

## 치과용 지르코니아 코어 가공후의 잔여물을 활용하여 주입성형법으로 제조한 소결체의 특성

김 상 수, 이 동 윤, 서 정 일\*, 배 원 태\*

진주보건대학 치기공과, 경상대학교 나노신소재공학부\*

## The Properties of Sintered Body by Using the Slip Casting Process with Remained Dental Zirconia Block after Machining

Sang-Su Kim, Dong-Yoon Lee, Jeong-Il Seo\*, Won-Tae Bae\*

Dept. of Dental Laboratory Technology, Jinju Health Sciences College  
School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University\*

### [Abstract]

**Purpose:** All ceramic crown, made from zirconia instead of metal for core material, is recognized the best esthetical prosthesis. Recently, high-priced zirconia blocks and expensive CAD/CAM machines come into use for making zirconia core. In this study, slip casting process is adapted to evaluate the possibility of the recycling the remained parts of zirconia block after machining.

**Methods:** Remained zirconia blocks were reduced to powders with zirconia mortar, and screened with 180 mesh sieve. Passed powders were ball milled under various conditions to obtain the optimum zirconia slip for casting. Solid casting method was used for casting the specimens with plaster mold. Formed specimens were dried and biscuit fired at 1,000°C for 1 hour. Biscuit fired specimens were finished with exact shape of square pillar. Finished specimens were fired from 1,200°C to 1,550°C at 50°C intervals for 1 hour. Linear shrinkage, apparent porosity, water absorption, bulk density, and flexural strength were tested. Microstructures were observed by SEM.

**Results:** Above examinations indicated that the optimum firing temperature was 1,500°C, and when fired at this temperature for 1 hour, apparent porosity was 0% and flexural strength was 680MPa. SEM photomicrographs showed uniform 200~300nm grain size, which is equal with microstructure of sintered commercial zirconia block. when compare 24% linear shrinkage of cast specimen with 20% linear shrinkage of CAD/CAM machined block, it was estimated that the size controlling of cast core was not so difficult.

**Conclusion:** According to the all of this experimental results, the cast zirconia core produced from the remained parts of zirconia block was possible to use for all ceramic denture.

○Key words : zirconia, slip casting, linear shrinkage, flexural strength, ball-milling

교신저자	성명	배 원 태	전화	055-772-1682	E-mail	wntaebae@gnu.ac.kr	
	주소	경남 진주시 진주대로 501 경상대학교 공과대학 나노 신소재공학부 402-407호					
접수일	2012. 4. 4		수정일	2012. 6. 16		확정일	2012. 6. 26

## I. 서 론

충분한 강도와 함께 심미적 요구를 만족시키는 치과 재료에 대한 개발과 연구는 그동안 끊이지 않고 계속 되어 왔다. 그 중 지르코니아는 빛의 투과를 허용하면서도 강도가 매우 뛰어나 금속-도재 수복물의 금속을 대체할 수 있는 재료로 기대되면서 최근 그 사용이 계속 확대되고 있다(Lee et al, 2000).

더욱이 경제 환경의 변화와 더불어 최근 한층 더 높아진 심미성에 대한 관심과 함께 심미수복의 영역은 전치부에서 구치부까지도 넓혀지고 있다(Andersson et al, 1998). 또한 단순히 한 치아의 치관을 수복하는 인공치관(crown)을 넘어서 상실된 치아공간을 회복해주는 고정성 국소의치(fixed partial denture)에도 금속-세라믹 수복의 형태가 아닌 새로운 고강도의 올세라믹용 수복재의 필요성이 매우 높아졌다(Boenting et al, 2000).

심미 수복물의 제작을 위해서는 투과성과 내마모성, 색조안정성 및 충분한 강도와 우수한 생체 적합성, 변연 적합도 등이 요구된다. 최근까지 심미 수복물에 대한 연구는 지속적으로 진행되어 왔으며, 이러한 요구조건들을 만족시킬 수 있는 다양한 전부 도재 시스템들이 개발되어 임상에 사용되고 있다. 현재 국내에서 주로 사용되는 전부 도재 시스템으로는 In-Ceram, IPS Empress, CAD/CAM, MAD/MAM 시스템 등이 있다(Sturdevant et al, 1999).

그 중 CAD/CAM(Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing) 시스템은 컴퓨터에 의해 수복물의 형태를 입력, 디자인하고 절삭 가공함으로써 수복물의 제작시간과 비용을 절감하기 위해 개발되었다(Tinschert et al, 2001). CAD/CAM 시스템의 경우 일반 도재 수복물의 제작과정에서 발생하는 변형 문제가 해결되어 정확하고, 물성이 균일하며, 설계 단계에서 합착재를 위한 공간이나 수복물의 두께 및 외형을 정확히 조절할 수 있고, 최신의 고강도 치과용 도재(지르코니아)를 사용하여 여러 가지 보철물의 제작이 가능하다(Lawn et al, 2001).

지르코니아는 강도, 구조적 안전성, 생체적합성 등으로 인해 금속을 대체할 수 있는 최신의 코어 재료로 인식되어 있지만 금속과 유사한 강도를 갖기 때문에 통상의 수

복물 제작 방법으로는 제작이 어렵고, 가공하기 위해서는 CAD/CAM 시스템을 사용하여 기계적으로 절삭가공 한다(Jeon et al, 2005).

그러나 CAD/CAM 시스템은 고가의 장비일 뿐만 아니라 값비싼 지르코니아 블록을 사용하고 있다. 지르코니아 블록을 CAD/CAM 가공하여 코어를 제조하면 많은 양의 분체와 잔여블록이 남게 된다. 그래서 가공 후 남은 잔여물을 재활용할 수 있다면 고가의 지르코니아 코어의 가격을 낮추는 것과 동일한 효과를 얻을 수 있다.

따라서 본 실험은 지르코니아 블록 폐기물을 분쇄하여 슬립을 만들고 주입성형으로 시편을 성형한 후 각 온도별로 소성한 소결체의 특성을 분석하여 지르코니아 블록 폐기물 재활용 가능성을 연구하였다.

## II. 연구 방법

### 1. 제조 공정

〈Fig. 1〉는 지르코니아 블록 폐기물을 활용하여 소결체의 물성 측정용 시편을 제조하기 위한 공정이다.

#### 1) 시편 성형

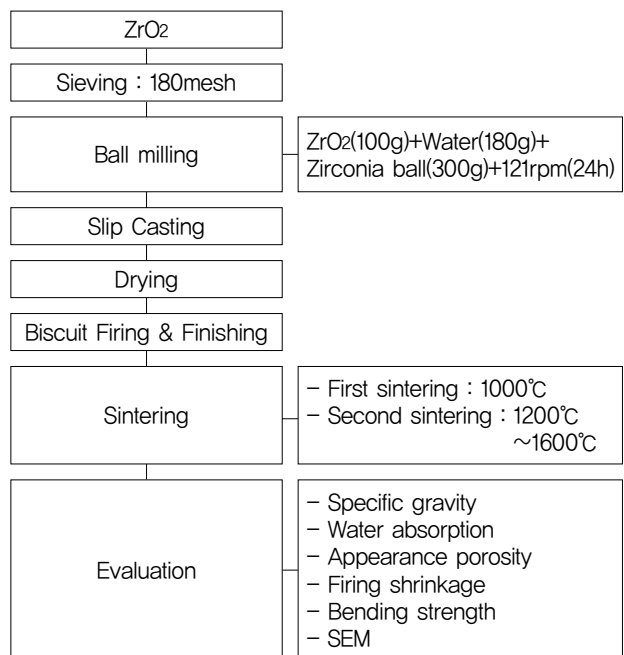


Fig. 1. Flow chart of the experimental procedures

〈Fig. 2〉와 같이 주입성형으로 시편을 제조하기 위해 지르코니아 블록 폐기물((주) 덴타임, DS-19, 치과용도재, 한국)을 사용하였다(Richerson et al, 1982).

지르코니아 블록 폐기물의 기본적인 물성을 측정하기 위해 지르코니아 유발에 블록 폐기물을 분쇄한 후 180mesh에 체가름을 하였다. 체가름을 한 지르코니아 100g, 증류수 180g, 지르코니아볼 300g을 밀포트에 넣어서 121rpm으로 24시간 볼밀링하였다(Jiles et al, 1994). 볼밀링한 지르코니아의 주입성형을 위해 아래와 같이 도자기형재용 석고로 20cm×45cm×95cm의 슬립물 드를 만들어 0.8cm×0.8cm×6cm의 시편을 성형하였다.

2) 시편 소성

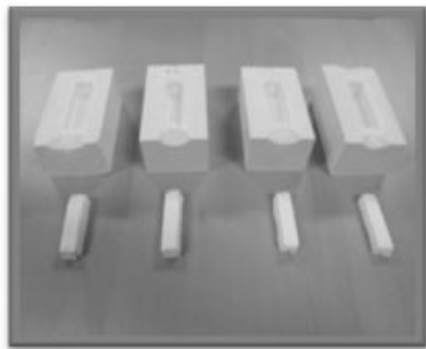


Fig. 2. Slip casting

제조한 후 1000℃에서 1시간 1차 소성을 하고 1,200℃에서 1,600℃까지 100℃ 간격으로 소성하였으며, 승온 속도는 분당 5℃로 하였으며 최고온도에서 1시간 유지한 후 로냉하였다. 그리고 비중, 흡수율, 기공율, 선수축률을 측정하였다.

2. 시험 항목

1) 지르코니아 소성체의 평가

지르코니아 블록폐기물의 흡수율과 기공율 및 선수축률을 측정 하였다. 소결된 시편의 건조무게(W<sub>1</sub>)를 잰 후, 물에서 3시간 동안 끓인 후 실온까지 냉각하고 가는 철사에 매달아 현수무게(W<sub>2</sub>)를 측정하였다. 시편을 꺼내어 표면의 수분을 젖은 수건으로 제거하고 포수무게(W<sub>3</sub>)를 측정하였다. 기공율, 흡수율, 비중은 다음 식으로 구하였다.

$$W_3 - W_1$$

$$\text{Porosity(기공률)} = \frac{W_3 - W_2}{W_3 - W_1} \times 100$$

$$\text{Absorption(흡수율)} = \frac{W_3 - W_1}{W_1} \times 100$$

$$\text{Specific gravity(비중)} = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times 100$$

선수축률은 탈형한 후 시편의 길이를 A라하고 소성한 후 시편의 길이를 B로 하였다. 선수축률을 구하는 식은 다음과 같다.

$$\text{Firing shrinkage(선수축률)} = \frac{A - B}{A} \times 100$$

2) 꺾임 강도

1차 소성하여 0.8cm×0.8cm×6cm로 만들어 시편을 SiC 연마지 (#100, 400, 800, 1200, 1400, 2000)로 순차적으로 연마한 다음 UTM(Universal Testing Mechine, England, LLOYD Instrument, LR30K)을 사용하여 1200℃, 1300℃, 1400℃, 1500℃, 1600℃의 블록을 각 5개씩 3-bending test로 측정한 파절 load값과 다음의 공식을 이용하여 꺾임강도를 산출하였다.

$$M = \frac{3Wl}{2bd^2}$$

W : breaking load  
l : test span 30mm  
b : 폭경  
d : 두께

3) SEM 관찰

주사전자현미경(Joel, JSM-6700F, Japan)을 사용하여 지르코니아 슬립의 Ball milling 후의 입자를 관찰하였고, 연마한 시편을 120초 동안 Gold 코팅시켜 각 온도 별로 미세구조를 관찰하였다.

Ⅲ. 결 과

1. 주입성형을 위한 Ball milling 조건

주입성형을 위한 슬립의 비중과 점도 등의 최적조건을 찾기 위하여 시료량, 물량, 볼량을 변수로 한 슬립 제조 조건을 〈Table 1〉에 나타내었다. 총 A그룹부터 I그룹까지 실험을 하였고, 그 결과 주입성형이 가장 적합한 조건이

F로 나타났다. 그리고 또다시 F그룹을 모그룹으로 하여 변수를 조절한 결과 가장 주입성형에 적합한 조합이 F-3 인 것으로 나타났다.

A~E 그룹 중 A, B그룹은 시료량이 물량이나 불량보다 많거나 같을 때는 점도가 높아 분쇄가 되지 않았으며, C~E 그룹은 시료량이 물량이나 불량보다 적거나 같을 때는 분쇄는 잘되었으나 주입성형시 균열이 발생되었다. G~I 그룹은 불량에 관계없이 시료량보다 물량이 2배 이상 많으면 주입성형시 100% 균열이 발생하였다. 시료량, 물량, 불량을 1 : 2 : 3의 주입성형이 근접한 F 그룹으로 F-1 그룹은 48시간의 변수를 주고 F-2 그룹은 불량에

변수를 주고 실험한 결과 주입성형 2~3분 후에 균열이 발생하였다. F-1, F-2 그룹에서 보듯이 불량과 시간은 주입성형과 관계가 없었고 F-3 그룹에서 시료량, 물량, 불량을 1 : 1.8 : 3으로 한 결과 주입성형이 잘되었다. F-3-1, F-3-2 그룹은 불량과 시간을 늘렸지만 F-3와는 차이가 없었다. F-3-3, F-3-4 그룹은 분쇄는 잘되나 주입성형시 슬립 두께 때문에 균열이 발생하였다.

슬립의 점도와 유동성 시험에서 얻어진 결과 주입성형의 가장 이상적인 비는 시료와 물과 불량은 1 : 1.8 : 3 이었고, 슬립의 비중은 4.06g/cm<sup>3</sup>, 점도는 1362cp(12rpm/shear stress 52%)로 나타났다.

Table 1. Condition of Slip casting

No.	ZrO2(g)	Water(ml)	Ball(g)	Speed(rpm)	Time(h)
A	50	50	50	121	24
B	50	50	100	121	24
C	50	50	150	121	24
D	50	100	50	121	24
E	50	100	100	121	24
F	50	100	150	121	24
G	50	150	50	121	24
H	50	150	100	121	24
I	50	150	150	121	24
F-1	50	100	150	121	48
F-2	50	100	200	121	24
F-3	50	90	150	121	24
F-3-1	50	90	200	121	24
F-3-2	50	90	200	121	18
F-3-3	50	80	150	121	24
F-3-4	50	80	200	121	24

## 2. 물성 특성

### 1) 흡수율, 기공률, 선수축률

지르코니아 블록 폐기물의 시편을 각 온도별로 소성한 다음 흡수율, 기공률, 선수축률을 <Fig. 3>에 나타내었다.

1,200℃~1,300℃에서는 입자간의 소결이 되지 않은 경부성장(neck growth)으로 흡수율은 0.4%, 기공률은 10%~12%로 차이가 없었다. 1,400℃이상에서는 흡수율과 기공률이 0%에 가까워진 것을 확인할 수 있었다.

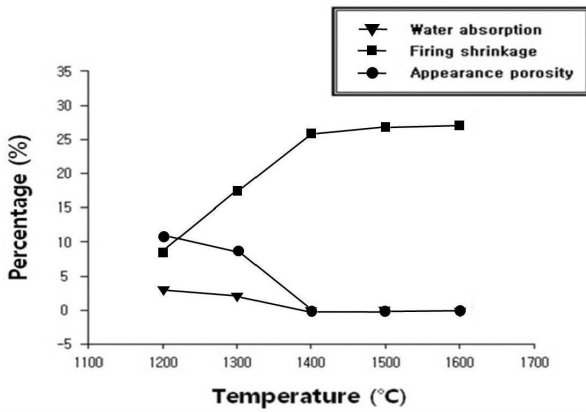


Fig. 3. Apparent porosity, water absorption and firing shrinkage of specimens at each firing temperature

2) 비중

각 온도별로 소성한 시편의 비중을 <Fig. 4>에 나타내었다. 1,200°C~1,300°C에서는 4.0g/cm³~4.6g/cm³ 비중을 보였고, 1,400°C 이상에서는 기성 지르코니아블록의 비중보다 약간 낮은 6.0g/cm³을 나타내었다.

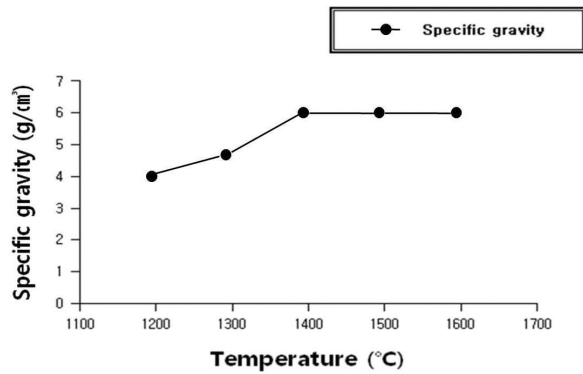


Fig. 4. Change of specific gravity according to the firing temperature

3. 꺾임 강도

각 온도별로 소성한 시편의 꺾임 강도를 측정한 것이다. <Fig. 5>에서 보듯이 1,500°C에서 가장 높은 강도 680MPa를 보였고, 1,400°C에서는 620MPa, 1,600°C에서는 640MPa의 강도를 보였다.

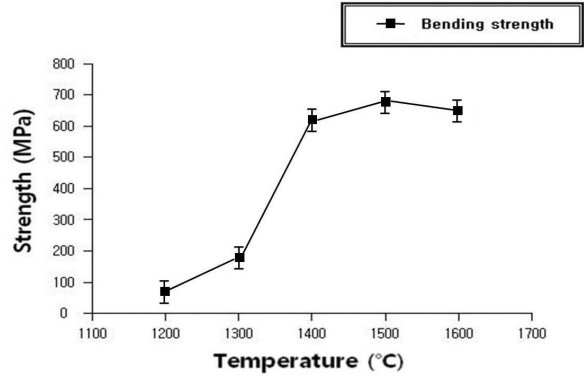


Fig. 5. Change of bending strength according to the firing temperature

4. Ball milling한 분체의 SEM 관찰

<Fig. 6>은 분쇄 비율 최적 조건으로 Ball milling한 후의 입자사진이다. <Fig. 6>에서 보면 입자간의 표면적을 감소시키려는 구형 형상과 미세 입자간의 응집으로 인한 morphology가 존재하지만 평균입자크기 200~300nm로 입자크기가 매우 균일한 것을 관찰할 수 있다.

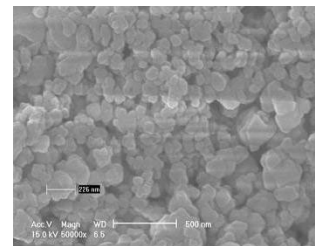


Fig. 6. SEM photograph of zirconia particles after ball milling

5. 소성한 시편의 SEM 관찰

<Fig. 7>은 각 온도별로 소성한 시편의 미세구조를 관찰한 것이다. 1,200°C에서 보면 입자간의 응집이나 소결이 되지 않은 경부성장(neck growth)을 보였으며, 1,300°C 역시 완전 치밀화가 이루어 지지 않음을 알 수 있다.

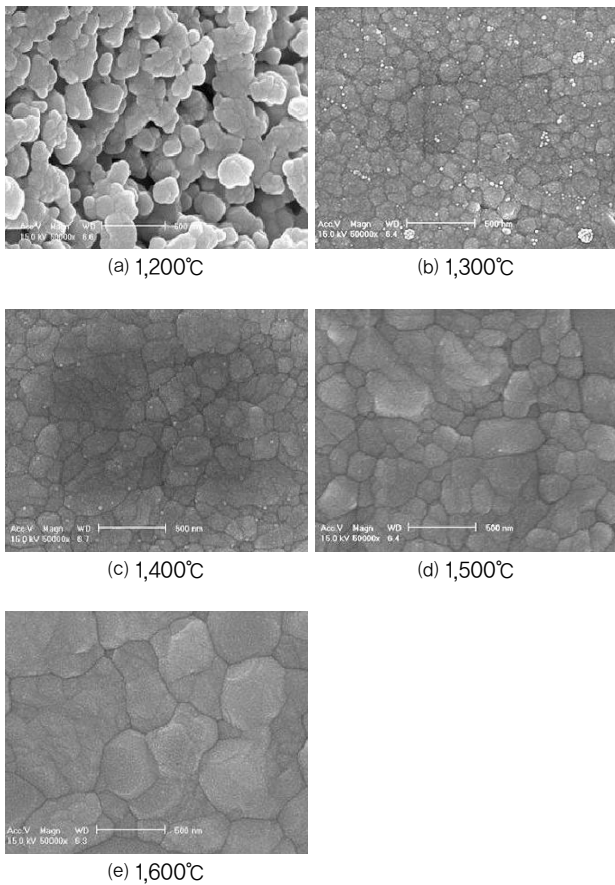


Fig. 7. SEM photographs of zirconia specimens

### 6. 기존 시편과 폐기물 시편의 물성 비교

〈Fig. 8〉는 기존 시편과 폐기물 시편의 강도 및 미세구조를 비교한 것이다. 기존 시편의 꺾임강도는 800MPa를 보였고, 폐기물 시편은 680MPa로 꺾임강도의 차이가 약 100MPa로 크게 나타나지 않았고 미세구조도 거의 유사한 구조임을 알 수 있다.

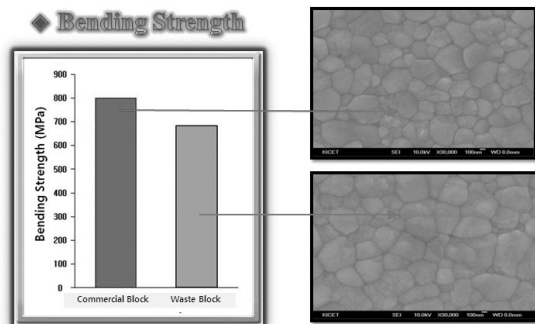


Fig. 8. Comparison of bending strength and microstructure for commercial zirconia block and waste zirconia specimen fired at 1500 for 1hr

## IV. 고찰

선수축은 1,200°C~1,300°C와는 달리 1,400°C 이상에서 급격히 일어나며 흡수율과 기공률 0%에서 알 수 있듯이 소결이 거의 완료된 것으로 생각된다. 1,500°C에서 선수축률이 24%로 더 이상 온도에서는 수축이 일어나지 않아 이 온도에서 완전 치밀화가 이루어진 것으로 판단된다. 기존 CAD/CAM 블록의 수축률이 20%인 것과 비교할 때 선수축률이 약간 크게 나타났지만 치수제어에는 문제가 없을 것으로 보인다.

흡수율, 기공률, 선수축률을 비교할 때, 1,400°C 이상에서 흡수율, 기공률이 0%이지만 1,500°C까지 약간의 수축이 일어난다. 〈Fig. 4〉에서 보듯이 비중도 거의 동일한 것을 알 수 있다.

〈Fig. 5〉에 나타난 바와 같이 1,400°C보다 1,500°C에서 더 높은 강도를 나타내는 것은 〈Fig. 7〉의 SEM 사진에서 관찰되는 바와 같이 지르코니아의 완전 치밀화는 1500°C가 되어야 함을 알 수 있다.

앞의 꺾임 강도 데이터를 통하여도 유추할 수 있듯이 1,500°C에서 완전한 소결이 일어나 가장 높은 강도를 보였고 미세구조 또한 소결이 잘된 것을 알 수 있다. 1,500°C와 1,600°C를 비교하면 1,600°C에서는 과대입성장이 일어나 오히려 강도가 저하됨을 알 수 있으며, 지르코니아의 최적 소결온도는 1,500°C임을 알 수 있었다.

본 실험을 통하여 지르코니아 블록 폐기물을 분쇄한 후 슬립을 제조하고 석고 틀에서 주입 성형하여 지르코니아 코어의 제조가 가능함을 알 수 있었다.

## V. 결론

지르코니아 블록 폐기물을 분쇄하여 슬립을 만들고, 주입성형으로 시편을 성형한 후, 각 온도별로 소성한 소결체의 특성을 분석하여 재활용 가능성을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 슬립을 제조하기 위한 불밀의 최적 조건은 시료 : 물 : 불의 비가 1 : 1.8 : 3으로 나타났으며, 2mm 볼과 30mm

밀포트를 사용하여, 121rpm으로 24시간 불밀링을 했을 때 주입성형이 가장 잘되었다.

2. 주입성형이 가능한 슬립은 비중  $4.06\text{g}/\text{cm}^3$ , 점도  $1362\text{cp}$  였다.

3. 분쇄한 후의 지르코니아 입자를 관찰한 결과  $200\sim 300\text{nm}$  크기의 균일한 입자형태를 보였다.

4.  $1,500^\circ\text{C}$ 에서 흡수율 0%, 꺾임강도  $680\text{MPa}$ 을 나타내어 최적 소성온도는  $1,500^\circ\text{C}$ 이었다.

5.  $1,500^\circ\text{C}$ 에서 선수축률이 24%로 기존 CAD/CAM 블록의 수축률이 20%인 것과 비교할 때 크게 차이가 나지 않아 블록 폐기물을 분쇄한 후 주입성형으로 지르코니아 코어의 제조가 가능함을 알았다.

Strengthening. J Kor Res Soc Dent Marter, 27, 1-11, 2000.

Richerson DW. Modern Ceramic Engineering. Marcel Dekker, 1982.

Sturdevant JR, Bayne SC, Heymann HO. Margin gap size of ceramic in lays using second-generation CAD/CAM equipment. J Eastet Dent, 11, 206-214, 1999.

Tinschert J, Natt G, Mautsch, Spikermann H, Anusavice KJ. Marginal fit of alumina-and zirconia-based fixed partial dentures produced by a CAD/CAM system. Oper Dent, 26, 367-374, 2001.

## 참 고 문 헌

Andersson MA, Razzoog ME, Oden A, Hegenbarth EA, Lang BR. Procera: a new way to achieve an all-ceramic crown. Quintessence Int, 29, 285-296, 1998.

Boenting KW, Wolf BH, Schmidt AE, Kastver K, Walter MH. Clinical fit of Procera Allceram crowns. J Prosthet Dent, 84, 419-424, 2000.

Jeon MH, Jeon YC, Jeong CM, Lim JS, Jeong HC. A study of precise fit of the CAM zirconia all-ceramic framework. J Kor Acad Prosthodont, 43, 611-621, 2005.

Jiles D. Introduction to the Electronic Properties of Material. Chapman & Hall, 3-7, 1994.

Lawn BR, Deng Y, Thompson VP. Use of contact testing in the characterization and design of all-ceramic crown-like layer structures: A review. J Prosthet Dent, 86, 495-510, 2001.

Lee HH. Recent Dental Ceramics: Processing and