

주입성형한 지르코니아 소결체의 기계적 성질에 미치는 알루미나 첨가의 영향

이 동 윤, 조 준 호, 서 정 일*, 배 원 태*
진주보건대학 치기공과, 경상대학교 나노신소재공학부*

Effects of the Addition of Alumina on the Mechanical Properties of Cast Zirconia Sintered Body

Dong Yoon Lee, 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: Zirconia blocks for all ceramic dentures are divided into two groups. One is pre-heated block and the other is binder added block. In this study, the possibility of recycling the remained parts of binder added block after CAD/CAM machining with slip casting process was investigated.

Methods: Owing to the binder added block contain large amount of organic matter, Binder burn-out was must be carried out before ball milling for preparing the casting slip. Binder burn-out was accomplished at 600°C for 10 hours. Ball milling was performed with 5mm zirconia ball and 60mm polyethylene bottle. From 0% to 5% at 1% intervals of alumina was added to zirconia powder for preparing slip. Solid casting was achieved with plaster mold. Cast bodies were dried and sintered at 1,500°C for 1 hour. Linear shrinkage, apparent porosity, water absorption, bulk density, and flexural strength were tested. Microstructures were observed by SEM, EDS and XRD analysis were executed.

Results: Optimum slips for casting was prepared with 300g ball, 100g powder, and 180g distilled water. Cast body without alumina showed 26% of linear shrinkage, 6.07 of apparent density, and 470MPa of three point bend strength. On the other hand, as received zirconia block, which was sintered at the same conditions, showed 23% of linear shrinkage, 6.10 of apparent density, and 680MPa of three point bend strength. When 3% of alumina was added to zirconia, sintered body showed 23% of linear shrinkage, 6.10 of apparent density, and 780MPa of three point bend strength. SEM photomicrographs and EDS analysis showed alumina particles uniformly dispersed in zirconia matrix, and XRD analysis showed no phase transformation of tetragonal zirconia particles was occurred when alumina was added.

Conclusion: According to the all of this experimental results, 3% of alumina added cast zirconia body showed excellent mechanical properties more than as received binder containing zirconia block.

○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. 25	확정일	2012. 6. 26	

I. 서론

치과 보철 재료는 높은 강도와 생체친화성 그리고 심미성에 대한 요구를 만족시키기 위하여 과거부터 연구되어 왔으며 현재까지도 그 연구는 계속 되고 있다. 그 중 지르코니아 세라믹은 파절강도 1000MPa 정도의 강도를 나타내며 마모 저항성, 생체친화성, 심미성을 가진 재료이다 (Piconi et al, 1999). 이로 인해 크라운, 브릿지, 임플란트 등 지르코니아 사용 영역이 점차 증가되고 있으며, 귀 금속합금에 비해 보철수가가 저렴하고 경제성 및 심미성이 높아 환자들이 많이 선호하고 있다(Kera et al, 1998).

심미 수복물의 제작을 위해서는 투과성과 내마모성, 색조안정성이 필요하고, 충분한 강도와 우수한 생체 적합성, 변연 적합도 등이 요구된다(Boening et al, 2000). 이러한 요구 조건들을 만족시킬 수 있는 다양한 전부도재 시스템들이 개발되어 임상에 사용되고 있다. 현재 국내에서 주로 사용되는 전부도재 시스템으로는 In-Ceram, IPS Empress, CAD/CAM, MAD/MAM 시스템 등이 있다(Lee et al, 2000).

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 지르코니아를 사용하여 여러 가지 보철물의 제작이 가능하다(Sturdevant et al, 1999). 지르코니아는 독특한 특성, 강도, 구조적 안전성, 생체 적합성 등으로 인해 금속을 대체할 수 있는 최선의 코어 재료로 인식되어 있지만 금속과 유사한 강도를 갖기 때문에 통상의 수복물 제작 방법으로는 제작이 어렵고, 가공하기 위해서는 CAD/CAM 시스템을 사용하여 기계적으로 절삭 가공해야 한다.

그러나 CAD/CAM 시스템은 고가의 장비일 뿐만 아니라 값비싼 지르코니아 블록을 사용해야 한다. CAD/CAM 가공 후 남은 블록은 폐기하고 있으므로 이를 재활용하는 연구가 필요하다. 현재 국내에서 사용하고 있는 치과용 지르코니아의 블록은 초별구이된 블록과 Binder가 함유

된 블록으로 구분된다. 초별구이한 블록은 재활용이 가능함을 발표한 결과가 있다(Kim, 2011).

초별구이한 블록을 재활용하여 제조한 폐기물 시편에 비하여 Binder를 함유한 블록을 제조한 폐기물 시편은 기계적 강도가 낮은 것으로 나타났다. 따라서 Binder를 함유한 블록을 재활용하기 위해서는 기계적 강도를 높일 필요가 있다. 지르코니아의 미국 세라믹 학회지의 Tsukuma, Ueda and Shimada(1985)의 논문을 보면 지르코니아에 알루미늄을 첨가하면 강도를 높일 수 있다는 연구 결과가 있다. 본 연구에서도 알루미늄을 첨가하여 물성과 강도 개선을 할 수 있는 최적의 조건을 찾았다.

따라서 본 실험은 Binder가 함유된 지르코니아 블록 폐기물을 분쇄하여 슬립을 만들고 알루미늄을 첨가하여 주입성형으로 시편을 성형한 후 소성한 소결체의 특성을 분석하고 블록 폐기물의 재활용 방안을 연구하였다.

II. 연구 방법

1. 출발원료

주입성형으로 시편을 제조하기 위해 ZrO₂ (㈜하이덴탈 코리아 · 한국 · ICE Zirkon Ceramic)과 Al₂O₃ (㈜Sumitomo, 일본, AES-11E)의 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Selected physical properties of base materials

	ZrO ₂ (㈜ 하이덴탈코리아.한국 ICE Zirkon Ceramic)	Al ₂ O ₃ (㈜ 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 [°C ⁻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

2. 제조 공정

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

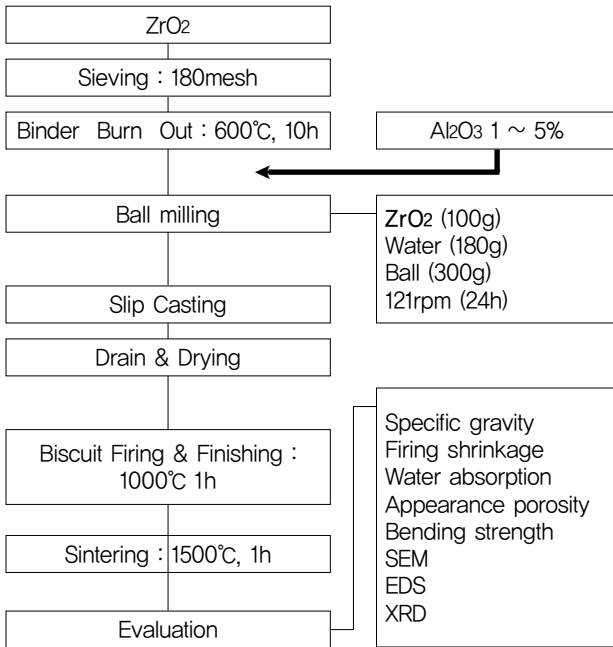


Fig. 1. Flow chart of the experimental procedures

1) 시편 성형

주입성형으로 시편을 제조하기 위해 ZrO₂ (주하이덴탈 코리아 · 한국 · ICE Zirkon Ceramic)과 Al₂O₃ (주 Sumitomo, 일본, AES-11E)을 사용하였다. 주입성형으로 시편을 제조하기 위해 지르코니아 블록 폐기물(주 덴타입, DS-19, 치과용도재, 한국)을 사용하였다(Richerson et al, 1982).

지르코니아 블록 폐기물의 기본적 물성을 측정하기 위해 지르코니아 유발에 블록 폐기물을 분쇄한 후 180mech에 체가름을 하였다. 체가름한 지르코니아를 600°C에서 10시간 동안 Binder를 제거하는 작업을 하였다. 그리고 Binder를 제거한 지르코니아 100g, 증류수 180g, 지르코니아볼 300g에 알루미나를 1~5%씩 첨가한 후, 밀포트에 넣어서 121rpm으로 24시간 볼밀링하였다(D. Jiles, et al, 1994). 볼밀링한 지르코니아의 주입성형을 위해 아래와 같이 도자기형재용 석고로 20cm×45cm×95cm의 슬립몰드를 만들어 시편을 1,000°C에서 1차 소성

하여 0.8cm×0.8cm×6cm의 시편을 성형하고, 1,500°C에서 2차 소성하였다.

2) 시편 소성

시편을 제조한 후 1,000°C에서 1시간 동안 1차 소성을 하고, 1,500°C에서 1시간 동안 2차 소성하여 비중, 선수축률, 흡수율, 기공율, 강도, 미세구조, EDS, XRD를 측정하였다.

3. 시험 항목

1) 지르코니아 소성체의 평가

지르코니아 블록폐기물의 흡수율, 기공율, 비중, 선수축률을 KSL 3114 규격에 따라 측정하였다. 소결된 시편의 건조무게(W₁)를 잰 후, 물에서 3시간 동안 끓인 후 실온까지 냉각하고 가는 철사에 매달아 현수무게(W₂)를 측정하였다. 시편을 꺼내어 표면의 수분을 젖은 수건으로 제거하고 포수무게(W₃)를 측정하였다. 기공율, 흡수율, 비중은 다음 식으로 구하였다.

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

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

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

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

KSL 3110 규격에 따라 지르코니아 폐기물에 알루미나를 1~5% 첨가하여 만든 시편 블록 5개씩을 SiC연마지(#100, 400, 800, 1,200, 1,400, 2,000)로 순차적으로 연마한 다음 UTM(Universal Testing Mechine,

England, LLOYD Instrument, LR30K)을 사용하여, 3-bending test로 측정된 파절 load값으로 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, 120초 동안 Gold 코팅시켜 미세구조를 관찰하였다. 그리고 그 성분을 EDS로 분석해 보았다.

4) XRD 관찰

X-선 회절분석기(D8 Advance, Bruker AXS, Germany)를 사용하여 Bulk 형으로 된 시편의 결정구조

를 관찰하였다.

III. 결 과

1. 예비실험

1) 지르코니아의 물성비교

초벌구이된 지르코니아와 Binder가 함유된 지르코니아 블록의 폐기물을 주입성형한 후 1,500°C에서 소성한 시편의 수축률, 비중, 강도를 <Fig. 2>에 나타내었다.

4가지 시편 모두 흡수율과 기공률은 0%였으며, 초벌구이된 지르코니아 시편과 이를 주입성형한 폐기물 시편이 Binder가 함유된 지르코니아 시편과 이를 주입성형한 폐기물 시편 보다 수축률이 낮고, 비중과 강도가 더 높은 것으로 나타났다.

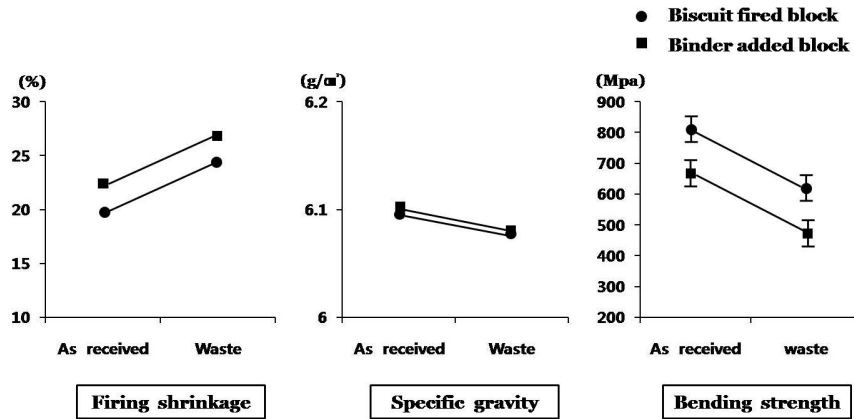


Fig. 2. Comparison of firing shrinkage, specific gravity and bending strength of as received and casted waste zirconia specimens fired at 1500°C for 1h

2) 지르코니아의 SEM 관찰

초벌구이된 기성블록과 Binder가 함유된 기성블록, 그리고 각각의 폐기물을 주입성형한 시편들을 1500°C에서 소결하여 미세구조를 <Fig. 3>에 나타내었다.

초벌구이된 기성블록과 Binder가 함유된 기성블록의 미세구조는 거의 유사하며, 각 블록의 폐기물 시편의 미세구조 또한 기성블록의 기편과 거의 유사한 것을 관찰할 수 있다.

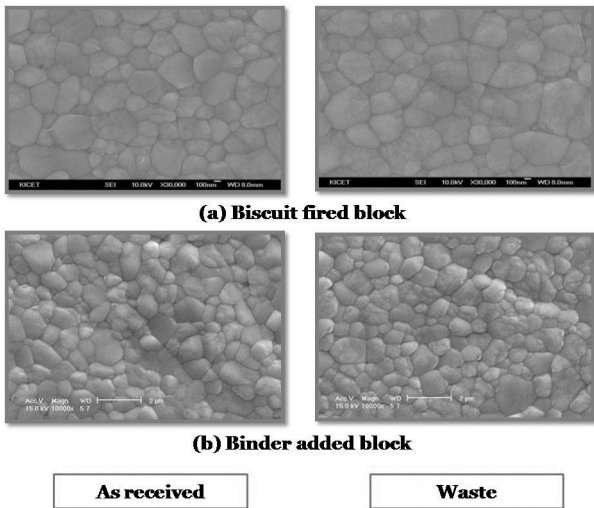


Fig. 3. Comparison of SEM photo micrographs of as received and casted waste zirconia specimens fired at 1500°C for 1h; (a) biscuit fired zirconia block, (b) binder added block

2. 알루미나 첨가에 따른 물성 변화

알루미나 첨가에 따른 물성 변화를 <Fig. 4>에 나타내었다. 알루미나를 첨가했을 때 수축률은 24%로 Binder를 함유한 기성블록의 수축률과 유사하게 나타났으며, 비중은 알루미나 첨가량이 많을수록 점차 낮아지는 것을 알 수 있으며, 강도는 알루미나를 3% 첨가했을 때 가장 높은 780MPa를 나타내었다.

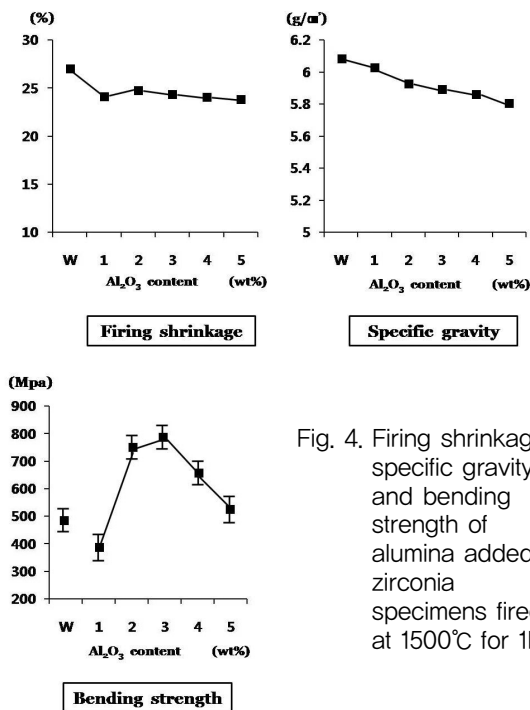


Fig. 4. Firing shrinkage, specific gravity and bending strength of alumina added zirconia specimens fired at 1500°C for 1h

3. 알루미나 첨가에 따른 SEM 관찰

알루미나 첨가에 따른 미세구조를 <Fig. 5>에 나타내었다. 잔류기공이 없고, 입성장이 억제되어 균일한 입자크기를 가지고 있어 소결이 잘 이루어진 것을 관찰 수 있으며, 알루미나가 골고루 분산되어 있는 것을 알 수가 있다.

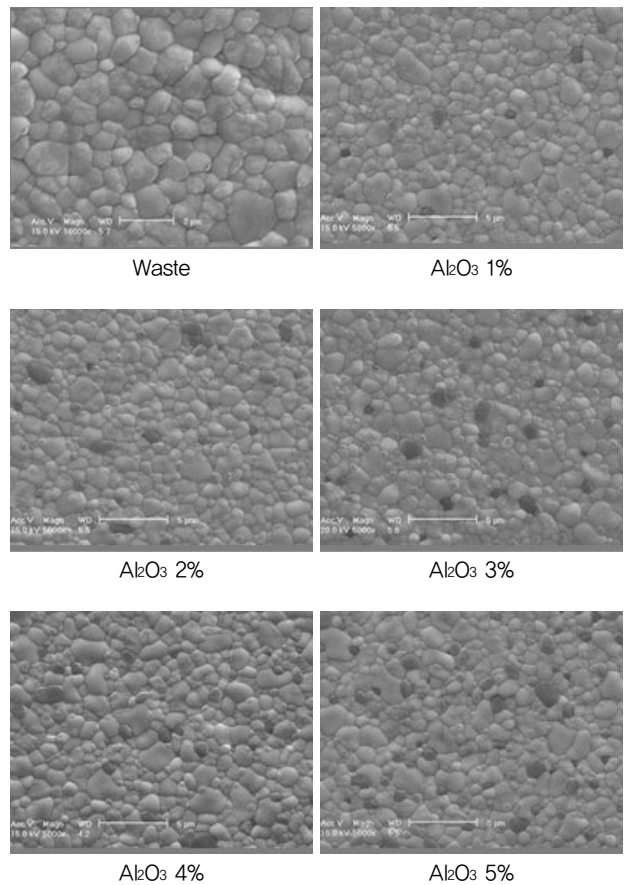
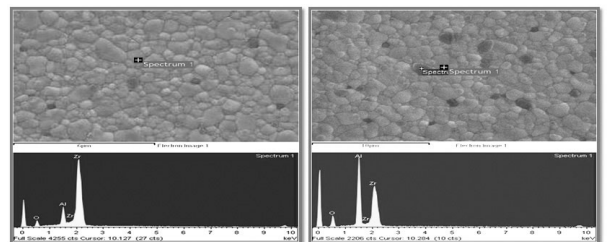


Fig. 5. SEM photo micrographs of alumina added zirconia specimens fired at 1500°C for 1h

4. EDS 분석



Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
OK	17.04	48.79	OK	23.81	48.00
AlK	7.98	13.55	AlK	29.77	35.59
ZrL	74.98	37.66	ZrL	46.43	16.42
Totals	100.00		Totals	100.00	

Fig. 6. EDS analysis results of zirconia and alumina grain

알루미나 첨가에 따른 미세구조와 EDS로 성분을 분석한 것을 <Fig. 6>에 나타내었다.

하얀 부분이 지르코니아이며, 검은 부분이 알루미늄으로 나타났으며, 지르코니아 기지조직에 알루미늄이 잘 분산되어 있음을 알 수 있다.

5. XRD 분석

X-선 회절분석으로 결정상을 조사한 결과를 <Fig. 7>에 나타내었다.

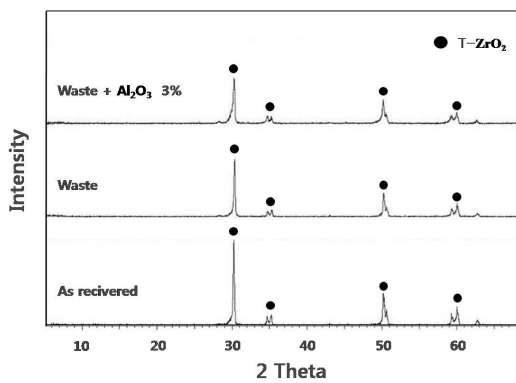


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of as received, casted waste zirconia and 3wt% alumina added zirconia specimens fired at 1,500°C for 1h

IV. 고찰

지르코니아 코어의 제조시 수축률이 낮아야 치수제어가 쉽고, 비중은 진비중에 접근할수록 기공이 없으며, 강도가 높아야 변형에 잘 견디기 때문에 지르코니아 성형체는 수축률이 낮고, 비중과 강도가 높은 것이 코어의 제조에 유리하다.

초별구이된 기성블록과 Binder가 함유된 기성블록 시편의 미세구조나 이 블록을 이용하여 주입성형으로 제조한 시편의 미세구조가 모두 거의 유사한 것으로 미루어 볼 때 폐기물을 이용하여 코어를 제조하여도 미세구조는 거의 변하지 않음을 알 수 있다.

지르코니아 블록 폐기물의 흡수율, 기공률, 비중, 선수축률을 측정한 결과 공장에서 출하된 시편에 비하여 폐기물 시편은 비중과 강도가 낮고, 수축률은 상대적으로 높

게 나타났다. 코어 성형체는 수축률은 낮아야 치수제어가 쉽고, 비중은 높아야 기공이 없기에 강도도 높게 나타난다. 이 문제를 해결해야 지르코니아 폐기물의 재활용이 가능함을 알 수가 있었다. 지르코니아의 미국 세라믹 학회지의 Tsukuma, Ueda and Shimada(1985)의 논문을 보면 지르코니아에 알루미늄을 첨가하면 강도를 높일 수 있다는 연구 결과가 있다.

이 논문에 따라 알루미늄 20%를 첨가하여 실험한 결과 오히려 강도가 460MPa로 낮아지는 결과를 얻었다. 이러한 결과는 알루미늄의 첨가량이 과잉이기 때문에 소결 후의 냉각과정에서 발생하는 열팽창계수의 차이에 기인하는 알루미늄과 지르코니아 입자사이에서 발생하는 미세균열이 강도를 저하시키는 요인인 것으로 추정하였다. 따라서 알루미늄 첨가량을 1~5%로 조정하여 알루미늄의 첨가효과인 입자성장억제와 입계 잔존응력 효과에 의한 강도증진을 위한 실험을 하였다.

실험결과 미세구조에서 알루미늄의 첨가에 따른 지르코니아 입자의 입자성장 억제 효과는 관찰 되지만, 알루미늄 첨가량의 변화에 따른 미세구조의 변화는 관찰되지 않았다.

알루미늄을 3% 첨가하면 선수축률이 24%로 줄어들고 강도는 Binder를 함유한 기성블록보다 높은 780MPa를 나타내었다.

SEM 사진에서는 알루미늄이 지르코니아 기지조직에 잘 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있었으나 알루미늄을 3% 첨가하여도 X선회절분석에서는 알루미늄의 존재와 지르코니아의 상변화는 관찰되지 않았다.

XRD 분석에서 소량 성분의 회절피크는 강도가 낮기 때문에 알루미늄을 관찰하기 위해서는 회절피크의 강도 조절이 필요하다.

V. 결론

Binder가 첨가된 지르코니아 블록 폐기물에 알루미늄을 첨가하여 주입성형한 소결체의 특성은 다음과 같다.

1. Ball-milling한 후의 지르코니아 입자를 관찰한 결

과 200~300mm크기의 균일한 입자형태를 보였다.

2. Binder가 첨가된 지르코니아의 기성 블록 과 주입성형한 폐기물 블록의 비중은 각각 6.1g/cm^3 , 6.07g/cm^3 , 선수축은 23%, 26%, 강도는 680MPa , 470MPa 로 나타나 주입성형한 폐기물 시편의 비중과 강도는 낮고, 수축율은 크게 나타났다.

3. 알루미늄을 첨가하여 $1,500^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편은 알루미늄의 첨가량과 무관하게 흡수율과 기공률이 0%이었으며, 알루미늄 3%첨가 했을 때 가장 높은 780MPa 의 꺾임 강도를 나타내었다.

4. 지르코니아에 첨가한 알루미늄 입자의 SEM관찰 결과 알루미늄은 지르코니아 기지조직에 균일하게 분포되어 있음이 관찰되었다.

5. XRD분석한 결과 지르코니아에 알루미늄을 5%까지 첨가하여도 상변화는 관찰되지 않았다.

6. 알루미늄을 첨가한 폐기물 지르코니아는 기성 지르코니아보다 더 좋은 강도를 나타내어 폐기물의 재활용 가능성을 알았다.

Lee HH. Recent Dental Ceramics: Processing and 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 inlays using second-generation CAD/CAM equipment. J Esthet Dent, 11, 206-214, 1999.

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

참 고 문 헌

Boening KW, Wolf BH, Schmidt AE, Kastver K, Walter MH. Clinical fit of procera Allceram crowns. J Prosthet Dent, 84, 419-24, 2000.

C. Piconi and G. Maccauro. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials, 20(1), 1-25, 1999.

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

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