

지르코니아 블록 폐기물을 이용한 싱글코어의 제조법

조 준 호, 서 정 일*, 배 원 태*

진주보건대학 치기공과, 경상대학교 나노신소재공학부*

Production of Single Core with Waste Zirconia Block

Jun-Ho Jo, Jeong-II 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: Waste parts of zirconia blocks and powders were remained after CAD/CAM process. In order to make these residual zirconia fit for practical use, zirconia single cores were produced by drain casting process.

Methods: Remained zirconia blocks were reduced to powders with zirconia mortar, and screened with 180 mesh sieve. Zirconia slip was prepared from waste parts of zirconia by ball milling. Plaster molds for forming cores by slip casting were also prepared. Formed cores were removed from mold after partial drying. Dried cores were biscuit fired at 1,100°C for 1hour. Biscuit fired cores were treated with tools to control the fitness and thickness. Finished cores were 2nd fired at 1,500°C for 1hour. Microstructure of cross section of core was observed by SEM.

Results: When mill pot was filled with 100g of zirconia and alumina mixed powder, 300g of zirconia ball, and 180g of distilled water, the optimum slip for drain casting was obtained. Gypsum plaster for ceramic forming was more suitable than yellow stone plaster for casting process. SEM photograph showed the microstructure of fully dense with uniform grain size of zirconia and well dispersed alumina grains into the zirconia matrix.

Conclusion: Zirconia single cores were produced by drain casting process. Drain casting is useful process to make these residual zirconia fit for practical use. Further study will be focused on the preparation of the bridge type cores by casting.

○Key words : zirconia core, slip casting, plaster mold, 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. 7. 30		수정일	2012. 12. 27		확정일	2013. 3. 15

I. 서 론

경제 및 생활수준이 향상됨에 따라 치과 환자의 심미적인 요구가 높아지면서 치과 보철분야에서는 금속이 없는 올세라믹 보철물의 선호도가 점점 높아지고 있다(Boening KW et al, 2000). 90년대 이후 심미성에 대한 강한 요구와 함께 금속에 의한 체내 부작용 및 과민반응을 줄이기 위하여 전체가 도재로 이루어진 치관의 수요가 크게 증가하였다(Lawn BR et al, 2001). 이러한 치관을 제조하기 위해서는 높은 강도와 파괴인성을 가지는 재료로 정확한 형태를 성형하는 기술이 필요하다. 이러한 강도 및 인성을 충족할 수 있는 세라믹 재료가 지르코니아이다(Sturdevant JR et al, 1999). 또한 지르코니아를 정확한 치수로 성형하기 위하여 도입된 장비가 바로 CAD/CAM 시스템이다. 하지만 고가의 장비인 CAD/CAM 시스템은 값비싼 지르코니아 블록을 코어로 가공함에도 많은 양의 분체와 잔여블록이 남게 된다. 대부분의 치과기공소에서는 모든 분체와 블록을 폐기하고 있는 실정이다. 본 연구자 등은 주입성형법을 이용하여 이 폐기되는 지르코니아 분체와 잔여 블록을 재활용하기 위한 연구를 수행한 바 있다(Sang-su Kim, 2011, Dong-yoon Lee, 2012).

배출 주입성형법은 세라믹 분말을 물에 분산시킨 유동성이 있는 슬립을 제작하고자 하는 기물과 반대의 형상을 가지는 음형의 석고몰드에 부어 석고몰드가 슬립으로부터 물을 흡수하여 원하는 두께를 가지는 성형체를 제조하는 방법으로 예술도자기, 위생도기, 도가니, 필터 및 자동차 내열기관부품 등 비교적 복잡한 형상의 세라믹스를 성형하는 공정에서 널리 이용되는 방법이다(D.s Adock and I. C. McDowall, 1957). 슬립을 석고몰드에 주입하면 석고몰드와 슬립이 접촉된 부분에서 슬립으로부터 석고몰드로 물이 이동하여 흡수되면서 슬립이 굳어지며, 시간이 경과함에 따라 유동성이 없어지는 부위의 두께가 증가한다. 이 부위가 원하는 두께에 도달하면 남은 슬립을 배출시킨다. 시간이 경과하면 건조와 함께 수축이 일어나 원하는 형상의 성형체가 석고몰드에서부터 분리된다. 이 성형체를 소결하여 치밀한 제품을 얻는 공정이다.

본 실험에서는 선행 연구결과를 활용하여 지르코니아

블록 폐기물을 분쇄하여 슬립을 만들고 주입성형법으로 지르코니아 코어를 제조하는 전체공정에서 최적의 변수들을 확인하여 치과기공소들이 쉽게 임상에서 활용할 수 있는 지르코니아 코어의 제조방법을 제시하고자 하였다.

II. 연구 방법

1. 출발원료

주입성형으로 슬립을 제조하기 위해 사용한 ZrO₂ (주)하이덴탈코리아·한국·ICE Zirkon Ceramic)와 Al₂O₃ (주)Sumitomo·일본·AES-11E)의 특성을 <Table 1>에 나타내었다.

Table 1. Selected physical properties of base materials

	ZrO ₂ (주)하이덴탈코리아·한국 ICE Zirkon Ceramic)	Al ₂ O ₃ (주)Sumitomo·일본·AES-11E)
Density [g/cm ³]	6.1 (tetragonal)	3.98
Middle Grain size [μm]	0.2 ~ 0.4	0.5
Bending strength [MPa]	800	400 ~ 560
Coefficient thermal expansion [℃ ⁻¹]	12*10 ⁻⁶ (tetragonal)	8.8*10 ⁻⁶ (parallel) 7.9*10 ⁻⁶ (perpendicular)
Vickers Hardness [HV]	1200	2400
Elastic modulus [GPa]	170 ~ 250	360 ~ 400

석고 몰드를 제조하기 위하여 도자기 형재용 석고(주)삼우, 한국, 1급, KS L 9001)를 사용하였다.

2. 석고 몰드의 제조

도자기 형재용 석고는 제조사에서 제시한 혼수비에 따라 석고 100g에 물 45ml를 첨가한 후 30초간 교반 혼합하여 석고 몰드를 제조하기 위한 슬러리를 만들었다. 이 슬러리를 직경 5cm 틀에 부은 다음 전체적인 수축률에 맞추어 원형다이 보다 35.3% 크게 제조한 패턴 레진을 심은 후 슬러리가 경화될 때 까지 기다린 다음 패턴 레진을 제거하여 음형몰드를 제조하였다.

3. 슬립제조

<Table 2>는 주입성형으로 슬립을 제조하기 위한 조건

을 나타낸 것이다. 선행 연구결과를 바탕으로 직경 50mm, 용량 500ml의 밀포트에 직경 5mm 지르코니아볼 300g, 지르코니아 분체 97g, 알루미나 분체 3g, 증류수 180g을 넣

고, 직경 37mm 볼밀대에서 121rpm으로 24시간 볼밀링하여 슬립을 제조하였다(Sang-su Kim, 2011).

Table 2. Condition of Slip casting

NO.	ZrO2 (g)	Water (ml)	Ball (g)	Speed (rpm)	Time (h)	Result
A	50	50	50	121	24	> 분말량 ≥ 물량&볼량 ⇒ 점도가 높아 분쇄가 안됨
B	50	50	100	121	24	
C	50	50	150	121	24	
D	50	100	50	121	24	> 분말량 ≤ 물량&볼량 ⇒ 분쇄는 잘되나 주입성형시 균열발생
E	50	100	100	121	24	
F	50	100	150	121	24	> 균열은 발생했지만 주입성형에 근접함
G	50	150	50	121	24	> 분말량보다 물량이 2배이상 많으면 주입성형시 100% 균열발생
H	50	150	100	121	24	
I	50	150	150	121	24	
F-1	50	100	150	121	48	> 분쇄는 잘되나 주입성형시 2~3분 후에 균열발생
F-2	50	100	200	121	24	> 주입성형의 조건이 맞음
F-3	50	90	150	121	24	
F-3-1	50	90	200	121	24	> 주입성형은 잘되나 볼량과 시간은 크게 변화 없음
F-3-2	50	90	200	121	48	
F-3-3	50	80	150	121	24	> 분쇄는 잘되나 주입성형시 슬립 두께 때문에 균열발생
F-3-4	50	80	200	121	24	

4. 코어의 제조

주입성형으로 코어를 제조하는 공정을 <Fig. 1>에 간략하게 나타내었다. 석고 몰드에 슬립을 부어넣은 후 코어의 두께가 약 1mm 정도 걸리는 시간(약 5초)동안 기다린 다음

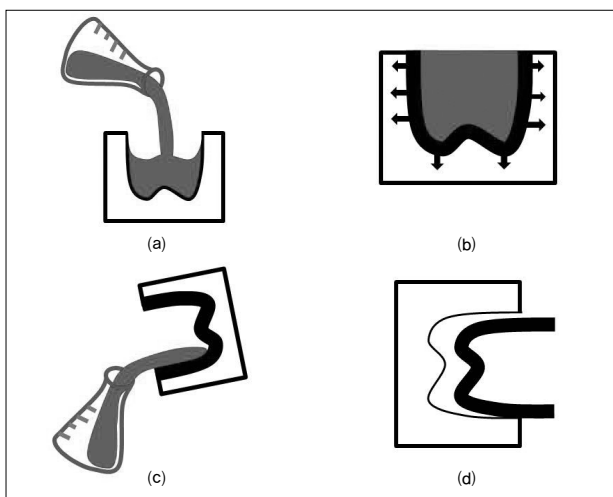


Fig. 1. Drain casting illustration
 (a) Permeable is filled with Slip
 (b) Liquid is extracted from the mold while forming compacts along mold walls
 (c) Excess slip is drained
 (d) Casting is removed after partial drying

여분의 슬립을 제거한 후 건조수축에 의하여 자연적으로 탈형이 되도록 24시간 그대로 두어 코어를 제조하였다.

5. 소성

제조한 코어를 1,100℃에서 1시간동안 유지시켜 1차 소성 하였다. 소성이 끝난 코어는 가공하여 적합도와 두께를 조정하였다. 가공한 코어는 1,500℃에서 1시간동안 2차 소성하였다. 코어를 제조하는 전체적인 공정을 <Fig. 2>에 사진으로 나타내었다.

6. SEM 관찰

주사전자현미경(Joel, JSM-6700F, Japan)을 사용하여 알루미나 3%를 첨가하여 제조한 슬립으로 주입성형한 시편과 동일한 조건으로 만든 코어 절단면의 미세구조를 관찰하였다.



Fig. 2. Photographs of core manufacturing process

III. 결 과

1. 코어의 성형

〈Fig. 3〉은 치과용 경석고와 도자기 형재용 석고로 음형 몰드를 이용하여 코어를 제작한 사진이다. 치과용 경석고는 탈형 과정에서 깨졌지만 도자기 형재용 석고는 건조 과정에서 균열이 발생하지 않고 탈형이 잘 되었다. 그리고 선행연구 결과로부터 얻은 주입성형의 최적 조건으로 볼 300g, 지르코니아 97g, 알루미나 3g, 증류수 180g으로 제조한 슬립(Dong-yeon Lee, 2012)으로 코어를 제조하였다.

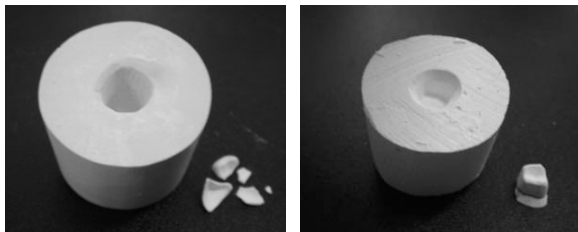


Fig. 3. Stone mold and ceramic mold

2. 코어의 수축 제어

〈Fig. 4〉는 음형 몰드 제작부터 1,500℃까지 수축을 그래프로 나타낸 것이다. 몰드에서 주입성형까지 11.8%, 주입성형에서 1,100℃까지 10.6%, 1,100℃에서 1,500℃까지 12.9%의 수축률을 나타내었고 총 수축률은 35.3%를 나타내었다.

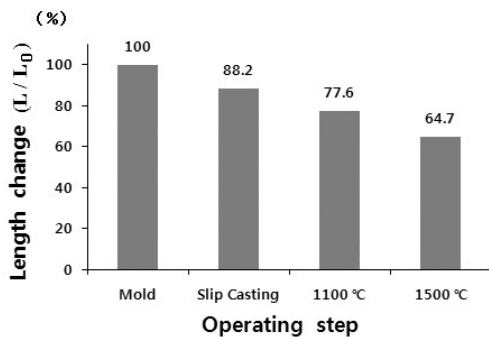


Fig. 4. Length change of specimen at each operating step

3. 코어의 적합 및 소성

1,100℃에서 1차 소성한 코어를 패턴레진으로 만든 복제 모형에 체크 페이퍼를 문혀가며 내면의 적합성 여부를

확인하였고, 전체적으로 그 두께가 거의 균일한 상태를 유지하고 있어 두께의 조정에 많은 가공이 요구되지는 않았다. 〈Fig. 5〉는 성형한 코어의 3축방향의 수축을 나타낸 그림이며, CAD/CAM 시스템처럼 3축 방향으로 동일하게 수축되는 것으로 나타났다. 적합 및 가공이 끝난 코어는 1,500℃에서 1시간 동안 2차 소성한 후 다시 한번 적합을 보았다. 전체적인 수축이 동일하게 이루어져 1차 소성후 적합 여부만 확인하면 코어의 제작이 가능함을 알았다.

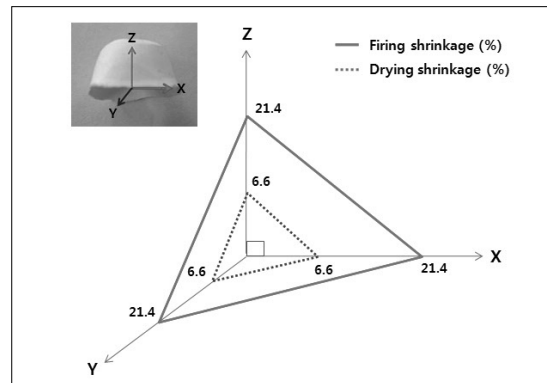


Fig. 5. Linear Shrinkage of 3-axis direction

4. 소성한 코어의 단면 SEM 관찰

〈Fig. 6〉의 (a)는 지르코니아에 알루미나 3%를 첨가한 슬립으로 주입성형한 강도 측정용 시편과 그 미세구조 사진이며, (b)는 (a)와 동일한 슬립으로 주입성형하여 만든 코어의 절단면과 그 절단면의 미세구조를 관찰한 사진이다.

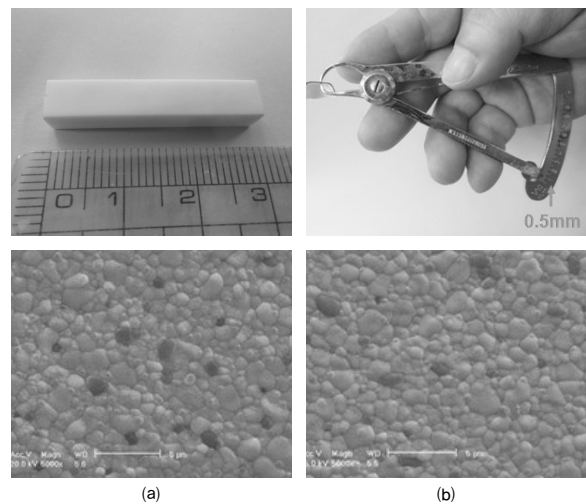


Fig. 6. SEM photomicrographs of 3% alumina added zirconia specimens fired at 1,500℃ for 1h; (a) bar type specimen, (b) cast core

(Fig. 6(b))의 시편사진을 보면 절단면의 두께 균일하게 성형 및 가공된 것을 알 수 있으며, 미세구조 또한 3%의 알루미늄이 지르코니아 기지조직에 잘 분산되어 있음을 볼 수 있다. (a)와 (b)의 미세구조 사진 결과 입자 사이즈는 0.8 μ m로 유사하게 나타났다.

IV. 고 찰

본 연구자 등은 주입성형을 위한 최적의 슬립 제조 조건을 이미 보고한 바 있다(Sang-su Kim, 2011). 최적의 혼합비는 볼 300g, 지르코니아 97g, 알루미늄 3g, 증류수 180g 이었다. 알루미늄을 3g 첨가한 이유는 앞서 보고한 논문(Dong-yoon Lee, 2012)에서 밝힌 바와 같이 CAD/CAM용 지르코니아 블록의 밀도에 비하여 주입성형으로 얻어진 성형체의 밀도가 낮기 때문에 주입성형한 시편은 상대적으로 수축률이 크고, 최종 소결 제품의 강도가 낮다. 알루미늄을 첨가하면 소성수축이 줄어들며, 지르코니아의 입자성장을 억제하여 강도가 높아진다.

준비된 슬립을 사용하여 주입성형한 결과 치과용 경석고를 이용하여 제작한 음형몰드에서 주입성형한 코어는 건조과정에서 균열이 일어남을 관찰할 수 있었다. 치과용 경석고는 도자기 형재용 석고와 동일한 결정구조를 가지는 반수석고이다. 그러나 입자크기가 도자기 형재용 석고에 비하여 작기 때문에 수화 후에 형성되는 기공의 크기가 작고 전체적인 기공의 함량도 낮다. 따라서 슬립에서 물을 흡수하는 성능이 상대적으로 낮기 때문에 성형체의 수분함량이 높고 건조수축에 따른 응력이 과도하게 커짐에 따라 탈형 과정에서 균열이 발생하여 음형몰드의 제작에 적합하지 않음을 알았다. 도자기 형재용 석고를 사용한 음형몰드(Jeong-il Seo, 2006)에서는 균열이 발생하지 않고 성형이 이루어졌다. 주입성형은 석고몰드의 성질에 영향을 받으며 석고몰드를 제조할 때 석고에 첨가하는 물의 양이 중요한 인자가 된다. 석고에 첨가하는 물의 양이 많으면 석고가 경화된 다음 기공률은 높아지지만 강도는 낮아진다. 석고몰드의 주입성형에 적합한 기공의 크기와 양을 결정하는 것은 첨가하는 물의 양이다. 주입성형에서 슬립의 유동성과 성형속도가 균일한 성형체의 생

성에 영향을 미치게 되므로 일반적으로 입자의 침강을 막기 위하여 해고제를 첨가하게 된다. 지르코니아는 비중이 약 6.1로 높기 때문에 주입성형 과정에서 침강이 일어날 수 있다. 그러나 본 연구에서는 분산제를 사용하지 않았다. 코어의 두께는 1mm이하로 얇으며, 주입성형에 걸리는 시간이 5초 이내로 매우 짧아 지르코니아 입자가 침강할 시간적 여유가 없기 때문에 분산제를 사용할 필요가 없었다. 또한 주입성형의 초기에는 성형체의 두께가 급속히 증가하기 때문에 두께가 얇은 코어는 신속하게 작업이 이루어져야 한다.

성형한 코어를 1차 소성한 이유는 코어의 내면 적합성 여부를 확인하고 일률적인 두께로 가공하는데 필요한 강도를 부여하기 위함이며, 이 소성 조건은 실험적으로 구하였다. 수축률을 감안하여 제조한 복제모형에 체크페이퍼를 도포한 후 1차 소성한 코어를 장착하여 내부에 묻어나는 부위를 깎아내어 적합을 보았다.

가공이 끝난 코어는 1,500 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 2차 소성하여 완전 소결된 코어를 제조하였다.

코어를 임상에 사용하기 위해서는 높은 강도와 함께 잔류기공이 없고, 입자의 이상성장이 나타나지 않아야 한다. 낮은 기공률과 작은 입자 크기는 고강도 세라믹을 얻기 위한 필수조건이며, 지르코니아의 높은 강도는 상변태 강화와 함께 균일한 미세구조에 기인한다고 알려져 있다(Becher et al, 1987).

지르코니아 소결제품의 강도시험은 KSL 1591(고성능요업제품의 굽힘 강도 시험방법)에 따라 이루어져야 한다. 이 규정에 따르면 세라믹스의 굽힘 강도의 측정은 시편의 개수가 10개 이상으로 하고, 길이는 3 \times 3 \times 36mm로 하며 3점-굽힘 강도의 경우에 지지대 사이의 간격은 30 \pm 0.5mm로 한다. 그러나 이 규정에 따라 코어에서 강도 측정용 시편을 제조하기에는 코어의 크기와 형상 때문에 시편을 제조 하기에는 적합하지 않아 코어의 제조와 동일한 방법으로 강도시험을 위한 시편을 제조하여 강도를 측정하고, SEM 관찰을 통하여 미세구조를 통한 평균입경을 계산하여 기계적 성질을 추정하고자 하였다. 다결정 세라믹스의 강도는 평균 입자크기가 증가함에 따라 감소하는 것은 매우 잘 알려져 있다(Kirchner, 1979).

(Fig. 6)에 나타낸 1,500 $^{\circ}$ C에서 소결한 강도측정용 시

편과 코어의 미세구조 사진을 보면 두 시편이 유사한 미세구조를 보여주고 있음을 관찰할 수 있다. 잔류기공이 없고, 입성장이 억제되어 균일한 입자 크기를 가지고 있으며, 이론밀도에 가까운 치밀화가 이루어진 것을 알 수 있다. 또한 지르코니아 기지조직에 알루미늄이 입자가 골고루 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있으며, 이러한 결과로부터 슬립 내에서 지르코니아와 알루미늄의 비중에 따른 분리가 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이로 미루어 볼 때 동일한 조성으로 주입성형한 지르코니아 강도 측정용 시편과 코어의 강도 또한 앞서 보고한 논문에서 제시한 강도를 가지고 있을 것으로 추정된다.

본 연구는 형상이 복잡한 브릿지형 코어의 주입성형에 대한 연구는 현재 진행 중이나 수축과 균열의 제어에 많은 어려움이 있다. 이 연구와 함께 CAD/CAM 가공이 가능한 디스크형 지르코니아 블록의 주입성형에 관한 연구도 진행 중에 있다.

V. 결 론

CAD/CAM용 블록의 잔여물을 활용하여 슬립을 만들고, 주입성형에 맞는 석고 몰드를 이용하여 싱글코어를 제조한 실험의 결과는 다음과 같다.

1. 음형 몰드에 슬립을 주입하여 코어를 성형할 때 코어 성형체의 두께가 1mm가 되는데 걸리는 시간은 5초 이므로 이 시간이 경과하기 전에 슬립을 배출하여야 한다.

2. 코어의 단면을 SEM으로 관찰한 결과 알루미늄 입자는 지르코니아 기지조직에 균일하게 분산되어 있었으며, 잔류기공이 없고, 지르코니아 입자크기가 균일하여 알루미늄에 의하여 비정상 입자성장이 효과적으로 억제되었음을 알 수 있었다.

3. 강도시험용 시편의 미세구조와 싱글코어의 미세구조를 비교한 결과 평균입경이 약 0.8 μ m로 동일하게 나타나 꺾임강도 또한 유사한 값(약 780MPa)을 나타낼 것으로 추정된다.

4. 지르코니아 폐기물을 활용하여 제조한 싱글코어는 치수제어가 가능하여 임상에 적용할 수 있음을 알았다.

REFERENCES

- Becher, Swain, Somiya. Advanced Structural Ceramics. 123. 1987.
- Boening KW, Wolf BH, Schmidt AE, Kastver K, Walter MH. Clinical fit of proceram Allceram crowns. 84, J Prosthet Dent, 419-24, 2000.
- D. Jiles. Introduction to the Electronic Properties of Material. Chapman & Hall, 3-7, 1994.
- Dong-yoon Lee. Effects of the Addition of Alumina on the Mechanical Properties of Cast Zirconia Sintered Body, 2012.
- D.s Adock and I. C. McDowall, The Mechanism of Filter Pressing and Slip Casting, 1957.
- D. W. Richerson. Modern Ceramic Engineering, 1982.
- E. A. Barringer and H. K. Bowen. Ceramic Powder Processing. Ceram. Eng. Sci, 1984.
- H-H. Lee. Recent Dental Ceramics: Processing and Strengthening. 27, J Kor Res Soc Dent Marter, 1-11, 2000.
- Jeong-il Seo. A study on the Preparation of Alumina Copping by Slip Casting Process, 2006.
- Jeon MH, Jeon YC, Jeong CM, Lim JS, Jeong HC. A study of precise fit of the CAM zirconia all-ceramic framework. 43, J Kor Acad Prosthodont, 611-621, 2005.
- Kirchner, Strengthening of Ceramics. P8. 1979.
- Lawn BR, Deng Y, Thompson VP. Use of contact testing in the characterization and design of all-ceramic crown-like layer structures: A review. 86, J Prosthet Dent, 495-510, 2001.
- Sturdevant JR, Bayne SC, Heymann HO. Margin

gap size of ceramic inlays using second-generation CAD/CAM equipment. 11, J Esthet Dent, 206-214, 1999.

Sang-su Kim. The Properties of Sintered Body by Using the Slip Casting Process with Waste Dental Zirconia Block, 2011.

Tsukuma, K., Ueda, K., and Shimada, M. J. Am. Ceram. Soc. 68, C4-C5, 1985.

W. H. Rhodes. Agglomerate and Particle Size Effect on Sintering Yttria Stabilized Zirconia. Am. Ceram. Soc, 1981.