

## 분산제의 첨가가 재활용 지르코니아의 물성에 미치는 영향

서정일, 박원욱, 김해규  
진주보건대학교 치기공과

### Effect of addition of dispersant on the physical properties of recycled zirconia

Jeong-Il Seo, Won-Uk Park, Hae-Gyu Kim

Department of Dental Laboratory Technology, Jinju Health Sciences College

#### [Abstract]

**Purpose:** When casting of ceramics, proper amount of deflocculant was added for disperse the particles in slip. In this study, examined the optimum amount of APMA(ammonium polymethacrylate) water as deflocculant for casting the zirconia.

**Methods:** The 100 g of zirconia powder were ball milled with 300 g zirconia ball, 90 g of distilled water, and APMA water in polyethylene pot for 24 hours. The amount of APMA water were added as deflocculant from 0.5 to 0.9 g at an intervals of 0.1 g.

The viscosity of slip with no deflocculant showed 1362c.p. and the minimum viscosity with 580c.p. obtained when the slip contained 0.7% of deflocculant. Bar type specimens were casted with plaster mold and biscuit fired at 1100°C for 1 hours. Biscuit fired specimens were finished with 60 mm(L) × 14 mm(W) × 10 mm(H) bar. Finished specimens were 2nd fired at 1500°C for 1 hour.

**Results:** Regardless the addition of deflocculant, all 2nd fired specimens showed 0% of apparent porosity and water absorption. The specimens with no deflocculant showed 24% of drying shrinkage and 27.4% firing shrinkage. On the other hand, The specimens with deflocculant showed 17.4% of drying shrinkage and 17.6% firing shrinkage regardless the amount of deflocculant. The maximum bulk density with 6.09 g/cm<sup>3</sup> obtained when the specimens casted with 0.7 ~ 0.9% of deflocculant contained slips. Bend strength of specimen with no deflocculant showed 680 MPa and the maximum bend strength with 814 MPa obtained when the specimen casted with 0.7% of diflocculant contained slip.

**Conclusion :** It was found that the particle shape of the powder according to the dispersing agent is added, the particle size, sintering temperature and affect the particle size distribution, sintering time, sintering atmosphere, such a great influence on the sintering.

◉ **Key words:** Ball-milling, Dispersant(DAVAN), Slip casting, Zirconia

Corresponding author	Name	서 정 일	Tel.	055-740-1840	E-mail	mak2875@hanmail.net	
	Address	경남 진주시 의병로 51 (상봉동) 진주보건대학교 치기공과					
Received	2017. 9. 30		Revised	2018. 3. 12		Accepted	2018. 3. 20

## I. 서론

지르코니아는 다른 세라믹스와 비교하여, 소결이 용이하고, 내열성이 크고, 낮은 열전도율, 고강도, 고경도, 내마찰성 등의 기계적 성질이 우수한 재료이다 (Jeon et al, 2005).

순수한 지르코니아의 기계적 성질은 그렇게 매력적이지는 못하나 다른 산화물과 혼합하면 기계적 성질이 높아지고, 특히 고인성의 세라믹이 되는데, 이는 화학적 조성과 미세구조에 크게 의존한다. 따라서 필요에 의하여 특별하게 만들 수 있다는 장점이 있다(Rhodes et al, 1981).

지르코니아는 금속재료에 비해 제조 단가가 높고 제조공정의 변수들이 많아 새로운 아이템 개발이 어렵다는 점에서 구조 세라믹스를 생산하고 있는 업체들은 매우 어려움을 겪고 있다. 하지만, 기계부품으로서 금속의 대체 소재로의 개발, 신 제조공정의 개발 및 안정화, 새로운 기능성의 부여 등에 대한 다양한 연구는 계속해서 행해지고 있다(Kim et al, 2001).

지르코니아는 독특한 특성, 강도, 구조적 안전성, 생체적합성 등으로 인해 금속을 대체할 수 있는 최선의 코어 재료로 인식되어 있지만 금속과 유사한 강도를 갖기 때문에 통상의 수복물 제작 방법으로는 제작이 어렵고, CAD/CAM 시스템을 사용하여 기계적으로 절삭가공해야 한다. 하지만, CAD/CAM 가공 후 많은 양의 남은 블록은 폐기하고 있으므로 이를 재활용하는 연구가 필요하다. 현재 국내에서 사용하고 있는 치과용 지르코니아의 블록은 예비 소결된 블록과 binder가 함유된 블록으로 구분된다(Kim et al, 2011).

세라믹의 주입성형 방법으로 상온에서 액체에 분산시킨 세라믹 분체를 다공질의 형태에 부어 액체를 제거하고 분말 성형체를 얻는다. 그러나 이 성형체를 분석하면 입자가 뭉쳐있어서 성형밀도가 낮고, 소결밀도가 낮아지므로 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 분산제를 첨가시켜 입자간의 치밀화를 높이고 응집이 없으며 기공을 줄이는데 목적이 있다(Lee et al, 2008).

주입성형에서 슬립의 유동성과 성형속도가 균일한 성형체의 생성에 영향을 미치게 되므로 일반적으로 입자

의 침강을 막기 위하여 분산제를 첨가하게 되는데 지르코니아는 비중이 약 6.1로 높기 때문에 주입성형 과정에서 침강이 일어날 수 있다. 이런 분산제의 역할은 성형체를 치밀하고 균일하게 하며, 제타전위의 최대화, 분산매의 선택, 전해질의 농도, 이온 교환 등은 슬립의 해교에 직접적인 영향을 준다(Jo et al, 2007).

지르코니아 블록을 CAD/CAM 가공하여 코어를 제조하면 많은 양의 분체와 잔여블록이 남게 된다. 본 연구에 앞서 가공 후 남은 잔여물을 재활용하여 주입성형을 위한 최적의 슬립 제조 조건은 이미 보고한 바 있다 (Kim et al, 2011).

본 연구는 재활용 지르코니아를 분쇄하여 얻은 분체를 이용하여 주입성형을 위한 슬립을 제조하는 경우에 고체입자의 분산과 슬립의 유동성을 높이기 위하여 첨가하는 분산제의 최적 첨가량을 조사하였다. 이를 위하여 분산제의 첨가량에 따른 슬립의 점도변화와 주입성형으로 제조한 시편의 건조 및 소성수축률, 소결한 시편의 물성과 꺾임강도 등을 조사하고 SEM을 통한 미세구조 차이를 관찰하였다.

## II. 연구 방법

### 1. 시편제조

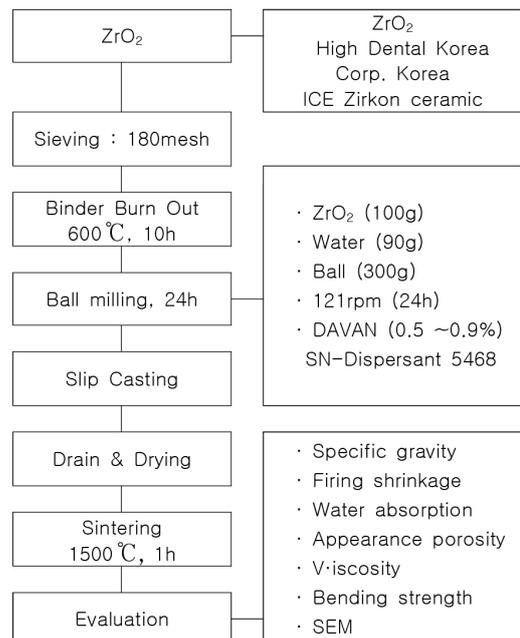


Figure 1. Flow chart of the experimental procedures

Figure 1은 분산제 첨가에 따른 재활용 지르코니아의 물성을 측정하기 위해 전체 실험과정을 도식적으로 나타낸 것이다.

1) 출발 물질

주입성형으로 시편을 제조하기 위해 지르코니아 블록 폐기물은  $ZrO_2$  (ICE Zirkon, Zirkonzahn GmbH, Italy)을 사용하였다.

2) 시편 성형

Figure 2는 재활용 지르코니아의 물성에 미치는 분산제 첨가의 영향을 측정하기 위해 지르코니아 유발에 블록 폐기물을 분쇄한 후 180mech에 체가름을 하였다. 체가름한 지르코니아를 600℃에서 10시간 동안 결합제를 제거하는 작업을 하였고, 지르코니아 100 g, 증류수 180 g, 지르코니아볼 300 g, 수용성분산제 DARVAN을 0.5~0.9 g씩 각각 첨가한 후, 밀포트에 넣어서 121rpm으로 24시간 볼밀링하였다.

볼밀링한 슬립은 지르코니아의 주입성형을 위해 아래와 같이 도자기 형재용 석고로 90 mm×40 mm×40 mm의 음형몰드를 만들어 시편을 1100℃에서 1차 소성하여 60 mm(L)×14 mm(W)×10 mm(H)의 크기로 가공하여 시편을 제작한 후, 1500℃에서 2차 소성하였다.

시편은 분산제 첨가량에 따라 각각 5개씩 만들어서 물성을 측정하였다.

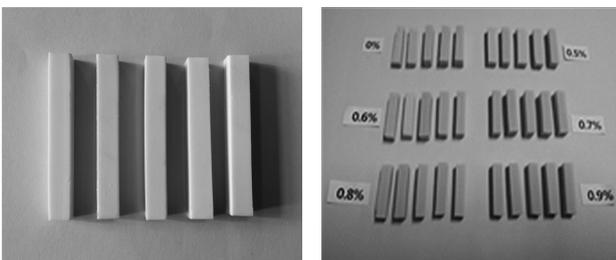


Figure 2. Zirconia block

3) 시편 소성

Figure 3은 소성 스케줄을 그림으로 나타낸 것이다. 승온속도는 분당 5℃로 하였으며, 600℃에서 1시간 유지하여 결합제를 태운다음, 최고온도 1500℃에서 1시간 유지한 후로 냉하였다.

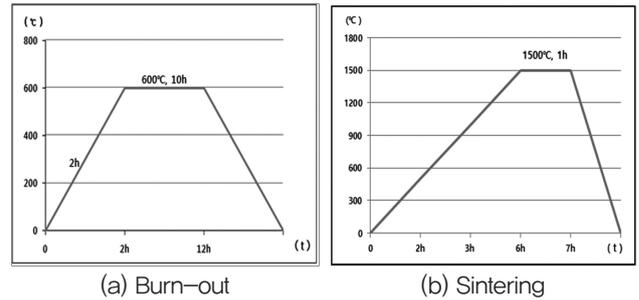


Figure 3. Heating schedules

2. 시험 항목

1) 지르코니아 소결체의 평가

지르코니아 시편의 흡수율, 기공률, 비중을 KSL 3114, 선수축률을 KSL 4004 규격에 따라 측정하였다. 소결된 시편의 건조무게( $W_1$ )를 잰 후, 물에서 3시간 동안 끓인 후 실온까지 냉각하고 가는 철사에 매달아 현수무게( $W_2$ )를 측정하였다. 시편을 꺼내어 표면의 수분을 짚은 수건으로 제거하고 포수무게( $W_3$ )를 측정하였다. 기공률, 흡수율, 비중은 다음 식으로 구하였다.

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

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

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

선수축률은 소성전 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

KSL 3110 규격에 따라 지르코니아 시편 5개씩을 SiC 연마지(#100, 200, 400, 800, 1200, 1400, 2000)로 순차적으로 연마한 다음 Figure 4의 UTM(Universal

Testing Machine, England, LLOYD Instrument, LR30K)을 사용하여, 3-point bending test로 측정된 파절 하중 값으로 다음의 공식을 이용하여 꺾임강도를 산출하였다.

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

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

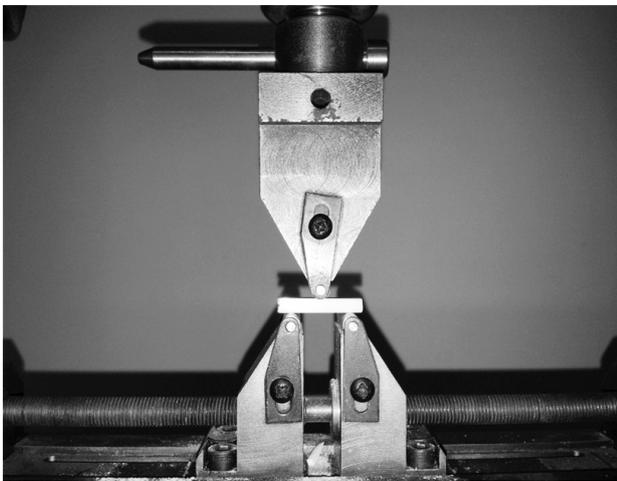


Figure 4. Photograph of point bending test

### 3) 미세구조 관찰

시편을 연마한 다음 소성 온도보다 50℃ 낮은 온도에서 20분간 열처리 하였다. 열처리한 시편을 120초 동안 Gold 코팅하고 주사전자현미경(Jeol, JSM-6700F, Japan)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

### 4) 점도 측정

Figure 5는 DV-II+(Brookfield Viscometer) 점도계를 사용하였고, 12rpm에서 30초 동안 측정하였다. 분산제 첨가에 따른 슬립의 점도를 각 3회씩 측정하여 평균값을 얻었다.

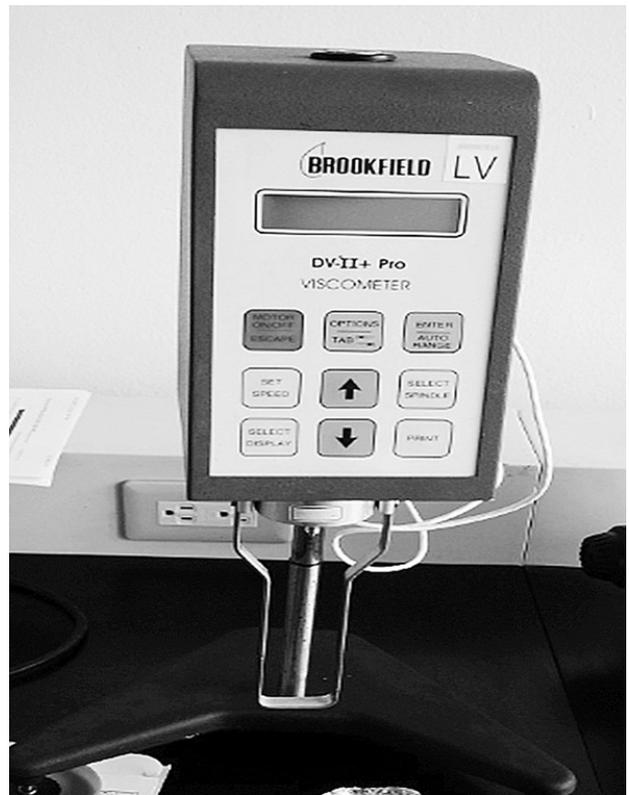


Figure 5. DV-II+(Brookfield Viscometer)

## III. 결과

### 1. 불밀링한 분체의 미세구조 관찰

Figure 6은 분쇄 비율 최적 조건으로 출발물질의 불

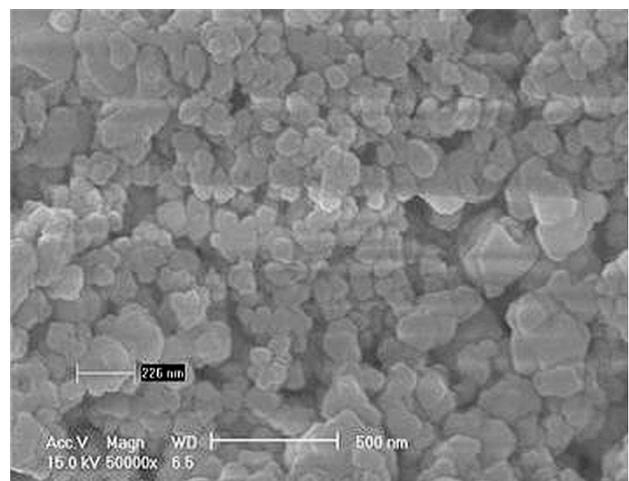


Figure 6. SEM photomicrograph of zirconia particles after ball milling.

밀링한 후의 입자사진이다. 출발분체의 원래 형상인 구형의 나노 크기의 입자와 이 나노 입자들이 응집된 평균 입자크기가 200~300 nm인 응집입자들이 존재하고 있음을 관찰할 수 있다. 이로 미루어 볼 때 슬립의 제조에 사용된 재활용 지르코니아 분체의 크기는 일반 소결 제품의 제조에 사용되는 세라믹 분체의 크기인 sub-micron 이하인 것을 알 수 있었다.

### 2. 기공률, 흡수율 측정

1500℃에서 소성한 시편의 분산제 첨가에 따른 기공률과 흡수율의 변화 측정 결과를 Figure 7에 나타내었다.

기공률과 흡수율은 분산제를 첨가하지 않은 시편이나 분산제를 0.5~0.9% 첨가한 시편모두 0%로 나타나 분산제의 첨가량이 소결온도에 영향을 미치지 않으며, 1500℃에서 완전히 소결되었음을 알 수 있었다.

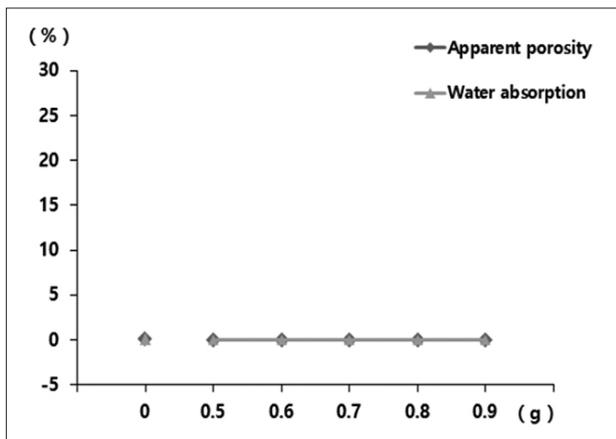


Figure 7. Apparent porosity and water absorption of Specimens at each amount of dispersant

### 3. 건조 수축률 측정

석고몰드에서 성형한 시편의 분산제 첨가에 따른 건조 수축률을 Figure 8에 나타내었다. 분산제를 첨가하지 않은 시편은 12.4%, 분산제를 0.5~0.9% 첨가한 시편의 수축률은 9.6%로 분산제의 첨가량과는 무관하게 일정한 값을 나타내었다.

분산제는 입자표면의 전하를 높여 입자간의 간섭을 줄

여주므로 슬립의 점도를 낮추고 유동성을 높여주기 때문에 슬립의 제조 시에 필요한 물의 양을 줄일 수 있어 성형된 시편이 함유하는 수분함량이 적어 건조수축이 작아지는 것으로 판단된다.

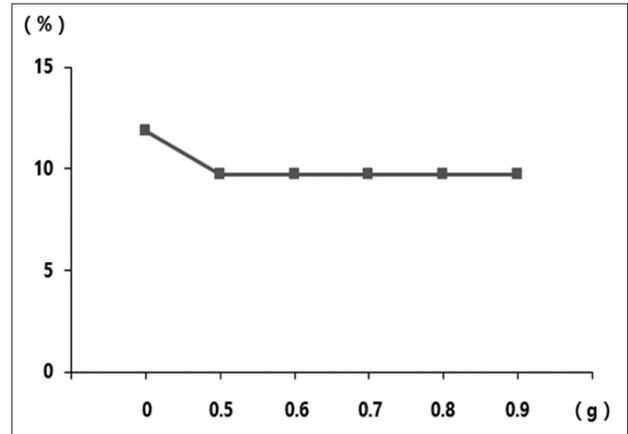


Figure 8. Drying shrinkage of Specimens at each amount of dispersant

### 4. 소성 수축률 측정

1500℃에서 소성한 시편의 분산제 첨가에 따른 소성 수축률의 변화를 Figure 9에 나타내었다. 소성 수축률은 분산제를 첨가하지 않은 시편은 27.4%, 분산제를 0.5~0.9% 첨가한 시편의 수축률은 17.6%로 분산제의 첨가량과는 무관하게 일정한 값을 나타내었다.

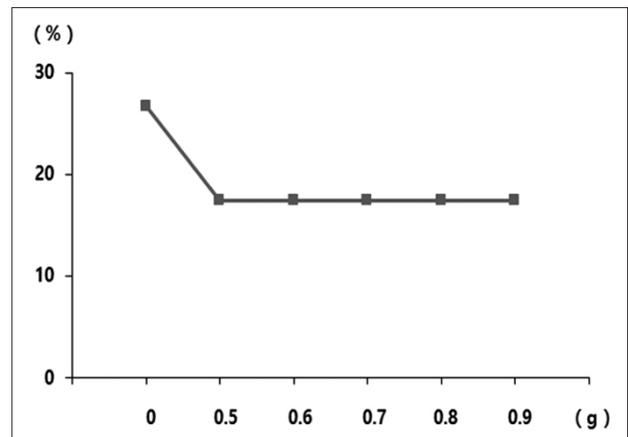


Figure 9. Firing shrinkage of Specimens at each amount of dispersant

이러한 결과는 성형체의 밀도와 연관이 있는 것으로

판단된다. 슬립에 물의 함량이 많으면 성형체에 많은 수분이 남게 되어 건조과정에서 수축은 커지게 되고 잔존 기공의 함량도 많아지게 되어 소성수축은 커진다. 그러나 분산제의 첨가로 슬립에 물의 양이 적어도 충분한 유동성을 가지게 되면 성형체에 잔존하는 수분의 함량도 줄어들게 되어 건조 후의 기공 함량도 적어지므로 소성수축도 적어지는 것으로 생각된다.

### 5. 부피비중 측정

1500℃에서 소성한 시편의 분산제 첨가에 따른 부피비중의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 분산제를 첨가하지 않은 시편의 비중은 5.8 g/cm<sup>3</sup>이지만, 분산제를 0.5~0.6% 첨가한 시편의 비중은 6.02 g/cm<sup>3</sup> 나타내었고, 분산제를 0.7%~0.9%를 첨가한 시편의 비중은 6.09 g/cm<sup>3</sup>로 이론 밀도에 근접한 값을 나타내었다.

분산제의 첨가는 성형밀도를 높이고 성형체에 잔존하는 기공의 함량을 줄여주기 때문에 소성과정에서 기공을 거의 완전하게 제거할 수 있어 소성밀도를 높여준다. 따라서 분산제의 첨가량을 최적화 하여야 높은 소성밀도를 가지는 소결체를 얻을 수 있다.

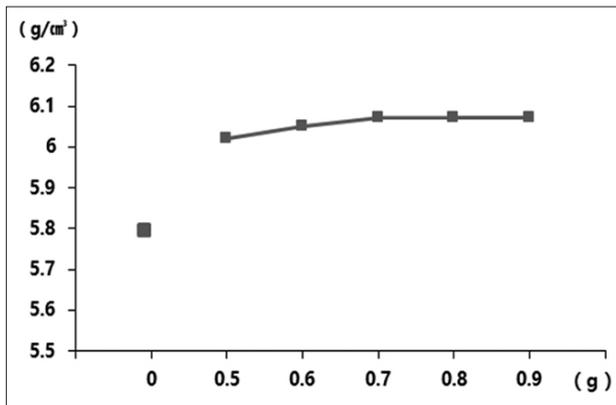


Figure 10. Change of specific gravity according to the amount of dispersant

### 6. 슬립의 점도 측정

분산제 첨가에 따른 슬립의 점도를 Figure 11에 나타내었다. 분산제를 첨가하지 않은 슬립의 점도는 1362cp를 나타내었고, 0.5% 첨가하였을 때는 1100cp, 0.6%를

첨가하였을 때 750cp, 0.7% 첨가하였을 때 580cp로 최저값을 나타내었다. 0.8~0.9%를 첨가하였을 때는 다시 점도가 620cp 이상으로 증가하는 것으로 나타났다.

이러한 현상은 다른 분체의 분산에도 동일하게 나타난다. 동일한 용적에 과량의 이온이 존재하면 이온 간의 간섭에 의하여 이온의 활동도가 낮아지기 때문에 오히려 분산을 억제하는 역효과를 가져온다. 슬립의 점도측정에서 얻은 결과는 분산제의 최적 첨가량은 0.7%임을 알 수 있었다.

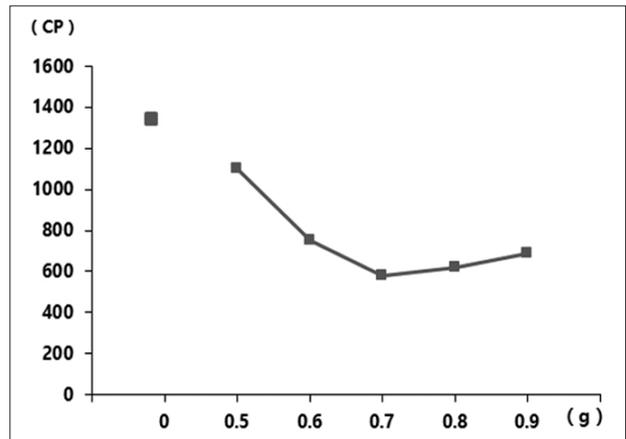


Figure 11. Change of viscosity according to the amount of dispersant

### 7. 꺾임강도 측정

1500℃에서 소성한 시편의 분산제 첨가에 따른 꺾임강도의 변화를 Figure 12에 나타내었다. 분산제를 첨가

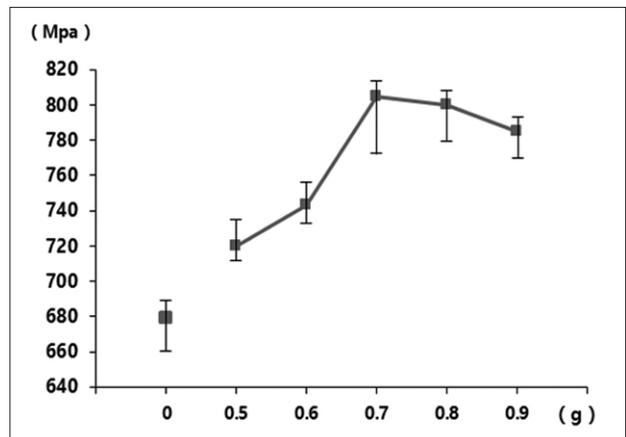


Figure 12. Change of bending strength according to the amount of dispersant

하지 않은 시편의 꺾임강도는 680 MPa를 나타내었고, 분산제를 0.6% 첨가한 시편의 꺾임강도는 740 MPa를 나타내었다. 분산제를 0.7% 첨가한 시편은 814 MPa로 가장 높은 꺾임강도를 나타내었으며, 0.8% 첨가한 시편은 약간 낮은 790 MPa를 나타내었으며, 0.9% 첨가한 시편은 더 낮은 값을 나타내었다.

0.7%의 분산제를 첨가한 경우에 성형체의 밀도가 가장 높을 것으로 추정되며, 성형밀도가 높을수록 소결체의 미세구조도 균일하며, 밀도도 높아짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞서 측정한 슬립의 점도로부터 추정한 결과와 동일하다.

### 8. 미세구조 측정

1500℃에서 소성한 시편의 분산제 첨가에 따른 시편의 미세구조의 변화를 Figure 13에 나타내었다. 분산제

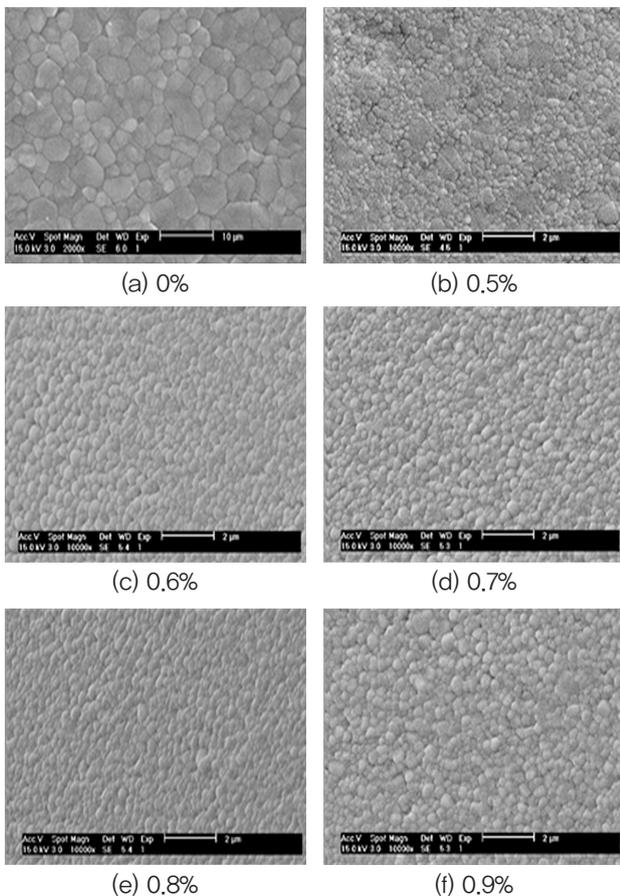


Figure 13. SEM photomicrographs of zirconia according to the amount of dispersant

를 첨가하지 않은 시편의 미세구조는 1~2 μm의 크기를 보이는 반면, 0.5~0.9%의 분산제를 첨가한 시편의 미세구조는 입자간의 치밀화도 좋고, 응집이 없으며 기공도 없으며, 입자성장도 억제되었음을 알 수 있었다.

### IV. 고찰

주입 성형에서 성형층이 생성되는 것은 석고몰드의 모세관 힘에 의한 여과과정이라고 생각할 수 있다. 슬립층의 물은 석고의 흡수작용에 의해 몰드 속으로 이동하고, 이때 몰드표면에 입자를 남기기 때문에 성형층이 형성된다(Jo et al, 2001).

본 연구에서는 분산제 첨가에 따른 슬립을 제조하여 주입성형을 하였다. 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 생성에 영향을 미치게 되므로 일반적으로 입자의 침강을 막기 위하여 분산제를 첨가하게 된다.

재활용 지르코니아는 대부분 결합제가 들어간 지르코니아이기 때문에 볼밀 과정에서 버블이 생기고 입자 사이에 기포가 생겨 주입성형이 되지 않는다. 그래서 결합제를 제거하기 위해서 600℃에서 10시간 소결하는 작업이 필요하다.

볼밀링의 최적 분쇄효율은 볼의 크기가 작을수록, 밀 포트 크기가 작을수록 분쇄효율이 좋았으며, 모터 회전수와 롤러 회전수를 측정한 결과 121rpm으로 24시간 분쇄했을 때 분쇄효율이 가장 좋았다.

분쇄 비율 최적 조건으로 볼밀링한 후의 입자사진을 보면 입자간의 표면적을 감소시키려는 구형 형상과 미세 입자간의 응집으로 인한 형태가 존재하지만 평균입자크기 200~300 nm로 입자크기가 매우 균일한 것을 관찰할 수 있었다.

분산제 첨가에 따른 시편을 소성한 다음 기공률, 흡수

율은 1500℃에서 완전 소결됨을 알 수 있었고, 분산제의 첨가량에는 문제가 없다는 것을 알 수 있었다.

건조수축률은 음형 몰드에 슬립을 부은 다음 여분의 슬립을 제거한 후 건조수축에 의해 자연적으로 탈형이 되도록 나누어 시편을 제조하였기에 수축의 차이가 크게 나지 않음을 알 수 있었다. 건조수축보다 소성수축이 큰 이유는 소결이 일어나면서 입자 상호간의 접촉부에서 원자가 입자표면과 내부를 이동, 승화하는 등 활발히 움직이고, 가열을 계속하는 동안에 입자 사이의 틈이 메워지도록 원자가 퇴적되어 치밀한 덩어리로 변하는 것으로 사료된다.

비중은 6.09 g/cm<sup>3</sup>로 이론 비중과 비슷하게 나타났으며, 점도는 슬립 제조과정에서 입자의 분산을 위한 분산제를 첨가량에 따라 입자끼리 응집이 일어나며, 응집입자 사이에 존재하는 기공들이 존재함을 알 수 있었다.

꺾임강도는 분산제를 0.7% 첨가한 시편은 814 MPa로 가장 높은 꺾임강도를 나타내었으며, 0.8~0.9% 첨가한 시편은 약간 낮은 790 MPa를 나타내었다. 이것은 입자가 작을수록, 점성이 낮을수록, 표면장력이 클수록, 가열시간이 증가할수록 부피의 감소량 및 소결밀도가 증가한다 (Kim et al, 2016).

분산제를 첨가한 시편의 미세구조는 잔류기공이 없고, 입성장이 억제되어 균일한 입자크기를 보였으며, 입자간의 치밀화도 좋고, 응집이 없음을 알 수 있었다.

주입성형으로 재활용 지르코니아 블록에 대한 연구는 현재 진행 중이나 수축과 균열의 제어에 많은 어려움이 있다. 하지만 분산제의 첨가와 추가적인 연구를 통한 CAD/CAM 가공이 가능한 디스크형 지르코니아 블록 개발이 진행 중이다. 뿐만 아니라 재활용 지르코니아 블록에 대해서는 현재 가장 오래된 임상 데이터는 약 10년 정도 된 것이 전부이기 때문에 장기적인 임상증례는 지속적으로 지켜봐야 한다.

지르코니아는 귀금속에 비해 보철수가 저렴하고 경제성 및 심미성이 높아 CAD/CAM 기반의 지르코니아 블록의 적용분야는 향후에도 계속 확장해 나갈 것으로 기대된다.

## V. 결론

분산제의 첨가가 재활용 지르코니아의 물성에 미치는 영향은 다음과 같다.

1. 분산제 첨가에 따른 시편을 소성한 다음 기공률, 흡수율은 분산제를 첨가하지 않은 시편이나 분산제를 0.5~0.9% 첨가한 시편은 0%였다.
2. 건조수축률은 분산제를 첨가하지 않은 시편은 12.4%, 분산제를 0.5~0.9% 첨가한 시편의 수축률은 평균 9.6%로 일정한 값을 나타내었다.
3. 소성수축률은 분산제를 첨가하지 않은 시편은 27.4%, 분산제를 0.5~0.9% 첨가한 시편의 수축률은 평균 17.6%로 일정한 값을 나타내었다.
4. 분산제를 첨가하지 않은 시편의 비중은 5.8 g/cm<sup>3</sup>이지만, 분산제를 0.5~0.6% 첨가한 시편의 비중은 6.02 g/cm<sup>3</sup> 나타내었고, 분산제를 0.7%~0.9%를 첨가한 시편의 비중은 6.09 g/cm<sup>3</sup>로 이론 비중과 비슷하게 나타났다.
5. 분산제를 첨가하지 않은 시편의 점도는 1362cp를 나타내었고, 0.5% 첨가하였을 때는 1100cp, 0.6%를 첨가하였을 때 점도는 750cp, 0.7% 첨가하였을 때 580cp를 나타내었지만, 0.8~0.9%를 첨가하였을 때는 다시 점도가 620cp 이상으로 증가됨을 알 수 있었다.
6. 분산제를 첨가하지 않은 시편의 강도는 680 MPa를 나타내었고, 0.5~0.6% 첨가한 시편의 꺾임강도는 740 MPa 이하를 나타내었고, 0.7% 첨가한 시편은 814 MPa로 가장 높은 꺾임강도를 나타내었으며, 0.8~0.9% 첨가한 시편은 약간 낮은 790 MPa를 나타내었다.
7. 분산제를 첨가하지 않은 시편의 미세구조는 1~2 μm

의 크기를 보이는 반면, 0.5~0.9%의 분산제를 첨가한 시편의 미세구조는 잔류기공이 없었다.

## REFERENCES

- Jo BO. Effect of dispersants conditions on size distribution of spherical porous silica from microemulsion, Management Korea Polytechnic Univ, Post graduate course, 2007.
- Jo SH, Park SY. Effect of particle shape on grain growth behavior in oxide sintered liquid phase. The Korea Association of Crystal Growth, 127-128, 2001.
- Kim DG. On the marginal fidelity of all ceramic core using CAD/CAM system thesis, Dankook Univ. Post graduate course, 2001.
- Kim IW. Effect of Particle Size on Zirconia Gel-Casting Process, Mokpo Univ, Post graduate course, 2016.
- Kim SS. The Properties of Sintered Body by Using the Slip Casting Process with Waste Dental Zirconia Block, Gyeongsang National Univ, Post graduate course, 2011.
- Lee JC. The Effect of Attrition mill on the Characteristics of BaTiO<sub>3</sub>-Based PTC Ceramics, Hanyang Univ, Post graduate course, 2008.
- Rhodes WH. Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia. J Am Ceram So, 64, 19-22, 1981.
- Thinschert J, Natt G, Maustsch W et al. Marginal fit of alumina and zirconia based fixed partial dentures produced by a CAD/CAM system, Oper Dent, 26, 367-374, 2001.