965년 McLean과 Hughes가 알루미늄 강화형 코어를 이용한 전부도재관에 처음 도입한 방법으로서, 심미적이긴 하지만 취약한 전장용 세라믹과의 결합계면에서 파절 위험성이 높은 것이 문제점으로 지적되고 있다. 지르코니아 전부도재관의 경우에도 전장용 세라믹과의 낮은 결합력으로 인한 파절이 수복실패의 주된 문제점으로 지적되고 있다(Larsson et al, 2006).

지르코니아 결정은 온도변화에 따라 1,170°C까지는 안정한 단사정(monoclinic)이고, 1,170°C로부터 2,370°C까지는 정방정(tetragonal) 결정상으로 존재하며, 그 이상의 온도로부터 녹는점인 2,680°C까지는 입방정(cubic) 결정상으로 존재한다(Christel et al, 1989). 외부에서 가해지는 응력 또는 가공과정에서 발생하는 응력에 의하여 정방정계 결정상이 단사정계 결정상으로 상변태가 일어날 수 있다. 상전이 시 발생하는 변태강화(transformation Toughening)기전에 의한 체적확장에 의해 균열의 진행을 억제하여 기존의 도재에 비해 매우 높은 굴곡 및 파절 강도를 갖는다(Piconi et al, 1999).

안정화된 지르코니아의 경우도 외부에서 가해지는 응력, 샌드블라스팅 또는 연삭처리과정에서 발생하는 응력 등에 의하여 상\_전이가 일어날 수 있으며, 그에 따른 부피 팽창으로 내부에 압축응력이 형성되면 미세균열 진행이 억제되어 강화효과를 얻을 수 있는데 이것을 상\_전이 강화라고한다(Porter and Heuer, 1977). 이러한 응력유기(stress induced) 상\_전이는 지르코니아의 가장 중요한 특징이다. Gupta 등(1978)은 지르코니아에서 상\_전이에

의해 균열 성장이 억제될 수 있다는 것을 증명하였는데, 균열 선단의 응력장내에 있는 불안정화된 t\_결정상이 상\_전이되어 균열전달 에너지를 상쇄시켜 강화효과를 보인다고 하였다.

지르코니아와 베니어 세라믹간의 결합력이 낮고 파절되는 원인으로는 지르코니아와 베니어 세라믹의 열팽창계수 차이에 의한 응력집중과 지르코니아에 대한 베니어 세라믹의 낮은 젖음성, 베니어 세라믹의 소성에 따른 수축, 열이나 응력부하에 의한 지르코니아와 베니어 세라믹 계면에서의 지르코니아 결정 변태와 제작과정에 발생한 결합 등인 것으로 보고되도 있다(De Jager et al, 2005).

세라믹 표면을 거칠게 하여 미세기계적 유지력을 얻기 위한 방법으로 샌드블라스팅처리법과 불산처리법 등이 사용되고 있는데, 치과용 세라믹의 미세구조와 성분이 다양하여 표면처리법에 따른 유지력은 다양한 값을 보이고 있다(Bona and Anusavice, 2002).

본 연구에서는 표면처리에 따른 상\_전이 결과를 알아보기 위하여 지르코니아 표면을 4군으로 나누어 시편을 표면 처리한 다음 상\_전이 결과를 XRD로 분석하고 SEM 촬영을 통하여 상변이 관계를 알아보려고 하였다.

## II. 연구 방법

### 1. 연구재료 및 시편제조

본 연구에서 사용한 이탈리아 안정 지르코니아(Dentaim, Korea)는 CAD/CAM 가공용으로 제작된 블록을 사용하였다(Table 1). 지르코니아 블록을 가로 10mm × 세로 10mm × 높이 2mm로 가공한 다음, 전기로(Eco-therm)에 넣고 8.0°C/min의 승온속도에서 Grop Zr1은 1,500°C에서 완전 소결한 후 grinding하였고, Zr2는 700°C에서 부분소결한 후 grinding하고 1,500°C에서 완전 소결하였다. 또한 Zr3는 1,500°C에서 완전 소결 후 grinding한 후 110µm sandblasting을 하였고, Zr4는 1,500°C에서 완전 소결 후 grinding하고 110µm sandblasting한 후 9.5%의 불산 처리한 후 2분간 초음파 세척한 다음 사용하였으며, 각 조건 당 6개의 시편을 제작하여 관찰하였다(Table 2)(Fig. 1).

## 2. 기기분석

표면 상태는 주사전자현미경(S-3000N, Hitachi, Japan)을 이용하여 1만 배의 배율로 관찰 분석하였고, 시편을 표면처리하는 과정에서 변화한 지르코니아의 결정상을 비교하기 위하여 XRD(Rigaku ultima4, Kuraray, Japan)를 이용하여 회절 분석하였다. 측정 회절각(2θ)은 20°에서 70°범위로 하였고 0.01° 측정 간격으로 시편을 분석하였다. 지르코니아 결정상이 t\_결정상에서 m\_결정상으로 변환된 monoclinic 분율은 아래 식으로 계산 하였다.

$$X_m = \frac{I(11\bar{1})_m + I(111)_m}{I(11\bar{1})_m + I(111)_m + I(111)_t}$$

$X_m$ =monoclinic ZrO<sub>2</sub>의 분율  
 $I_m(111)$ =monoclinic ZrO<sub>2</sub>의 (111)면의 적분강도  
 $I_t(111)$ =tetragonal ZrO<sub>2</sub>의 (111)면의 적분강도

여기에서  $I_{M(111)}$ 은 m\_결정상(111)을 나타내는 피크의 intensity(31.5° 피크 아래의 면적),  $I_{M(11-1)}$ 은 m\_결정상(11-1)을 나타내는 피크의 intensity(28.2° 피크 아래의 면적),  $I_{T(111)}$ 은 t\_결정상을 나타내는 피크의 intensity(30.2° 피크 아래의 면적)이다. 각 실험군당 6회 측정하여 평균값과 표준편차를 구하였으며, 실험군의 통계학적 유의성을 syudent-t test와 Tukey multiple comparisons test (p=0.05)로 검증하였다.

Table 1. Experimental materials used in this study

material	product name	manufacturer
Zirconia block	Zmatch	Dentaim, Korea

Table 2. Group of specimens

group	surface treatment	N
Zr1	sintering(1,500°C) + grinding	6
Zr2	sintering(700°C) + grinding + Sintering(1,500°C)	6
Zr3	sintering(1,500°C) + grinding + sandblasting(110μm)	6
Zr4	sintering(1,500°C) + grinding + sandblasting(110μm) + 9.5% HF	6

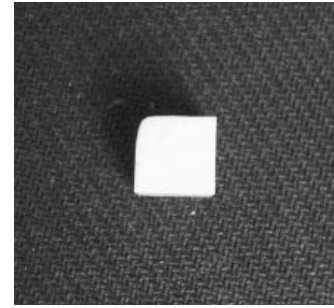


Fig. 1. specimen

## III. 결 과

시편을 표면처리한 후 대조군(Zr1)과, 실험군(Zr2, Zr3, Zr4)의 지르코니아 표면의 형상 분석을 위하여 주사전자현미경(S-3000N, Hitachi)으로 1만배 배율로 촬영한 결과를 <Fig. 2>에 나타내었다. 주사전자현미경 관찰 결과 Zr1 표면에서는 상\_전이 거의 진행되지 않았으며, Zr2 군의 표면에서는 부분 소결 후 연마 시 생긴 입자가 치밀하게 결합하는 양상을 나타내었다. 반면 Zr3, Zr4군의 표면에서는 비교적 많은 상\_전이가 진행된 것을 추측 할 수 있었다.

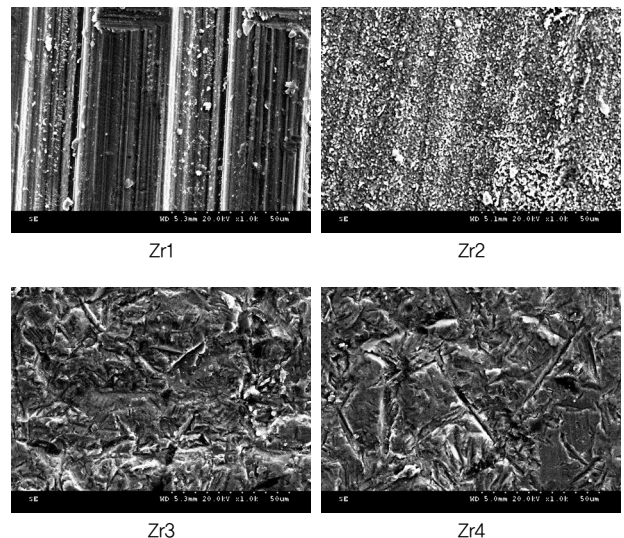


Fig. 2. Representative images of the zirconia surface, (SEM photomicrographs, magnification 10000×)

표면처리과정중에서 t\_결정상이 m\_결정상으로 전환되었는지를 보기 위한 x-선회절 결과는 <Table 3>와 <Fig. 3>과 같다. <Fig. 3>서 a)는 1,500°C에서 sintering후

grinding한 상태로 측정된 x-선 회절결과로 t\_결정(111)면을 나타내는 30.2° 부근의 피크만 관찰되어 상변화 영향을 볼 수 없었다. b)는 700°C에서 sintering한 후 grinding하고 1,500°C에서 sintering한 상태를 측정된 결과로 m\_결정(11-1)면을 나타내는 28.2° 부근의 피크가 나타나기 시작하였다. c)는 1,500°C에서 sintering후 grinding하고 sandblasting(110µm)한 상태를 측정된 결과로 m\_결정(11-1)면을 나타내는 28.2° 부근의 피크가 증가 되는 것이 관찰되었다. d)는 1,500°C에서 sintering후 grinding하고 sandblasting(110µm)한 후 9.5%의 불산에서 표면 처리한 상태를 측정된 결과로 m\_결정(11-1)면을 나타내는 28.2° 부근의 피크가 c)와 비슷하게 증가 되는 것이 관찰되었다. Table 3에는 XRD 측정 결과로 m\_결정상 분율을 계산한 결과를 정리 하였다. 대조군과 실

험군 시편을 대상으로 XRD를 측정하여 시편에 생성된 m\_결정상을 계산하였다. Monoclinic 분율은 Zr1은 0.13 ±0.19%, Zr2는 1.91±0.15%으로 낮게 나타났으나 Zr3는 7.71±0.34%, Zr4는 8.39±0.25%로 다른 실험군에 비해서 높은 값을 보였다. 통계학적인 분석(one-way ANOVA)결과, 대조군과 실험군 사이에서 유의차이를 나타내었다(P<0.05).

Table 3. Monoclinic(%) of the zirconia surface

zirconia	monoclinic(%)
Z1	0.13±0.19a
Z2	1.91±0.15b
Z3	7.71±0.34c
Z4	8.39±0.25d

\* p<0.05

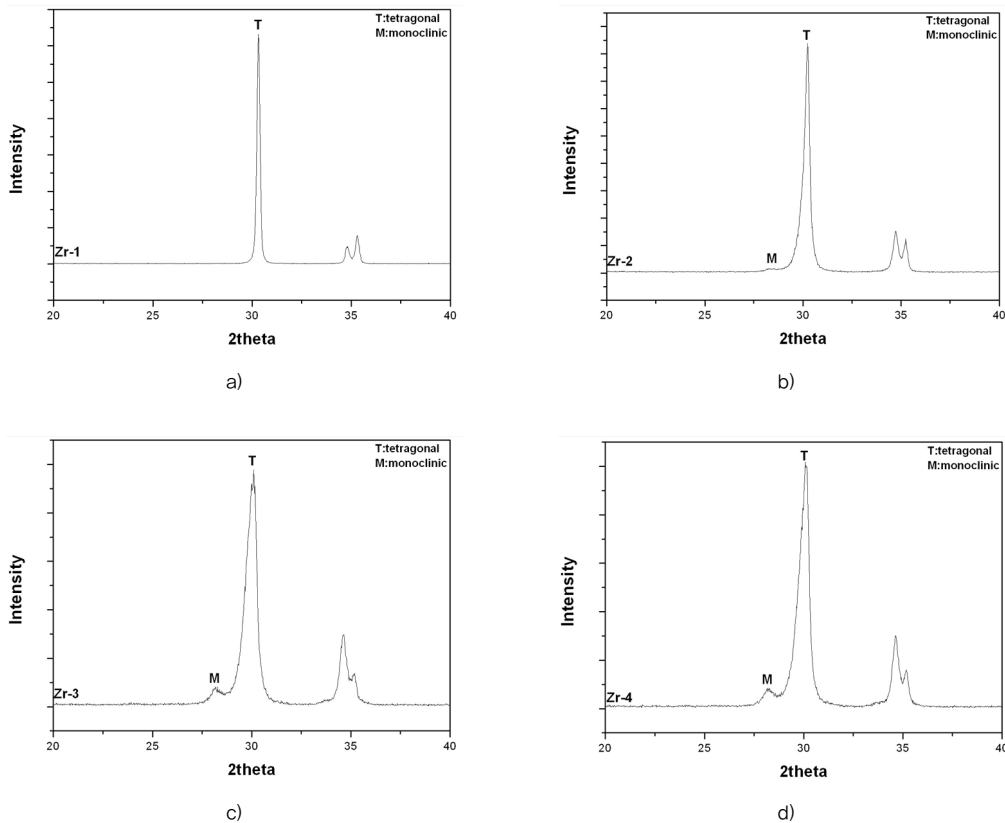


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of zirconia after treatment: a) Sintering(1,500°C) and grinding, b) sintering(700°C), grinding and Sintering(1,500°C), c) Sintering(1,500°C), grinding and sandblasting(110µm) and d) Sintering(1,500°C), grinding, sandblasting(110µm) and 9.5% HF.

#### IV. 고찰

치과용으로 사용되는 지르코니아계 세라믹은 정방정계 지르코니아(TZP; tetragonal zirconia polycrystalline), 부분안정화 지르코니아(PSZ; partially stabilized zirconia) 및 지르코니아 강화 세라믹(ZTC: zirconia toughened ceramic)등 3가지로 분류할 수 있다.

지르코니아는 높은 파절강도와 투과성으로 인해 심미치과 영역에서 사용되기 시작했으며, CAC/CAM 술식에서 사용되는 지르코니아는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가물이 사용되어 Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal(Y-TZP)로 알려져 있다(Kern and Wegner, 1998).

지르코니아(Y-TZP)수복물의 안정적인 내구성을 얻기 위하여 적절한 결합력은 필수적으로 새로운 지르코니아의 결합강도를 향상시킬 수 있는 다양한 방법들이 제시되고 있다(Aboushelib et al, 2008; Amaral et al, 2008; Denry and Kelly, 2008). Y-TZP는 100~500℃에서 장시간 처리하는 경우 자발적으로 상\_전이가 진행되어 발생하는 저온열화의 치명적인 문제가 될 수 있으며, 연삭처리과정에서 발생하는 응력, 샌드블라스팅과 불산처리법 등에 의하여 발생하는 상\_전이는 Y-TZP의 기계적인 특성에 영향을 미칠 수 있다.

지르코니아 표면처리법인 샌드블라스팅 처리와 불산처리법은 지르코니아의 표면적과 표면에너지를 증가시켜 미세기계적 유지력을 향상시킬 수 있으며, 또한 표면장력을 감소시켜 접착제의 적심성을 최대화시킬 수 있다. 본 실험에서 표면처리법에 따른 Monoclinic 분율은 Table 3와 같이 1,500℃에서 소결 후 grinding하고 110μm에서 sandblasting한 후 9.5%의 불산에서 산부식 처리한 후 2분간 초음파 세척한 Zr4 군과 1,500℃에서 완전 소결 후 grinding한 후 110μm sandblasting한 Zr3 군이 각각 7.71±0.34%, 8.39±0.25%로 높은 결과를 보여 표면처리방법에 따른 상\_전이 결과가 다르다는 것을 알 수 있었다. 이는 김사학(2011)의 연구에서 샌드블라스팅 처리한 경우와 샌드블라스팅 후 불산 처리한 경우가 표면처리하지 않은 시편보다 전단결합강도를 향상 시킨다는 보고와 박항민등(2009)의 연구에서 샌드블라스팅 처리한 군과 9.5% 불산을 이용한 산처리 방법에서 높은 전단결합강도

가 나타났다는 보고와 관련시킬 때 상변이에 따른 표면에 미세한 균열이 발생되어 기계적인 결합력이 증가 되는 것으로 추측된다.

지르코니아의 주사전자현미경 관찰은 지르코니아와 포세린의 계면 및 지르코니아 결정의 연구에 많이 이용된다. 본 연구에서 사용한 연삭된 지르코니아와 표면의 사진에서 지르코니아 표면처리 후의 표면을 전자현미경으로 관찰한 결과, 1,500℃에서 소결 후 grinding한 지르코니아 시편(Zr1)에서는 기계가공에 의한 절삭공구의 절삭면이 그대로 노출되는 형태를 보이고 있다. 이러한 양상을 나타나는 것은 1500℃에서 소결된 지르코니아는 표면이 brittle한 상태이므로 절삭가공에 의한 절삭공구의 절삭면이 그대로 남아 있는 것으로 사료된다. Zr2는 700℃에서 반소결한 상태(분필 같은 정도의 강도 및 표면경도)를 갖고 있어, 절삭에 의해 Zr1과 같은 표면이 만들어 졌으나 이후에 1500℃로 재 소결 처리하는 동안 표면이 고온의 소결과정에 의해 변화를 받아 결정들이 약 1μm 크기로 뭉쳐있는 것을 볼 수 있다. 이것은 절삭표면에 있던 결정들이 소결되면서 입자가 치밀화 된 것으로 사료된다. Zr3는 Zr1에 비해 소결입자의 충돌에 의한 표면마모가 나타나는 양상을 띠고 있어 샌드블라스팅 처리를 하면 Zr3과 같이 상\_전이가 크게 변화되는 것을 볼 수 있었다. Zr4는 불 산을 이용하여 2분간 산 부식처리 및 초음파 세척한 것으로 결과적으로 보면 3% 불산 으로 산 부식처리는 표면의 상\_전이는 큰 변화를 주지 못한 것으로 보이며, 다만 초음파 세척에 의하여 표면에 남아있던 샌드블라스팅 입자가 떨어져 나가 표면이 깨끗하게 보이는 것으로 사료된다.

상\_전이 양상은 항상 표면처리 결과와 일치하지 않을지라도 주사전자현미경관찰에서는 1,500℃에서 소결 후 grinding한 Zr1인 경우는 절삭 면이 그대로 노출되는 형태를 보이지만 ,반면 비교적 높은 Monoclinic 분율을 보인 Zr3, Zr4에서는 많은 상\_전이가 진행됨이 관찰되었다. 이러한 경우를 볼 때 표면처리 방법과 상\_전이 관계는 정확히 설명하기란 어렵지만, 지르코니아 표면의 상\_전이는 표면처리에 따라 다양하게 나타남을 알 수 있었다. 본 연구 결과에서도 가장 높은 값인 Zr4가 8.39±0.25%에서 가장 낮은 값인 Zr1이 0.13±0.19%로 나타나, 지르코니

아의 표면처리에 따라 상\_전이 진행에 차이가 있음을 알 수 있다.

본 연구 결과에서도 알 수 있듯이 표면처리에 따라 Monoclinic 분율을 유의하게 증가 하였다. 즉 지르코니아 표면을 샌드블라스팅 처리한 경우와 샌드블라스팅 후 불산 처리한 경우가 통상적으로 표면 처리되는 다른 시편보다 높은 Monoclinic 분율을 보였다.

## V. 결 론

본 논문에서는 사각형 지르코니아 세라믹 표면을 다양한 방법(Zr1, Zr2, Zr3, Zr4)으로 처리한 후 표면처리하는 과정에서 변화한 지르코니아의 결정상을 비교하기 위하여 XRD를 이용하여 회절 분석하고 표면상태를 주사전자현미경을 이용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Monoclinic 분율은 대조군인 Zr1에서  $0.13 \pm 0.19\%$ 을 나타내었고, 실험군인 Zr2에서  $1.91 \pm 0.15\%$ , Zr3에서  $7.71 \pm 0.34\%$ , Z4에서는  $8.39 \pm 0.25\%$ 을 나타냈으며, 통계학적으로 유의차이를 보였다( $p < 0.05$ ).

2. SEM으로 연삭처리된 지르코니아와 표면상태를 관찰한 결과 대조군 Zr1에서는 상\_전이가 거의 진행되지 않았으나, 실험군인 Zr3, Zr4에서는 상\_전이가 진행되면서 증가 하였다.

## 참 고 문 헌

김사학. 지르코니아 포세린의 전단결합강도. 대한치과기공학회지, 33(1), 1-8, 2011.

박항민, 정인성. 지르코니아 코어의 표면처리방법이 열가압 세라믹과의 전단결합강도에 미치는 영향. 대한치과기공학회지, 31(2), 23-29, 2009.

Aboushelib MN, Matinlinna JP, Salamdo Z, Ounsa H. Innovations in bonding to zirconia-based

materials: Part I. Dent Mater, 24: 1268-1272, 2008.

Amaral R, Özcan M, Valandro LF, Balducci I, Bottino MA. Effect of conditioning methods on the microtensile bond strength of phosphate monomer-based cement on zirconia ceramic in and aged conditions. J Biomed Mater Res, Appl Biomater, 85B, 1-9, 2008.

Bona AD, Anusavice KJ. Microstructure, composition, and etching topography of dental ceramics. Int J Prosthodont, 15, 159-167, 2002.

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, 45-61, 1989.

DeJager 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, 242-51, 2005.

Denry IL, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. Dent Mater, 24, 299-307, 2008.

Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel. Nature, 258, 703-704, 1975.

Gupta TK, Lange FF, Bechtold JH. Effect of stress induced phase transformatuin on the properties on the properties of polycrystalline zirconia-containing trtragonal phase. J Mater Sci, 13, 1464-1470, 1978.

Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic : adhesion methods and their durability. Dent Mater, 14, 64-71, 1998.

Larsson C, von Steyem PV, Sunzel B, Nilner K. All-ceramic two- and five-unit implant

supported reconstructions. A randomized, prospective clinical trial, *Swed Dent J*, 30, 45-53, 2006.

Luthardt R, Weber A, Rudolph H, Schone C, Quaas S, Walter M. Design and production of dental prosthetic restorations: basic research on dental CAD/CAM technology. *Int J Comput Dent*, 5(2-3), 165-76, 2002.

Porter DL, Heuer AH. Mechanism of toughening partially stabilized zirconia(PSZ). *J Am Ceram Soc*, 60, 183-18, 1977.

Piconi C, Maccauro G. Review zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 20, 1-25, 1999.

Wohlwend A, Studer S, Scharer P. The zirconium oxide abutment: an all-ceramic abutment for the esthetic improvement of implant superstructures. *Quintessence Dent Technol*, 1, 63-74, 1997.