보철용 지르코니아 어버트먼트의 표면적합도와 전기화학적 거동

박근형^a, 정용훈^b, 김원기^b, 최한철^{b*}, 김명수^c

^a광주미치과공소, ^b조선대학교 치과대학 치과재료학교실, ^c조선대학교 치과대학 치과약리학교실

Surface Compatibility and Electrochemical Behaviors of Zirconia Abutment for Prosthodontics

K.H. Park^a, Y.H. Jeong^b, W.G. Kim^b, H.C. Choe^{b*}, M.S. Kim^c

^aGwangju Beauty Dental Lab., Gwangju 506-818, Korea

^bDepartment of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials, School of Dentistry, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

^cDepartment of Pharmacology, School of Dentistry, Chosun University

(Received February 12, 2009 ; revised February 24, 2009 ; accepted February 27, 2009)

Abstract

The fit between dental implant fixture and zirconia abutment is affected by many variables during the fabrication process by CAD/CAM program and milling working. The purpose of this study was to evaluate the surface compatibility and electrochemical behaviors of zirconia abutment for prosthodontics. Zirconia abutments were prepared and fabricated using zirconia block and milling machine. For stabilization of zirconia abutments, sintering was carried out at 1500°F for 7 hrs. The specimens were cut and polished for gap observation. The gap between dental implant fixture and zirconia abutment was observed using field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The hardness and corrosion resistance of zirconia abutments were observed with vickers hardness tester and potentiostat. The gap between dental implant fixture and zirconia abutment was 5~12 μm for small gap, and 40~60 μm for large gap. The hardness of zirconia surface was 1275.5 Hv and showed micro-machined scratch on the surface. The corrosion potentials of zirconia abutment/fixture was -290 mV and metal abutment/fixture was -280 mV, whereas $|E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}|$ of zirconia abutment/fixture (172 mV) was higher than that of metal abutment/fixture (150 mV). The corrosion morphology of metal abutment/fixture showed the many pit on the surface in compared with zirconia abutment/fixture.

Keywords: Surface compatibility, Electrochemical behaviors, Zirconia abutment/fixture

1. 서 론

최근 교통사고나 불의의 사고로 인하여 자연치 상실에 따른 결손부위의 심미적, 기능적 회복을 위하여 임플란트 기술은 생체적합성이 우수하고 장기간의 임상에서 사용할 수 있는 것으로 완전 무치악이나 부분 무치악 환자의 치료에 많이 응용되고 있다^{1,2)}. 임플란트 기술의 초기 연구에서 제안되었던 디자인에서 다양한 디자인들이 개발되고 있는데, 이러한 다양함에는 임플란트의 재질이나 고정체(fixture)

표면처리 방법 지대주(abutment)의 디자인 및 상부 보철물의 연결 방법 등 여러 가지 선택사항들이 다양해졌다. 금관을 유지하는데 영향을 미치는 가장 중요한 요소는 인접면의 경사각도, 유지면의 면적, 축벽의 길이이다³⁾. 임플란트의 고정체에 연결된 티타늄 합금 지대주에 상부 보철물을 고정하는 방법에는 크게 두 가지가 있는데 첫번째는 나사(screw)를 이용하여 보철물을 유지하는 방법으로써 초기 Branemark 임플란트에 소개된 이래 많은 임상가들이 사용하였으며 주로 무치악용으로 설계되어 사용되어 왔다. 나사를 이용하는 방법은 보철물의 제거가 가능하다⁴⁾는 장점이 있는 반면, 나사의 헐거워

*Corresponding author. E-mail : hcchoe@chosun.ac.kr

집 및 파절, screw hole이 순면과 교합면에 가깝게 위치할 경우 도재 수복물의 불충분한 두께로 인해 심미성이 저하될 수 있다는 문제점이 있다⁵⁾. 지대주에 보철물을 고정하는 다른 방법으로는 치아와 보철물을 직접 시멘트(cement)를 이용하여 유지하는 전통적인 접착법을 그대로 임플란트에 적용하는 방법으로 임상가들에게 좀 더 익숙한 방법으로 최근에 증가하고 있는 부분 무치악에 사용되는데 cement abutment를 사용하여 정상 상태를 유지할 수 있으며, 심미적이고 구치부에서 조작이 용이하고 가격이 싸며 시멘트 공간으로 보철물이 비활성적으로 장착된다는 장점을 지닌 방법이다⁶⁾.

이러한 방법은 이미 기 발표된 연구논문⁷⁾에서도 알 수 있듯이 금속어버트먼트와 고정체간의 틈을 어떻게 줄일 수 있는지가 연구대상이 되었다. 최근에는 금속어버트먼트대신에 지르코니아 어버트먼트를 사용하며 이는 초기에 심미적인 효과를 우선으로 하였지만 점차 대구치까지 사용이 가능할 정도로 지르코니아를 이용하여 기존의 금합금을 대체하는 단계에 까지 이르게 되었다. 그러나 지르코니아는 강도가 높지만 쉽게 깨질 수 있는 단점이 있어 치과에 적용하는 경우는 정밀한 가공을 통하여 이를 수 있고 또한 표면의 거칠기등을 감소시켜 구강 내에서 발생하는 하중하에서 견딜 수 있는 재료로 제공될 수 있다. 어버트먼트와 고정체의 틈은 지각 과민증을 일으키거나, 치태의 축적을 쉽게 하여 시술된 임플란트의 수명을 단축시키게 된다.

따라서 본 연구에서는 지르코니아 어버트먼트를 제작하여 고정체와의 적합도를 관찰해보고 적합상태에서 전기화학적특성을 조사하여 금속어버트먼트와의 차이를 조사하였다.

2. 실험방법

어버트먼트와 고정체사이의 적합도를 관찰하기 위하여 표 1에 나타낸 것처럼 지르코니아 성분과 Fe-Cr-Ni 합금을 준비하였다.

Ti 어버트먼트의 형태를 레이저 스캐너(Kavo, Germany)를 이용하여 스캔하고 CAD/CAM을 사용하여 pre-sintered zirconia block(Everest ZS-blank, Kavo, Germany)으로 지르코니아 어버트먼트 형태

Table 1. The composition of zirconia

Compositions	wt %
$ZrO_2 + HfO_2 + Y_2O_3 + Al_2O_3$	99.9
Y_2O_3	5 ± 0.2
Al_2O_3	0.25

Fig. 1. The system of abutment.

를 밀링으로 가공하였다. 제작된 지르코니아 어버트먼트의 강도를 증가시키기 위하여 안정화소결과정을 실시하였다. 안정화소결과정은 노내에서 제조사의 지시에 따라 1500°F에서 7시간 시행하였으며, 안정화소결이 끝난 후에 마지막으로 샌드블라스팅 처리하였다. 완성된 어버트먼트는 고정체와 적합을 확인하였고 내면적합이 불량한 어버트먼트는 새로 제작하였다. 소결이 끝난 지르코니아 어버트먼트와 고정체와의 적합성을 확인하여 완성된 지르코니아 어버트먼트를 제작하였다(그림 1).

지르코니아 어버트먼트의 미세조직을 관찰하기 위하여 각각 100, 600, 1200, 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 0.3 μm 알루미나 분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 한 다음, 주사전자현미경(FE-SEM : field emission scanning electron microscope, Model 4800, Hitachi, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

지르코니아의 기계적 특성을 측정하기 위해 마이크로비커스 경도기(DM20, AFFRI, Italy)를 사용하였다. 정확한 측정을 위해서 2 mm 두께의 시편을 100~2000 grit까지 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마한 후 최종적으로 0.3 μm 크기의 알루미나 분말을 이용하여 미세연마하였다. 연마가 끝난 시편은 아세톤, 알콜 및 증류수로 각각 10분씩 초음파 세척하였다. 미세 경도 측정은 0.2 kg의 하중을 주어 10초 동안 측정하였다. 경도는 시편이 서로 바뀌지 않게 주의하면서 총 10회에 걸쳐서 측정하였고 최대값과 최소값을 제외한 그 평균값으로 경도값을 나타내었다.

실험 시편의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하기 위해 동 전위 시험을 행하였다. 시편은 SiC 연마지를 이용하여 2000 grit까지 습식연마 후, 알루미나 분말을 이용하여 0.3 μm 미세연마한 다음 분극거동을 확인하기 위하여 PARSTAT 2273(EG&G, USA)을 이용하여 0.9% NaCl 전해액에서 1.667 mV/sec의 주사속도로 동 전위 분극시험을 실시하였다. 각 시편은 아세톤, 알콜 및 증류수

Fig. 2. Schematic diagram of the electrochemical corrosion test.

순서로 초음파 세척하여 건조시킨 후, 시험을 실시하였고, 각각의 전극으로서 작업전극은 시편을 보조전극은 고밀도 탄소전극을 사용했고, 기준전극은 포화감홍전극을 사용하였다. -1500 mV 의 음극 전류 하에서 10분간 인위적으로 환원시켜 시편의 표면을 안정화시키고 동시에 Ar 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하여 각각의 시편마다 동일한 조건으로 -1500 mV 에서 $+2000\text{ mV}$ 까지 전위를 가하여 분극 시험을 행하여 부식전위, 부식전류밀도, 부동태전류밀도를 측정하였다. 그림 2는 전기화학적 시험에 사용된 장비의 개략도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 지르코니아 어버트먼트의 적합도

그림 3과 4는 지르코니아 어버트먼트를 사용하여 임플란트고정체에 고정한 후 단면을 주사전자현미경으로 촬영한 사진을 보여주고 있다. 그림 3은 왼쪽의 gap을 그림 4는 오른쪽의 gap을 각각 보여주고 있다. 그림 3에서 왼쪽의 gap은 작은 gap은 $5\sim6\text{ }\mu\text{m}$ 를 큰 gap은 $50\sim60\text{ }\mu\text{m}$ 를 각각 나타내고 있다. 반면에 그림 4에서 오른쪽에 나타나는 작은 gap은 $10\sim12\text{ }\mu\text{m}$ 를, 큰 gap의 경우는 $40\sim45\text{ }\mu\text{m}$ 를 나타내어 작은 gap과 큰 gap에서 큰 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 이를 표 2에 정리하여 나타내었다. 이와 같이 오른쪽과 왼쪽에 gap이 차이를 보이는 이유는 첫째 어버트먼트의 접촉면의 설계 가공상 문제일 수 있고, 둘째는 어버트먼트나사와 고정체의 나사의 설계가공상 문제일 수 있다. 임상적으로 어버트먼트와 고정체의 접촉 틈은 매우 중요하며 틈이 클수록 임상적으로 임플란트를 실패할 확률이 높게 나타난 것을 보고되고 있다⁷⁾. 또한 지르

Fig. 3. SEM images showing the gap of left side. (a) $\times 200$, (b) $\times 200$, (c) $\times 1000$, (d) $\times 500$

Fig. 4. SEM images showing the gap of right side. (a) $\times 500$, (b) $\times 200$, (c) $\times 1000$, (d) $\times 1000$

Table 2. Gap size values of small and large gap

Sample		Left side (μm)	Right side (μm)
1	Small gap	5.0	10.0
	Large gap	60.0	40.0
2	Small gap	6.0	12.0
	Large gap	50.0	45.0

코니아는 경도가 높고 취성이 높기 때문에 과도하게 어버트먼트나사를 조임으로써 균열이 쉽게 발생되기 때문에 금속 어버트먼트보다 낮은 조임력으로 조이기 때문에 틈이 금속어버트먼트와 비교해서 크게 나타난 것으로 생각된다⁷⁾. 이러한 틈들은 구강 내에서 자작시 음식물 debris가 쉽게 침투함으로써

어버트먼트나사의 침식을 가져오고 풀림이 발생하여 결국 자작시 응력하에서 파괴에 이르는 결과를 초래하게 된다⁷⁾. 따라서 가능한 어버트먼트와 고정체간의 틈을 최소화하는 것이 중요하며 심미적인 관점이나 구강 내에서 화학적 안정성 측면에서 최근 많이 사용되는 지르코니아 어버트먼트의 가공이 중요한 문제로 대두되고 있다.

3.2 지르코니아 어버트먼트의 경도

그림 5는 마이크로비커스 경도기(DM20, AFFRI, Italy)를 사용하여 0.2 kg의 하중을 주어 10초 동안 측정한 사진과 8개 시편의 표면에서 조사한 경도 값의 결과이다. 최대값은 1276이고 최소값은 1275를 보여 평균값 1275.5에서 크게 벗어나지 않은 경도 값을 나타내었다. 지르코니아를 치아로 사용하는 경우는 표면의 처리가 중요하며 표면에서 미세한 균열이 존재하게 되면 쉽게 파괴되기 때문에 미세연마 처리가 중요하다. 일반적으로 CAD/CAM을 이용하여 밀링가공한 지르코니아 어버트먼트는 표면에 거친 스크래치나 결함들이 존재하기 때문에 샌드블라스팅으로 미려한 표면처리를 하여 균열 등을 방지할 수 있다. 그림 5에서도 많은 스크래치가 보이며 압흔자국이 미세하게 나타나 경도가 높음을 알 수 있다. 또한 지르코니아가 완전히 안정화되었을 때 기계적 특성을 보면 밀도는 $5.56\sim 6.1\text{ g/cm}^3$, 경도(Knoop)는 약 $10\sim 15\text{ GPa}$, 파괴인성은 $2.8\text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$, 탄성계수는 $100\sim 200\text{ GPa}$, 열팽창계수는 $13.5\times 10^{-6}/^\circ\text{K}$ 로 알려져 있다⁸⁾. 일반적으로 치과용 임플란트 고정체는 순수 Ti이나 Ti-6Al-4V을 많이 사용하며 이들의 탄성계수는 약 100 GPa 로 알려져 있다⁹⁾. 따라서 지르코니아 어버트먼트의 탄성계수가 $100\sim 200\text{ GPa}$ 임을 고려할 때 Ti 고정체와의 접촉시 응력의 전달에는 문제가 없이 사용할 수 있음

을 알 수 있다. 탄성계수 차가 존재하면 구강 내에서 응력의 전달시 지르코니아가 미세균열이 접촉부위에서 발생되어 균열의 성장과 전파가 쉽게 일어나 어버트먼트의 기능을 상실하게 된다.

3.3 고정체와 지르코니아 어버트먼트의 양극분극 거동과 부식현상

그림 6은 0.9% NaCl의 $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ 용액에서 지르코니아 어버트먼트를 사용한 경우와 지르코니아 어버트먼트를 사용하지 않은 어버트먼트 나사와 고정체의 분극곡선을 나타내고 있다. 지르코니아 어버트먼트를 사용한 경우의 부식전위는 -290 mV 를, 지르코니아 어버트먼트를 사용하지 않은 경우는 -280 mV 를 타내고 있다. 부식전위에서 전류밀도(I_{corr})가

Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves of abutment/fixture and zirconia abutment/fixture after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$.

HV 0.1	Max.	Min.	Ave.
Zirconia	1276	1275	1275.5

Fig. 5. Optical micrographs showing the hardness traces and values of zirconia abutment.

Table 3. Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}) of fixture and zirconia abutment after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1

Sample	As-received	Zirconia
I_{corr} (A/cm ²)	1.205×10^{-5}	2.627×10^{-6}
$I_{300\text{mV}}$ (A/cm ²)	6.193×10^{-3}	3.008×10^{-3}
E_{corr} (mV)	-280	-290

어버트먼트와 고정체간의 접합과 이온의 용출을 나타내는 값이며 지르코니아를 사용한 경우가 10^{-6} A/cm² 범위를, 지르코니아를 사용하지 않은 경우가 10^{-5} A/cm² 범위영역을 나타내어 지르코니아를 사용하는 경우가 내식성이 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 구강 내의 에너지를 갖는 전위범위대인 300 mV에서 측정된 전류밀도($I_{300\text{mV}}$)는 지르코니아 어버트먼트를 사용한 경우는 전류밀도가 3.0×10^{-3} A/cm², 지르코니아를 사용하지 않은 경우는 6.1×10^{-3} A/cm²를 나타내어 지르코니아 어버트먼트가 내식성이 우수함을 보인다. 이를 정리하여 표 3에 나타내었다. 이와 같이 지르코니아 어버트먼트를 사용한 고정체는 높은 부식전위와 낮은 전류밀도를 보이는데 이 이유는 지르코니아가 비활성물질이기 때문이며 전기화학적인 반응을 일으킬 수 있는 영역이 감소하였기 때문¹⁰⁾으로 생각된다.

틈에서의 부식특성은 그림 6에서 $|E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}|$ 의 절대 값¹⁰⁾으로 나타낼 수 있는데 지르코니아 어버트먼트의 경우의 공식전위(E_{pit}) 값은 -118 mV, 지르코니아를 사용하지 않는 경우의 E_{pit} 값은 -130 mV로 지르코니아 어버트먼트의 $|E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}|$ 의 절대 값은 각각 172 mV와 지르코니아를 사용하지 않는 경우는 150 mV를 나타내어 지르코니아 어버트먼트사용 시 틈부식에 대한 저항 값이 크게 나타났다. 이와 같이 금속 어버트먼트를 사용한 경우에 비하여 지르코니아 어버트먼트를 사용한 경우가 틈이 크게 나타났지만 금속부분에서 용액 내에 존재하는 Cl⁻이온이 집중되어 국부적으로 파괴가 진행된 영역의 효과가 크게 나타났기 때문으로 생각된다. 지르코니아 어버트먼트를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우에 부식의 정도를 관찰하기 위하여 부식표면을 FE-SEM을 이용하여 관찰해보면(그림 7, 8, 9) 금속 어버트먼트만을 사용한 경우 표면에서 많은 공식이 발생되었으며 가공한 방향을 따라서 핏트가 핵생성과 성장을 반복하였음을 알 수 있다. 공식의 발생은 주로 재료의 균일하지 못한 영역에서 발생하거나 기계적으로 가공에 의한 결함부위에서 집중적으로 발생됨을 알 수 있다¹¹⁻¹³⁾. 공식의 양상은 macro pit와 micro pit가 혼재하여 나타났는데 초기

Fig. 7. FE-SEM micrographs showing the corrosion surface of steel abutment/fixture after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$. (a) $\times 50$, (b) $\times 100$, (c) $\times 1000$, (d) $\times 500$

Fig. 8. FE-SEM micrographs showing the corrosion surface of fixture after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$. (a) $\times 50$, (b) $\times 100$, (c) $\times 5000$, (d) $\times 1000$

Fig. 9. FE-SEM micrographs showing the corrosion surface of zirconia abutment/fixture after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$. (a) $\times 500$, (b) $\times 200$, (c) $\times 500$

에 핵생성되고 성장한 핏트는 그림 7(a) 및 (b)에서 크게 침식되어 나타난 부분으로 생각되고 2차적으로 작은 핏트가 동시에 발생되어 부동태피막이 순간적으로 파괴되었던 그림 6의 분극곡선과 잘 일치함을 보인다. 지르코니아 어버트먼트를 사용한 경우는 그림 8에 나타난 바와 같이 그림 7의 금속어버트먼트를 사용한 것에 비하여 핏트의 수와 크기가 현저히 작아진 형상을 보인다. 하지만 그림 9에서 틈부식이 발생된 지르코니아 어버트먼트와 고정체의 경계면에서 큰 핏트가 발생 및 성장을 하였음을 보이는데 이는 틈 내에서 공식이 형성되고 그 주위로 성장 합병하면서 공식은 빠른 속도로 진행하여 금속의 이온용출이 크게 발생¹¹⁾하였기 때문으로 생각된다. 또한 경계에서 발생된 공식은 지르코니아보다는 금속인 고정체에서 집중적으로 용출되어 나타났다. 이는 지르코니아가 음극으로 작용하고 금속이 양극으로 작용하여 더 용출 속도가 경계에서 가속되어 틈의 존재가 위험¹¹⁾한 것으로 나타났다.

이와 같이 지르코니아 어버트먼트를 사용하여 보철용 임플란트를 제조할 경우 틈의 존재를 최소화하여야하며 이를 위하여 설계 및 가공의 정교성이 필요하다고 생각되었다.

4. 결 론

지르코니아 어버트먼트를 제조하여 보철용 지르코니아 어버트먼트의 표면적합도와 전기화학적 거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 지르코니아 어버트먼트와 고정체와의 적합도는 작은 틈의 경우 5~12 μm 범위를, 큰 틈의 경우 40~60 μm 를 각각 나타내었다.

2) 지르코니아 어버트먼트의 표면경도는 1275.5 Hv를 나타내었으며 표면에서 가공시에 형성된 미세한 스크래치가 존재하였다.

3) 지르코니아 어버트먼트를 사용한 경우의 부식전위는 -290 mV를, 지르코니아 어버트먼트를 사용하지 않은 경우는 -280 mV를 나타내었고, $|E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}|$ 의 절대 값은 지르코니아 어버트먼트의 경우 172 mV를 지르코니아를 사용하지 않는 경우는 150 mV를 나타

내었다.

4) 금속 어버트먼트만을 사용한 경우 표면에서 많은 공식이 발생되었으며 가공한 방향을 따라서 핏트가 핵생성과 성장을 반복하였고 지르코니아 어버트먼트를 사용한 경우는 금속어버트먼트를 사용한 것에 비하여 핏트의 수와 크기가 현저히 작아진 형상을 보였다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

참고문헌

1. L. C. Breeding, D. L. Dixon, M. T. Bogacki, and J. D. Tietge, J. Prosthet. Dent. 68 (1992) 738.
2. T. Jemt and P. Pettersson, J. Dent. 21 (1993) 203.
3. D. B. Gilboe and W. R. Teteruck, J. Prosthet Dent., 32 (1974) 651.
4. A. S. McMillan, P. F. Allen, and I. B. Ismail, J. Prosthet. Dent., 79 (1998) 410.
5. G. A. Zarb and A. Schmitt, J. Prosthet. Dent., 64 (1990) 185.
6. M. L. Myers, R. S. Staffanou, J. H. Hembree, and W. B. Wiseman, J. Prosthet. Dent., 26 (1983) 621.
7. H. C. Choe and G. H. Park, J. of Kor. Inst. of Surf. Eng., 40 (2007) 197.
8. C. Piconi and G. Maccauro, Biomaterials, 20 (1999) 1-25.
9. M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, Prog. in Mater. Sci., in press (2009).
10. A. J. Denny, Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Company, New York, (1992) 129.
11. Z. Szklarska-Smialowska, Pitting Corrosion of Metals, National Association of Corrosion Engineers, Houston, USA, (1986) 69.
12. S. J. Jang and J. B. Lee, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 41(2) (2007) 82.
13. S. D. Kim, S. S. Kim, and J. H. Song, J. Kor. Surf. Eng., 44(5) (2007) 203.