자기펄스압축성형장치를 이용한 대면적 지르코니아 덴탈블록 제조 연구

박효영 · 김호섭 · 홍순직*
공주대학교 신소재공학과

Fabrication of Ceramic Dental Block by Magnetic Pulsed Compaction

Hyo-Young Park, Hyo-Seob Kim and Soon-Jik Hong*

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, 275, Budae-dong,
Cheonan, Chungnam 330-717, Korea

(Received September 3, 2012; Revised September 14, 2012; Accepted September 28, 2012)

Abstract Sintered bulks of ZrO_2 nanopowders were fabricated by magnetic pulsed compaction (MPC) and subsequent two-step sintering employed in this study and the formability effects of nanopowder on mixing condition, pressure and sintering temperature were investigated. The addition of PVA induced and increase in the formability of the sintered bulk. But cracked bulks were obtained on sintering with addition of over 10 wt% PVA due to generation of crack during sintering. The optimum compaction pressure during MPC was 1.0 GPa and mixing conditions included using 5.0 wt% PVA. The optimum processing condition included MPC process, followed by two-step sintering (first at 1000 and then at 1450°C). The sintered bulks with the diameter of 30 mm under these conditions were found to have non crack, ~99% density.

Keywords: Magnetic Pulsed Compaction (MPC), ZrO_2 nano Powder, PVA Powder, Sintering, Dental block

1. 서 론

일반적으로 세라믹은 높은 기계적 특성과 열적·화학적 안정성 등이 높이 평가되어 세라믹을 소재로 한 다양한 제품과 많은 연구들이 진행되고 있다. 세라믹 중에서도 지르코니아는 인체 내에서의 생체적합성과 심미성이 우수하여 생체재료의 소재로 각광을 받고 있으며, 특히 최근에는 덴탈블록 소재로의 응용이 증가하면서 지르코니아를 이용한 덴탈블록 제조에 대한 연구가 다양한 분야에서 진행되고 있다[1-2].

하지만 지르코니아와 같은 나노 크기의 세라믹 분말은 부피 대비 큰 표면적으로 인하여 입자간 마찰력이 크고 강한 응집력을 나타내는 경향이 있어 성형체 제조 시 입자간 유동성을 저하시켜 충전밀도를 감소시키며, 이로 인하여 고밀도 성형체 제조를 어렵게 하고있다[3]. 또한 성

형 후에도입자 간 응집력이 낮아 성형체가 쉽게 부서지는 취약점을 지니고 있어, 이를 극복하고자 하는 다양한 성형 공정 개발에 대한 연구가 진행되고 있다.

현재 일반적으로 사용되고 있는 성형공정은 CIP(Cold Isostatic Press), HIP(Heat Isostatic Press), SPS(Spark Plasma Sintering) 등이 있으며, 그 중 CIP공정은 타 성형법으로 제작한 성형체와 비교하여 성형밀도가 높다고 보고 되고 있지만 소결 후 20% 이상의 큰 수축율을 나타내어 최종 제품 생산 시 정밀한 가공이 어렵다는 단점이 있다. 하지만 자기펄스압축성형장치는 금속 및 세라믹 나노분말 성형 시 국부적인 성형을 억제하고 분말전체에 고른 성형압력을 전달하여 높은 밀도의 성형체를 얻을 수 있어 소결 시에 소결온도 및 유지시간을 단축할 수 있고, 낮은 수축율의 소결체를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 기계적 특성을 개선할 수 있다고 보고되고 있다[4-9]. 또한, 짧은 성형시

*Corresponding Author : Soon-Jik Hong, TEL: +82-41-521-9387, FAX: +82-41-568-5776, E-mail: hongsj@kongju.ac.kr

Table 1. Experimental conditions (Mixing conditions, Sintering temperature and MPC pressure)

Sample No.	Compaction Pressure (GPa)	PVA (%)	PVA (g)	H ₂ O (g)	ZrO ₂ (g)	Sintering Temperature (°C)	Heating Rate (/min)
1	0.5	1.00	0.5	6	49.00	800/1000/1450	3/4
2	0.6	1.00	0.5	6	49.00	800/1000/1450	3/4
3	0.7	1.00	0.5	6	49.00	800/1000/1450	3/4
4	0.8	1.00	0.5	6	49.00	800/1000/1450	3/4
5	0.9	1.00	0.5	6	49.00	800/1000/1450	3/4
6	1.0	1.00	0.5	6	49.00	800/1000/1450	3/4
7	0.5	3.00	1.5	6	47.00	800/1000/1450	3/4
8	0.6	3.00	1.5	6	47.00	800/1000/1450	3/4
9	0.7	3.00	1.5	6	47.00	800/1000/1450	3/4
10	0.8	3.00	1.5	6	47.00	800/1000/1450	3/4
11	0.9	3.00	1.5	6	47.00	800/1000/1450	3/4
12	1.0	3.00	1.5	6	47.00	800/1000/1450	3/4
13	0.5	5.00	2.5	6	45.00	800/1000/1450	3/4
14	0.6	5.00	2.5	6	45.00	800/1000/1450	3/4
15	0.7	5.00	2.5	6	45.00	800/1000/1450	3/4
16	0.8	5.00	2.5	6	45.00	800/1000/1450	3/4
17	0.9	5.00	2.5	6	45.00	800/1000/1450	3/4
18	1.0	5.00	2.5	6	45.00	800/1000/1450	3/4

간으로 공정시간의 단축과 자동화가 가능하여 기존의 공정보다 경제성이 높은 장점을 가지고 있다.

본 연구실에서는 이러한 장점을 지니고 있는 자기펄스 압축성형장치를 이용하여 기존 연구에서 직경 20 mm를 갖는 성형체 및 소결체 제조 연구를 진행하여 65% 이상의 높은 밀도를 갖는 초기 성형체를 제조 하였으며[10], 이 후 소결 공정을 통해 기존의 덴탈블록보다 우수한 기계적 특성을 갖는 덴탈블록을 제조 하였으나, 현재 상용화 되고 있는 덴탈블록에 비해 면적이 좁아 사업화에 있어서는 한계가 있었다. 따라서 본 연구에서는 기존 연구 결과를 바탕으로 자기펄스압축성형공정을 이용한 직경 30 mm의 대면적 덴탈블록을 제조하는데 있어 지르코니아 분말과 점결제의 혼합비, 성형 압력, 소결 조건의 최적화를 확립하기 위하여 성형 및 소결 거동에 관한 연구를 수행하였다.

2. 연구방법

본 연구에서는 대면적 지르코니아 덴탈블록을 제조 하기 위해 덴탈블록의 소재로 가장 많이 응용되고 있는 3 mol% Y₂O₃를 첨가한 부분 안정화 지르코니아 분말을 사용하였으며, 지르코니아와 같은 세라믹 분말 자체로는 성형이 어려워 성형밀도의 증가와 성형 시 결합의 억제를 위해 지르코니아 분말에 점결제를 첨가하여 높은 성형압력에서도 결합이 없는 성형체를 얻고자 하였다. 또한 성형

체 제조를 위해 본 연구에서 사용된 자기펄스압축성형장치는 자기펄스 형성부분, 압력을 가하는 펀치, 성형 몰드로 구성되어 있고, 최대 약 4 GPa의 압력으로 300 μ s 내의 매우 짧은 시간에 초고압으로 성형할 수 있는 특징이 있다.

표 1은 자기펄스압축성형장치를 이용하여 대면적 지르코니아 덴탈블록 제조를 위한 실험 조건으로서 성형체 제조를 위해 지르코니아 분말의 점결제로 점결능이 우수한 PVA를 사용하였으며, PVA 점결제를 1.00, 3.00, 5.00, 10.00 wt%의 조건으로 다양하게 첨가하여 80°C에서 2시간 건조시켜 분말을 혼합 하였다. 연구 조건에 따라 혼합된 점결제와 지르코니아의 혼합 분말은 자기펄스압축성형장치를 이용하여 금형에 분말을 장입 후 자기펄스 성형압력 변화에 따른 치밀화 거동을 관찰하기 위해 초기압력을 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 GPa으로 변화시켜 판상 디스크 형태로 성형 하였다.

그림 1은 연구에 사용된 자기펄스 압축 성형에 사용된 금형의 형상으로 기존에 사용 된 금형과는 다르게 분리형으로 설계되었다. 이는 일반적으로 성형체 제조 시 성형체 이형과정에서 성형체와 금형사이에 큰 마찰력이 발생하여 마찰력에 의한 균열이 발생하기 때문이다. 따라서 이러한 성형체와 금형사이의 마찰력에 의한 균열을 최소화 하기 위해 금형을 분리형으로 제작하였다. 소결은 2단계에 걸쳐 진행하였다. 그 이유는 일반적으로 치과용 지르코니아 블록에는 2차 소결 된 지르코니아 블록과 1차 소결 된 지

Fig. 1. Photographs of Magnetic Pulsed Compaction mold (Dia 30 mm).

르코니아 블록의 두 가지 형태로 공급되는데, 2차 소결 된 지르코니아는 강도가 높아 가공이 어려워 소요되는 시간이 길지만 추가적인 소결이 필요하지 않고, 1차 소결 된 지르코니아 블록은 최종 소결과정에서 일어나는 수축으로 인해 정밀도가 떨어지거나 가공이 용이하여 대부분의 임상에서 1차 소결 지르코니아 블록을 사용하고 있기 때문이다. 이에 본 연구에서는 조건에 따라 제조된 성형체의 가공성 평가를 위한 실험으로서 공기 중에서 800, 1000°C의 소결온도로 2시간 유지하여 1차 소결을 진행하였으며, 블록의 완전 치밀화를 위해 1450°C의 고온에서 2시간 유지하여 완전소결 하였다. 또한 소결 승온속도는 분당 3, 4°C

로 설정하여 승온속도에 따른 소결체의 소결거동을 관찰하였다. 제조된 성형체와 소결체는 내경 20 mm의 크기를 갖는 성형체 및 소결체 제조 연구결과와 비교 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 연구에 사용된 지르코니아 분말의 미세조직으로서 분산성이 뛰어나고 입경, 형상, 입도 분포, 조성 및 순도의 제어가 용이하다고 알려진 수열합성법으로 제조된 분말을 사용하였으며 수 나노미터의 크기를 갖는 지르코니아 분말 입자가 구형으로 응집되어 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 2. SEM micrographs of ZrO_2 nano powder : (a) low magnification and (b) high magnification.

Table 2. Summary of research results illustrating the overall cracking behavior of MPC-ed and sintered block

Sample No.	Crack formation (MPC-ed Block)	Crack formation (After Sintering)	Sample No.	Crack formation (MPC-ed Block)	Crack formation (After Sintering)
1	Crack	-	10	Non Crack	Crack
2	Crack	-	11	Non Crack	Crack
3	Crack	-	12	Non Crack	Crack
4	Crack	-	13	Non Crack	Non Crack
5	Crack	-	14	Non Crack	Non Crack
6	Crack	-	15	Non Crack	Non Crack
7	Non Crack	Crack	16	Non Crack	Non Crack
8	Non Crack	Crack	17	Non Crack	Non Crack
9	Non Crack	Crack	18	Non Crack	Non Crack

일반적으로 지르코니아와 같은 세라믹 나노 분말을 고 밀도의 성형체로 제조하기 위해서는 높은 압력조건이 필요하지만 세라믹 분말의 가장 큰 단점인 난성형을 극복하기 위해서는 일정량의 점결제 첨가는 필수적이다. 이에 따라 본 실험에서는 지르코니아 분말의 난성형을 극복하기 위해 표 1의 조건과 같이 다양한 양의 PVA 점결제와 지르코니아 분말을 혼합하여 성형체를 제조 하였으며, 표 2와 같이 지르코니아 분말과 점결제의 함량, 성형압력, 소결온도, 승온속도에 따른 성형체 및 소결체의 균열양상을 관찰 할 수 있었다. 그림 3은 PVA함량 변화에 따라 제조된 성형체의 형상을 나타낸 그림이다. 본 연구실에서 기존에 진행되었던 직경 20 mm를 갖는 블록 제조 연구에서는 1.00 wt%PVA, 1.0 GPa의 조건에서 최적의 성형성을 보였으나, 본 연구에서는 성형체의 직경을 30 mm로 증가시켰더니 그림 3(a)와 같이 동일한 PVA(1.00 wt%) 첨가 조건에서도 균열 및 파괴가 일어난 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 일반적으로 높은 압력하에 제조된 성형체의 경우, 성형체 내부에 축적된 과도한 탄성에너지로 인해 성형체 이형과정에서 1.00 wt%PVA 조건인 그림 3의 (a)와 같이 쉽게 균열 및 파괴가 일어나기 때문이다. 하지만 3.00 wt%PVA가 첨가된 그림 3(b)와 같이 일정량의 점결제를 첨가하게 되면 과도하게 축적된 탄성 에너지를 이완시키기 때

문에 성형체 내부에 압축응력이 형성되어 균열 및 파괴를 방지했다고 판단된다[11]. 위와 같은 결과로 보아 직경 30 mm의 지르코니아 성형체 제조를 위해서는 최소 3.00 wt%의 PVA 점결제가 첨가되어야 한다는 것으로 판단된다.

위의 결과를 바탕으로 제조된 형상이 양호한 성형체는 앞서 말한 바와 같이 2단계에 걸쳐 소결을 진행하였다. 1차 소결온도는 800~1000°C로 1차 소결을 통하여 성형체보다 높은 밀도와 강도를 확보하여 덴탈블록으로서의 가공이 보다 용이하도록 하였다. 또한 1차 소결된 소결체는 완전 치밀화를 위해 1450°C의 고온에서 2차 소결이 진행되었다.

그림 4는 PVA 함량에 따라 제조된 성형체의 소결 후 형상으로서 직경 30 mm의 양호한 형태를 갖는 성형체를 1000°C에서 1차 소결 후 관찰한 결과이다. 앞서 3.00 wt%PVA 첨가조건에서 양호한 성형체를 얻을 수 있었으나, 1차 소결 후 그림 4(a)와 같이 소결과정 중 발생된 균열에 의해 파괴가 일어난 것을 알 수 있었다. 이러한 이유는 최소 3.00 wt%의 점결제 함량이 성형체 제조 시에는 효과적이었으나 성형체 내부에 축적된 과도한 탄성에너지가 소결 시 열에 의해 풀리면서 발생하는 균열을 방지하지 못하여 그림과 같이 파괴된 것으로 판단된다[12]. 이러한 결과로 보아 소결과정 중 소결체의 파괴를 방지하기

Fig. 3. Variation of shape of the MPC-ed bulks with PVA weight percentage : (a) 1.00 wt%PVA and (b) 3.00 wt%PVA.

Fig. 4. Variation of shape of the sintered bulks with PVA weight percentage : (a) 3.00 wt% PVA, 1000, (b) 5.00 wt% PVA, 1000 and (c) 10.00 wt% PVA, 1000.

Fig. 5. Variation of shape of the sintered bulks with sintering temperature and heating rate: (a) 3.00% PVA, 800, 4°C/min, (b) 3.00% PVA, 800, 3°C/min and (c) 5.00% PVA, 1450, 3°C/min.

위해서는 소결조건의 변화(소결온도, 승온속도) 및 성형체 제조 시의 PVA함량 증가 등을 통하여 균열을 최소화 할 수 있는 조건 확립이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 1차 소결온도가 높아지면 보다 큰 수축으로 인해 균열이 야기 되는 현상을 방지하기 위해 1차 소결온도를 낮추었으며, 빠른 가열속도에 의한 등은 소결에서 관찰되는 균일한 소결을 벗어나 특정한 부위에 소결응력이 집중되어 균열이 발생되는 것을 방지하고자 승온속도를 낮추어 연구를 진행하였다. 또한 PVA점결제의 함량을 보다 증가시켜 형상이 양호한 소결체를 제조하고자 하였다.

그림 4의 (b)와 (c)는 점결제의 함량변화에 따른 소결체의 형상으로서 5.00 wt%PVA를 첨가한 그림 4(b)의 조건에서는 소결 후 양호한 소결체를 얻을 수 있었으나 10.00 wt%PVA를 첨가한 그림 4(c)의 경우에는 소결 과정 중 균열 및 파괴가 일어난 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 성형체 제조 시에 점결제의 첨가량이 증가하면 성형성은 증가하지만 소결 시에 과도하게 첨가된 점결제가 다량 증발하면서 표면에 기공을 형성시켜 소결 과정에서 기공을 중심으로 소결체의 균열을 야기하는 것으로 판단된다[13]. 그림 5는 소결온도와 승온속도에 따른 소결체의 형상을 나타낸 그림으로서, 그림 5(a)는 1차 소결 온도를 보다 낮은 800°C에서 진행한 결과이다. 이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같이 보다 낮은 1차 소결 온도는 소결에 의해 발생하는 수축을 최소화 시킴으로써 균열 발생을 방지했다고 판단된다[13]. 그림 5(b)는 승온속도를 기존 승온속도 조건인 분당 4°C에서 분당 3°C로 낮추어 소결을 진행한 조건의 소결체 형상으로서 그림 5(a)의 조건과 비교 시 균열의 전파가 파괴에 이르는 않고 표면적인 균열만 나타난 것을 알 수 있었다. 이러한 이유는 1차 소결 시 느린 승온 속도는 특정한 부위에 소결응력이 집중되어 균열이 발생하는 것을 방지했기 때문이다. 이러한 결과로 보아 대면적 블록을 제조 하기 위해서는 고밀도의 성형체를 얻기 위한 높은 성형 압력, 1차 소결 온도, 승온 속도 등도 중

요하지만 무엇보다도 분말에 첨가되는 점결제의 함량이 가장 중요한 요소라고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 직경 30 mm를 갖는 블록을 제조 하기 위해 성형과 1차 소결 공정 시 최적의 조건은 약 5.00 wt%의 PVA 점결제를 첨가한 경우이며, 이는 균열 및 파괴가 없는 가장 양호한 소결체를 제조할 수 있는 조건이라고 판단된다. 이후 완전치밀화를 위해 1450°C에서 분당 3°C의 승온속도로 2차 소결을 진행한 결과 그림 5(c)와 같이 최대밀도 99%를 갖는 양호한 대면적 블록 소결체를 제조 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 고밀도를 갖는 성형체 제작이 가능한 새로운 공정인 자기펄스압축성형장치를 이용하여 지르코니아 나노분말을 성형하고 2단계에 걸친 소결공정으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 자기펄스압축성형공정을 이용하여 직경 30 mm를 갖는 균열이 없는 양호한 성형체를 제작 하기 위해서는 약 3.00 wt%이상의 PVA가 첨가되어야 한다.
2. 1차 소결온도와 승온속도의 조절로 파괴 단계까지 이르는 균열전파를 억제 할 수 있었으나, 균열이 없는 직경 30 mm의 성형체와 소결체를 제조하기 위해서는 점결제의 함량조절이 필수적이다.
3. 균열이 없는 양호한 소결체를 제조 하기 위해서는 약 5.00 wt%이상의 점결제가 첨가되어야 하나 과도한 점결제의 첨가는 소결과정 중 점결제의 증발로 인한 가스 발생으로 기공이 형성되어 기공을 중심으로 균열을 야기한다.
4. 자기펄스압축성형공정을 이용하여 대면적 지르코니아 덴탈블록 제조를 위한 분말혼합, 성형, 소결의 최적 조건으로는 5.00 wt%의 PVA첨가량, 1.0 GPa의 성형압력, 1000°C의 1차 소결온도, 3°C/min의 승온속도이다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업(과제번호 :10030810)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] W.C. Wagner: J. Prosthet. dent., **76** (1996) 140.
- [2] K. H. Meyenberg and P. Scharer: J. Esthet. Dent., **9** (1963) 849.
- [3] H. C. Park and Frank L. Riley: J. Kor. Ceram. Soc., **29** (1992) 489 (*Korean*).
- [4] H. Y. Park and M. Fatih Kilicaslan, S. J. Hong: Powder Technol., **224** (2012) 360.
- [5] Rumman Md. Raihanuzzaman, J. W. Song and S. J. Hong: J. Alloys and Compd., **536** (2012) 211.
- [6] J. S. Park, H. S. Kim, K. S. Lee, J. G. Lee, C. K. Rhee and S. J. Hong: J. Kor. Powd. Met. Inst., **16** (2009) 223 (*Korean*).
- [7] J. H. Kim, Rumman Md. Raihanuzzaman, J. K. Lee, M. K. Lee, C. K. Rhee, H. S. Kim and S. J. Hong: Mater. Trans., **52** (2011) 1156.
- [8] Rumman Md. Raihanuzzaman, J. H. Kim, J. K. Lee, J. S. Yoon, H. T. Son and S. J. Hong: Powder. Technol., **225** (2012) 227.
- [9] J. G. Lee, M. K. Lee, S. J. Hong, H. W. Lee, S. P. Pyun and C. K. Rhee: Mater. Letter, **64** (2010) 35.
- [10] H. Y. Park, M. Fatih Kilicaslan and S. J. Hong: Mater. Chem. Phys., (2012) Under review.
- [11] H. S. Kim, J. G. Lee, C. K. Rhee, J. M. Koo and S. J. Hong: J. Kor. Mater. Res., **18** (2008) 8 (*Korean*).
- [12] H. S. Kim, J. K. Lee, C. K. Rhee and S. J. Hong: Mater. Trans., **51** (2010) 578.
- [13] R. M. German, Sintering theory and practice, John Wiley & Sons, (1996).