



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2019년 2월
석사학위 논문

복잡형상 지르코니아 부품의 성형 및
치밀한 소결체 제조

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 대 성

복잡형상 지르코니아 부품의 성형 및 치밀한 소결체 제조

**Forming and sintering of complex-shaped and dense zirconia
components**

2019년 02월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 대 성

복잡형상 지르코니아 부품의 성형 및 치밀한 소결체 제조

지도교수 이 종 국

이 논문을 공학석사학위 신청 논문으로 제출함

2018년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 대 성

김대성의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 신동찬 (인)

위 원 조선대학교 교수 이종국 (인)

위 원 조선대학교 교수 이종원 (인)

2018년 11월

조선대학교 대학원

목 차

List of Tables	III
List of Figures	IV
ABSTRACT	VII
제 1 장. 서론	1
제 2 장. 이론적 배경	4
제 1 절. 지르코니아 물성	4
1. 지르코니아 기본 구조	4
2. 지르코니아 재료물성	7
제 2 절. 지르코니아 임플란트	10
1. 임플란트용 지르코니아 재료의 물성 요건.....	10
2. 지르코니아 임플란트 제조방법.....	10
제 3 절. 주입성형.....	12
제 3 장. 분산제 첨가량이 3Y-TZP 슬러리의 점도 변화 및 소결 물성에 미치는 영향.....	14
제 1 절. 서론	14
제 2 절. 실험방법	15
제 3 절. 결과 및 고찰	18
제 4 절. 결론	29

제 4 장. 고체 함량이 3Y-TZP 슬러리의 점도 변화 및 소결 물성에 미치는 영향.....	30
제 1 절. 서론	30
제 2 절. 실험방법	31
제 3 절. 결과 및 고찰	33
제 4 절. 결론	40
제 5 장. 주입성형 및 CAD/CAM 가공으로 제작된 지르코니아 임플란트 간 소결물성 비교	41
제 1 절. 서론	41
제 2 절. 실험방법	42
제 3 절. 결과 및 고찰	45
1. 주입성형에 의한 지르코니아 을세라믹 임플란트의 제작 및 소결 물성	45
2. 주입성형과 CAD/CAM 가공을 이용하여 제작된 지르코니아 임플란트 소결 시편의 물성 비교.....	54
제 4 절. 결론	62
제 6 장. 종합 결론.....	63
참고문헌	65

List of Tables

Table 1 Specifications of commercial 3Y-TZP powder.....	15
Table 2 Sintered density and vickers hardness of slip casting 3Y-TZP specimens	26
Table 3 Density of green compact and sintered specimen with solid loading	35
Table 4 Linear shrinkage according to the processing step with radial and longitudinal directions.....	49
Table 5 Sintered density and grain size.....	57

List of Figures

Fig. 1. Crystal structure of zirconia·····	6
Fig. 2. Inhibition of crack propagation by stress-induced phase transformation of tetragonal zirconia·····	8
Fig. 3. Zirconia implant fabricated by mechanical machining process; (a) implant surface (b) micro-cracking on green compact, and (c) micro-cracking on sintered specimen·····	11
Fig. 4. Schematic diagrams for the fabrication of ceramic component by slip casting·····	13
Fig. 5. Flowchart of the experimental procedure for zirconia slip casting·····	17
Fig. 6. Viscosity of zirconia slurry as a function of pH·····	19
Fig. 7. Slurry viscosity as a function of solid loading at pH 2 and 12·····	20
Fig. 8. Slurry viscosity as a function of dispersant content at pH 12·····	22
Fig. 9. DTA-TGA analysis of green compact fabricated by slip casting·····	23
Fig. 10. XRD patterns (a) 3Y-TZP powder and (b) sintered specimen as a function of dispersant content·····	25
Fig. 11. Surface microstructure of sintered specimens at 1550 °C for 2h on polished surface ; (a) 0.4 wt% (b) 0.6 wt% (c) 0.8 wt% and (d) 1.0 wt% dispersant content·····	27
Fig. 12. Fracture surfaces of sintered specimens at 1550 °C for 2h ; (a) 0.4 wt% (b) 0.6 wt% (c) 0.8 wt% and (d) 1.0 wt% dispersant content·····	28
Fig. 13. Flowchart of the experimental procedure for slip casting·····	32
Fig. 14. Slurry viscosity as a function of solid loading at pH 12 at 1 wt% dispersant·····	34
Fig. 15. XRD patterns (a) 3Y-TZP powder and (b) sintered specimen as function of solid loading·····	36
Fig. 16. Surface microstructure of sintered specimens at 1450 °C for 2h; (a) 50 wt% (b) 55 wt% (c) 60 wt% and (d) 65 wt% solid loading·····	37

Fig. 17. Fracture surfaces of sintered specimens at 1450 °C for 2h;
 (a) 50 wt% (b) 55 wt% (c) 60 wt% and (d) 65 wt% solid loading..... 38

Fig. 18. Indentation marks for vickers hardness measurement of sintered specimens;
 (a) 50 wt% (b) 55 wt% (c) 60 wt% and (d) 65 wt% solid loading..... 39

Fig. 19. Flowchart of the experimental procedure for slip casting..... 43

Fig. 20. Implant morphology fabricated by (a) metal machining, and (b) plaster
 mold for the slip casting of all ceramic zirconia implant..... 44

Fig. 21. Slip-casted zirconia implant using a plaster mold..... 46

Fig. 22. Fracture surfaces of zirconia compact after slip casting;
 (a) x 500 (b) x 2.0 k (c) x 10.0 k and (d) x 50.0 k..... 47

Fig. 23. Fracture surfaces of zirconia compact after cold isostatic pressing under the
 pressure of 200 MPa; (a) x 500 (b) x 2.0 k (c) x 10.0 k and (d) x 50.0 k
 48

Fig. 24. Linear shrinkage according to the processing steps; (a) original metal shape
 (b) slip-casted specimen (c) cold isostatic pressed specimen and (d) sintered
 specimen..... 49

Fig. 25. Surface microstructure and fracture surface of all ceramic zirconia implants
 sintered specimens at 1450 °C for 2h; (a) surface microstructure and
 (b) fracture surface..... 51

Fig. 26. XRD patterns of all ceramic zirconia implant sintered at 1450 °C for 2h... 52

Fig. 27. Surface roughness observing by 3D OP on the surface of all ceramic zirconia
 implant sintered at 1450 °C for 2h..... 53

Fig. 28. XRD patterns of zirconia implants sintered specimens fabricated by
 (a) CAD/CAM mechanical machining and sintering at 1450 °C for 2h, and
 (b) slip casting and sintering at 1450 °C for 2h..... 55

Fig. 29. Microstructure and fracture surfaces of zirconia implant sintered specimens;
 (a),(c) CAD/CAM mechanical machining and sintering at 1450 °C for 2h
 (b),(d) slip casting and sintering at 1450 °C for 2h..... 56

Fig. 30. Vickers hardness of sintered specimens surface
 (a) CAD/CAM mechanical machining and (b) Slip casting..... 59

Fig. 31. Comparative surface microstructure of sintered specimens;

(a) CAD/CAM mechanical machining and sintering at 1450 °C for 2h

(b) slip casting and sintering at 1450 °C for 2h..... 60

Fig. 32. Comparative surface roughness of zirconia implant sintered specimens;

(a) CAD/CAM mechanical machining and sintering at 1450 °C for 2h

(b) slip casting and sintering at 1450 °C for 2h..... 61

ABSTRACT

Forming and sintering of complex-shaped and dense zirconia components

Dae sung Kim

Advisor : Prof. Jong Kook Lee

Dep. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

As the aesthetic and non-failure demands of patients in dental implant are increased, biocompatible materials with high transmittance and fracture toughness are required in this fields. Among the candidates materials as a dental implant, 3Y-TZP(3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals) is a representative. Currently, most dental zirconia implants are fabricated by the mechanical machining. However, in the machining process of zirconia green bodies, many cracks are formed on the surface, which causes increased deterioration of mechanical strength and a decrease in reliability of the sintered zirconia implants. To prevent the formation of surface cracks on implants, shape forming of zirconia implants is necessary. For net shape forming of ceramics, slip casting is a simple and cheap forming method. In this study, we fabricated green compacts using the slip casting method, which was candidated forming process to obtain less surface cracks.

To fabricate an optimal 3Y-TZP implant materials by slip casting and sintering, we tried to prepare a suitable 3Y-TZP slurry for slip casting by the adjustment of viscosity via controlling the pH range, the content of dispersant, and solid loading. From the preliminary experiment, the lowest viscosity of slurry was obtained at range of pH 12, so we fixed the slurry pH to 12 through whole experimental procedure.

In order to obtain the slurry with low viscosity, we firstly tried to study the

effect of dispersant content on the viscosity of the 3Y-TZP slurry at pH 12 and the physical properties of sintered compacts, for examples, sintering density, vickers hardness, phase composition and microstructural evolution. Optimal sintered specimen was achieved at addition of 1 wt% of dispersant. Secondly, we studied the effect of solid loading on the slurry viscosity under the condition of pH 12 and 1 wt% of dispersant and sintered properties. Finally, we tried to fabricate the highly dense all ceramic zirconia implant with complex shape using slip casting under the condition of optimal slurry composition obtained from previous experimental results. Additionally, we tried to compare the physical properties between our sintered specimen and CAD/CAM machining specimens. The microstructure, phase composition, density, hardness and surface roughness of the fabricated sintered specimens were observed. The properties of sintered zirconia specimens fabricated by slip casting were compared with those of CAD/CAM mechanical machining specimens.

Final results from in this study are as follows;

1. The optimal zirconia slurry for slip casting was determined by varying the starting composition and viscosity. Slurry viscosity had a great effect on the fluidity of slip and forming ability of the green body, which was also controlled by pH and dispersant content. The minimum viscosity of zirconia slurry with constant starting composition was achieved at pH 12 and 2. An addition, with a dispersant concentration of 0.8 wt% in the starting composition, the viscosity was rapidly reduced to 40 cP from 190 cP when the pH was raised to 12. The specimen sintered at 1550°C for 2 h, and fabricated by slip casting achieved a high density of 5.99~6.01 g/cm³ (max. 98.5%) and small grain size of 300 - 700 nm, which were dependent on the slurry viscosity and dispersant content. With decreasing slurry viscosity, the sintered density slightly increased by slow grain growth. The phase composition of the sintered specimen was mostly the tetragonal phase without monoclinic phase by the complete solid solution of yttria. All specimens had homogeneous grain microstructure without pores and no cracks were observed on their surfaces or insides. The Vickers hardness of the 3Y-TZP surface increased from 1131 to 1184

Hv with increasing a dispersant content which was due to increased sintered density and reduction of the mean grain size.

The lowest viscosity of 3Y-TZP slurry was obtained at pH 2 and 12, and the viscosity remained low at pH 12 as the solid content increased after addition of dispersant. At pH 12, slurries with different dispersant contents were fabricated and sintered at 1550 °C for 2 hours after slip casting. All of the sintered specimens were found to be tetragonal phase and the density and hardness of the slurry containing 1 wt% of dispersant were the highest, and the microstructure was observed to have a homogeneous grain size of 350 nm.

2. Available zirconia slurry for slip casting was obtained from the control of solid loading at 50, 55, 60 and 65 wt% under the conditions of pH 12 and 1 wt% of dispersant. The slurry viscosity was measured, and the viscosity of the slurry having a solid loading of 50 wt% was the lowest at 44.7 cP. As the solid loading increased, the viscosity of the slurry increased and the viscosity of the slurry with a solid loading of 65 wt% increased sharply to 970 cP. The slurry having a solid loading of 50 to 60 wt% was suitable for slip casting because of its good fluidity, but the slurry having a solid loading 65 wt% was difficult for slip casting because of low fluidity. The density of the sintered specimen manufactured at 1450°C was measured by the Archimedes method. Density of sintered specimens was approximately 6.05~6.07 g/cm³ and as the solid loading increase, the sintered density increased. However, the sintered density of 65 wt% in solid loading is judged to be decreased because of low fluidity of the slurry. The 3Y-TZP powder used in slurry and the sintered specimens were analysis by XRD. In the powder, a peak with a mixture of tetragonal phase and a small monoclinic phase was observed, but only a stabilized tetragonal peak was observed in sintered specimens. The fracture surface and the surface of the polished of the sintered specimen were observed using a FE-SEM. All the sintered specimens showed homogeneous and

dense microstructure, and the grain size was observed as 200~400 nm. It is relatively stable size for low temperature degradation phenomena in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals.

Secondary, The slurry was fabricated controlled by solid content at pH 12 with 1 wt% dispersant. As the solid content increased, the viscosity increased, and the viscosity sharply increased at solid content of 65 wt%. All of the sintered bodies fabricated by sintering at 1450 °C for 2 hours after slip casting were observed to tetragonal phase. The highest sintered density was 6.07 g/cm³ at the solid content of 60 wt%, and the Vickers hardness was highest 1367 Hv. The grain size was homogeneous 220 nm.

3. Green compacts by slip casting for all ceramic zirconia implant were fabricated using optimal slurry condition, for examples, 60 wt% solid content, 1 wt% dispersant and pH 12 and post-sintering at 1450 °C for 2 hours. We also compared the physical properties between two sintered specimens, that is, slip-casted and CAD/CAM machined samples. Phase composition of slip casting specimen from XRD analysis was indicated to completely tetragonal, but CAD/CAM machined sample composed to mixed phases of main tetragonal and minor monoclinic crystals. Sintered density and vickers hardness of slip-casted specimen was 6.07 g/cm³ and 1367 Hv, which were higher than those of CAD/CAM machined specimen. From the comparative results of surface microstructure and roughness between two sintered specimens, slip-casted specimen was indicated to higher surface roughness, smaller grain size, and less surface micro-cracks than that of CAD/CAM machined one.

제 1 장. 서론

지르코니아는 고강도, 고인성을 나타내기 때문에 다양한 산업 분야에서 활용되고 있는 대표적인 세라믹스 재료이다. 현재 지르코니아의 우수한 기계적 성질을 활용하는 분야로는 시계 케이스, 베어링, 분쇄용 볼, 고관절 임플란트용 볼 및 각종 내마모용 구조재료에 사용된다. 또한, 지르코니아는 산소 공공의 이온전도성을 나타내기 때문에 고체 전해질 등 전도성 세라믹스로 활용되는데, 이 분야의 대표적 지르코니아 세라믹 부품으로는 산소센서, 고체산화물 연료전지 등이 있다. 이 외에도 지르코니아 세라믹스는 높은 굴절률 및 투광성 등 우수한 광학적 성질로 인하여 광섬유 연결부품, 카메라 렌즈부품 및 치과용 크라운 등 많은 분야에서 널리 사용하고 있다.[1-3]

지르코니아는 단사정상(Monoclinic phase), 정방정상(Tetragonal phase), 입방정상(Cubic phase) 등 세 가지의 동질이상을 가지고 있다.[4] 일반적으로 순수한 지르코니아는 자연계에서 단사정상으로 존재하며, 온도가 증가함에 따라 상전이가 발생하여 세 가지 상이 온도 구역 별로 다르게 존재하게 된다. 이에 따라 순수한 지르코니아 성형체를 고온으로 소결하게 되면 단사정상에서 정방정상으로 상전이가 일어나고, 이 상태에서 치밀화가 진행된다. 치밀화가 끝난 정방정상 지르코니아 소결체를 다시 상온으로 냉각하게 되면 다시 단사정상으로 상전이를 일으키게 되는데, 이 과정에서 4-7%의 부피 팽창이 발생한다. 이에 따라 치밀한 단사정상 지르코니아 소결체에는 급작스런 균열이 전체적으로 발생하고, 결국에는 파괴가 진행되어 치밀한 구조체의 모든 성능을 상실하게 된다.[5,6] 그러므로 순수한 지르코니아는 실제 세라믹 부품에 전혀 활용할 수 없는 소재이다. 그러나 순수 지르코니아에 원자가가 다른 산화물을 첨가할 경우 정방정상에서 단사정상으로의 상전이가 억제되어 상온에서도 정방정상이나 입방정상을 유지하게 되는데, 이를 준안정 지르코니아 또는 안정화 지르코니아라 칭하며, 첨가하는 산화물을 안정화제라 부르는데, 대표적인 산화물로는 Y_2O_3 , MgO , CaO , CeO_2 등이 있다.[7]

그 중에서도 Y_2O_3 안정화 지르코니아는 제조하기가 용이할 뿐만 아니라 기계적, 전자적, 광학적 물성이 우수하기 때문에 Y_2O_3 첨가량을 제어하여 다양한 용도로 활용된다. 3~4 mol%의 Y_2O_3 가 첨가된 안정화 지르코니아는 파괴인성이 매우 커서 주로 구조용 부품이나 생체재료용으로 사용되는데, 그 중에서도 3 mol%의 이트리아가 고용된 정방정상 안정화 지르코니아(3mol% yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals;

3Y-TZP)가 가장 널리 사용하고 있다.[8-11]

인공관절 및 치과용 임플란트 등 생체재료에 사용되는 3Y-TZP 세라믹스의 경우, 고인성, 고강도, 생체적합성이 기본적으로 활용하며, 특히 치과용 크라운이나 임플란트에 사용되는 3Y-TZP의 경우 여기에 광투과성 등 심미성이 전제되어야만 한다. 일반적으로 치과용 임플란트는 크게 크라운(Crown)과 지주대(Abutment), 고정체(Fixture) 등 세 가지 형태로 구성되어 있다.[12] 이전에는 지주대와 고정체가 주로 티타늄 금속으로 제조되었는데, 금속으로 제조된 지주대의 경우 색상이 검어 내부에 위치할지라도 심미성을 저하시켜 지금은 대부분 지르코니아로 대체된 상태이다. 고정체는 임플란트 제일 하단에 위치하며, 치골 내부에 임플란트를 물리적으로 결합시키는 동시에, 사용 중 흔들리지 않도록 고정하는 역할을 담당한다. 이에 따라 고정체는 보통 나사형태로 만들어 잇몸에 삽입하며, 높은 표면 거칠기를 유지시켜 골 유착성을 높이도록 제작한다.

이와 같이 티타늄으로 전체 또는 일부를 임플란트로 제작할 경우, 세 부품으로 각기 제작하여 결합하는 형태를 갖기 때문에, 수술 후 사용 중에 나사풀림이 일어나는 문제점이 종종 발생하기도 한다. 또한 티타늄 고정체의 경우 골 부착성이 떨어져 골결합 성능이 낮기 때문에 수술 후 임플란트가 원래 위치에서 이탈하거나 흔들리는 문제점이 발생하기도 한다. 따라서 임플란트 내 나사풀림이나 이탈 등 단점을 보완하는 연구가 진행되었는데, 대표적인 방법으로는 임플란트를 일체형으로 제작하는 방법과 임플란트의 골 유착성능을 높여 골 결합 성능을 강화하는 방법이 제시되고 있다.

위에 제시된 두 가지 방법을 동시에 만족시키고자 연구하여 제시된 임플란트가 올세라믹 지르코니아 임플란트인데, 이러한 임플란트는 생체특성(생체적합성) 및 광학적 특성(심미성, 광 투과성)은 우수하나 기계적 특성(인성, 상안정성)이 다소 낮고 제조비용이 높은 단점을 가지고 있다. 그러므로 올세라믹 지르코니아의 상용성을 높이려면 기계적인 물성(인성, 장기안정성) 및 생체물성(골 유착성) 향상과 단가를 줄이는 것이 요구된다. 올세라믹 지르코니아 임플란트의 단점을 개선하기 위한 방법으로는 높은 표면조도와 최소한의 표면균열을 갖도록 성형체를 제작하며, 장시간 체내에서의 상안정성과 자연치와 유사한 심미성과 투광도를 갖도록 낮은 입자크기 및 고밀도를 갖도록 소결체를 제조해야만 한다. 현재까지 알려진 올세라믹용 지르코니아 임플란트의 소결체 요구조건으로는 고인성·고강도를 위한 99.5% 이상의 밀도, 장기간 체내 상안정성과 저온열화현상 억제를 위한 300nm 이하의 입자크기, 그리고 약간의 투광성 및 골결합성능 향상을 위한 높은 표면조도 등이 있다.

현재 올세라믹 지르코니아 임플란트의 형태를 제작하는 방법으로는 CAD/CAM에 의한 가공방법인데, 이 방법은 지르코니아 블록을 CAD/CAM을 이용, 정밀선반으로 가공하는 방법이다. 그러나 지르코니아 블록을 나사모양으로 가공하는 과정에서 성형체 표면에 많은 미세균열이 발생하며, 이로 인하여 임플란트의 신뢰성이 낮아지는 단점이 있으며, 소결 후 임플란트 표면의 낮은 거칠기로 인하여 골 유착 성능이 떨어지는 문제점이 노출되고 있다.

본 연구에서는 기계적 가공으로 인하여 발생하는 표면균열의 단점을 극복하고자 기계적 가공 없이도 복잡한 성형체를 제작할 수 있는 주입성형법을 이용하여 일체형 올세라믹 지르코니아 임플란트를 제작하고자 하였으며, 이 과정에서 올세라믹 임플란트의 요구조건을 만족하는 성형 및 소결조건을 확보하고자 하였다. 주입성형에서 가장 중요한 핵심기술이 단분산 슬러리 제조공정인데, 높은 고체함량을 갖으면서도 점도가 낮은 슬러리 제조가 가장 중요하기 때문에 이 분야에 중점을 두어 실험을 진행하였다. 주입 방법에 의한 성형체 제조 및 정수압 성형에 의한 고밀도 균질화 처리를 행한 후, 성형체를 1450℃ 에서 2시간 열처리하여 치밀한 소결체를 제작하여 물성을 분석하고 임플란트 소재로서의 적합성을 고찰하였다. 마지막으로 주입성형으로 복잡한 형태의 올세라믹 지르코니아 소결 시편과 CAD/CAM 선반가공으로 제조된 지르코니아 소결 시편의 물성을 비교하여 주입성형 시편의 우수성을 검증하였다.

제 2 장. 이론적 배경

제 1 절. 지르코니아 물성

1. 지르코니아 기본 구조

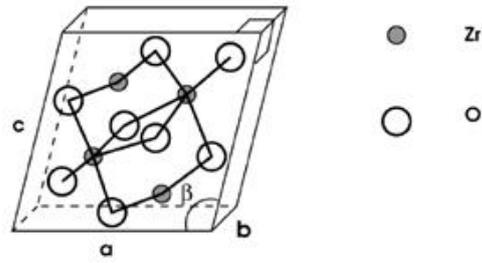
지르코니아는 세 가지 동질이상을 갖는데, 온도영역에 따라 단사정(Monoclinic)과 정방정(Tetragonal), 입방정(Cubic) 결정구조를 나타낸다. 순수한 지르코니아는 상온에서 1170 °C 까지 단사정상으로 존재하며, Fig. 1 (a)와 같이 a, b, c 세 개의 결정축 길이가 각각 다르고, a축과 c축이 이루는 각(β)이 직각이 아닌 구조를 가지고 있다. 단사정상 지르코니아는 Zr 이온과 7개의 산소이온으로 결합되어 있는데, 지르코니아 천연 광석인 Baddeleyite는 단사정상으로 존재한다.

정방정상은 1170~2370°C의 온도영역에서 안정하며, a와 b 축의 길이가 같고 c축 길이가 다르다. c축이 a축 보다 길고, 세 축 모두 직각을 이루는 결정구조이다. Zr 이온은 산소이온 8개로 둘러싸여 결합되어 있으며, Fig. 1 (b)와 같이 산소이온들이 정 위치에서 벗어나 뒤틀린 구조를 이루고 있다. 입방정상은 2370°C 이상에서 나타나며, 정방정상과 같은 이온결합을 가지고 있다. 입방정상은 Fig. 1 (c)와 같이 a, b, c 축간 거리가 같고 축간 각도가 모두 직각이며, 산소이온들이 등간거리로 결합한 구조를 가지고 있다.

순수한 지르코니아에서는 단사정상과 정방정상 사이에 무열, 무확산으로 진행되는 마르텐사이트 상전이로 결정구조가 변한다. 높은 온도에서 성형체를 열처리하여 소결하게 되면 1170°C 부근에서 단사정상으로 부터 정방정상으로 상전이가 일어나며, 반대로 고온에서 상온으로 냉각하게 되면 940°C 부근의 온도에서 정방정상으로부터 단사정상으로 상전이가 발생한다. 이때, 약 3~5%의 부피 팽창을 수반하는데, 이로 인해 소결체에는 균열이 다수 발생하여 파괴된 형태로 남게 된다. 따라서 순수한 지르코니아로는 고밀도, 고인성의 소결체로 제조 할 수 없기 때문에 그 활용이 극히 제한된다.[13]

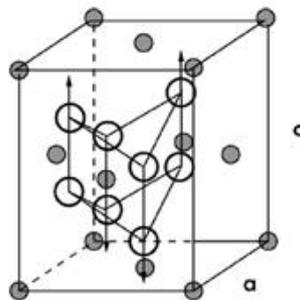
이러한 마르텐사이트 상전이를 억제시키기 위해서는 지르코니아 분말 합성 시 3~8 mol%의 안정화제를 첨가하여 소결체를 제조하는 방법이 있다. 안정화제의 경우 Zr과

이온 반경이 유사하거나 큰 반경을 갖는 2가 또는 4가 양이온 산화물을 사용하는데, MgO, CaO, Sc₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, GeO₂ 등이 대표적인 안정화제로 사용되고 있다.[14,15] 안정화제의 첨가량에 따라 준안정상의 정방정상 또는 안정한 입방정상의 지르코니아가 제조되는데, 준안정상의 분율 및 결정구조에 따라 부분 안정화 지르코니아, 안정화 지르코니아, 정방정상 지르코니아 다결정체로 구분되고 있다.



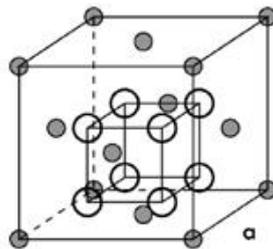
(a) Monoclinic phase


 1170 °C



(b) Tetragonal phase


 2370 °C



(c) Cubic phase

Fig. 1. Crystal structure of zirconia

2. 지르코니아 재료물성

지르코니아 세라믹스는 고인성과 고강도의 우수한 기계적 특성을 지니고 있어 구조 재료에 많이 사용되며, 우수한 단열성, 내열성 및 내식성으로 인하여 다양한 산업분야에 활용된다.

1976년 Gravie 등은 소량의 안정화제 첨가로 제조된 정방정상 지르코니아 소결체에서 응력 유기 상전이에 의한 인성강화를 발견하였다. 또한 이러한 현상으로 인하여 균열 진행 시 소결체 내 정방정상이 단사정상으로 전이되는데, 이때 균열 선단의 집중된 응력을 흡수되어 인성이 증가하는 효과를 밝혀내었다 (Fig. 2). 아울러 마르텐사이트 상전이는 응력 흡수에 의한 균열 진행 억제 뿐 만 아니라 미세균열 발생에 의해 급격한 파괴를 억제한다는 사실도 증명되었다. 따라서 소량의 안정화제를 첨가한 고밀도 정방정상 지르코니아 소결체의 경우 높은 굴곡강도 뿐 만 아니라 높은 파괴인성을 보유하고, 동시에 높은 굴절률과 광 투과성을 지니고 있다. 보통 지르코니아 소결체의 투광도는 제조과정에 따른 소결체 밀도 및 미세구조에 의존하는데, 투광성이 제어된 고밀도 지르코니아 소결체의 경우 생체불활성 및 생체친화성이 가미되어 구조재료 및 생체재료 등에 널리 사용되고 있다.[16]

지르코니아는 기계적, 광학적, 생체 물성이 우수한 세라믹 재료이지만, 낮은 온도에서 지르코니아의 기계적 물성을 크게 저하시키는 열화현상의 문제점을 지니고 있다.[17,18] 저온열화현상은 주로 150~300℃에서 정방정상이 단사정상으로 상전이하는 현상을 말하는데, 상전이가 일어나면 미세균열이 다량 발생하여 기계적 물성이 크게 저하된다. 이러한 현상은 소결체 표면에서 시작하여 내부로 진행되며 수증기와 같은 습윤한 환경에서 촉진되는 반면에, 입자가 작을수록, 밀도가 높을수록 그리고 안정화제가 많을수록 억제된다고 알려져 있다. 따라서 분말합성 시 안정화제의 첨가량을 조절하고, 소결 시 입자크기가 작아지도록 입성장을 제어하며, 치밀화를 촉진시켜 고밀도 소결체를 얻어야만 저온열화를 방지하여 장기간 상 안정성을 확보할 수 있다. 이트리아 안정화 정방정상 소결체의 경우 안정화제 첨가량을 3mol % 이상으로 높거나 99.5% 이상의 고밀도를 가지면서 입자크기가 300nm 이하로 유지되어야만 저온열화가 일어나지 않게 되므로 소결체로 제조 시 이 조건에 만족하도록 유의해야만 한다.

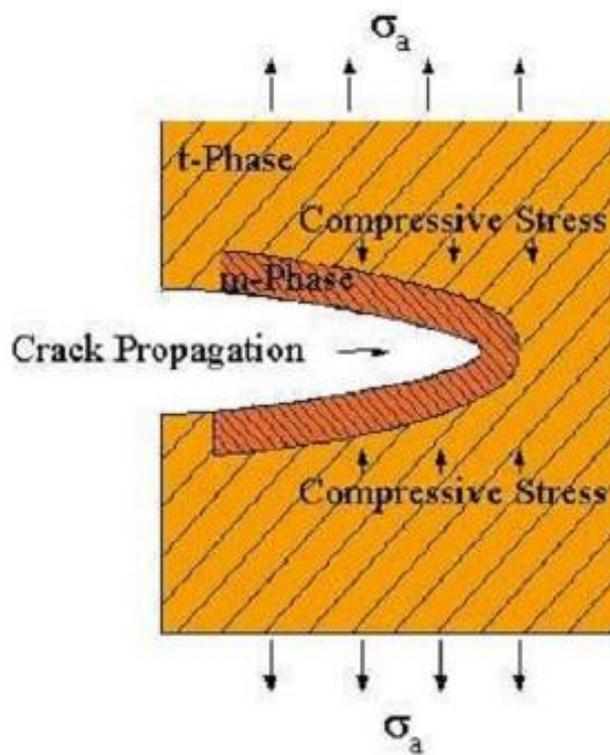


Fig. 2. Inhibition of crack propagation by stress-induced phase transformation of tetragonal zirconia

일반적으로 생체용 구조세라믹스는 뼈 조직과의 화학적 결합 유무에 따라 생체활성 또는 생체불활성으로 분류된다. 생체활성 세라믹스로는 bioglass, Hydroxyapatite, TCP 등이 있으며, 생체불활성 세라믹스로 알루미나와 지르코니아 등이 있다. 안정화제가 첨가된 지르코니아는 고인성 및 고강도의 높은 기계적 물성과 생체불활성, 높은 굴절률 및 투광도로 인하여 자연치와 유사한 심미성을 나타낼 수 있어 치과용 임플란트 재료로 많이 사용되고 있다.

제 2 절. 지르코니아 임플란트

1. 임플란트용 지르코니아 재료의 물성 요건

지르코니아는 임플란트의 크라운과 지주대, 브릿지에 사용되고 있다. 지르코니아 임플란트는 고강도, 고인성, 고경도를 가져야만 하며 이외에도 높은 표면조도와 최소한의 표면 균열을 요구한다. 또한 체내 장시간 안정성이 필요하며, 자연치와 유사한 심미성과 투광도를 나타낼수록 양호하다. 따라서 지르코니아 소결체는 99.5% 이상의 고밀도, 정방정상과 소량의 입방정상이 혼합된 다결정체, 저온열화현상 억제가 가능한 300nm 이하의 작은 입자 크기를 만족해야만 임플란트 소재로 사용하는 것이 가능하다.[19-22]

2. 지르코니아 임플란트 제조방법

최근 임플란트 분야에서 올 세라믹 지르코니아 임플란트가 연구되고 있는데, 그 형상의 복잡성으로 인하여 대부분의 임플란트는 CAD/CAM 선반가공으로 제작된다.[23] 대부분의 CAD/CAM 선반가공은 지르코니아 블록 형태로부터 시작하는데, 블록의 경우 지르코니아 분말을 가압 성형하여 형태를 제작하고, 정수압 성형을 통하여 고밀도화 및 균질화를 이룬 뒤 열처리를 행하여 제작하게 된다. 선반 가공 시 블록이 깨지는 것을 막기 위하여 850~950 C에서 수행하는 열처리는 예비 소결에 따른 강도 증가를 통하여 인성을 증가시키게 된다. 예비 열처리에 의해 최종적으로 제조된 지르코니아 다공성 블록은 5축 가공기와 컴퓨터 프로그램을 통해 원하는 형태의 지르코니아 형상으로 가공된 다음, 최종적으로 고온에서 소결하여 고밀도 지르코니아 임플란트로 완성된다. CAD/CAM 선반가공을 이용한 성형체 제조는 두께 및 외형을 원하는 형태로 정확히 제어할 수 있으며, 물성이 균일하다는 장점이 있다. 그러나 CAD/CAM 선반가공에 필요한 장비가 고가이며, Fig. 3 과 같이 가공된 성형체의 표면에 미세균열이 다수 발생하여 지르코니아 임플란트의 신뢰성 및 장기 안정성을 저하시키는 단점이 있다. 또한 임플란트 표면이 매끄러워 표면조도가 낮게 되면서 골결합성이 낮아지는 문제점도 있다.

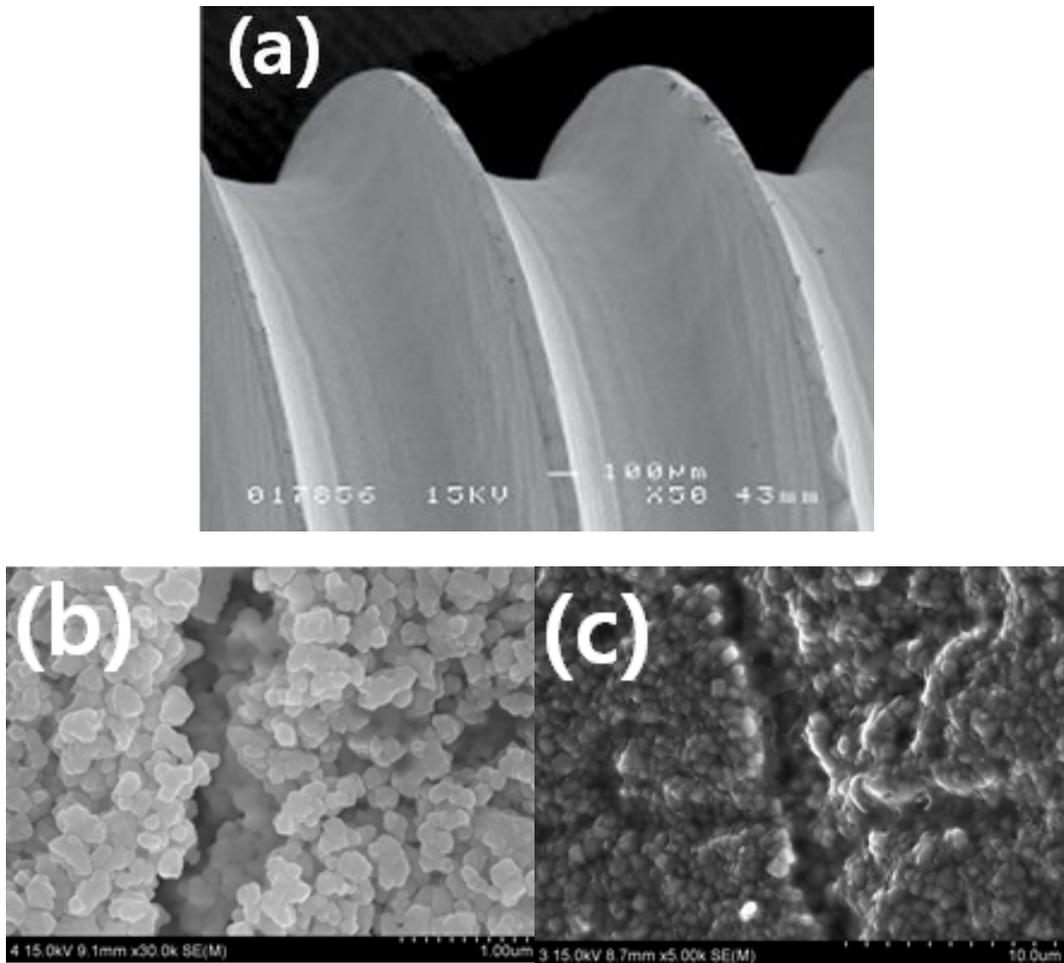


Fig. 3. Zirconia implant fabricated by mechanical machining process; (a) implant surface (b) micro-cracking on green compact, and (c) micro-cracking on sintered specimen.

제 3 절. 주입성형

주입성형(Slip casting)은 분말과 용매를 혼합하여 제조된 슬러리를 석고몰드에 주입하여 성형체를 제조하는 방법이다. 모세관 현상을 이용하여 슬러리 내 수분을 석고틀에 흡수시키면서 세라믹 입자가 몰드 표면을 따라 착육층을 형성하며, 일정 두께가 되거나 몰드 내 빈 공간이 모두 채워지면 착육층 형성을 멈추도록 제어하여 복잡한 형상을 만들게 된다. 주입성형은 예전에 주로 도자기 성형에 많이 사용되어 왔으나, 최근에는 복잡한 형상의 파인세라믹 부품의 성형에도 사용된다.[24-26] 주입성형에 사용되는 슬러리는 분말과 물과 같은 용매에 혼합하여 제조하는데, 주입이 가능하면서도 착육층 밀도가 높은 슬러리 제조가 가장 중요한 기술이다. 안정한 슬러리의 제조가 끝나면 Fig. 4 와 같이 석고몰드에 슬러리를 주입하여 수분이나 용매를 석고 몰드에 흡수시키면서 착육층을 유도하여 성형체를 제조한다. 제작된 성형체를 건조한 다음, 열처리하여 소결체를 제조한다.

주입성형에 사용되는 석고몰드는 많은 기공을 함유하고 있는데, 이 기공들로 인하여 모세관현상이 발생하고 기공 내에 물을 흡수하게 된다. 물이 석고틀 내 기공에 흡수되면서 세라믹 입자들은 석고틀 표면에 모이면서 착육층을 형성하는데, 석고몰드의 밀도와 투과율, 슬러리의 조성과 비중, 점도 및 온도, 성형 시간이 주요 공정요소로 작용한다.[27] 주입성형 시 이상적인 슬러리는 고체 함량은 높으면서도 점도를 낮게 제어하여 높은 유동성을 갖는 슬러리이다. 주입성형은 복잡한 형태의 성형체 제조가 가능하고, 저렴한 석고몰드를 사용함으로써 제조비용이 낮고 대량생산이 가능하다는 장점을 가지고 있다.

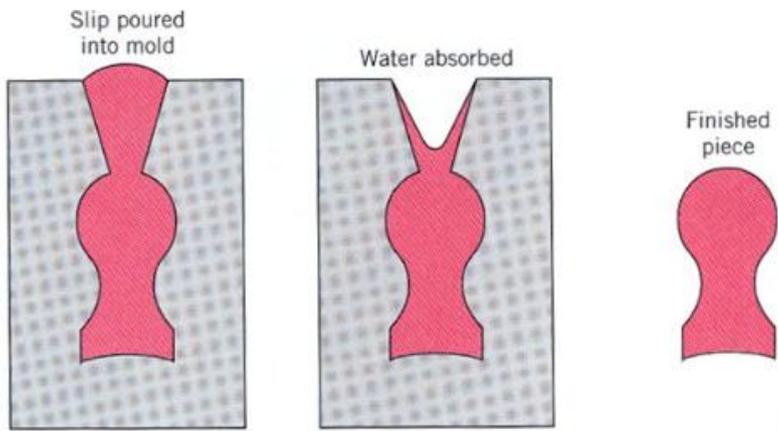


Fig. 4. Schematic diagrams for the fabrication of ceramic component by slip casting

제 3 장. 분산제 첨가량이 3Y-TZP 슬러리의 점도 변화 및 소결 물성에 미치는 영향

제 1 절. 서 론

주입성형은 석고 몰드에 슬러리를 주입하여 형상을 제조하는 방법인데, 흡수성이 강한 다공성 석고 몰드를 사용하여 성형체를 제작된다. 다공성 석고틀에 슬러리 주입하며 다공성 석고몰드 표면의 모세관력을 통하여 슬러리 내 수분이 흡수되고, 시간이 경과되면서 슬러리 내 고체 입자들이 석고 몰드 표면에 쌓이면서 성형체를 형성하게 된다. 주입성형 시 공정제어 변수로는 석고 몰드의 밀도와 투과율, 형태, 소지 조성, 슬러리 비중 및 점도, 주입시간 등을 들 수 있는데, 많은 요인 중에서 가장 중요한 요소는 슬러리의 물성이며, 슬러리 물성에 따라 주입 성형체의 주요 성질이 바뀌게 된다.[28,29]

슬러리는 고체 입자가 액체 내에서 콜로이드 상태로 존재하는 현탁액을 말하며, 주입성형 시 슬러리 물성에 따라 성형체의 형상이나 성형밀도 및 미세구조가 달라진다.[30] 또한 주입성형 시 성형 방법, 성형시간, 건조기간, 탈형 방법 등 모든 공정 요소인가 1차적으로 슬러리 물성에 의하여 결정된다.

주입성형에 이상적인 슬러리는 고 농도의 고체 입자를 함유하고, 점도가 낮아 우수한 유동성이 요구된다. 우수한 유동성의 슬러리 제조는 응집된 고체 입자를 용매 내에서 균일하게 해교함으로써 제조된다. 해교제는 높은 점도의 슬러리를 낮은 점도로 제어하기 위해 사용되는 첨가제를 말한다. 슬러리 해교 방법으로 제타전위의 최대화, 분산매의 선택, 전해질의 농도 등을 다양한 방법이 있다.[31-36]

주입성형에서 슬러리의 적합성에 따라 성형체 물성이 달라지므로 안정하고도 고밀도의 슬러리를 제조하기 위해서는 슬러리 제조공정을 엄밀히 제어해야만 한다. 주입성형용 슬러리 물성 중 가장 중요한 물성 중 하나는 점도인데, 슬러리 점도는 용매, 고체의 종류와 양, 분산제의 종류와 양에 의존하고, pH 조절에 의하여 제어될 수 있다. 본 실험에서는 예비실험을 통하여 얻은 결과를 토대로 지르코니아 슬러리를 제조하였는데, 1차적으로 분산제 양을 제어하여 주입성형이 가능한 슬러리를 제조하고자 하였으며, 슬러리 종류에 따른 지르코니아 소결체의 물성을 분석하여 최적 분산제 첨가 조건을 확보하고자 하였다.

제 2 절. 실험방법

본 실험은 주입성형에 적합한 3Y-TZP 슬러리를 제조를 위해 먼저 pH 따른 슬러리의 점도변화를 실험하였다. 실험에서는 고체함량이 40 wt%로 제조된 슬러리를 사용하였으며, HCl과 NH₄OH를 이용하여 슬러리 pH를 제어하였다. 실험을 통해 3Y-TZP 슬러리의 점도가 낮아지는 구간으로 관찰된 pH 2와 12에서 분산제 첨가 후 고체함량의 변화에 따른 3Y-TZP 슬러리의 점도변화를 관찰하였다. 고체함량은 30, 40, 50 wt% 로 변화시켰으며, pH 2 와 12에서 고체함량에 따른 슬러리의 점도변화 각각 비교하였다. 이 실험을 토대로 가장 우수한 슬러리 제조 조건인 pH 12, 고체함량 50 wt%에서 3Y-TZP 슬러리를 제조하였으며, 여기에 분산제 첨가량을 달리하여 슬러리에 미치는 영향을 살펴보았다. 실험을 위하여 3 mol%의 이트리아로 안정화된 지르코니아 분말(3Y-TZP)과 증류수를 사용하여 기본 슬러리를 제조하였다. 이때 사용한 지르코니아 분말은 상용 분말이었는데, 자세한 분말 특성은 Table 1과 같다.

Table 1 Specifications of commercial 3Y-TZP powder

#Specific ations [↗]	Y ₂ O ₃ [↗] (mol%) [↗]	Crystallite [↗] size (nm) [↗]	Actual partical [↗] size (nm) [↗]	Specific surface area [↗] (m ² /g) [↗]
Value [↗]	3 [↗]	28 [↗]	40 [↗]	16±3 [↗]

specifications provided by Tosoh company;
<http://www.tosoh-finechem.com/>

슬러리의 제조는 지르코니아 분말과 물의 혼합으로부터 출발하였다. 지르코니아 용기에 물과 지르코니아 분말을 혼합한 다음, 24시간 동안 지르코니아 볼을 매체로 하여 볼밀을 수행하였다. 지르코니아 슬러리의 pH에 따른 점도 변화 실험을 통하여 슬러리 제조에 사용된 증류수의 pH는 12로 조절하였는데, 암모니아수의 첨가량에 의해 pH를 적절히 제어하였다. 증류수와 분말의 비율은 각각 1:1로 혼합하였는데, 증류수 50 wt%와 3Y-TZP 분말 50 wt%로 칭량 후 볼밀로 혼합하였다.

분산제로는 지르코니아 슬러리에서 가장 많이 사용되는 Darvan C를 사용하였다. 또한 분산제 첨가량이 슬러리 점도 및 소결 물성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 4가지 종류의 슬러리를 제조하여 실험을 진행하였다. 분산제의 양은 지르코니아 분말의 양을 기준으로 각각 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 wt%를 첨가하여 슬러리를 제조하였는데, 예비 실험결과 0.4 wt% 이하에서는 슬러리 점도가 높아 주입성형이 용이하지 않았으며, 1.0 wt% 이상에서는 점도변화에 미치는 효과가 적어 이 범위로 선택하였다. 제조된 각각의 슬러리에서 점도계를 이용, 점도를 측정 후 석고 몰드에 슬러리를 주입하여 성형체를 제작하였으며, 주입 후 24시간 건조과정을 거친 다음, 석고 몰드에서 탈형하여 지르코니아 성형체 제작을 완료하였다.

제작된 성형체의 강열감량과 분산제의 열분해 거동을 고찰하기 위하여 DTA-TGA 기기를 이용, 열분석을 수행하였다. 열분석을 통하여 첨가된 분산제의 연소 온도를 알아낸 다음, 성형 시편의 파손을 방지할 수 있도록 탈지 및 소결 스케줄을 정하여 실험을 진행하였다. 이후 진행된 열처리 공정은 1차와 2차로 나누어 진행하였는데, 우선 분산제를 완전 연소시키기 위해 900℃ 까지 승온 속도를 낮추어 온도를 올린 다음, 1시간 동안 유지하였다. 1차적으로 열처리가 끝난 시편은 최종 온도인 1550℃까지 빠른 속도로 온도를 올려 소결을 진행하였으며, 유지 시간은 2시간으로 고정하였다.

4가지 슬러리를 통하여 각각 제작된 소결체는 주로 상 분석과 미세구조 분석을 통하여 물성을 분석하여 비교하였으며, 일반적으로 제시된 임플란트 요구 물성에 부합하는지도 확인하였다. 소결체의 상분석은 X-선 회절분석기(X-ray Diffraction Spectroscopy, XRD)를 이용하여 수행하였으며, 소결밀도는 아르키메데스법으로 측정하였다. 미세구조 및 경도 측정을 위하여 소결체의 표면을 미세하게 연마한 후, Vickers 경도계를 이용하여 경도를 측정하였으며, 이후 연마시편 1400℃에서 20분 동안 에칭하여 주사전자현미경 관찰용 시편을 제작하였다. 연마면 및 과단면의 미세구조는 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)으로 관찰하였는데, 전체적인 실험 모식도는 Fig. 5와 같다.

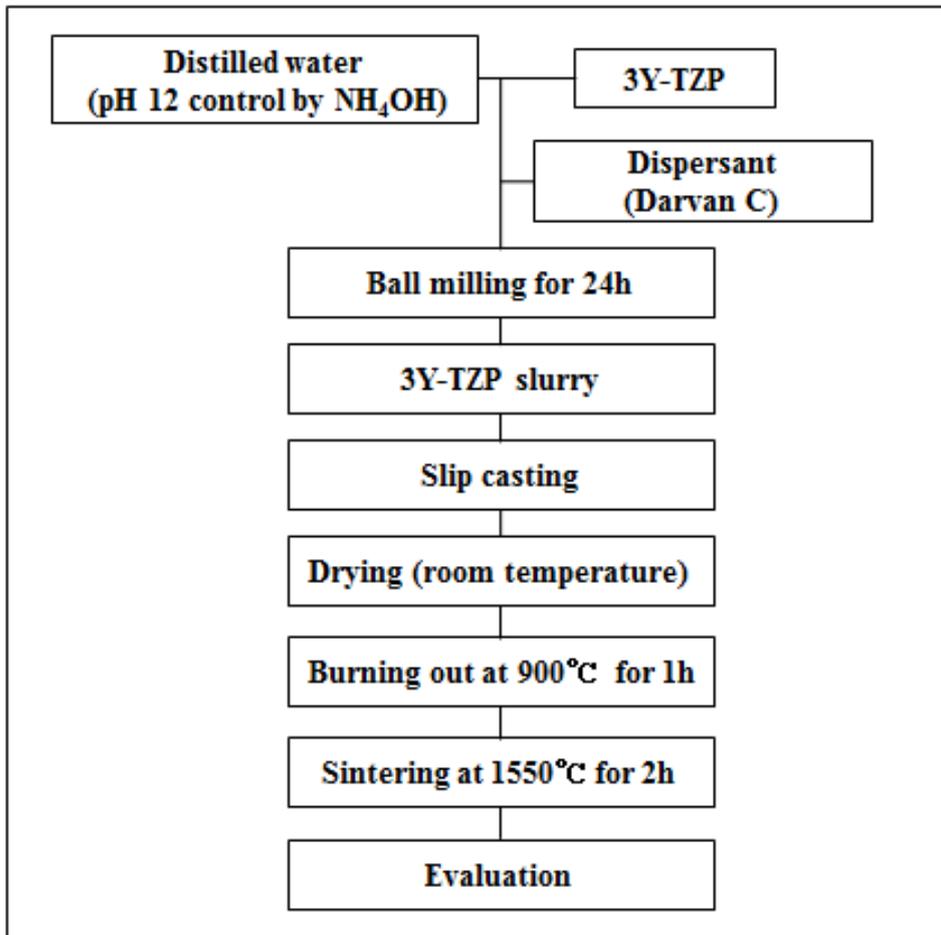


Fig. 5. Flowchart of experimental procedure for zirconia slip casting

제 3 절. 결과 및 고찰

일반적으로 현탁액의 점도는 고체의 종류 및 함유량, 용매의 종류 및 pH, 그리고 분산체의 종류와 양에 의하여 결정된다. 주입성형에 사용되는 슬러리도 마찬가지로인데, 동일한 고체함량을 갖는 슬러리의 경우에도 점도는 pH에 따라 크게 달라지므로 산성, 중성, 알칼리성 영역으로 적절히 제어하여 가능한 한 슬러리가 낮은 점도를 갖도록 공정 조건을 제어해야만 한다.

Fig. 6에는 pH 변화에 따른 3Y-TZP 슬러리의 점도변화를 나타낸 그래프를 나타내었다. 슬러리의 pH는 HCl과 NH₄OH를 이용하여 조절하였으며, pH 구간별로 점도계를 이용하여 점도를 측정하였다. 그림에서 보듯이, 3Y-TZP 슬러리 점도는 pH 2에서 48 cP로 매우 낮게 관찰되었으나, pH가 중성영역으로 변화하면 급격히 점도가 증가하였다가 pH가 알칼리인 영역으로 점차 이동하면 다시 점도가 감소하였다. 이에 따라 pH가 7 부근인 슬러리에서 점도가 500 cP로 가장 높게 나타났으며, pH 12인 슬러리에서 점도가 38 cP로 가장 낮게 관찰되었다.

슬러리 점도가 비교적 낮게 관찰되는 pH 2와 12인 영역에서 고체함량에 따른 점도변화를 분석하였는데, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그 결과, pH 2 영역에서 제조된 슬러리의 경우 고체 함량이 낮은 30, 40 wt%에서는 슬러리 점도가 50 cP 정도로 낮게 나타났지만, 고체함량이 50 wt% 이상으로 증가할 경우 점도가 500 cP 정도로 급격히 증가하였다. 이와는 달리 pH 12 역역 부근에서 제조된 지르코니아 슬러리는 고체함량에 관계없이 전체적으로 비교적 낮은 점도를 모두 나타내었다. 그림을 살펴보면 고체 함량이 증가함에 따라 슬러리 점도가 약간씩 증가하는 하였지만, 30, 40, 50 wt%의 고체 함량이 포함된 모든 슬러리에서 50 cP 이하의 낮은 점도가 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 고체 함량에 따른 의존성이 비교적 적으면서도 점도가 낮게 나타난 산성도 (pH 12)에 맞추어 전체적으로 실험을 진행하였다.

pH 영역에 따라 슬러리의 점도가 변화하는 것은 고체 표면의 전하 흡착과 연관되는데, 일반적으로 슬러리 내에 분산된 세라믹 입자의 경우 결합의 종류(이온결합 또는 공유결합)의 상관없이 양이온과 음이온이 결합된 상태로 결정형태를 구성한다. 이에 따라 입자 표면에는 양이온과 음이온의 끊어진 결합(broken bond)이 존재하게 되는데, 쿨롱의 인력에 의해 용액에 녹아있는 음이온은 양이온 사이트에, 그리고 양이온은 음이온 사이트에 각각 부착되려는 경향이 있다. 그러나 두 사이트에 부착되는 포텐셜 에

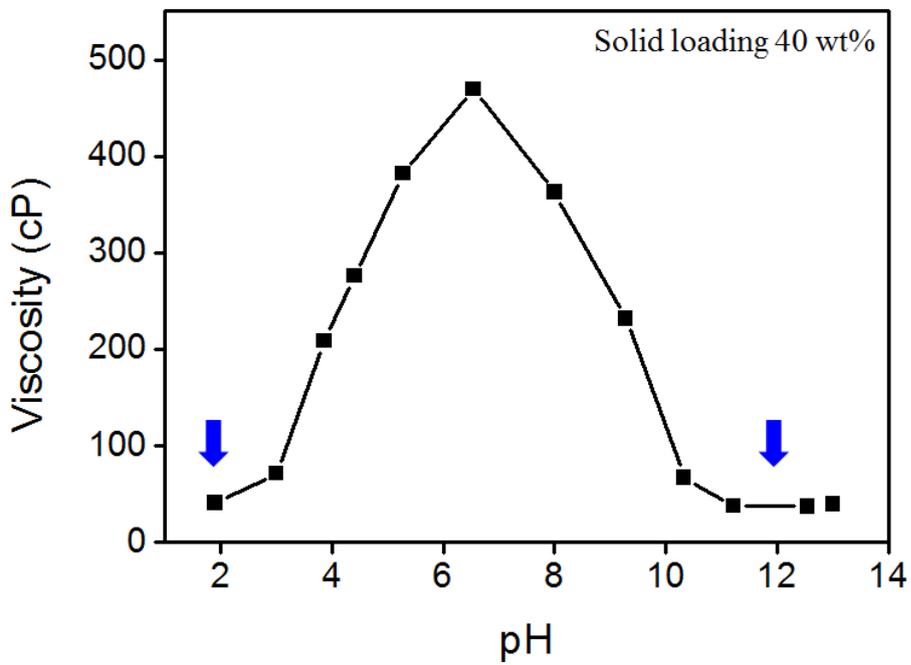


Fig. 6. Viscosity of zirconia slurry as a function of pH

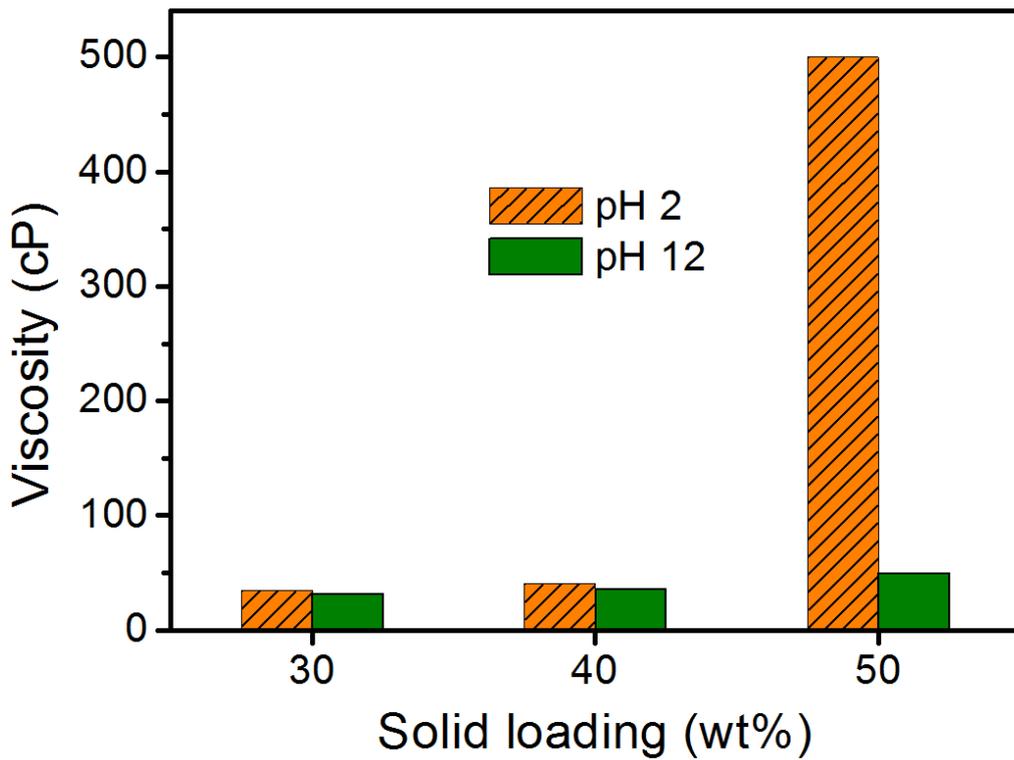


Fig. 7. Slurry viscosity as a function of solid loading at pH 2 and 12

너지가 각각 다르기 때문에 낮은 에너지를 갖는 사이트에 더 많이 양이온 또는 음이온이 부착되고, 이때 부착되는 이온의 종류나 양에 따라 슬러리 내 입자의 응집 상태는 변화하게 된다. 따라서 응집하려는 경향이 커지면 슬러리의 점도는 올라가고, 반대로 입자간 척력이 증가하면 점도는 낮아지게 된다.

pH 12에서 제조된 세라믹 슬러리 내에 분산제 첨가량을 달리한 후 점도변화를 측정 한 결과 (Fig. 8), 분산제 첨가량이 증가할수록 슬러리 점도는 크게 감소하였다. 분산제 첨가량은 고체함량을 기준으로 하였는데, 예비실험을 통하여 주입성형 시 분산제 효과가 나타나는 구간 (0.4~1.0 wt%)에서 슬러리를 제조한 후 실험을 수행하였다. 분산제 0.4 wt% 가 첨가된 슬러리의 경우 점도가 200 cP로 높게 나타났는데, 이러한 슬러리는 유동성이 낮아 복잡한 형상의 주입성형에는 부적합한 것으로 알려져 있다. 즉, 슬러리의 유동성이 낮을 경우, 복잡한 석고 몰드 구석에 슬러리 도달이 어려우며, 이 경우 성형체의 결함이 급격히 증가하게 된다. 이 외에도 고점도의 슬러리를 주입성형에 사용하게 되면, 몰드의 빈 공간이 완전하게 슬립으로 채워지지 않아, 성형체 형상이 불완전하게 되면, 슬러리 유동에 따른 층상화가 나타나 성형체 표면에 물결무늬의 결함이 발생하게 된다.

분산제를 0.8 wt% 이상 첨가하여 제조한 슬러리의 점도는 50 cP 이하로 낮게 측정되었는데, 다른 연구자의 데이터와 마찬가지로 분산제 첨가량이 증가할수록 점도는 크게 감소하였다. 그러나 슬러리 분산제를 과잉으로 첨가하는 경우, 열처리 시 고분자 분산제의 분해에 의하여 성형체가 파손될 위험이 상존하므로 가능하면 분산제의 양을 적게 사용하는 것이 바람직하다. 열처리 온도에 따른 분산제의 분해반응과 분해 온도를 분석하기 위하여 4가지 종류의 슬러리로부터 제조된 주입 성형체를 이용, DTA-TGA 열분석을 실시하였다. 열분석은 25℃부터 1000℃ 범위에서 실시하였는데, 그 결과는 Fig. 9와 같다. 이 그림을 살펴보면 약 300~400 ℃의 온도 구간에서 발열피크가 관찰되었는데, 이는 분산제의 열분해 및 연소 반응으로 인하여 생긴 피크로 판단된다. 발열 피크 이후에는 특정한 피크가 관찰되지 않았는데, 이것으로 미루어 지르코니아의 동질이상(polymorphism) 간에는 상변태가 일어나지 않는 것으로 확인되었다. TGA로 중량 분석한 그래프의 경우, 온도 증가 시 지속적인 중량 감소가 나타났으며, 특히 첨가제의 연소 반응이 일어나는 온도 영역에서 약 3%의 중량이 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이 후 1000℃ 온도까지 지속적인 중량 감소가 나타나는데, 이는 첨가제 연소반응으로 생성된 탄소가 성형체 내에 지속적으로 존재하다가 부분적 산화에 의

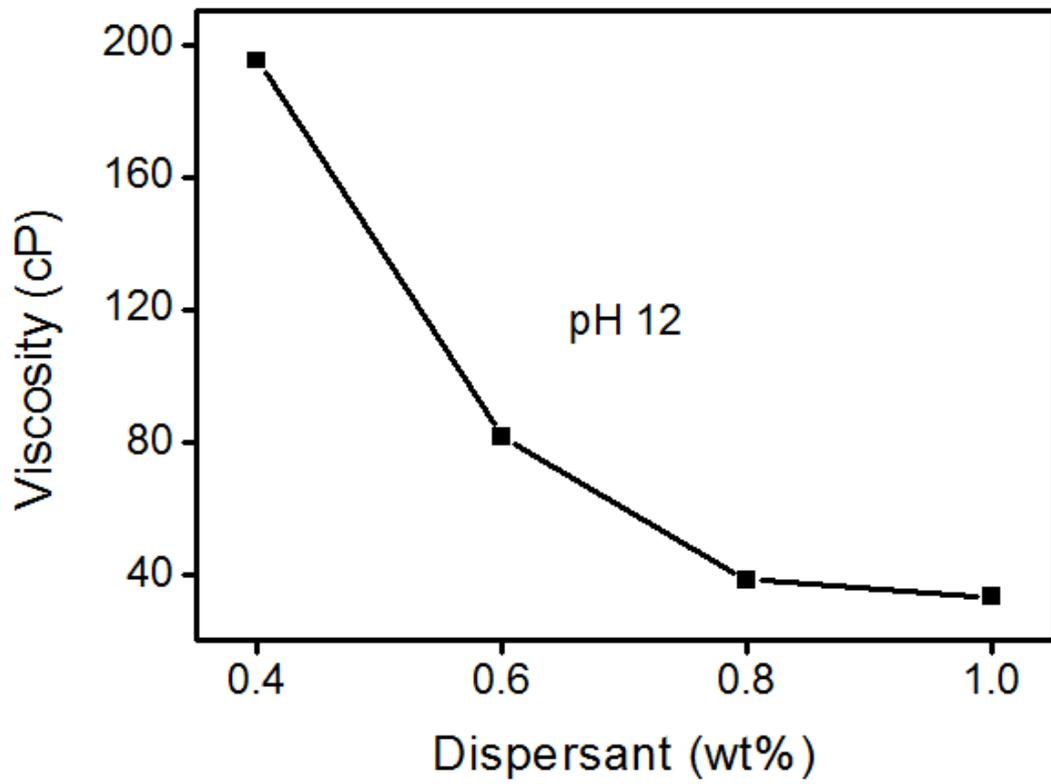


Fig. 8. Slurry viscosity as a function of dispersant content at pH 12

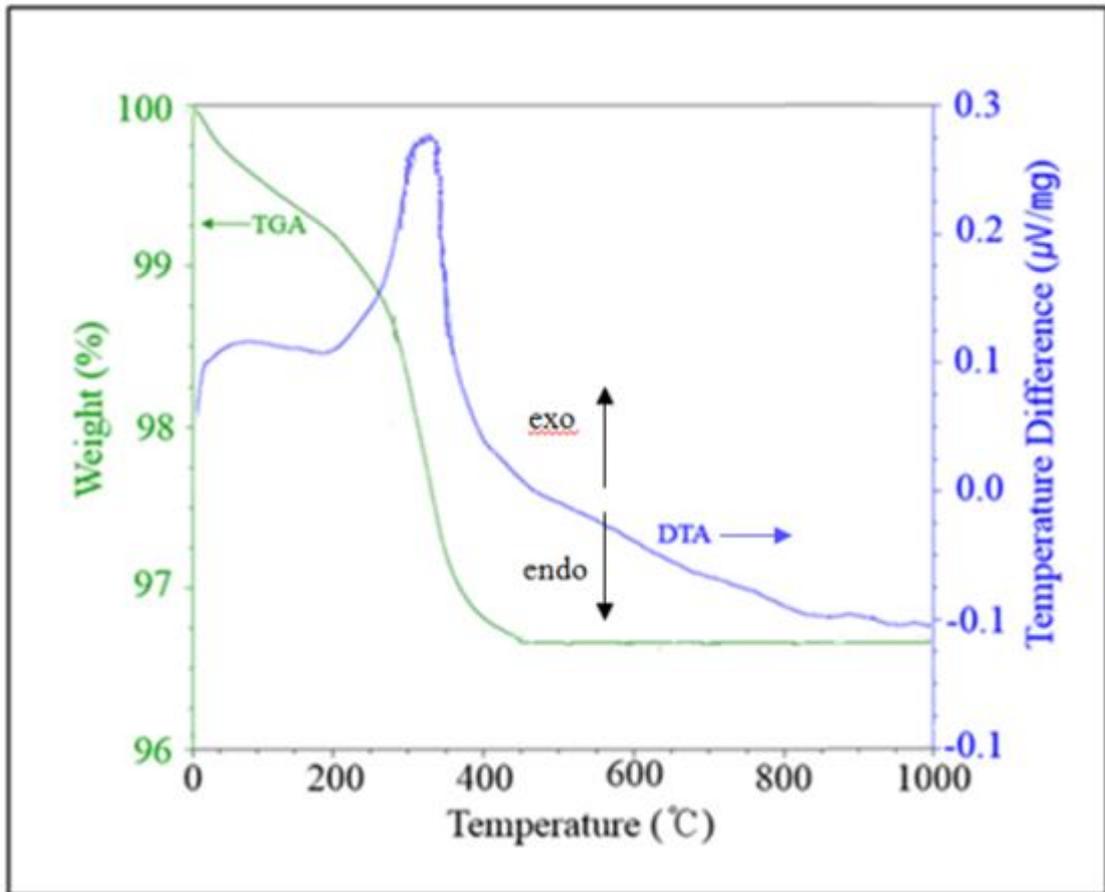


Fig. 9. DTA-TGA analysis of green compact fabricated by slip casting

하여 이산화탄소로 날아가기 때문인 것으로 판단되었다.

주입성형 후 소결한 지르코니아의 상을 분석한 다음, 분말의 상 조성과의 비교하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 슬러리 제조에 사용된 3Y-TZP 분말과 1550°C에서 소결한 시편의 상 조성을 비교한 결과, 3Y-TZP 분말은 정방정상과 소량의 단사정상으로 이루어진 반면에 소결 시편은 분산제 첨가량과 관계없이 모두 정방정상으로 나타났다. 분말에 나타난 단사정상은 안정화제의 불완전 고용으로 나타난 것으로 보이는데, 고온 소결 시 안정화제의 완전 고용이 진행되어 소결체의 경우 모든 결정이 정방정상으로 변화된 것을 확인할 수 있었다.

아르키메데스법으로 측정된 겉보기 소결밀도는 Table 2에서 보듯이, 약 5.99~6.01 g/cm³으로 나타났으며, 예상보다 밀도가 높지 않았다. 소결밀도는 분산제 첨가량이 증가할수록 5.99 g/cm³에서 6.01 g/cm³로 약간 증가하였는데, 가장 높은 밀도는 분산제 첨가량 0.8~1.0 wt%에서 제조되었다. 소결체의 연마면에서 vickers 경도를 측정된 결과(Table 2), 비커스 경도는 분산제 첨가량이 증가함에 따라 1131에서 1184 Hv로 약간 증가하였는데, 이는 높은 소결 밀도와 작은 입자크기 때문에 높은 경도 값을 나타낸 것으로 보인다. Fig. 11, 12에는 3Y-TZP 소결체의 연마면과 파단면의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰한 사진을 나타내었다. 미세구조를 관찰한 결과, 소결체 입자크기는 약 300~700nm로 나타났으며, 분산제 첨가량이 증가할수록 균일하고 작은 입자 크기를 갖는 것으로 판단되었다. 제조된 모든 소결체의 연마면과 파단면을 관찰한 결과, 균일한 미세구조를 갖고 있었으며, 표면과 내부에서는 균열 및 기공이 관찰되지 않았다.

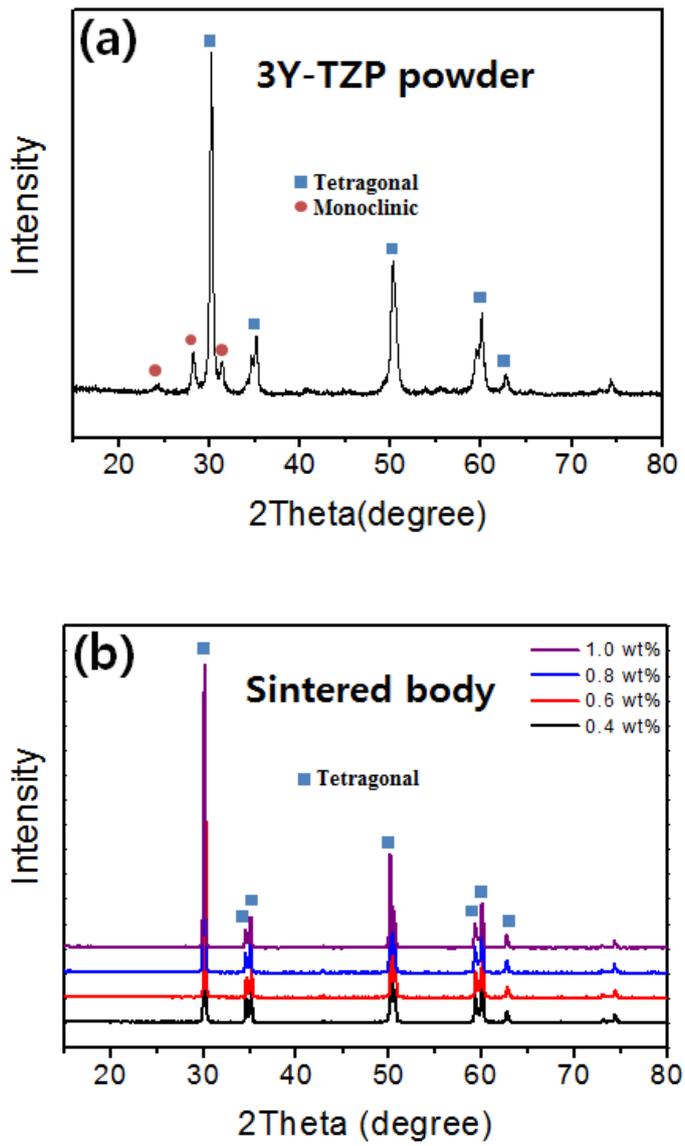


Fig. 10. XRD patterns (a) 3Y-TZP powder and (b) sintered specimen as a function of dispersant content

Table 2 Sintered density and vickers hardness of slip casting 3Y-TZP specimens

Dispersant (wt%)	0.4	0.6	0.8	1.0
Density (g/cm ³)	5.99	6.00	6.01	6.01
Hardness (Hv)	1131	1159	1178	1184

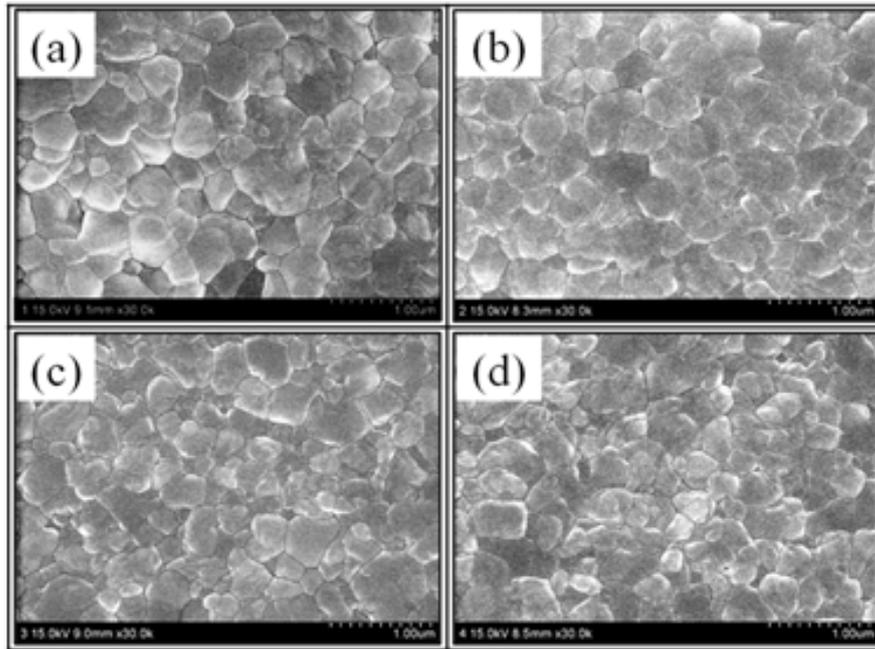


Fig. 11. Surface microstructure of sintered specimens at 1550 °C for 2h on polished surface ; (a) 0.4 wt% (b) 0.6 wt% (c) 0.8 wt% and (d) 1.0 wt% dispersant content

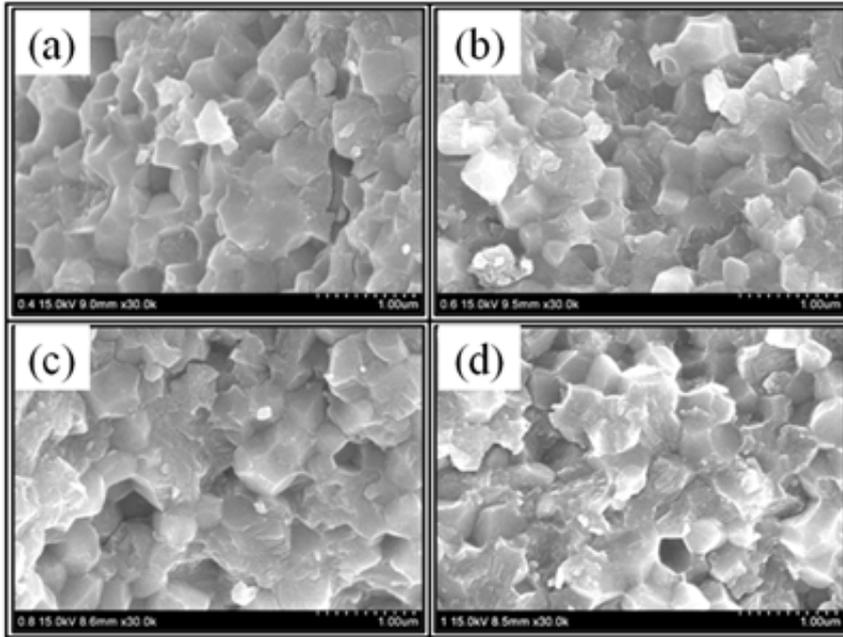


Fig. 12. Fracture surfaces of sintered specimens at 1550 °C for 2h ; (a) 0.4 wt% (b) 0.6 wt% (c) 0.8 wt% and (d) 1.0 wt% dispersant content

제 4 절. 결론

주입성형에 적합한 슬러리 조성과 제조 조건을 찾기 위하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 3Y-TZP 분말로부터 슬러리 제조 시 pH 제어와 분산제 첨가량에 의하여 슬러리 점도 및 성형체 특성이 변화하였으며, 이 결과로부터 우수한 주입 성형체를 제조하기 위해서는 적정한 pH 제어와 분산제 첨가량이 반드시 필요한 공정 요소임을 알 수 있었다. 3Y-TZP 슬러리로 부터 주입성형으로 만들어진 성형체를 1550 C 로 두 시간 소결한 결과, 균질한 지르코니아 시편이 제작되었지만 임플란트에 사용될 정도의 밀도는 얻어지지 않았으며, 고체함량 제어 등 다른 공정 요소의 제어가 필요한 것으로 판단되었다.

3Y-TZP 슬러리 점도는 pH 2와 12에서 50 cP 이하로 낮게 관찰되었다. 그러나 고체함량이 증가할 경우, pH 12 영역에서만 낮은 점도가 유지되었다. 이에 따라 향후 실험에서는 pH 12의 조건에서 3Y-TZP 슬러리를 제조하였다. 분산제 첨가량의 경우, 0.8~1.0 wt%의 분산제를 첨가한 3Y-TZP 슬러리에서 점도가 40 cP 이하로 낮게 나타났다, 이러한 슬러리로부터 제조된 소결체의 밀도가 가장 높은 것으로 관찰되었다. 또한 이러한 소결 시편에서는 입자크기가 350nm 정도로 작고 균일하게 나타났으며, 경도 값도 가장 높게 나타났다.

제 4 장. 고체 함량이 3Y-TZP 슬러리의 점도 변화 및 소결 물성에 미치는 영향

제 1 절. 서론

주입성형에 가장 중요한 공정 요소는 안정한 슬러리의 제조 및 석고몰드 주입 시 유동학적 거동이다. 안정한 슬러리를 제조하기 위해서는 분산제 사용에 의한 해교 특성이 중요한데, 이 부분은 3장에서 연구결과를 서술하였다. 일반적으로, 주입성형에 사용되는 슬러리는 해교가 잘된 높은 유동성의 슬러리가 필요하지만 주입성형 작업 시 성형체의 보형성과 성형밀도를 높이면서 고밀도 소결체를 얻기 위해서는 약간의 응집과 점도가 필요하다.

보통 슬러리의 점도가 높아 유동성이 낮으면 석고몰드 구석 부근에 슬러리가 도달하지 못해 성형체의 결함이 발생한다. 반대로 유동성이 너무 높으면 주입성형 중 큰 입자들의 침강 및 조직의 불균질로 인해 성형체에 비틀림이 발생하고, 성형체를 형성하는 착육속도가 낮아 성형시간이 길어진다. 또한 슬러리 내에 물의 양이 너무 많을 경우 성형체 수축률 제어에 어려움이 발생하고, 성형체 내 입자들의 조밀성과 균질성이 떨어져 고밀도 소결체를 얻기가 어렵다고 알려져 있다. 따라서 주입성형 작업에 적합한 슬러리를 제조하고 치밀한 소결체를 얻기 위해서는 고체 입자를 많이 함유하면서도 점도가 낮아 적당한 유동성을 나타내야 된다.[37,38]

본 연구에서는 앞 장의 연구결과에서 얻은 슬러리 제조 조건을 활용함과 동시에 슬러리 제조조건을 개선하여 고밀도 소결체를 제조하고자 한다. 이러한 목표를 달성하기 위해서는 슬러리 내에 고체 입자를 많이 함유하면서도 점도가 낮은 높은 유동성의 슬러리를 제조하여야만 한다. 따라서 본 연구에서는 슬러리 산성도를 pH 12로 제어하고, 분산제 1 wt%를 첨가하는 조건 하에서 고체 함량을 제어하여 유동성의 고농도 슬러리를 제조하고자 한다. 이를 통하여 보형성과 고밀도 성형체를 주입성형으로 제작하며, 성형체의 고밀도화를 위하여 정수압성형을 공정에 추가하였다. 또한 소결 시 시편의 입자크기를 제어하기 위해 소결온도를 1450℃로 낮추었으며, 고체함량을 변화시키면서 소결체의 물성에 미치는 영향도 고찰하였다.

제 2 절. 실험방법

주입성형에 사용된 지르코니아 슬러리의 pH는 암모니아수를 이용하여 12로 제어하였으며, 분산제를 1 wt%로 고정하였다. 앞장의 실험과 마찬가지로, pH를 조절한 증류수와 3Y-TZP 분말, 분산제(Darvan C; Ammonium polymethacrylate) 1 wt%를 혼합한 후, 24시간 동안 Ball milling을 행하여 슬러리를 제조하였다. 이 때, 슬러리에 첨가된 3Y-TZP 분말의 함량은 50, 55, 60, 65 wt%로 달리하여 제조하였으며, 소결체의 물성 분석 시 고체 함량이 미치는 영향을 분석하였다. 제조된 슬러리는 점도 측정 후, 각각 다공성 석고 몰드에 주입하여 성형체를 제조하였다. 몰드 내에서 일정 시간 건조 후 탈형 시킨 성형체는 140°C에서 하루 동안 건조하였으며, 성형밀도 및 성형체 강도를 높이기 위하여 정수압 성형을 수행하였다. 정수압 성형 조건은 200 MPa의 압력으로 20분 동안 유지하였고, 정수압성형 전과 후의 밀도변화를 측정하여 밀도 증가를 분석하였고 전자현미경으로 미세구조를 분석하여 균질성을 비교하였다. 정수압성형 후 치밀화를 위한 소결을 행하였는데, 소결체 내 입자크기를 작은 크기로 제어하기 위해 1450°C에서 2시간 소결하였다. 제조된 소결체는 고체함량에 따라 밀도, 경도, 미세구조, 상 조성을 각각 분석한 다음, 고체함량에 따른 영향을 고찰하여 비교하였다. 제조된 소결체는 아르키메데스법을 이용하여 겉보기 밀도를 측정하였고, 경도를 측정하여 비교하였다. 고체함량이 다른 소결체는 FE-SEM과 X-선 회절분석기를 이용하여 각각 연마면과 파단면의 미세구조와 입자크기, 상 조성을 관찰하여 비교하였다. 자세한 실험 공정도는 Fig. 13에 나타내었다.

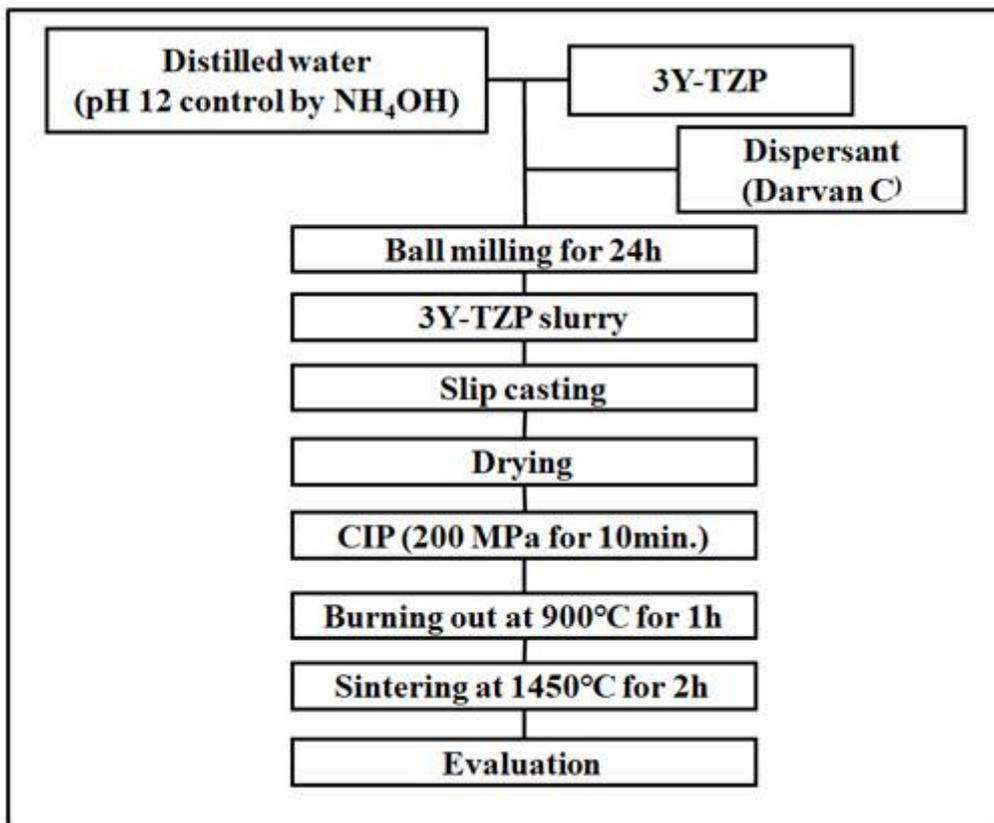


Fig. 13. Flowchart of the experimental procedure for slip casting

제 3 절. 결과 및 고찰

세라믹 주입 성형용 슬러리 3Y-TZP 슬러리 제조 시 고체 함량에 따른 슬러리의 점도변화를 Fig. 14 에 나타내었다. 고체 함량 50 wt% 슬러리의 점도는 44.7 cP로 가장 낮게 나타났으며, 고체 함량이 60 wt%로 증가할수록 슬러리의 점도가 점차 증가하였다. 그러나 고체 함량을 65 wt%로 첨가한 슬러리는 970 cP로 급격하게 증가하는 것을 관찰하였다. 고체 함량 50~60 wt%에서 제조된 슬러리는 주입 성형에 적합한 유동성을 나타냈으며, 65 wt%에서 제조된 슬러리는 유동성이 낮아 주입 성형에 적합하지 않았다. Table 3 는 석고 몰드에 각 조건의 슬러리를 주입성형 한 성형체, 140°C 건조 후 정수압성형 한 성형체, 1450°C에서 2시간 동안 소결한 소결체의 밀도 변화를 나타내었다. 성형체 밀도는 약 1.93 - 2.16 g/cm³로 나타났으며, 140°C 건조 후 200 MPa 에서 10분 동안 정수압성형한 성형체의 성형 밀도는 2.53 - 2.67 g/cm³, 소결 후 시편은 6.05~6.07 g/cm³ 으로 높은 밀도 소결체가 제조되었다. 정수압성형 후 성형체의 밀도는 주입 성형체 보다 약 0.5 g/cm³(8%) 증가하였으며, 소결 후에는 약 3.4g/cm³(56%) 증가하는 것으로 나타났다. 50~60 wt% 에서 제조된 시편은 고체함량이 증가할수록 밀도가 증가하였으나, 65 wt% 조건에서 제조된 슬러리의 경우 높은 점도로 성형성이 낮아 밀도가 다소 감소하였다. 고체함량 60 wt%에서 제조된 슬러리에서 높은 밀도의 주입 성형체, 정수압성형 후 성형체, 소결체가 제조되었으며, 소결 밀도가 6.07g/cm³ (99.5%)로 가장 높게 제조되었다. Fig. 15 는 슬러리 제조에 사용된 3Y-TZP 분말과 1450°C 에서 제조된 소결체의 상 조성을 XRD를 통해 분석한 결과이다. 3Y-TZP 분말은 정방정상과 약간의 단사정상이 관찰되었지만, 1450°C에서 제조된 소결체는 고체 함량과 관계없이 모두 정방정상으로 나타났다. Fig. 16 은 소결체 연마면의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. 제조된 소결체는 약 200~300 nm 의 작은 입자 크기와 균일한 미세구조로 관찰되었다. Fig. 17 는 소결체 파단면의 미세구조를 관찰한 사진으로 Fig. 16 와 비슷한 입자크기와 균일한 미세구조가 관찰되었으며, 입계와 입내 파괴가 모두 발생하였다. 소결체는 내부 균열이나 기공이 관찰되지 않았다. Fig. 18 은 고체함량에 따른 비커스 경도를 나타낸 사진이다. 경도는 소결 밀도에 따라서 약간 증가하는 것을 관찰하였으며, 소결밀도가 가장 높은 60 wt%의 소결체에서 1367 Hv로 가장 높게 나타났다.

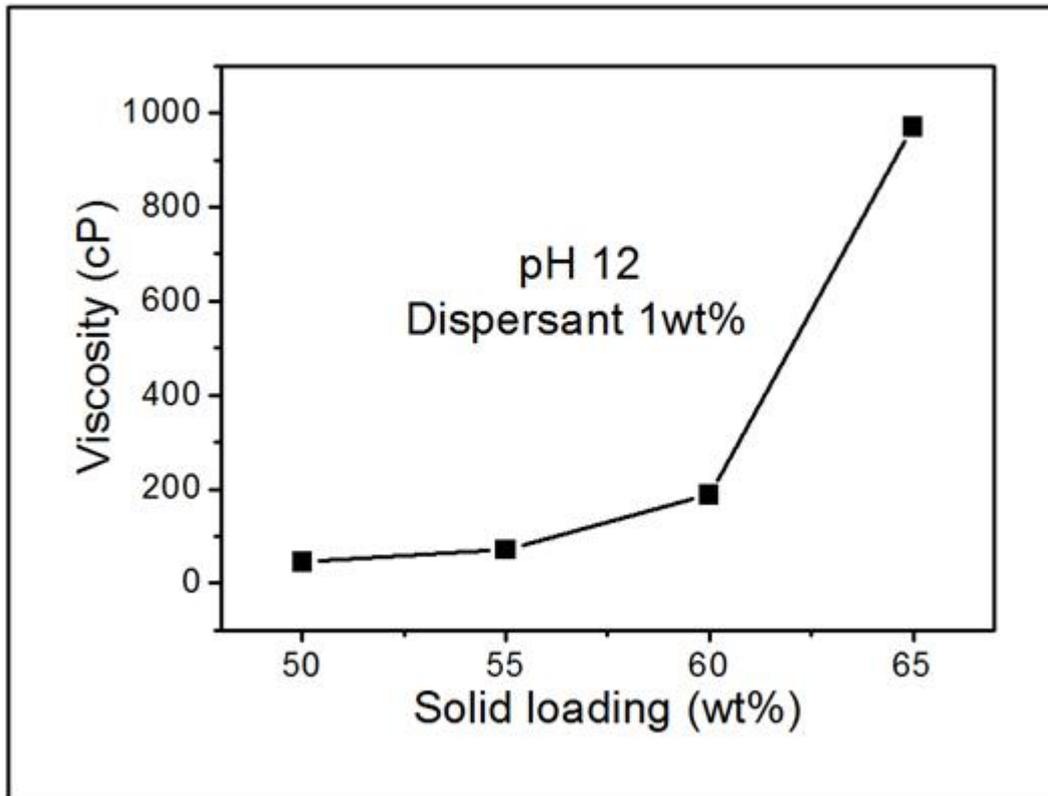


Fig. 14. Slurry viscosity as a function of solid loading at pH 12 at 1 wt% dispersant

Table 3 Density of green compact and sintered specimen with solid loading

Solid loading	50 wt%	55 wt%	60 wt%	65 wt%
Green compact (g/cm ³)	1.93	2.07	2.16	1.98
CIP specimen (g/cm ³)	2.53	2.57	2.67	2.55
Sintered specimen (g/cm ³)	6.05	6.06	6.07	6.07

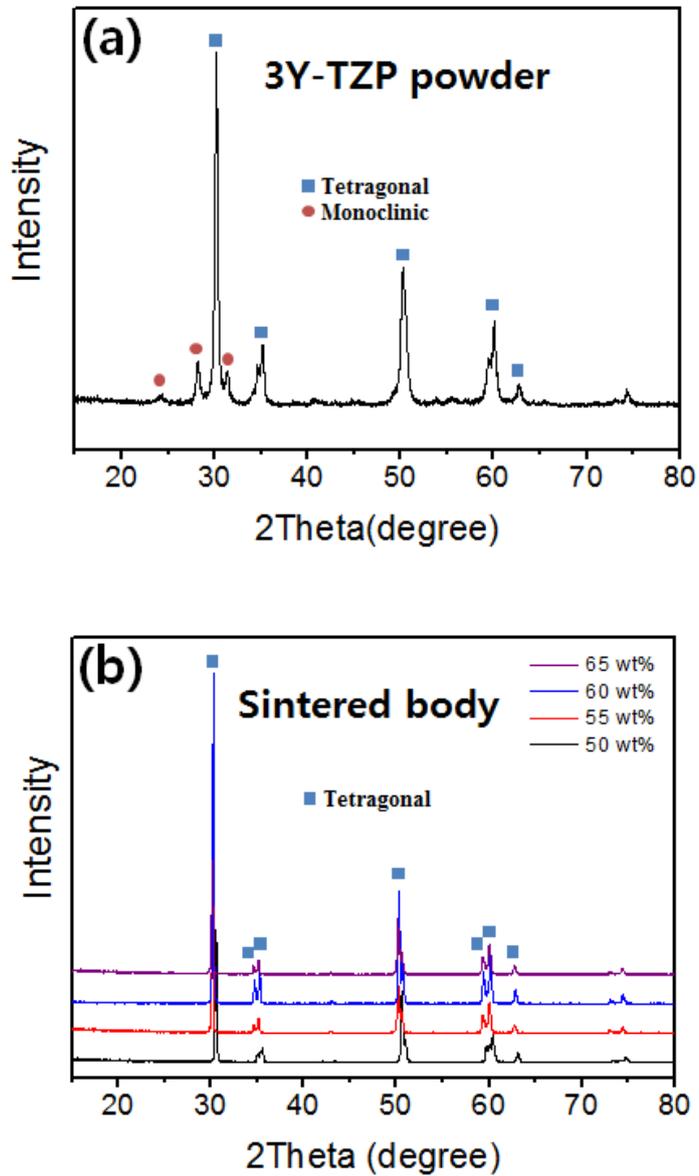


Fig. 15. XRD patterns (a) 3Y-TZP powder and (b) sintered specimen as function of solid loading

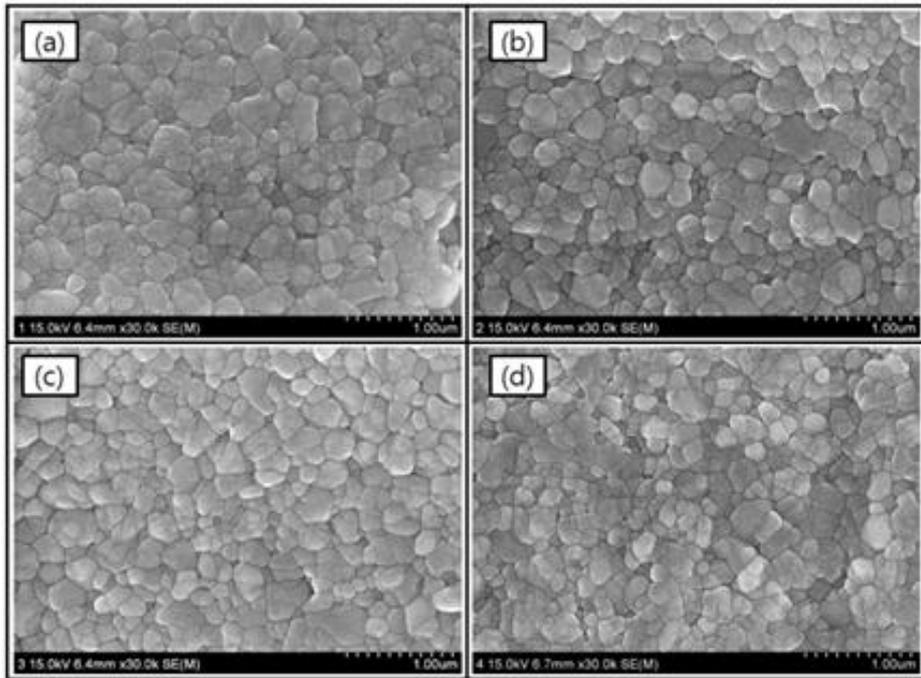


Fig. 16. Surface microstructure of sintered specimens at 1450 °C for 2h;
(a) 50 wt% (b) 55 wt% (c) 60 wt% and (d) 65 wt% solid loading

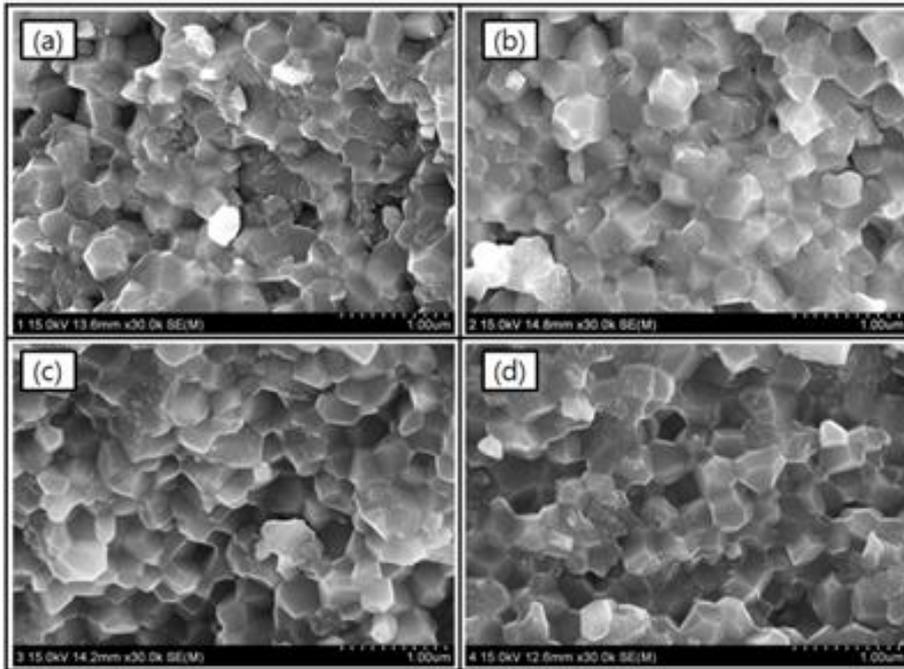


Fig. 17. Fracture surfaces of sintered specimens at 1450 °C for 2h;
(a) 50 wt% (b) 55 wt% (c) 60 wt% and (d) 65 wt% solid loading

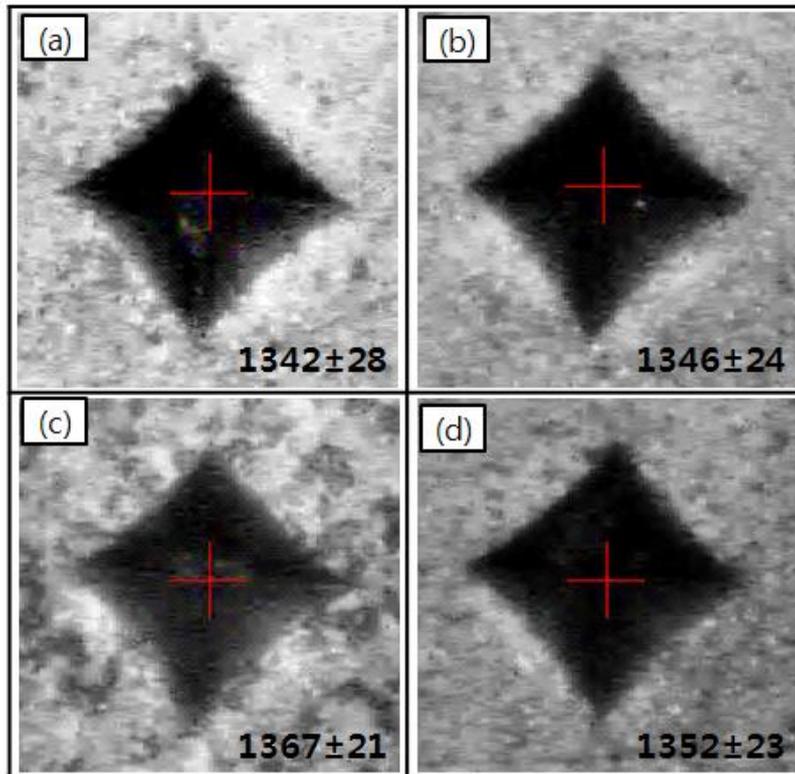


Fig. 18. Indentation marks for vickers hardness measurement of sintered specimens;
(a) 50 wt% (b) 55 wt% (c) 60 wt% and (d) 65 wt% solid loading

제 4 절. 결론

슬러리 제조 시 산성도를 pH 12로 고정하고, 분산제 첨가량을 1 wt%로 제어한 조건 하에서 고체함량을 50~60 wt% 사이에서 제어한 슬러리를 제조하고, 주입성형과 정수압 성형을 행한 다음 1450℃ 로 2시간 소결한 결과, 작은 입자크기의 고밀도 지르코니아 소결체를 제조할 수 있었으며, 이러한 소결체는 높은 경도값을 나타내었다. 고체함량을 제어한 슬러리는 제조 후 각각의 점도 및 주입성형 후 제조된 소결 물성을 비교여 다음과 결론을 도출하였다. 이와 같은 높은 소결밀도와 작은 입자크기의 고경도 소결체는 지르코니아 임플란트 재료의 요구특성에 잘 부합되는 것으로 판단된다.

상 조성은 분말에서 정방정상과 소량의 단사정상이 같이 관찰되었으나, 소결 후 시편은 고체함량에 관계없이 모두 정방정상으로 나타났으며, 모든 소결시편에서 균일하고 300nm 이하의 작은 입자크기가 관찰되었다. 여러 소결체 중에서 고체함량 60 wt% 로 제조된 슬러리가 주입성형에 적합한 점도와 성형성을 나타냈으며, 주입성형 후 성형밀도가 가장 높게 나타났다. 또한 소결 후 이 시편에서 6.07 g/cm³ (99.5%)의 가장 높은 밀도와 1367 Hv 의 가장 높은 경도로 나타내었다. 결론적으로 지르코니아 임플란트에서 요구되는 고밀도와 작은 입자크기의 소결체는 pH 12, 분산제 1 wt%, 고체함량 60 wt% 조성의 슬러리를 주입성형 후 1450℃ 로 2시간 소결한 조건의 시편에서 구현되었다.

제 5 장. 주입성형 및 CAD/CAM 가공으로 제작된 지르코니아 임플란트 간 소결물성 비교

제 1 절. 서론

치과에서 주로 사용되는 티타늄계 임플란트는 세부분으로 만들어진 부품을 결합하여 사용되는데, 이 세부분을 위로부터 크라운, 지지대, 고정체라 부른다. 이렇게 세부분으로 결합한 티타늄계 임플란트는 시술 후 나사 풀림 현상으로 인하여 임플란트가 탈착하는 경우도 종종 환자에게서 발견된다. 또한 티타늄계 임플란트는 낮은 표면 거칠기로 인하여 표면부의 골 유착능력이 떨어지는 단점이 있어 임플란트 시술 후 잇몸 뼈로부터 분리되는 경우도 종종 발생하고 있다. 이러한 티타늄계 임플란트의 단점을 보완하기 위해 올세라믹 지르코니아 임플란트에 관한 연구가 진행되고 있다. [39-42]

올세라믹계 지르코니아 임플란트는 고정체와 지지대를 일체형으로 제조한 임플란트인데, 일체형으로 제작되기 때문에 시술 후 나사풀림 현상이 발생하지 않고, 티타늄에 비하여 생체 친화적이며, 심미적으로 우수한 물성을 지니고 있다. 여기에 사용되는 대부분의 지르코니아 올세라믹 임플란트는 지르코니아 블록을 CAD/CAM으로 정밀선반가공하여 제조된다. 그러나 CAD/CAM에 의한 정밀선반가공으로 제작된 지르코니아 임플란트는 가공과정 중 성형체 표면에 많은 미세균열이 발생하고, 발생한 미세균열로 인해 임플란트의 성능 및 신뢰성 저하가 일어나기 쉽다. 또한, 본 소결이라는 열처리를 거치기 때문에 표면 조도가 낮은 관계로 골유착성이 떨어지고, 가공 시 고가의 장비가 사용되는 단점이 있다.

본 연구에서는 임플란트 표면에 미세 균열이 발생하지 않으면서 우수한 표면 거칠기를 갖는 일체형의 올세라믹 지르코니아 임플란트를 주입성형으로 제조하고자 하였다. 주입성형은 단순한 장비에 의하여 복잡한 형상의 성형체를 제조할 수 있을 뿐 만 아니라 값싼 석고몰드 사용으로 비용이 절감된다는 장점이 있다. 아울러 주입성형으로 제조된 성형체와 소결체의 밀도 및 상조성, 경도, 표면거칠기 등을 관찰한 다음, CAD/CAM 정밀선반가공으로 제조된 지르코니아 시편과 임플란트 측면에서 그 물성을 비교하였다.

제 2 절. 실험방법

앞의 3, 4장을 통하여 확보된 최적 슬러리 제조 조건과 성형체 고밀도화에 요구되는 정수압 성형을 통하여 균질한 미세구조의 주입 성형체를 제작하였으며, 작은 입자크기의 소결체가 제작되도록 열처리 조건을 제어하였다. Fig. 19에 본 연구를 통하여 확보한 최적화 주입성형 공정도를 나타내었다. 주입성형으로 복잡형상의 올 세라믹 지르코니아 임플란트 성형체를 제조하기 위하여 먼저 주형으로부터 석고몰드를 제작하였다. 석고 몰드는 Fig. 20 (a)와 같이 올 세라믹 지르코니아 임플란트 모형의 형태를 금속 주형으로 제조한 다음, 이를 주형으로 삼아 제작하였다. 우선 석고 분말과 물을 1 : 0.8 비율로 혼합하여 석고 슬러리를 제조한 다음, 금속주형틀을 석고 내에 장입되도록 위치시킨 후 천천히 주입하였다. 20분 건조 후 석고와 주형틀을 분리하여 Fig. 20 (b)와 같은 올 세라믹 지르코니아 임플란트 모형의 석고 몰드를 얻은 후, 주입성형에 사용하였다.

주입성형에 사용된 슬러리는 3Y-TZP 분말 60 wt%와 증류수를 혼합하여 제조하였고, 암모니아수를 이용하여 pH를 12로 제어하였다. 고체함량은 60 wt%로 고정하였고, 1 wt%의 분산제를 첨가하여 24시간 동안 Ball milling하여 최종 슬러리를 완성하였다. 제조된 슬러리를 석고몰드에 주입성형 후 건조를 통해 성형체를 제조한 다음, 탈형시켰다. 제조된 성형체는 200 MPa에서 10분 동안 유지하는 정수압성형(CIP)을 통하여 성형밀도를 높이는 작업을 수행하였다. 이 과정에서 주입성형 후 성형체와 정수압성형 후 성형체의 파단면의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰하여 비교하여 밀도 균질화와 고밀도화를 확인하였다.

정수압성형 후 주입 성형체는 900℃에서 1차로 열처리하여 분산제를 제거하였으며, 이후 1450℃로 승온시켜 2시간 유지하여 치밀한 소결체를 제조하였다. 제조된 소결체는 아르키메데스법을 이용하여 겉보기 밀도를 측정하였으며, vickers 경도기를 이용하여 표면의 경도를 측정하였다. FE-SEM과 XRD, 3D OP를 이용하여 연마면 및 파단면의 미세구조와 상 조성, 표면 거칠기를 관찰하여 물성을 분석하였다.

마지막으로 주입성형으로 제조된 복잡형상의 지르코니아 시편과 CAD/CAM 정밀선 반가공으로 제조된 시편의 연마면 및 파단면의 미세구조와 소결 밀도, 경도, 상 조성을 비교하였으며, 3D OP와 FE-SEM을 이용하여 표면 미세구조와 거칠기를 분석하여 물성을 상호 비교하였다.

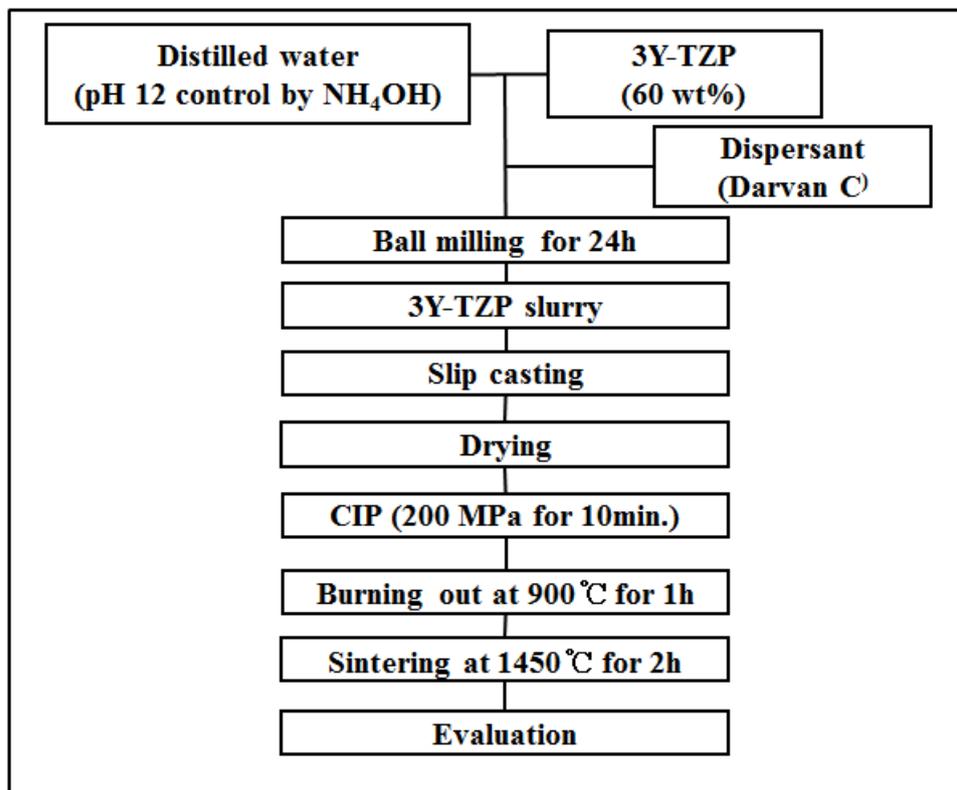


Fig. 19. Flowchart of the experimental procedure for slip casting

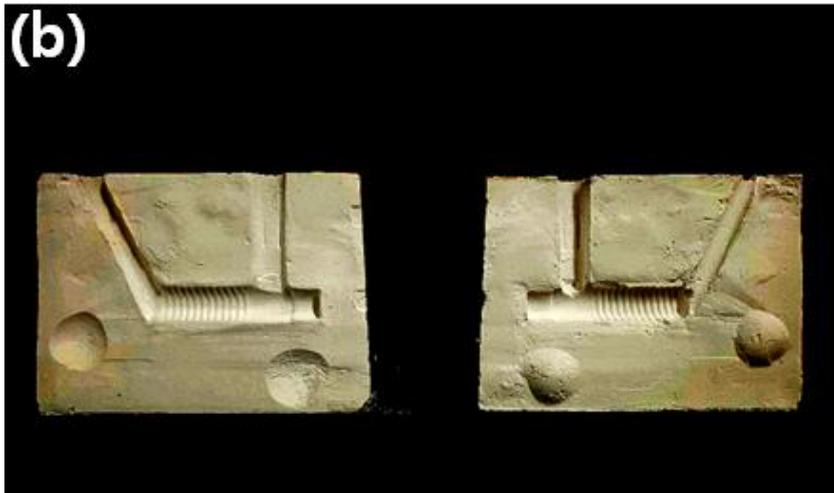


Fig. 20. Implant morphology fabricated by (a) metal machining, and (b) plaster mold for the slip casting of all ceramic zirconia implant

제 3 절. 결과 및 고찰

1. 주입성형에 의한 지르코니아 올세라믹 임플란트의 제작 및 소결 물성

pH 12의 증류수, 고체 함량이 60 wt%인 3Y-TZP 분말 및 분산제 1 wt%를 혼합하여 제조된 슬러리를 이용, 석고 몰드에 주입하여 성형한 올 세라믹 지르코니아 임플란트 성형체를 Fig. 21에 나타내었다. 석고틀 내에 형성된 주입 성형체는 표면이 매끈하면서도 나사선이 잘 구현된 복잡한 형상의 일체형 올세라믹 임플란트 성형체였으며, 균열이나 기공이 관찰되지 않았다. 일반적으로 주입성형에서 표면에 발생하는 물집 모양의 결함 (pinhole)나 표면의 물결모양, 성형체 변형이나 굴곡 등도 관찰되지 않았는데, 이로 미루어 성형 공정은 비교적 잘 수행된 것으로 판단된다.

제조된 성형체는 탈형 후 200 MPa에서 10분 동안 유지한 정수압성형으로 성형 밀도를 향상시켰는데, 정수압성형 전후 시편의 파단면을 전자현미경으로 관찰하여 Fig. 22와 Fig. 23에 각각 나타내었다. 주입성형 직후의 성형체 파단면은 비교적 균질한 미세구조를 나타내었지만 입자간 조밀도가 다소 떨어진 형태로 관찰되었으며, 반대로 정수압성형 시편의 경우, 성형체는 균일하면서도 입자간 치밀도가 큰 고밀도 미세구조를 나타내었다. 앞장에서 확인하였듯이 성형체의 고밀도화는 임플란트용 지르코니아의 고밀도화를 위하여 필요한 공정이며, 특히 소결체 내 작은 입자크기를 형성하기 위하여 낮은 온도에서 소결할 경우에는 반드시 거쳐야할 필수 공정이다.

정수압성형 후 성형체를 1450 °C에서 2시간 소결한 결과 고밀도의 올세라믹 임플란트 소결체가 제조되었는데, 성형에서 소결까지 시편의 길이 및 직경 변화를 Fig. 24와 Table 4에 비교하였다. 주입성형 후 올세라믹 임플란트 성형체의 경우, 금속 주형에 비하여 길이가 약 4.1%, 직경은 약 1.1% 수축하였는데, 길이가 작은 방향보다는 긴 방향에서 수축률이 높은 것으로 분석되었다. 정수압성형 후에도 성형밀도의 향상에 의하여 성형체의 경우 길이가 약 15.8%, 직경은 7.5%의 높은 수축률을 나타내었는데, 성형체와 마찬가지로 길이 방향의 수축률이 크게 나타났다. 소결 후의 길이를 측정하여 수축률을 계산한 결과 소결체의 길이는 약 29.3%, 직경 26.1%의 수축률을 나타내었다. 여기서 직경과 길이의 수축률이 차이가 나는 것은 주입성형 시 성형 방향에 따른 입자의 배열이나 밀도가 다르게 나타나기 때문인 것으로 판단되었다. 비등방성 선형 수축에도 소결체 형상은 잘 유지되었지만 주입성형 시 이러한 선수축률을 고

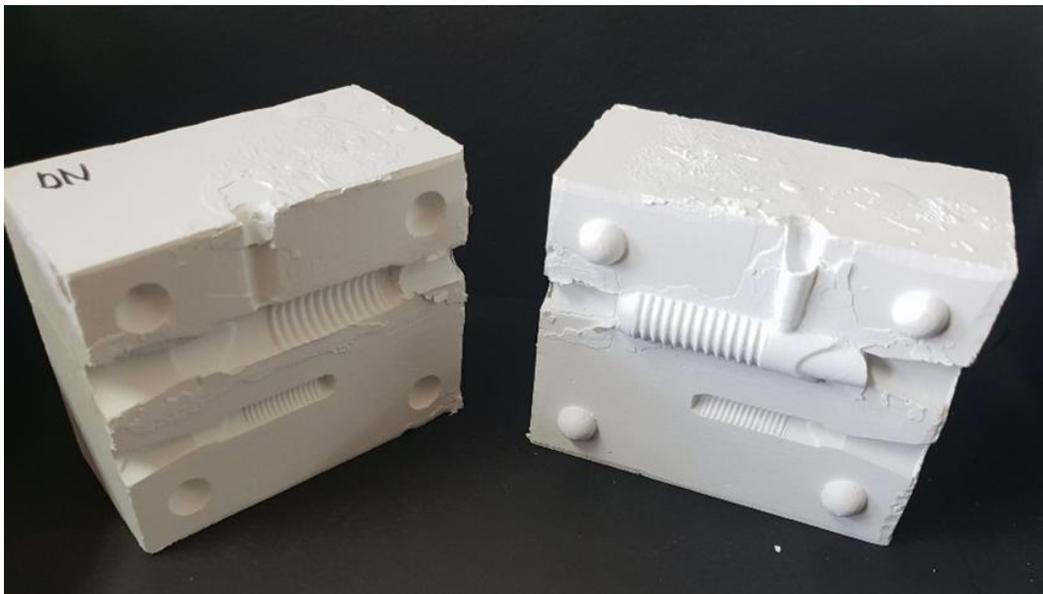


Fig. 21. Slip-casted zirconia implant using a plaster mold

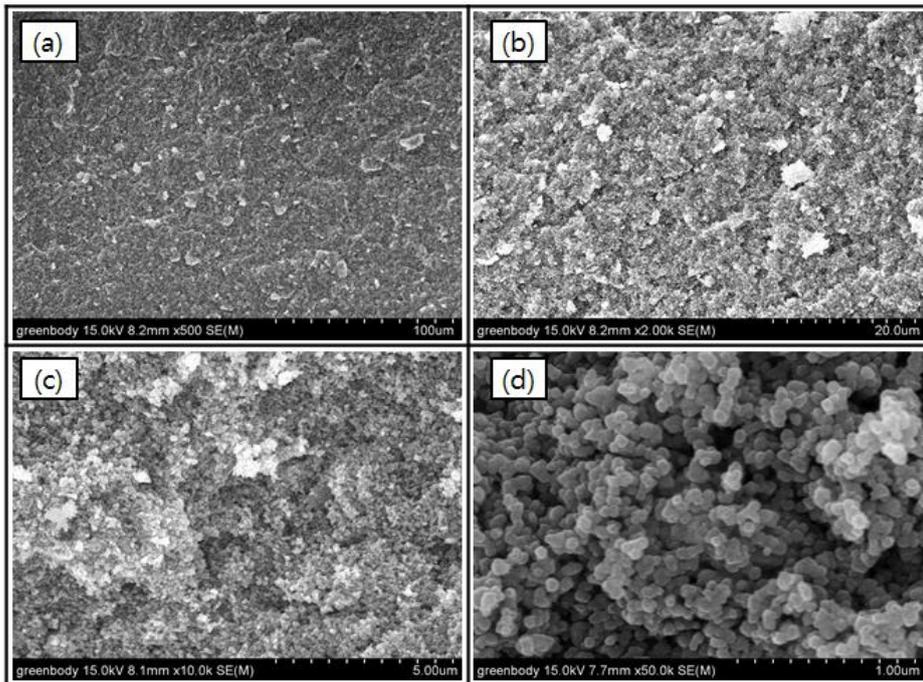


Fig. 22. Fracture surfaces of zirconia compact after slip casting;
 (a) x 500 (b) x 2.0 k (c) x 10.0 k and (d) x 50.0 k

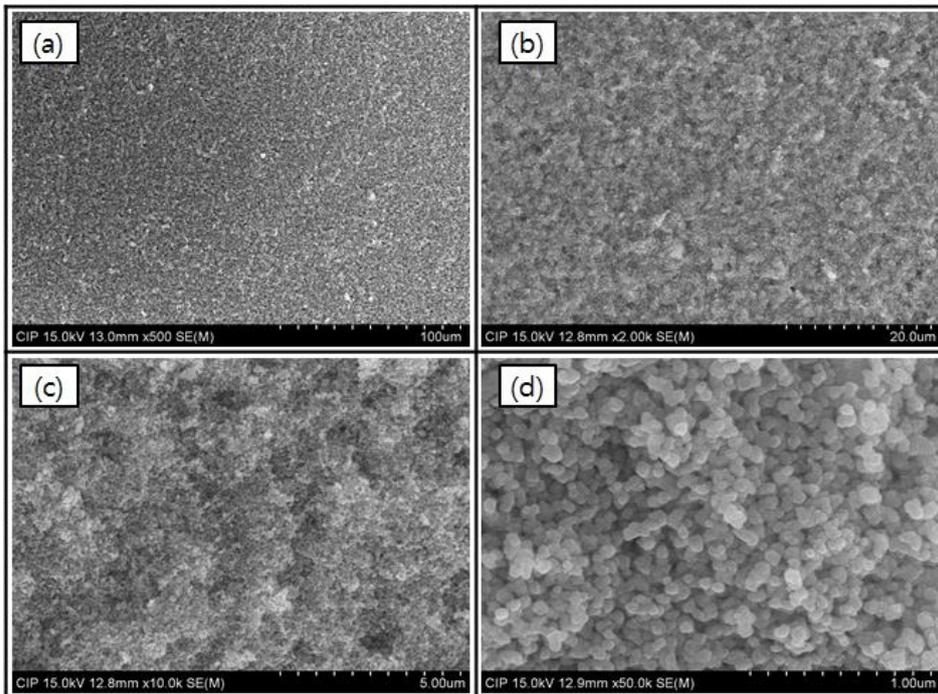


Fig. 23. Fracture surfaces of zirconia compact after cold isostatic pressing under the pressure of 200 MPa; (a) x 500 (b) x 2.0 k (c) x 10.0 k and (d) x 50.0 k

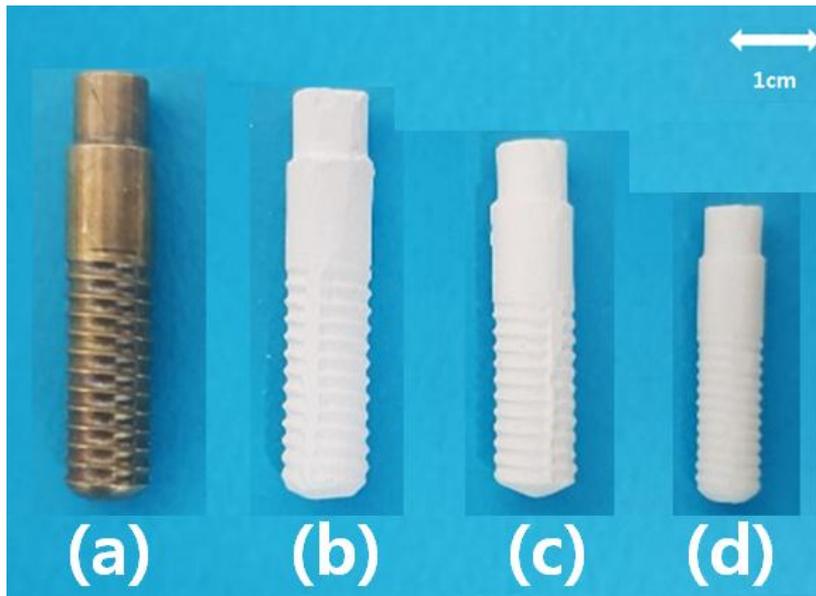


Fig. 24. Linear shrinkage according to the processing steps; (a) original metal shape (b) slip-casted specimen (c) cold isostatic pressed specimen and(d) sintered specimen

Table 4 Linear shrinkage according to the processing step with radial and longitudinal directions

	Original metal shape	Slip-casted specimen	Cold isostatic pressed specimen	Sintered specimen
Length (mm)	46.1	44.2	38.8	32.6
Shrinkage rate (%)	-	4.1	15.8	29.3
Diameter (mm)	9.6	9.4	8.9	7.1
Shrinkage rate (%)	-	1.1	7.5	26.1

려하여 석고몰드를 제작해야만 원하는 크기의 올세라믹 임플란트 제작이 가능할 것으로 판단되었다.

Fig. 25에는 소결 후 시편의 연마면과 파단면 미세구조를 관찰한 사진을 나타내었다. 소결체의 미세구조는 비교적 균질하면서도 기공이나 균열이 관찰되지 않았으며, 입자크기도 230nm로 작게 얻어졌다. 또한 측정된 소결밀도는 6.07 g/cm^3 (99.5%)로 비교적 높게 나타났으며, 상 조성 분석 결과에서도 Fig. 26 과 같이 모두 정방정상으로 분석되었다. 3D OP로 관찰한 표면 거칠기의 경우 (Fig. 27) 비교적 우수한 표면조도인 $1.74 \mu\text{m}$ 를 나타내었다. 전체적으로 복합한 임플란트 형상이 소결 후 까지 잘 구현되었으며, 소결밀도, 입자크기, 표면조도 등이 지르코니아 임플란트 요구 특성을 만족하였다.

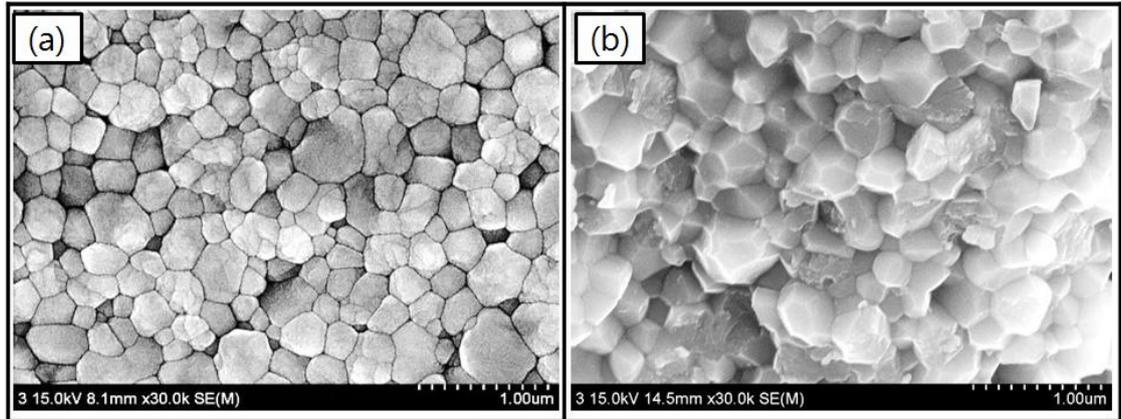


Fig. 25. Surface microstructure and fracture surface of all ceramic zirconia implants sintered specimens at 1450 °C for 2h; (a) surface microstructure and (b) fracture surface

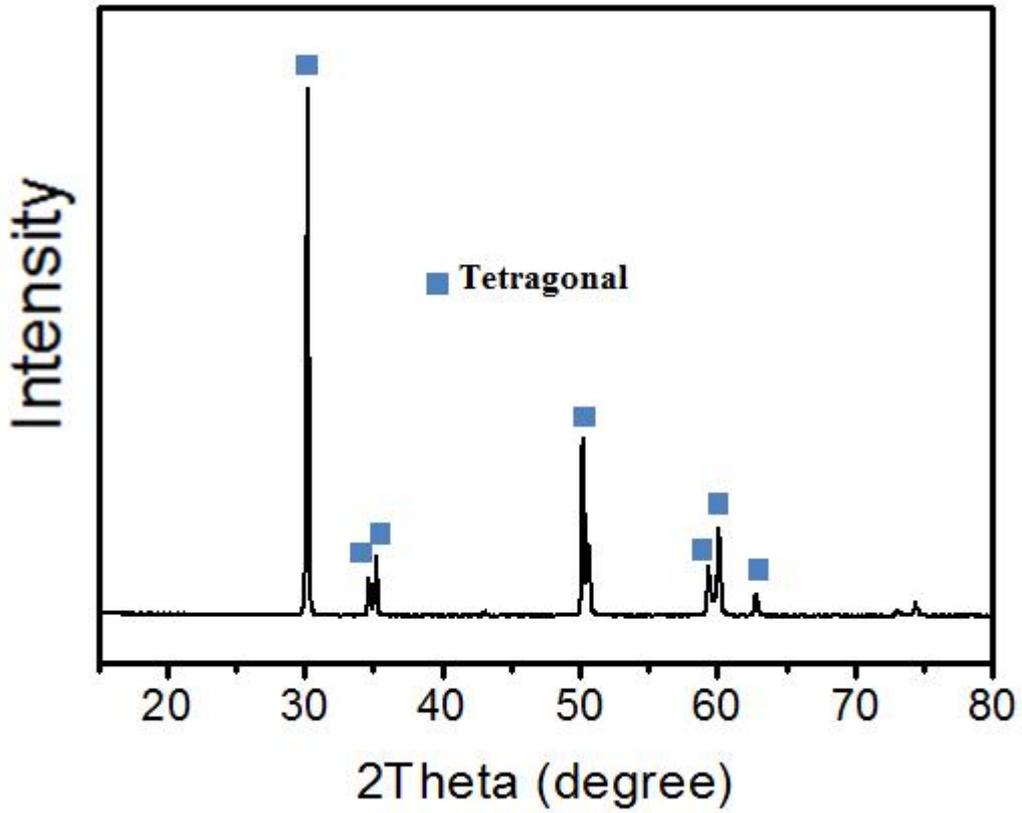


Fig. 26. XRD patterns of all ceramic zirconia implant sintered at 1450 °C for 2h

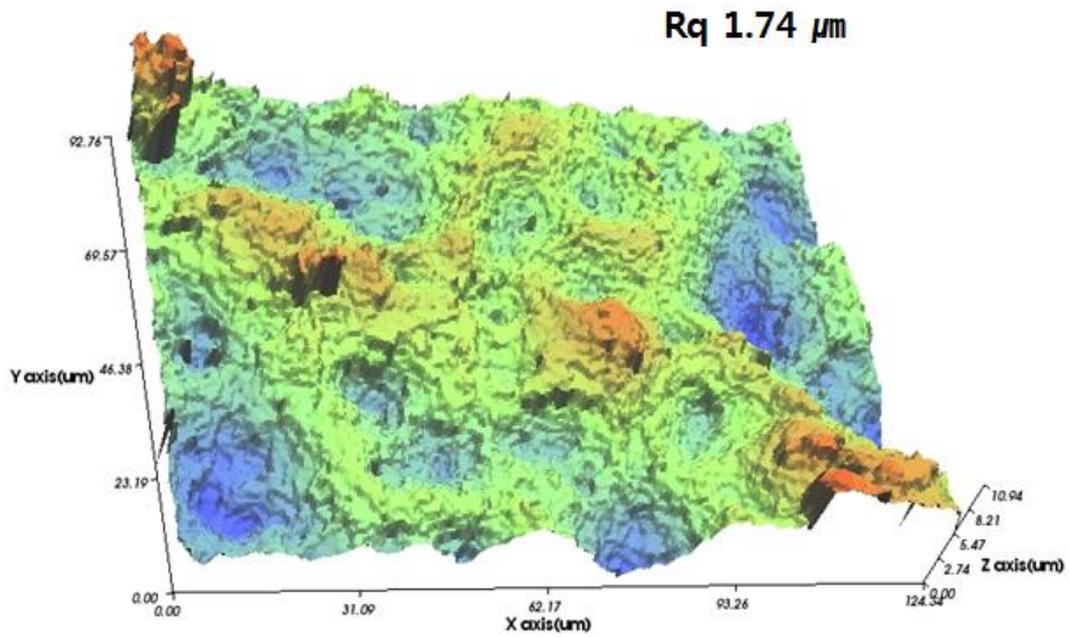


Fig. 27. Surface roughness observing by 3D OP on the surface of all ceramic zirconia implant sintered at 1450 °C for 2h

2. 주입성형과 CAD/CAM 가공을 이용하여 제작된 지르코니아 임플란트 소결 시편의 물성 비교

앞서 기술한 주입성형으로 제조된 복잡형상의 지르코니아 소결시편의 물성을 평가하기 위하여 기존 방법인 CAD/CAM 정밀선반 가공으로 제조된 시편과 여러 가지 물성을 비교하였다. 비교 물성으로는 지르코니아 임플란트 제작 시 반드시 필요한 소결 밀도와 경도, 표면 거칠기, 상조성 등이었으며, 향후 굴곡강도, 투광도, 백색도, 심미성 등을 비교할 예정이다.

CAD/CAM 정밀선반가공으로 제조된 성형 시편과 소결 시편은 현재 조선대학교 치과대학 병원에서 실제 사용하는 시편을 지원받아 수행하였다. 현재 상용화로 사용되는 지르코니아 시편은 크라운 제작용이며, 지르코니아 블록을 5축 가공기로 가공하여 형태를 제작한다. 제작된 성형체는 1650°C에서 5시간 소결하여 치밀화시키는데, 수축률을 고려하여 보다 큰 크기로 성형체를 제작한다.

주입성형 시편과 CAD/CAM 선반가공으로 제조된 성형 시편을 소결하여 상 조성을 분석하였는데, 그 결과를 Fig. 28에 나타내었다. CAD/CAM 정밀 선반가공으로 제작되고 소결된 시편의 경우 정방정상과 미량의 단사정상이 관찰되었는데, 이에 비하여 주입성형으로 제조된 소결시편에서는 모두 정방정상으로 나타났다. 일반적으로 소결 시편 내에 단사정상이 존재하는 것은 소결 후 냉각하는 동안 상변태로 생성되기 때문인데, 이렇게 단사정상이 생기면 부피팽창으로 인하여 반드시 미세균열이 발생하게 된다. 이러한 미세균열은 응력 부하 시 균열 원으로 작용하여 파괴를 이르게 할 수 있으며, 부하가 발생하는 곳에서 저온열화를 발생시켜 급작 파괴를 유도할 수 있어 가급적 생성을 억제하는 것이 권고된다. CAD/CAM 정밀 선반가공 가공 시편에서 단사정상이 생성된 것은 아마도 높은 소결온도 및 장시간 유지시간 때문인 것으로 판단되었다.

Fig. 29 와 Table 5에는 소결시편의 미세구조 및 밀도를 측정하여 비교하였는데, 주입성형으로 제조된 시편의 소결밀도 (6.07 g/cm^3)가 CAD/CAM 정밀선반가공으로 제조된 시편의 밀도 (6.05 g/cm^3) 보다 더 높은 것으로 나타났다. 전자현미경으로 미세구조를 관찰한 결과 (Fig. 29), CAD/CAM 정밀선반가공으로 제조된 시편의 입자크기는 500 nm이었는데, 주입성형으로 제조된 시편의 입자크기(230 nm)에 비하여 입자크기가 매우 크게 나타났다. 이렇게 큰 입자크기가 형성된 것은 단사정상 형성과 마찬가지로

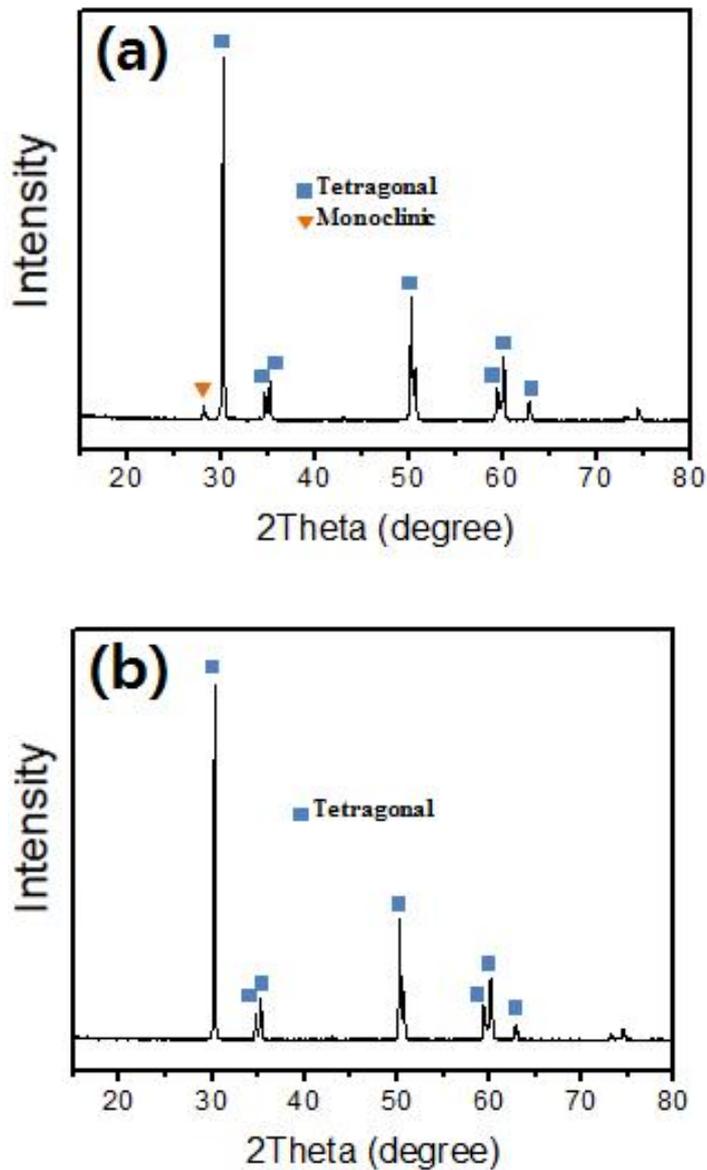


Fig. 28. XRD patterns of zirconia implants sintered specimens fabricated by
 (a) CAD/CAM mechanical machining and sintering at 1450 °C for 2h, and
 (b) slip casting and sintering at 1450 °C for 2h

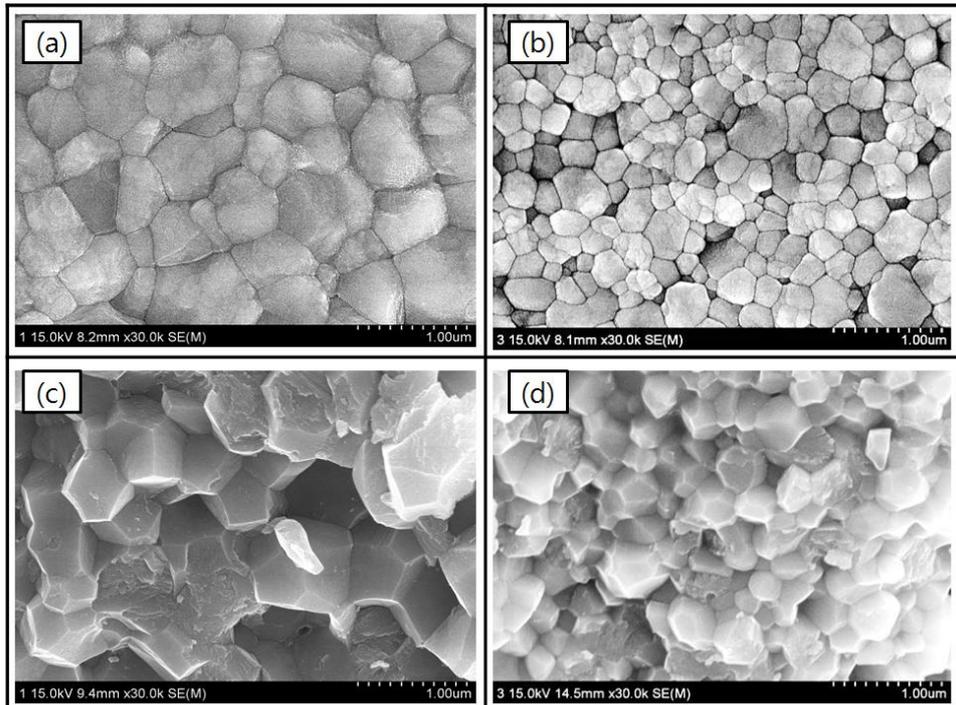


Fig. 29. Microstructure and fracture surfaces of zirconia implant sintered specimens;
 (a),(c) CAD/CAM mechanical machining and sintering at 1450 °C for 2h
 (b),(d) slip casting and sintering at 1450 °C for 2h

Table 5 Sintered density and grain size

	CAD/CAM mechanical machining	Slip casting
Density (g/cm ³)	6.05	6.07
Grain size (nm)	500	230

가지 이유인데, 높은 소결온도와 장시간 소결 때문이다. 보통 지르코니아 소결체에서 입자크기가 이 정도로 크게 되면 시술 후 저온 열화를 유발하여 수술 실패의 가능성을 높이게 된다. 반면에 본 실험에서 제작된 주입성형 소결체의 경우, 균일하고 저온 열화현상 억제가 가능한 작은 입자 크기가 형성되었다.

Fig. 30에는 측정된 경도의 크기를 비교하였는데, 주입성형으로 제조된 시편에서 CAD/CAM 정밀선반가공으로 제작된 시편보다 약간 높은 값(1367 Hv)을 나타내었다. Fig. 31 과 Fig. 32 는 CAD/CAM 정밀선반가공으로 제조된 시편과 주입성형으로 제조된 시편의 표면을 FE-SEM과 3D OP로 관찰한 사진으로, 주입성형으로 제조한 시편의 거칠기(1.78 μm) CAD/CAM 정밀선반 가공으로 제작된 시편의 값(0.68 μm)보다 높게 나타남을 확인하였다.

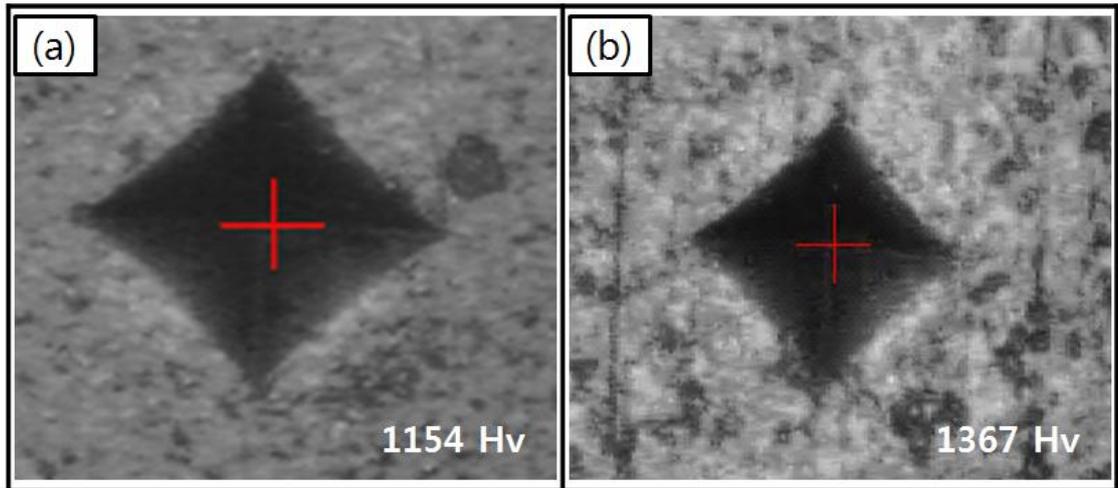


Fig. 30. Vickers hardness of sintered specimens surface

(a) CAD/CAM mechanical machining and (b) Slip casting

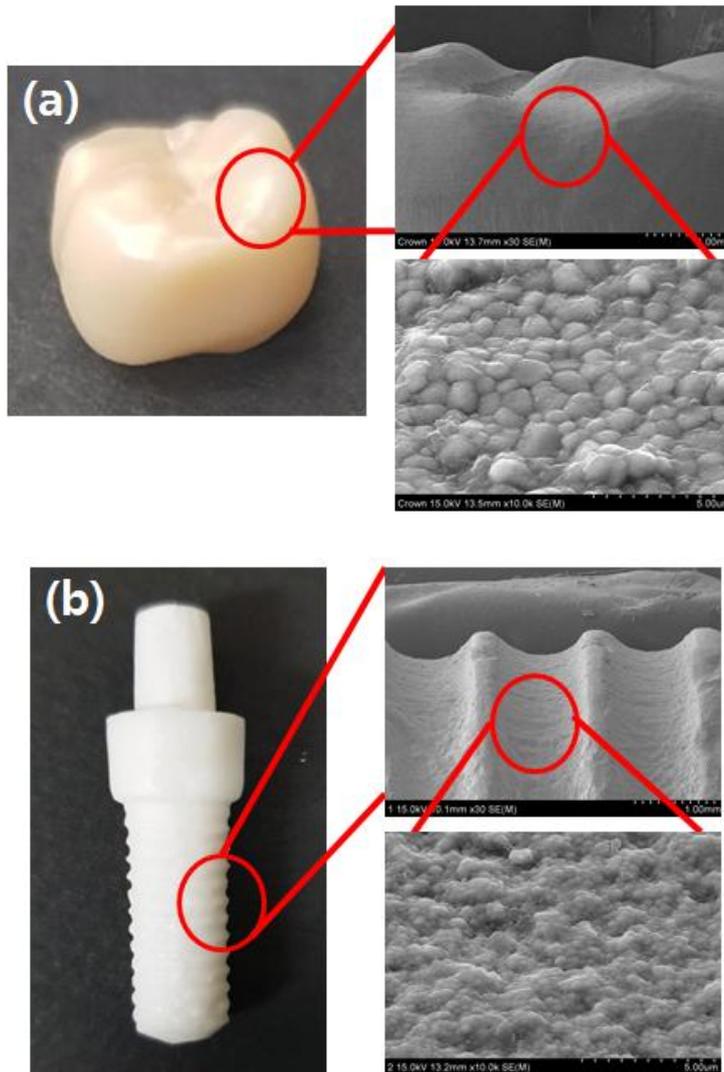
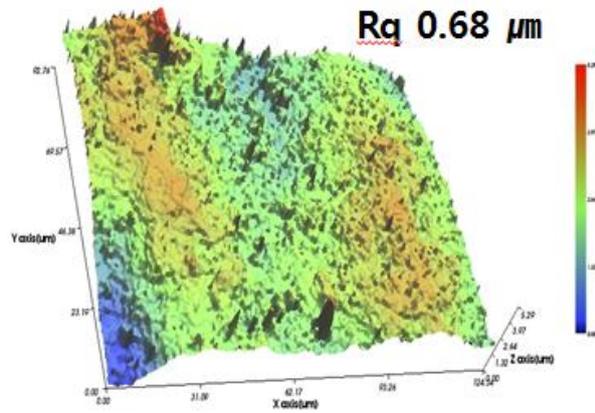
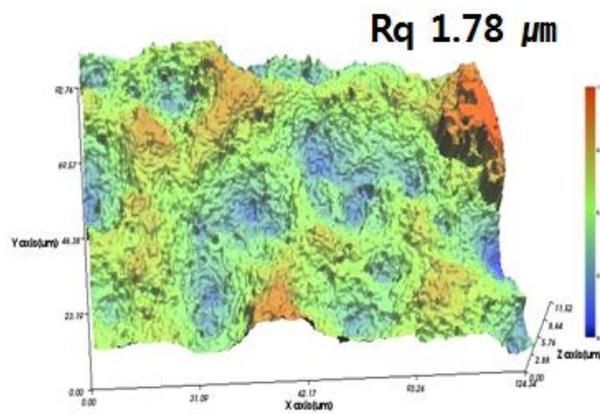


Fig. 31. Comparative surface microstructure of sintered specimens;
 (a) CAD/CAM mechanical machining and sintering at 1450 °C for 2h
 (b) slip casting and sintering at 1450 °C for 2h



(a)



(b)

Fig. 32. Comparative surface roughness of zirconia implant sintered specimens;
 (a) CAD/CAM mechanical machining and sintering at 1450 °C for 2h
 (b) slip casting and sintering at 1450 °C for 2h

제 4 절. 결론

실험을 통해 복잡형상의 올 세라믹 지르코니아 임플란트는 주입성형에 적합한 3Y-TZP 슬리리를 이용하여 제조하였다. 주입성형으로 제조된 소결체 물성을 관찰하였으며, 현재 치과 대학에서 사용하는 CAD/CAM 정밀산반가공으로 제조된 지르코니아 소결체와 소결 물성을 비교한 결과 다음과 같았다.

복잡형상의 올세라믹 지르코니아 임플란트 성형체는 정수압성형 전과 후 파단면 미세구조를 비교하였으며, 정수압성형 후 성형체가 치밀하고 균일한 미세구조로 나타났다. 올 세라믹 지르코니아 임플란트는 소결 후 금속 주형과 비교하여 길이 29.3%, 직경 26.1%로 수축하였으며, 모두 정방정상을 관찰되었다. 소결밀도는 6.07 g/cm^3 (99.5%)로 높게 나타났으며, 연마면과 파단면을 관찰한 결과 약 230nm 의 작은 입자크기와 균일한 미세구조가 관찰되었다. 소결체의 표면 거칠기는 3D OP를 통해 $1.74\mu\text{m}$ 로 관찰되었다.

주입성형으로 제조된 복잡형상의 지르코니아 소결 시편과 CAD/CAM 정밀산반가공으로 제조된 지르코니아 소결 시편의 물성을 비교하였다. CAD/CAM 정밀산반가공으로 제조된 소결 시편은 상 조성 분석 결과 정방정상과 소량의 단사정상이 관찰되었으며, 소결 밀도 6.05 g/cm^3 , 500nm 크기의 입자와 $0.68\mu\text{m}$ 의 표면 거칠기가 관찰되었다. 반면에 주입성형으로 제조된 소결 시편은 상 조성 분석 결과 모두 정방정상이 관찰되었으며, 소결 밀도 6.07 g/cm^3 , 230nm 의 작은 입자크기와 $1.78\mu\text{m}$ 표면 거칠기가 나타났다.

두 소결 시편을 비교한 결과 주입성형으로 제조된 복잡형상의 지르코니아 시편이 정방정상을 나타내고, 6.07 g/cm^3 의 높은 밀도와 저온열화현상억제가 가능한 300nm 이하의 입자크기, 우수한 표면 거칠기가 나타났다.

제 6 장. 종합 결론

본 연구에서는 지르코니아 임플란트 제조 시 발생하는 CAD/CAM 정밀선반가공의 단점을 보완하고 비용을 절감하기 위해 무가공 공정의 주입성형을 이용하여 복잡 형상의 지르코니아 부품 성형 및 고밀도의 소결체를 제조하고자 하였다. 주입성형에 적합한 슬러리 제조를 위해 pH 및 분산제 첨가량에 따른 슬러리의 물성변화를 관찰하였으며, 소결 후 분산제가 소결체에 미치는 영향을 고찰하였다. 주입성형에 적합한 슬러리의 조성을 슬러리의 고체함량 제어와 주입성형 공정을 개선하여 확보한 다음, 높은 소결밀도와 200nm 이하의 작은 입자크기의 소결체를 제작하였다. 지르코니아 임플란트 제작에 적합한 슬러리의 조성으로 복잡형상의 올세라믹 지르코니아 임플란트를 주입성형으로 제조하였으며, 주입성형으로 제조된 소결체와 CAD/CAM 정밀선반가공으로 제조된 소결체의 물성을 비교 분석하여 물성의 우수함을 확립하였다. 상세한 결론은 다음과 같다.

1. 주입성형에 사용된 슬러리는 pH 와 분산제 첨가량에 따라 점도가 달라졌으며, pH 12와 분산제 1 wt% 첨가한 슬러리에서 가장 낮은 점도가 나타났다. 주입성형 후 제조된 소결체는 1550℃에서 소결하였는데, pH 12와 분산제 첨가량 1wt%로 제조된 소결체의 경우, 6.01 g/cm³의 밀도와 350nm의 균일한 입자크기로 나타났다. 그러나 지르코니아 임플란트에서 요구하는 밀도보다 낮고 입자크기는 크게 나타났다.

2. 고밀도와 작은 입자크기의 소결체 제조를 위하여 고체함량을 제어한 슬러리를 제조하였으며, 성형밀도를 향상시키기 위해 200 MPa에서 10분 동안 유지하는 정수압성형을 추가하였다. 또한 소결체내 입자크기를 작은 크기로 제어하기 위해 100℃ 낮은 1450℃ 로 온도를 낮추어 소결하였다. 그 결과 고체함량 60 wt% 슬러리를 사용, 개선된 주입성형 공정으로 제조된 소결체는 높은 밀도 (6.07g/cm³)와 높은 경도 (1367 Hv)를 나타내었다. 상 조성은 모두 정방정상으로 나타났으며, 입자크기는 저온열화 억제가 가능한 220nm를 나타내었다.

3. 주입성형으로 고밀도 및 작은 입자크기 지르코니아 소결체 제작 조건 (고체함량 60wt%, pH 12의 증류수, 분산제 1 wt%)으로 슬러리를 제조한 후 정밀 석고몰드를 이용하여 올세라믹 지르코니아 임플란트를 제조하였다. 주입성형으로 제조된 시편과

CAD/CAM 정밀선반가공으로 제조된 시편의 소결 물성을 비교한 결과, 주입성형으로 제조된 시편의 소결밀도가 더 높았으며, 입자크기는 더 작게 제조되었다. 또한 상 조성은 모두 정방정상으로 CAD/CAM 선반가공으로 제조된 소결체에서 나타난 단사정상을 제거할 수 있었으며, 표면 거칠기도 더 높게 분석되었다. 결론적으로 CAD/CAM 가공으로 제작된 임플란트 보다 주입성형으로 제조된 임플란트 소결체의 물성이 우수하였다.

참고문헌

1. M. C. Chang, J. Kor. Ceram. Soc., 51 (2014), pp. 466-471
2. J. Chevalier, and J. M. Drouin., J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999), pp. 2150-2154
3. V. Lughì, and V. Sergo., J. Dent. Mater., 26 (2010), pp. 807-820
4. E. S. Elshazly, and M.E.S. Ali., J. Mater. Sci. Technol., 27 (2011), pp. 332-337
5. K. W. Nam., Trans. Kor. Soc. Mech. Eng. A., 40 (2016), pp. 267-273
6. S. Shukla, S. Seal, and S. Bandyopadhyay., Nano Lett., 3 (2003), pp. 397-401
7. J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, and D. R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc., 92 (2009), pp. 1901-1920
8. H.T. Kim, J.S. Han, J.H. Yang, J.B. Lee and S.H. Kim, J. Adv. Prosthodont., 1 (2009), pp. 113-117
9. M. J. Park, S. K. Yang, J. B. Kang, J. Kor. Ceram. Soc., 43 (2006), pp. 640-645
10. J. Chevalier, S. Deville, E. Munch, R. Jullian, and F. Lair, Biomater., 25 (2004), pp. 5539-5545
11. S. Xiwen, X.Min, Z.Fen, and H. Xihong., J. Rare. Earths., 29 (2011), pp. 155-159
12. P. F. Manicone, P. R. Iommetti, and L. Raffaelli, J. Dent., 35 (2007), pp. 819-826
13. R. Garvie and P. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc., 55 (1972), pp. 303-305
14. J. H. Lee, and J. S. Ahn., J. Kor. Acad. Dent. Technol., 33 (2011), pp. 15-23
15. S. J. Lukasiewicz., J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989), pp. 617-624
16. J. Chevalier and L. Gremillard, J. Eur. Ceram. Soc., 29 (2009), pp. 1245-1255
17. H.T. Kim, J.S. Han, J.H. Yang, J.B. Lee and S.H. Kim, J. Adv. Prosthodont., 1 (2009), pp. 113-117
18. R. C. Garvie and P. S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc., 55 (1972), pp. 152-157
19. C. Sanon, J. Chevalier, T. Douillard, M. Cattani-Lorente, S. S. Scherrer, and L. Gremillard, Den. Mater., 31 (2015), pp. 15-25
20. I. Denry and J.R. Kelly, Dent. Mater., 24 (2008), pp. 299-307
21. M. Cattani-Lorente, S. S. Scherrer, P. Ammann, M. Jobin, and H. W. A. Wiskott, Acta Biomater., 7 (2011), pp. 858-865

22. M. Gahlert, D. Burtscher, I. Grunert, H. Kniha, and E. Steinhauser., *Clin. Oral Impl. Res.*, 23 (2012), pp. 287-293
23. P. Gehrke, D. Johannson, C. Fischer, B. Stawarczyk, and F. Beuer, *Int. J. Oral. Maxillofac. Implants.*, 30 (2015), pp. 546-554
24. D. Y. Lee, J. H. Jo, J. I. Seo, and W. T. Bae, *J. Kor. Aca. Den. Tec.*, 34 (2012), pp. 113-119
25. H. Hassanin, and K. Jiang, *Scr. Mater.*, 69 (2013), pp. 433-436
26. Y. H. Sun, W. H. Xiong, and C. H. Li, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20 (2010), pp. 624-631
27. J. H. D. Hampton, S. B. Savage, and R. A. L. Drew, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 (1988), pp. 1040-1045
28. J. H. Jo, J. I. Seo, and W. T. Bae, *J. Kor. Aca. Den. Tec.*, 35 (2013), pp. 57-64
29. S. S. Kim, D. T. Lee, J. I. Seo and W. T. Bae, *J. Kor. Aca. Den. Tec.*, 34 (2012), pp. 75-81
30. Y. H. Baik, P. K. Chang and H. S. Kwak, *J. Kor. Assoc. Cryst. Growth*, 15 (2005), pp. 202-207
31. F. Shojai, A. B. A. Pettersson, T. Mantyla, and J. B. Rosenholm, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (2000), pp. 277-283
32. H. L. C. Pulgarin, L. B. Garrido, and M. P. Albano, *Ceram. Int.*, 39 (2013), pp. 6657-6667
33. H. C. Park, S. H. Park, and S. C. Choi, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 33 (1996), pp. 1109-1116
34. I. W. Kim, S. J. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 52 (2015), pp. 449-454
35. R. Moreno, J. Requena, and J. S. Moya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 (1988), pp. 1036-1040
36. J. G. Yeo, Y. G. Jung, S. H. Lee, and S. C. Choi, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 34 (1997), pp. 70-78
37. I. M. G. dos Santos, R. C. M. Moreira, E. R. Leite, E. Longo, and J. A. Varela, *Ceram. Int.*, 27 (2001), pp. 283-289
38. K. S. Cho, H. K. Lee, and J. H. Min, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 55 (2018), pp. 352-357

39. M. Monzavi, S. Noubissi, and H. Nowzari, *Clin. Implant Dent. Relat. Res.*, 19 (2017), pp. 245-252
40. R. B. Osman, A. J. van der Veen, D. Huiberts, D. Wismeijer, and N. Alharbi, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 75 (2017), pp. 521-528
41. S. F. M. Janner, M. Gahlert, D. D. Bosshardt, S. Roehling, S. Milz, F. Higginbottom, D. Buser, and D. L. Cochran, *Clin. Oral Impl. Res.*, 29 (2018), pp. 277-289
42. N. Cionca, N. muller, and A. Mombelli, *Clin. Oral Impl. Res.*, 26 (2015), pp. 413-418