人工齒冠用 Glass-Ceramics의 結晶化에 關한 硏究

지산간호보건전문대학 치기공과
정 인 성

Abstract

A Study on the Crystallization of Glass-Ceramics for Dental Crown

In Sung Chung

Dept. of Dental Laboratory Technology, Jisan Junior College

Glass ceramics for crown were prepared by adding 3~11 wt% TiO2 to the weight percent composition of 34.7 CaO, 27.8 SiO2, 18.3P2O5, 12.6MgO and 6.6 TiO2.

The starting glasses were prepared by melting the powdered batch in alumina crucible at 1350~1400 for 1 hr and then quenching into a distilled water.

The nucleation and crystallization of the crystalline glass ceramics for crown were studied by DTA, SME and X-ray diffraction analysis.

Frit containing 9.11 wt% TiO2 had crystallization temperature of 850~1075 and major crystalline phase was identified by X-ray diffraction as diopside(CaO-MgO-2SiO2).

Activation energies for the crystallization processes were obtained from DTA by varing rates for the fits, and were calculated from modified Ozawa and Kissinger equations. Activation energy for the crystallization processes of the S-4 frit was 489.6 KJ/mol.

차 례

Ⅰ. 서 론

인공치관 제작재료로는 레진, 금속, 석영-장석계 도재 등이 주로 사용되어 왔다[1~3,6]. 이중에서도 도재는 레진과 비교해서 기계적 성질이 우수하고, 변색이 되지 않는다는 장점을 갖고 있다. 그리고 금속과 비교해서는 유해한 금속이온의 용출이 없으며, 자연치와 비슷한 색조와 투명성을 갖는다는 장점을 갖고 있다[1~6].

그러나 도재를 사용하여 제작하는 도재 용착주조관에 있어서는 금속에 도재를 용착시켜 제작하기 때문에 치경부위에서 금속이 노출되며, 금속 하부구조와 opaque분말의 불투명성 때문에 자연치와 꼭같게 제작할 수 없다는 기술상의 문제점을 갖고 있다. 또한 도재 자켓관에서도 금속 하부구조 없이 도재 만으로 제작하기 때문에 심미성에 있어서는 자연치와 거의 같게 재현할 수 있다는 장점은 갖고 있으나, 강도가 약하다는 문제점을 갖고 있다[5].

인공치관 제작재료로써 심미성에 있어서 자연치와 같고, 교합압에 견딜 수 있는 물리적 특성을 가지며, 구강내 조건에서 물성변화가 없는 신소재의 개발이 요구되고 있으며, 그와 같은 요구에 의해 개발되어진 것이 인공치관용 결정화 유리이다.

결정화 유리는 비정질의 유리 matrix 내에 열처리에 의하여 적절한 결정을 석출시킨 다결정 고체이며[8] 결정화 유리는 고온내열 충격재료, 고강도 기계재료, 건축용 재료, 전기 전자재료, 핵공학 재료, 항공우주 산업용 재료, 생의학적 재료 등으로 나누어 진다[7,8].

인공치관용 결정화 유리는 생의학적 재료에 속하며 생의학적 재료 중에서도 불활성 bio-glass에 속한다. 인공치관용 결정화 유리는 (1) lost-wax법에 따라 주조가 가능하고 절삭 가공성이 좋고 형태부여가 용이하다. (2) 심미성이 뛰어나다. (3) 강도가 높다. (4) 적합성이 좋다. (5) 열전도율이 낮아 치수의 온도자극이 적다. (6) 생체 친화성이 높다. (7) 자연치와 유사한 X-선 투과성을 갖는다. 등의 특징을 갖고 있어[5] 심미성 회복이 요구되는 전치부 보철 제작재료로써 뛰어난 가능성을 가진 재료로 큰 기대를 모으고 있다.

현재 개발되고 있는 인공치관용 결정화 유리는 조성에 따라 SiO_2계와 $CaO-P_2O_5$계로 대별할 수 있으며 유리에서 석출된 결정의 종류에 따라 SiO_2계의 운모계, $C_3O-P_2O_5$계의 인산 칼슘계, apatite계로 나눌 수 있으며[5] 현재까지 연구 개발된 인공치관용으로 적합한 유리로는 (1)금운모($K_2Mg_2SiO_3O_{22}F$)를 석출한 $K_2O-MgO-MgF_2-SiOa$계 결정화 유리, (2)금운모($K_2Mg_2Si_3O_{22}F$)를 석출한 $K2O-MgO-B_2O_3-AI_2O_2-SiO_2-F$계 결정화 유리, (3)금운모($NaMg_3(Si_3AIO_{10})F_2$)와 β$Li_2O-Al_2O_3-4SiO_2$를 석출한 $Ll_2O-Na_2O-MgO-ZnO-Al_20_3-TiO_2-SiO_2-F$계 결정화 유리, (4) β$CaO-P_2O_5$를 석출한 $CaO-Al_2O_3-P_2O_5$계 결정화유리, (5) Apatite ($Ca_{10}(PO_4)_5(O,F_2)$)를 석출한 $MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5$계 결정화 유리, (6)Apatite와 diopside ($MgO-CaO-2SiO_2$), β3 $CaO-P_2O_5$를 석출한 $MgO-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-CaF_2$계 결정화유리 등이 제안되고 있다[1].

인공치관용 결정화 유리의 합성에 관한 최근 연구동향을 보면 1983년 하조웅, 정형진[15]의 인공치아용 수산화인산칼슘 요업체의 제조와 1984년 Kiharaft Watanabe[17]의 calcium phosphate glass-ceramics crown의 개발과 1985년 Kokubo, Ito, Shigematsu, Sakka[17] 등의 apatite가 석출되는 $MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5$계 결정화 유리의 개발, 그리고 1986년 김병호, 박인용[16]

의 $CaO-P_2O_5$계 결정화 유리로 된 생체세라믹스의 합성에 관한 연구 등이 있다. 1989년 Kokubo, Sakka, Sako, Ikejiri[1] 등의 Apatite, $MgTiO_3$를 함유한 결정화 유리의 합성에 관한 연구와 日野 年澄, 丸山 剛郎[5] 등의 인공치관용 결정화유리에 관한 연구 등이 있다. 그리고 개발된 castable glass ceramics를 이용한 임상실험에 관한 보고 등이 있다[19-22].

그러나 인공치관재료로써 모든 구비조건을 갖춘 결정화 유리를 얻기란 쉬운 일이 아니다. 이상적인 인공치관용 결정화 유리를 얻기 위해서는 결정화 유리의 특성은 주요석출결정상과 미세구조에 의해 결정된다는 이론[20]에 따라 유리의 화학조성과 핵생성제 그리고 열처리조건등에 따른 결정화 기전과 물성에 관한 연구가 필요하다[11-14].

결정화 유리의 결정화 기전과 물성을 연구하는 데는 DTA와 X-선 회절 분석을 주로 이용하며 많은 연구가[42~47]들이 최근까지 glass-ceramies의 결정화 속도 및 물성을 DTA와 X-선 회절 분석으로부터 밝히고 있다.

McMillan, Partridge 등[23~26]에 의하여 glass-ceramics에 대한 연구와 제품이 개발되면서 여기에 따른 기초 연구로써 Uhlmann 등[27~40]에 의하여 유리의 결정화 과정 및 속도에 관한 연구가 활발히 진행되었다.

일반적으로 유리의 결정화 속도는 Avrami의 핵형성 및 결정 성장속도식에 따르며 Arrhenius의 온도 의존식을 적용하여 정리하고 있다[28~34]. 최근 Buri, Sakka, Marotta 등에 의하여 분말유리 고체유리에 대한 결정화 기구 및 활성화 에너지를 Avrami 속도식을 적용하여 비등온적 방법으로 열분석에 의하여 해석하고 있다[27~32,43~47]. 유리의 결정화 과정에 따른 제반 물성점은 DTA상에 나타나며, 특히 연화점, 융착점, 결정화개시점 및 최대 결정화 peak점 등은 화실하게 나타난다[41,42~44]. DTA 가열속도와 시료의 비표면적의 크기에 따른 결정화 Peak 온도의 이동을 이용하여 유리의 결정화 과정을 규명해 왔다[42~45].

현재 $MgO-CaO-SiO_2-TiO_2-P_2O_5$계 유리의 결정화 과정에 미치는 열처리 효과 및 화학조성의 영향을 계통적으로 연구한 논문은 그리 많지 않다.

본 연구에서는 자연치에 가까운 외관 및 뛰어난 생체 친화성과 동시에 높은 기계적 강도를 가질 것으로 기대되는 $MgO-CaO-SiO_2-TiO_2-P_2O_5$계 결정화 유리를 선택하였으며, 기초유리의 기본조성은 $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$-$3CaO \cdot P_2O_5$-$SiO_2$계 유리의 상태도에서 공융점에 해당되는 조성을 기초로 하여 40wt% $3CaO-P_2O_5$, 50wt% $CaO-MgO-2SiO_2$, 10wt% $MgO-TiO_2$ 비율로 조성한 후 TiO_2 3 11wt%를 첨가하여 인공치관보철 제작에 적합한 결정화 유리조성을 찾아내고 열처리조건을 구하고자 하였다. 그리고 이 계에서 조성 및 열처리 변화에 따른 유리형성 온도범위, 생성된 결정의 종류 및 결정화 과정을 관찰하고 결정화에 대한 활성화에너지를 DTA 분석, X-선 회절 분석, 전자 현미경 관찰 등을 통하여 비교분석하였다.

II. 문헌조사 및 이론

1. 결정화 유리

결정화 유리란 비정질의 유리 matrix 내에 열처리에 의하여 적절한 결정을 석출시킨 다결정 고체를 말하며 유리와 소결체의 복합성을 띠고 있다[25~26,48]. 따라서 물성도 유리와 소결체의 단점들을 보완하고 있다고 할 수도 있다. 결정화 유리내의 결정상들은 균일한 glass matrix로부터 결정성장에 의하여 제조되며, 이 과정은 대부분의 결정재료들이 원래 조성에서 준비되는 전통 Ceramics와는 구별된다[48~51].

또 결정화 유리는 상당한 양의 주 결정상을 갖고 있기 때문에 비결정질인 유리와도 엄연히 구별된다[48~51]. 이러한 결정화 유리를 glass-ceramics라 한다. 즉 glass-ceramics는 일단 유리상태로 존재하는 물체를 결정화시킨 것이다.

대부분의 유리를 적절한 온도에서 충분한 시간동안 열처리를 하면 실투와 결정화가 일어난다는 것을 이미 오래 전부터 알고 있었지만 실제 glass-ceramics의 발달은 비교적 최근이다[48~51].

1959년 영국의 McMillan, Partridge, Hodgson 등[23~26,48]이 연구하기 시작하여 1961년에 미국의 Corning glass Co.에서 개발한 초 내열 고강도 유리인 pyroceram은 핵생성제를 함유하는 $LiO_2-Al_2O_3-SiO_2$계 유리를 결정화시킨 것이다.

Pyroceram, Neo-ceram 등은 투명하고 zero 팽창성의 재료로 stove의 전면유리와 직화용 유리식기, 각종 열기기 및 장치의 열선투과 재료, 반사 망원경 기체, lazer, radome 등에 이용되고 있다. Neo-ceram 11은 백색의 저팽창성 재료(a=10×10-7/℃)로 전자 range의 봉판이나 turntable, 전자 조리기의 top-plate 등에 이용되고 있다. 이와 같이 저팽창성 판이나 초정밀기기 및 장치의 zero 팽창성 구성재료로 널리 사용될 가능성이 크다. 즉 적당량의 첨가제와 일정한 열처리 과정을 거쳐 유리 상태에서 변화되어진 glass-ceramics는 외형적으로도 변화하지 않을뿐만 아니라 열적, 기계적 성질 등 제반특성이 향상되어짐을 나타낸다. 유리 사용상의 약점인 외부충격에 의해 쉽게 깨지는 상을 현저하게 감소 또는 제거할 수 있으며 론치에 가까운 재료강도치를 지닌 물질을 제조 할 수가 있다.

Glass-ceramics가 기존 유리나 기존의 coramic 제품들에 비하여 많은 장점을 나타내고 있는 이유는 원료의 배합에서부터 열처리 과정을 거친 결정화 과정에 이르기까지의 과정에서 각기 다른 특성치를 나타내게 할 수 있는 여러가지 요인들을 인위적으로 조정할 수 있다는 사실이다. 원료조정, 결정화율, 결정의 종류 및 크기 등을 선택적으로 변화시켜서 최종적으로 사용시에 요구되어지는 전기 절연성, 유전율, 기계적 강도 등의 성질을 지닌 제품을 생산할 수가 있다.

현재 시판되는 제품은 고온내열 충격 재료, 고강도 기계 재료, 건축용 재료, 전기 전자 재료, 핵공학 재료, 항공우주 산업용 재료, 생체재료 등으로 크게 나누며, Table 1에 모유리의 기초 조성 및 석출 결정상의 종류를 나타내었다.

Table 1. Glass-ceramics products

Section	Parent glass	Main crystalline phase
1. Low-expan-materials	LiO_2-Al_2O_3-SiO_2	a-spondumens+solid solution
	LiO_2-Al_2O_3-SiO_2	β-quartzs S.S
	LiO_2-Al_2O_3-SiO_2	β-spodumene S.S+mullite
2. Mechanical engineering materials	LiO_2-Al_2O_3-SiO_2	$LiO_2 \cdot 2\,SiO_2$
	ZnO-Al_2O_3-SiO_2	Keatite
	MgO-Al_2O_3-SiO_2-NiO	Ni-spinel
3. Construction materials	Na_2O-Al_2O_3-SiO_2	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
	BaO-Al_2O_3-SiO_2	$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
	CaO-Al_2O_3-SiO_2	
4. Eletrical materials	(frit seal)	
	PbO_2-ZnO-B_2O_2	$2\,PbO \cdot ZnO \cdot Ba_2O_3$, a-$PbO \cdot B_2O_3$
	ZnO-B_2O_3-SiO_2	$2\,ZnO \cdot SiO_2$(willemite)
	(dielectric and magnetic)	
	MgO-Al_2O_3-SiO_2	$2\,MgO \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 5\,SiO_2$(cordierite)
	BaO-Al_2O_3-SiO_2	$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
	BaO-B_2O_3-Fe_2O_3	$BaFe_2O_4$
	PbO-B_2O_3-TiO_2	$PbTiO_3$(perovskite)
5. Nuclear waste material	Na_2O-CaO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2	$CaTiSiO_5$(sphene)+rutile
6. Aerospace engineering materials	MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2	cordierite+quartz+rutile
7. Medical materials	Na_2O-CaO-P_2O_5-SiO_2	$CaO \cdot P_2O_5$(apatite)
	Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2	$CaO \cdot SiO_2$(wollastonite)

2. 생체재료

생체조직은 근육 및 혈관과 같은 연조직과 뼈, 관절 및 치아와 같은 경질조직으로 구분될 수 있다. 이와 같은 생체조직이 내부질환이나 외상에 의하여 손상되었을 때 이 생체조직을 복원시키는데 사용되는 생체적합성 대체재료를 생의학적 재료 또는 생체재료로 줄여서 호칭하고 있다.

연조직은 주로 유기 및 생물고분자 재료가 활용대상으로 연구되고 있으나 경질조직의 경우는 종래에는 금속이 사용되었으나 부식문제 등 부작용 때문에 점차로 무기질 재료, 즉 세라믹스재료나 유기재료로 대체되어지고 있다.

이와같은 생체대체재료 임상에서 수술로 생채내에 이식하기 때문에 생체이식재료, 즉 bio-implant 재료로도 호칭되어지고 있다. 뼈, 관절 및 치근에 사용할 수 있는 bio-implant재료의 요구조건은 다음과 같다[9].

1) 생물학적 조건
   (1) 독성 및 발암성 위해작용이 없을 것.
   (2) 생체조직과 양호한 친화성을 지닐 것.
   (3) 주위의 경조직과 강한 화학결합을 형성시킬 것.
2) 기계적 조건
   (1) 경조직과 대등하거나 그 이상의 기계적강도를 발현시킬 것.
   (2) 경조직과 대등한 탄성율과 경도를 발현시킬 것.
   (3) 관절재료의 경우는 내마모성이 우수할 것.
3) 기타 조건
   (1) 성형, 가공이 용이할 것.
   (2) 소독이 용이할 것.
   (3) 치관재료의 경우는 천연치아와 유사한 색상과 투명성을 지닐 것.

1) Bio-gloss

Bio-glass는 불활성 bio-glass와 표면활성 bio-glass로 나누어 생각할 수 있다. 이 중 불활성 bio-glass는 치관재료나 골재료로 사용하는 것들이다.

치관재료로는 레진, 금속, 석영-장석계 도자기 재료 등이 주로 사용되어 왔다. 이 중에서도 도재는 레진에 비하여 기계적 성질이 우수하고 변색이 되지 않으며, 금속에 비하여 유해한 이온용출이 없어서 천연치와 비슷한 색조와 투명성을 갖는다. 그러나 이 도재는 소성시 큰 체적수축을 나타내기 때문에 정화한 치수의 제품을 얻기가 곤란하다. 이 문제점을 보완하기 위하여 소개된 재료가 K_2O-MgF_2-MgO-SiO_2계 결정화 유리이다. 이 계의 유리용융물을 성형한 후 열처리를 하면 유리 중에 많은 운모 결정이 석출하게되고 각종 물성은 천연치의 에나멜 성질과 매우 유사하다.

알루미나는 인공치근, 관절 등에 널리 사용되고 있다. 그러나 이것은 성형 및 소성과정이 용이하지가 않다. 이 점의 보완을 위한 대체재료로 중국에서 MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-CaF_2계 결정화 유리가 개발되었다. 이 결정화 유리도 알루미나와 비슷한 생체 친화성을 나타내고 높은 기계적 강도 그리고 마모성이 뛰어나다고 보고되고 있다.

불활성 bio-gloss는 생체 조직과 좋은 친화성을 나타내지만 주변의 뼈와 화학결합을 하지 않으므로 물리적 고정방법을 사용하는데 이 방법 보다는 뼈와 직접 화학결합을 이루는 것이 가장 바람직하다. 이것을 표면활성 bio-class라고 한다.

Bio-glass는 미국 프로리다대학의 Hench[9]에 의하여 연구가 주도되어 과거 10여년 동안 세계 각국에서 맹렬히 연구되어졌다. 이 연구의 결과는 생체친화력은 대단히 우수하나 이 재료를 단독으로 인공뼈, 치근 및 인공관절용 재료로 직접 사용하기에는 기계적 강도가 부족한 것으로 알려졌으며, 이를 보완하기 위해서는강도는 높으나 생체친화력이 취약한 금속이나 산화물 세라믹스 재료의 표면에 이 bio-glass를 도포하여 기계적 강도와 생체친화력을 동시에 증진시키는 방향으로 연구개발이 진행되고 있으며 이 연구결과의 일부는 인공치근, 재료로 이미 임상에 활용되고 있다. Hench[9]가 연구한 유리의 조성은 Table 2와 같다.

Table 2. Chemical composition of bio-glass prepared by Hench[9] (mole %)

Sept. compo.	SiO_2	P_2O_5	CaO	Na_2O
42 S 5.6	42.1	2.6	29.0	26.3
46 S 5.2	46.1	2.6	26.9	24.4
(45 S 5)				
49 S 4.9	49.1	2.6	25.3	23.0
52 S 4.6	52.1	2.6	23.8	21.5
55 S 4.3	55.1	2.6	22.2	20.1
60 S 3.8	60.1	2.6	19.6	17.7

2) Bio glass ceramics

Bioglass 재료의 취약한 기계적 강도를 보완하기 위한 다른 또 하나의 연구개발은 Hench9)등이 제안한 bio glass ceramics 재료이다. Glass ceramics 재료는 유리 속에 핵형성이나 유리의 분상을 촉진시킬 수 있도록 유리의 조성을 조정하고 이를 10^{12}~10^{7} poises의 점도를 발현시킬 수 있는 온도구간에서 열처리함으로써 결정입자의 크기가 0.1㎛ 10㎛, 결정도가 50% 95% 정도로 미세하고 균일한 결정체로 결정화시킨 것으로 모유리보다 2 3배 강한 강도를 발현시키는 재료이다.

이와 같은 bio-glass ceramics의 주 결정상은 수산화아파타이트의 OH기 대신에 불소를 대치시킨 $Ca_{10}(PO_4)_6(O,F_2)$의 불소아파타이트이며 이를 위하여 모유리 성분 중에 불소화합물을 첨가시켜 제작한다. 이들 결정화 유리는 대개 Na_2O-K_2O-MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5-F로써 유리 형성이 용이하고 아파타이트 결정상 형성이 쉬우며 생체내에서 친화력이 우수하도록 화학조성을 조정한 것들이었다. 대표적인 화학조성은 Na_2O 4.8, K_2O 0.4, MgO 2.9, CaO 20.2, $Ca_3(PO_4)_2$ 25.5, SiO_2 46.2wt% 이다.

일반적으로 이 바이오결정화 유리질재료의 모유리는 1500°C에서 용융하며 결정화는 750°C 부근에서 열처리 한다. 이와같은 결정화 유리는 생체친화력은 우수하며 기계적 강도도 bio-glass보다 개선되었지만(전단강도 1,500kg/㎠,압축강도 5,000kg/㎠) 아직도 인공뼈, 관절 및 치근으로 사용하기에는 기계적특성이 더욱 개선되어져야 한다.

최근 일본에서는 bio glass ceramics가 치아의 치관재료로 사용되고 있어 주목을 받고 있다. 이 재료를 모유리의 용융점 이상에서 주형속에 spin casting을 한다음 이를 서서히 냉각시킴으로써 결정상 함유량은 비교적 적고 유리질함량은 많이 형성되도록 조절하여 거의 천연치아의 에나멜과 흡사한 재질감, 색감 및 기계적 특성을 발현시킬 수 있으므로 가장 이상적인 인공치관 제작재료로 각광을 받고 있다.

교또대학교 화학연구소의 Kokubo교수의 연구로서 MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5계 결정화 유리를 개발하였는데 모유리를 미세한 분말로 분쇄한 다음 이를 가압성형한 다음 1050°C 1200°C의 온도구간에서 소결함으로써 치밀한 소결체 내부에 미세한 apatite 결정입자가 침출되고 또한 섬유상의 β-wollastonite 결정이 무질서하게 형성됨으로써 잔류 유리상과 함께 일종의 복합재료를 형성시킨 것이다. 이 재료는 기계적 강도가 매우 높아 전단강도가 2,000kg/㎠, 압축강도가 10,000kg/㎠에 달하며 생체 친화력도 대단히 우수한 것으로 판명되었다[9].

3) 인공치관용 Glass-ceramics

인공치관용 결정화 유리는 생 의학적 재료에 속하며 생의학적 재료 중에서도 불활성 bio-glass에 속한다[6,9].

인공치관용 결정화 유리는 (1) lost-wax법에 따른 주조가 가능하고 절삭 가공성이 좋고 형태부여가 용이하다. (2) 심미성이 뛰어나다. (3) 강도가 높다. (4) 적합성이 좋다. (5) 열전도율이 낮아 치수의 온도자극이 적다. (6) 생체 친화성이 높다. (7) 자연치와 유사한 X-선 투과성을 갖는다 등의 특징을 갖고 있어[5] 심미성 회복이 요구되는 전치부 보철 제작재료로써 뛰어난 가능성을 가진 재료로 큰 기대를 모으고 있다. 현재 개발되고 있는 인공치관용 결정화 유리는 조성에 따라 SiO_2계와 CaO-P_2O_5계로 대별 할 수 있으며 유리에서 석출된 결정의 종류에 따라 SiO_2계의 운모계, CaO-P_2O_5계의 인산칼슘계, apatite계로 나눌 수 있으며[5] 현재까지 연구개발된 인공치관용으로 적합한 유리로는 (1) 금운모($K_2Mg_2SiO_3O_{22}F$)를 석출한 K_2O-MgO-MgF_2-SiO_2계 결정화 유리, (2) 금운모(K2$Mg_2Si_3O_{22}F$)를 석출한 K_2O-MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2계 결정화 유리, (3)금운모($NaMg_3(Si_3AIO_{10})F_2$)와 β-sposium(Li_2O-Al_2O_3,-SiO_2)을 석출한 Li_2O-Na_2O-MgO-ZnO-

Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-F계 결정화 유리, (4) βCaO-P_2O_5를 석출한 CaO-Al_2O_3-P_2O_5를 석출한 CaO-Al_2O_3-P_2O_5계 결정화 유리, (5) Apatite ($Ca_{10}(PO_4)_5(O,F)$)를 석출한 MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5계 결정화 유리, (6) Apatite와 diopside(MgO-CaO-2SiO_2), β3CaO-P_2O_5를 석출한 MgO-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-CaF_2계 결정화 유리 등이 제안되고 있으며, 외국에서 연구

Table 3. Comparison of castable glass ceramic

Products	DICOR	Mica castable glass ceramic	OCC	CPCC	CPM	CERA-PEARL	$MgTiO_3$ apatite ceramic	BIORAM-C
Composition	SiO_2 K_2O MgO MgF_2 Al_2O_3 ZrO_2	SiO_2 B_2O_3 Al_2O_3 K_2O F	LiO_2 Al_2O_3 MgO Na_2SiF_5 SiO_2 ZrO_2 TiO_2 Y_2O_3 CeO_2 FeO_3 NiO	CaO P_2O_5 mol % 1.1	CaO P_2O_5 mol% 0.5	CaO P_2O_5 MgO SiO_2 F mol% 1.67	CaO P_2O_5 Mg TiO_2 mol% 1.67	CaO P_2O_5 MgO SiO_2 Al_2O_3 B_2O_3 F_2O
Crystal structure	Mica	Mica	Mica β-sposium	β-CaO -P_2O_5	CaO-P_2 O_5	Apatite	Apatite MgO-CaO 2 SiO_2	Apatite β-CaO-P_2O_5 MgO-CaO-2 SiO_2
M.P(℃)	1370	1100～1200	1250	1100～1200	1300	1460	1400	1500
Ceraming (min)	0 (90) 1075(360) 200(60)	400 (45～70) 750	750(120) 900(25)	0 750	670	750 870(60)		500 910(120)

개발되고 시판되고 있는 castable glass ceramic은 Table 3과 같다.

위 재료 중에 SiO_2계의 대표인 Dicor와 CaO-P_2O_5계의 대표인 Bioram-C에 관해 알아보면 Dicor는 SiO_2 61%, K_2O 14%, MgO 12%, MgF_2 8%, ZrO_2 5% 외에 Al_2O_3, Na_3O, B_2O_3로 구성되어 있으며, 주조온도는 1360℃이고 주조시는 부정기형의 비정질의 유리상 구조를 갖고 있지만 그 후 ceraming이라 불리는 1075℃에서 6시간의 결정화 열처리에 따라 약 55 vol%의 mica결정이 석출되어 소정의 물성을 얻게된다. Bioram-C는 SiO_2 50%, Al_2O_3 10%, P_2O_5 10%, CaO 20%, MgO 10%로 구성되어 있으며 1500 ℃에서 주조후 910℃에서 2시간 ceraming을 하면 apatite, whitlockite(β3 CaO-P_2O_5), diopside(CaO-MgO-2SiO_2) 결정이 30～40 vol% 석출되어 소정의 물성을 얻게 된다[5]. Dicor와 Bioram-C의 물리적 특성은 Table 4와 같다.

Table 4. Physical property date[5]

	Dicor	Bioram-C	Dental porcelain	Enamel
Density(g/cm²)	2.7	2.7	2.4	3.0
Refractive index	1.52			1.65
Translucency	0.56		0.27	0.48
Thermal condu.(cal/s/cm²/℃/cm)	0.0040		0.0030	0.0022
Coefficient expan(×10^{-6}/℃)	7.2	6.3	8.0	<11.4>
M.O.R(MPa)	152	245	75.9	10.3
Compressive streng.(MPa)	828	980	172	400
Modulus elasticity(GPa)	70.3	83.7	82.8	84.1
Knoop hardness(KHN_{10})	362	620*	460	343

(* : vickers Hardness(kg/mm²))

인공치관용 결정화 유리의 합성에 관한 연구 내용을 살펴보면 1984년 Kihara, Watanabe[17]는 calcium phosphate glass ceramic는 용융온도보다 약간 높은 온도에서 점조도가 급격히 낮아져 casting이 가능하며, 열처리에 의해 매우 미세한 결정입자를 갖는 결정화 유리로 변환되어 우수한 기계적 특성을 얻을 수 있다고 보고 하였다. 그리고 Ca/P ratio가 감소하면 용융온도가 낮아지며, Ca/P ratio를 낮추면 용융시 점조도가 낮아져 납형과 거의 같은 주조체를 얻을 수 있다고 밝혔다. 그러나 Ca/P ratio를 너무 낮추면 유리내에 기포가 발생된 결정체를얻게되며, 화학적 내구성이 감소한다고 밝힌 바 있다. 1985년 Kokubo, Ito, Shigematsu, Sakka18)는 apatite를 석출하는 MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5계 결정화 유리의 기본조성을 MgO 4.6, CaO 44.9, SiO_2 34.2, P_2O_5 16.3, CaF_2 0.5 wt%로하여 60℃/h로 750℃, 870℃, 1050℃, 1200℃까지 승온시켜 4시간 계류시키는 열처리효과에 따른 기계적 특성변화를 연구한 결과 석출된 결정의 형태는 750℃에서는 유리상, 870℃에서는 oxy-fluoroapatite($Ca_{10}(PO_4)_6(O,F_2)$), 1050℃에서는 apatite결정 주변에 β-wollastonite(CaO-SiO_2)가 석출되었으며 1200℃에서는 다량의 wollastonite결정과 apatite결정의 일부가 변한 whitlockite(β-3CaO-P_2O_5)결정이 석출되었다. 유리상의 양은 G>A>A-W>A-W-CP 순으로 감소하였으며, 그 내용은 Tables와 같다고 보고하였다.

Table 5. Content of crystals and phases in the samples(wt%)

Sample	Apatite	Wollastonite	Whitlockite	Glass
G	0	0	0	100
A	35	0	0	65
A-W	35	40	0	25
A-W-CP	20	55	15	10

이 시편들의 기계적 특성에 관해서는 wollastonite 결정의 석출에 의해 bending strength가 증가되었으므로 MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5계에서 apatite를 석출하는 결정화 유리의 기계적 강도가 높은 이유는 wollastonite결정이 석출된 때문이라고 밝힌 바 있다. 1986년 Kokubo, Ito, Sakka, Yamamuro[67]는 MgO-CaO- SiO_2- P_2O_5계 결정화 유리의 결정화와 기계적 강도에 관한 연구에서 glass plate에서는 DTA 분석결자 870℃에서 oxyapatite와 fluoroapatite가 석출되고 1010℃에서는 β-wollastonite 결정이 석출되었다. 그리고 1050℃에서 열처리한 후 optical mi-crograph 관찰결과 apatite 결정은 미세한 입자로 석출된 반면에 wollastonite 결정은 glass article의 외부에서 수직으로 형성된 긴 섬유상으로 석출되었으며, 결정물질 내부에 large craclr이 형성된 것을 볼 수 있다. 이 crack은 apatite만 석출된 870℃에서는 관찰할 수 없었다. 또 glass powder compact에서는 870℃에서 oxyapatite와 fluoroapatite결정이 석출되고 β-wollastonite결정은 900℃에서 석출됨을 밝혔다. 이 결과에 의하여 apatite 결정은 glass plate, glass powder compact 어디에서나 같이 870℃에서 석출되었음을 알았다. 그러나 wollastonite 결정은 glass powder compact에서는 glass plate보다 낮은 온도에서 석출됨을 알 수 있었다. 그리고 열처리 온도에 따른 결정석출의 변화를 SEM을 이용한 관찰결과는 750℃에서는 유리전이와 열수축이 발생되었으며, 830℃에서는 apatite가 original glass particles의 표면에서 석출되기 시작하였으며, apatite의 입자의 형태는 rice grain 형태였다. 850℃에서는 DTA 곡선에서 exotherm이 비교적 높은 부위의 온도로써 apatite입자의 수가 original glass particle의 표면보다는 내부에 많이 형성된 것을 관찰할 수 있으며 apatite입자의 크기도 약간 성장하였음을 확인 할 수 있었다. 870℃에서는 DTA 곡선의 exothermal peak 온도로써 apatite가 free space를 남김없이 모든 부위에 석출되었으며 apatite결정은 각 입자의 중앙에서 방사선상으로 성장한 0.1㎛ 0.5㎛의 직경을 갖는 dendrite form임을 알 수 있었다. 900℃에서는 DTA 곡선에서 second exothemal peak점으로써 β-wollastonite결정이 다량 석출되었다. 그러나 미세구조는 870℃의 미세구조와 동일하였는데 그 이유는 wollastonite 결정이 apatite결정의 빈틈사이에 석출되었기 때문이다. 그리고 large

fibrous texture가 관찰되었는데 그것은 wollastonite 결정의 extra ordinary growth 때문이었다. 1050°C에서 2시간 열처리 한 것은 결정의 크기가 약간 증가하는 변화를 보였을 뿐이다. 그리고 이 결정화 유리의 기계적 강도는 apatite 결정의 석출에 의해 약간 증가되며, wollastonite 결정의 석출에 의해 현저하게 증가함을 알 수 있다고 보고한 바 있다.

인공치관용 결정화 유리인 DICOR를 이용한 치관보철 제작과정은 다음과 같다(Fig 1~22).[68]

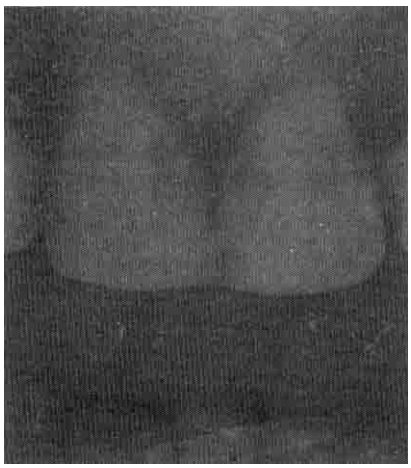


Fig 1. Incisors are prepared for cast glass laminates.

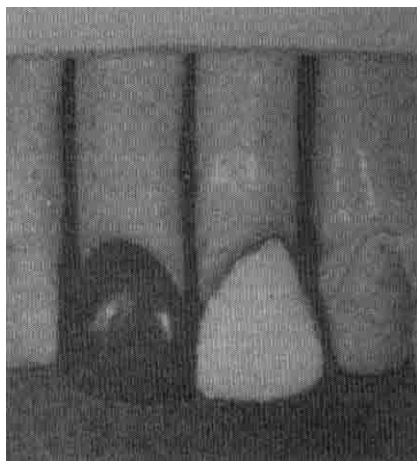


Fig 2. One laminate is waxed to the idael from on the right central in.

Fig 3. The wax patterens are sprued and ready to be invested.

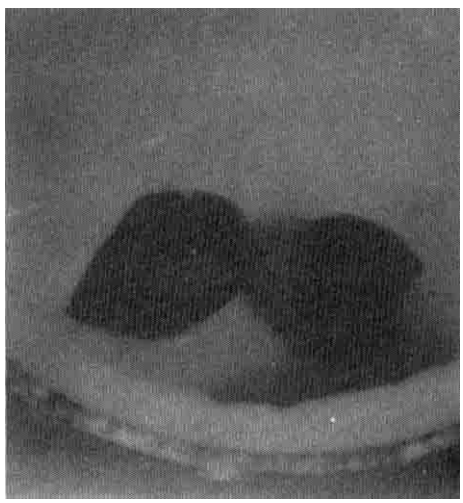


Fig 4. Wax patterns being invested.

Fig 5. The cast glass laminates after removal from investment.

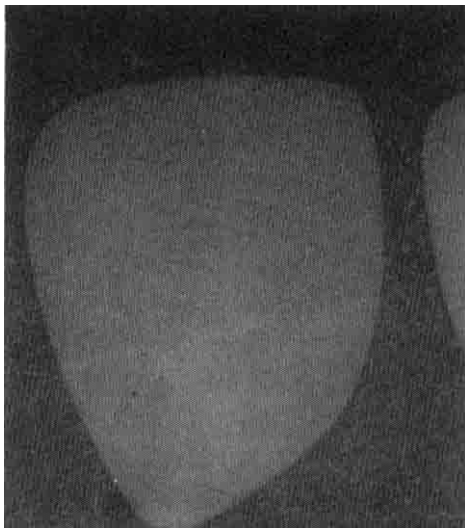


Fig 6. Cerammed casting following trimming.

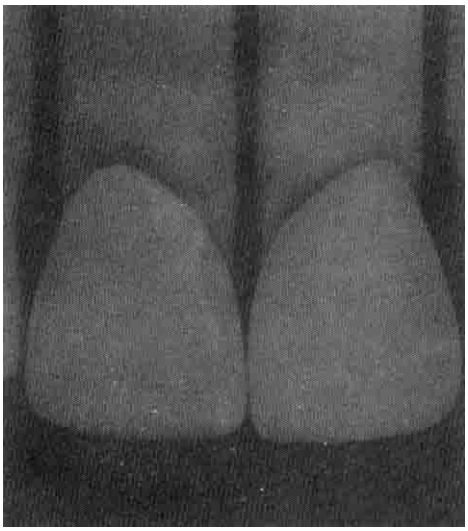


Fig 7. Cerammed castings fitted to dies.

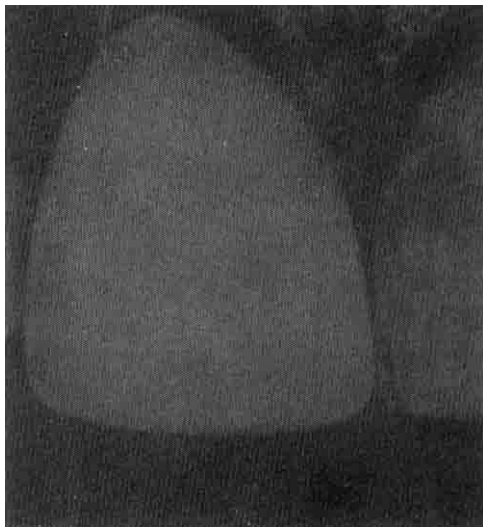


Fig 8. The cerammed castings are tried in for individual fit.

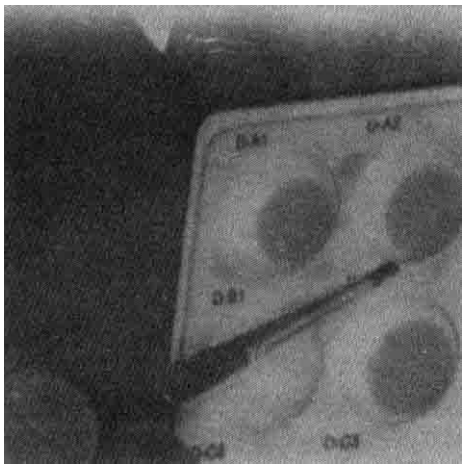


Fig 9. The cerammed castings are shaded.

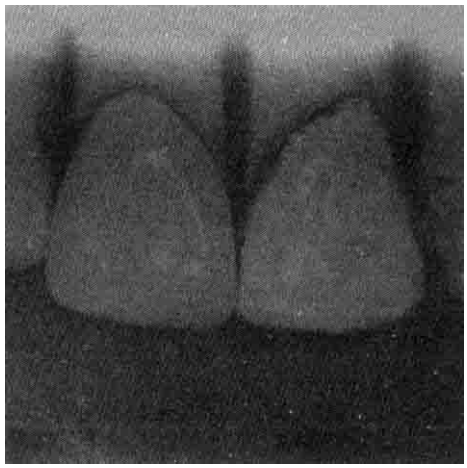


Fig 10. Shaded laminate on the right central incisor die.

Fig 11. The internal surface of laminates are etched.

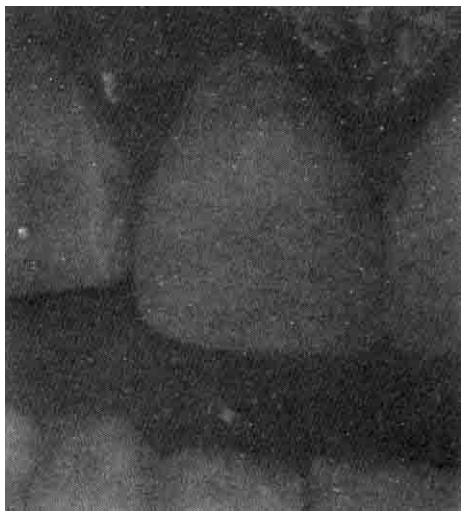


Fig 12. The final laminates are luted in postion with a light-cured co. r.

Ⅲ. 실험 방법

1. Frit glass 제조

특급 시약 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $CacCO_3 \cdot MgCO_3$, 고순도 TiO_2, SiO_2 등의 원료를 Table 6과 같은 조성에 따라 원료를 조합하여 ball mill에서 1시간 충분히 혼련시킨 후, 각각 Al_2O_3 crucible에 30 50g 정도 시료를 담아 Super Kanthal 전기로(max.1700°C)에서 각 조합비에 따라 1350 1400°C 온도 영역에서 1시간 동안 충분히 용융시킨 후 증류수 중에 급냉후 건조시켜 비정질 frit를 얻었다. 얻은 frit는 agate mortar로 325mesh 정도 되도록 미분쇄하여 시료로 사용하였다.

Table 6. Chemical compositions of various samples.

Composition (wt%) / Sample No	SiO_2	CaO	MgO	TiO_2	P_2O_5
S-1	27.8	34.7	12.6	6.6	18.3
S-2	27	33.7	12.2	9.4	17.7
S-3	26.1	32.6	11.9	12.2	17.2
S-4	25.3	31.6	11.5	15	16.6
S-5	24.7	30.9	11.2	16.9	16.3

2. DTA 분석

325mesh 전통한 frit을 사용하여 열분석 측정을 행하고, 가열속도는 5°C/min 15°C/min범위에서 측정하였다. 표준시료는 alumina 분말을 사용하고 일제 Rigaku사제의 TG-DTA열분석기를 사용하였다. 조건은 시료 80~90mg을 Pt crucible에 넣고 전압 25V 대기중에서 가열하였다.

3. 결정화 열처리

S-1에서 S-5까지의 각 frit를 150kg/㎠의 압력으로 press성형한 후 전기로에서10°C/min의 승온속도로 최대 결정화 온도까지 가열시켜 30분동안 유지하여 결정성장시켰다.

각 시편의 결정화온도는 DTA에 나타난 결정성장 개시점(Tc)과 결정화 Peak점(TP) 근처에서 설정하였으며, 그에 따른 결정화 열처리계획은 Table 7과 같다.

4. X-선 회절 분석

급냉한 frit의 비정질 확인과 결정화 열처리 시편의 결정상 동정을 위하여 일제 Rigaku 사제의 X-선 회절 분석기를 사용하였다. 시편은 Table 7의 열처리 계획에 따라 제조하였다.

측정조건은 Cu Ka(Ni-filter),40kV 30㎃, scanning speed 6°C/min로 0.6slit계이었으며 측정범위는 20 60°(2 θ)로 하였다.

5. 전자현미경 분석

결정화 열처리된 시편의 미세구조를 DTA, X-선 회절 분석 data와 비교 관찰하기 위하여 열처리된 시편에 대한 전자현미경 측.정을 하였다. 기종은 ABT-1305이며 시편은 grinding하여 5%의 HF 용액에서 30초간 etching한 후 Au ion coating을 하여 관찰하였다. 배율은 전자현미경을 계속 관찰하면서 相이 제일 잘 나타나는 영역에서 맞추어 조절하였다.

Table 7. Heat-treated schedule for various samples.

Sample No.	Crystallization range(℃)	Heat-treated temperature(℃)
S-1	829-853	850, 875, 900, 925(30 min)
S-2	828-854	850, 875, 900, 925(30 min)
S-3	828-856	850, 875, 900, 925(30 min)
S-4	822-861	850, 975, 900, 925, 1010, 1075(″)
S-5	836-854	850, 875, 900, 925, 1010, 1075(″)

Ⅳ. 실험결과 및 고찰

1. DTA 분석

DTA를 이용함으로써 유리의 물리적 거동및 결정화 특성을 알 수 있다. 따라서 DTA 기술은 사유공정의 조절 및 공정상의 조절 monithor로써 매우 중요하다.

각 시료에 대한 DTA curve는 Fig 13과 같다. Fig 13에서 모든 시료들은 최대 발열 peak가 날카롭고 좁게 나타나고 있다. 대체로 DTA상의 완만한 peak는 표면결정화로 보고 날카로운 peak는 체적결정화로 간주하고 있다[44,45].

가열속도 $\phi = 10°C/min$, 입자크기 325mesh에 해당하는 모든 시료의 열 분석적인 물리적 data는 Table. 8에 도시했다.

각 시편은 Tg가 700 710°C, Ts가 730 739 °C, Tco가 768 791°C, Tc가 822 836°C 그리고 Tp1 은853 861°C Tp2는 895 912°C였다. 또한 S-4(TiO_2 9wt%)와 S-5(TiO_2 11wt%)에서는 Tp_3, Tp_4가 발현했는데 Tp_3온도는 S-4, S-5 모두 1020°C였으며 Tp_4 온도는 S-4에서는 1075°C, S-5에서는 1082°C였다.

TiO_2첨가량에 따른 1차 발열 peak점의 높이는 TiO_2 6wt%까지 감소하다가 그 이상에서 증가하였다. 또 peak점 온도는 TiO_2 첨가량에 따라 TiO_2 9wt,%까지는 증가하다가 그 이상에서는 감소함을 보이는데 이는 Anada.H.Kumer[69]의 발표와 일치한다.

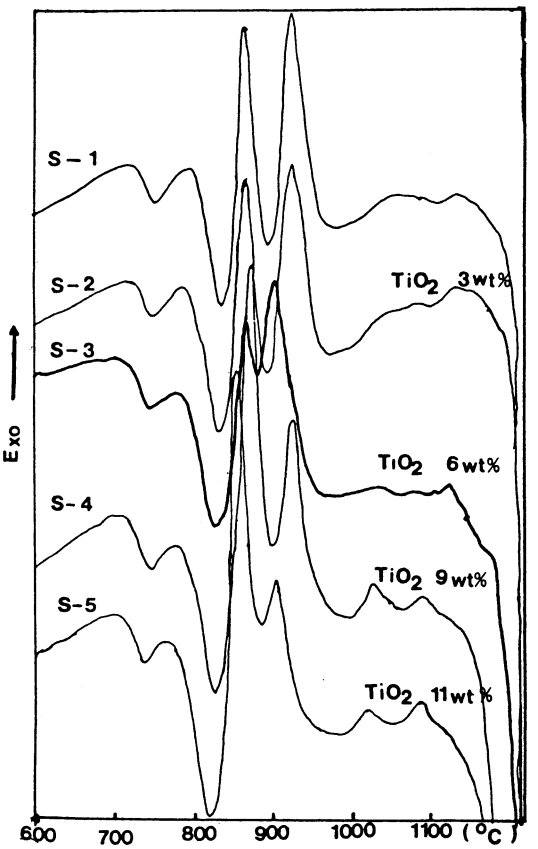


Fig 13. DAT curves for various samples at heating rate. 10°C/min

Table 8. DAT date for various samples at heating rate.

(10°C/min)

Properties Sample. No	Tg(℃)	Ts(℃)	Tco(℃)	Tc(℃)	Tp_1(℃)	Tp_2(℃)	Tp_3(℃)	Tp_4(℃)
S-1	710	739	791	829	853	910		
S-2	709	738	785	828	854	912		
S-3	704	734	791	828	856	912		
S-4	701	730	768	822	861	911	1012	1075
S-5	700	731	770	836	854	900	1012	1082

Tg = glass transition temp.,
Ts = softening point.,
Tco = coalescene point.,
Tc = primary crystallization point.,
Tp_1 = first crystallization peak temp.,
Tp_2 = second crystallization peak temp.,
Tp_3 = third crystallization peak temp.,
Tp_4 = fourth crystallization peak temp.,

DTA 분석상 TiO_2 9 11wt%첨가된 S-4, S-5 시료가 4개의 peak점을 나타냈으며, XRD결과 apatite($Ca_{10}P_6O_{25}$), wollastonite(CaO-SiO_2), whitlockite(β3 CaO-P_2O_5), $MgTiO_3$, diopside(Cao-MgO-2SiO_2) 결정을 석출하였는데, 이와 같이 혼합결정이 석출되면 재료의 물성이 증대된다는 학설에 의해 교합압이 적용되는 인공치 관재료로 S-4와 S-5 시료가 매우 적절하다고 생각되어진다. 특히 TiO_2 11wt% 함유한 S-5시료의 경우 결정화 peak가 가장 높았다. 또 TiO_2 11wt,% 함유한 S-5 시료가 TiO_2 9wt% 함유한 S-4 시료보다 오히려 낮은 온도에서 최대 결정화 peak를 나타내고있다. 이것은 조성상의 차이로 인한 glass의 점성이 커지기 때문이다[42].

2. 가열속도의 영향

가열속도가 DTA peak의 결정화 온도에 미치는 영향은 매우 중요하다. Fig 14에 325mesh를 통과한 S4(TiO_2 9wt%)의 가열속도에 따른 결정화 peak온도의 변화를 도시했다. 가열속도가 5℃/min에서 15℃/min으로 증가함에 따라 peak높이도 증가하고 peak의 폭도 좁아지면서 결정화 온도는 높아지고 있다. 이러한 이유는 본질적으로 물질이동의 영향으로 생각된다[41~42].

Table 9에 S-4 시료에 대한 DTA peak 온도와 heating rate와의 관계를 표시했다.

Table 9. DTA peak temperature as function of heating rate for 325 mesh frit powders.

Heating rate (℃/min)	5	7	10	12	15
S-4(Tp(℃))	845	852	860	863	869

각 heating rate에 따른 DTA data는 결정화에 대한 가열속도 대 peak온도의 역수를 취한 Fig 15와 같은 Arrhenius관계로 설명될 수 있다. 즉 Rate = Ae-E/RT로 실투과정에 대한 활성화에너지 E는 각 시료에 대한 가열속도를 변화시키면서 DTA로부터 얻어질 수 있다.

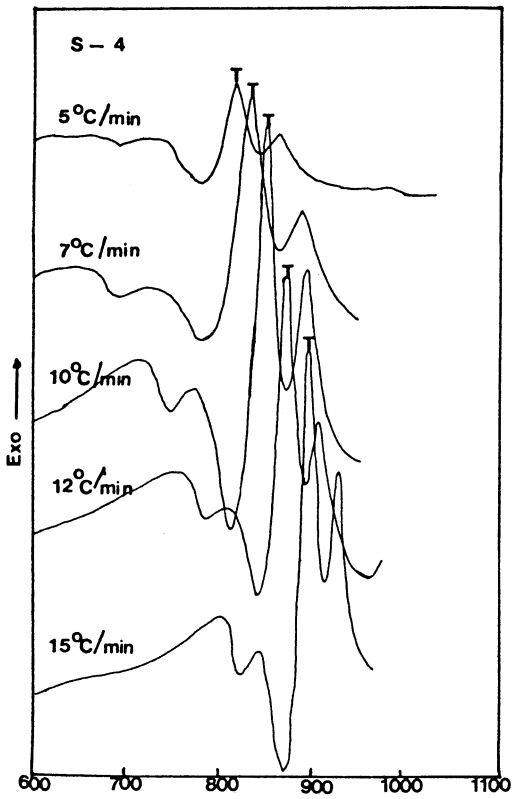


Fig 14. The effect of heating rate on the peak temperature of sample 4(TiO_2 9 wt%)

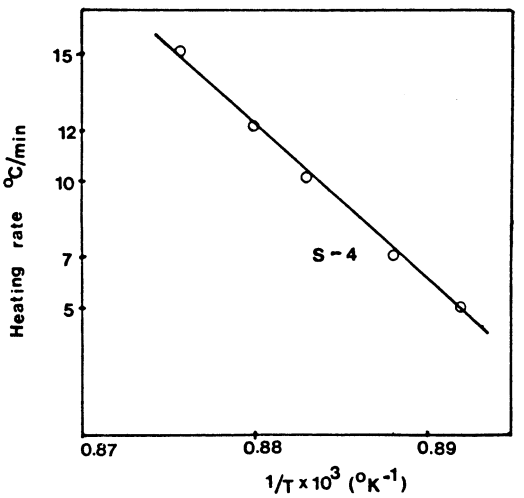


Fig 15. Plot from arrhenius relation for DAT heating rate vs. maximum crystallication temperature for S-4(TiO_2 9 wt %)

여기에서 보다 빠른 가열속도를 외삽하면 어느 특정 속도에서 최대 결정화 온도를 대략 알 수 있다.

이런 기술은 새로운 결정화 유리를 사용할 때나 현 공정을 checking하기 위하여 爐의 profiles를 설정하는 부수적인 정보를 얻는데 가능한 방법 이다.

4. X-선 회절 및 전자현미경 해석

X-선 회절 분석은 결정화 유리에서 나타난 결정상들을 동정하는데 매우 효과적이다[14]. Fig 16에 급냉된 frit 분말에 대한 X-선 회절분석 결과 전부 비정질임이 확인되었다.

Fig 13의 DTA 곡선에 나타난 결정화 개시점과 최대 peak 온도 사이에서 열처리한 시편들에 대한 X-선 회절 분석을 Fig 17, Fig 18,Fig 19, Fig 20, Fig 21, Fig 22, Fig 23, Fig 24에 각각 나타내었다.

Fig 17, Fig 18, Fig 19의 S-1, S-2(TiO2 3 wt%), S-3(TiO_2 6wt%)에 대한 X-선 회절 pattern은 850℃에서는 apatite와 미세량의 whitlockite 결정만이 석출되었으나, 고온에서 열처리할수록 whitlockite결정의 석출이 증가였는데 이는 CaF_2가 첨가되지 않은 경우에는 apatite가 고온에서 whitlockite로 변한다는 내용과 일치하는 결과이며, 925℃에서 열처리한 것은 apatite와 whitlockite 그리고 wollastonite결정과 그리고 미세량의 diopside, $MgTiO_3$ 결정이 석출된 혼합결정상을 이루고 있다. 이상의 결과로 DTA 곡선상의 1차 peak는 apatite 결정 석출에 의한 것이며, 2차 peak는 frollastonite 결정의 석출과 apatite의 일부가 whitlockite결정으로 변환됨에 따른 peak임이 확인되었다. 이 결과는 Kokubo, ItO, Sakka[67]의 보고내용과 일치 한다.

Fig 20, Fig 21의 S-4(TiO_2 9wt%)와 S-5(TiO_2 11wt%)에 대한 X-선 회절 pattern은 DTA 곡선상의 2차, 2차 peak 온도까지는 시료 1,2,3과 같이 apatite, whitlockite, wollastonite 결정이 석출되었으나, 2차 peak점 온도에서 시료 1,2,3보다 $MgTiO_3$와 diopside 결정 석출이 현저히 증가했다는 차이점을 발견하였다. 이와 같은 결과는 TiO_2 첨가량이 증가됨에 따른 결과라 사료되며 이 결과는 Kokubo, Sakosaklia[1] 등의 보고내용과 일치한다. 그리고 3차 peak점 온도 직전인 1010℃에서는 apatite와 toollastonite 그리고 whitlockite 결정이 석출됨과 동시에 diopside의 결정 성장이 현저하게 증가되었음을 확인할 수 있었으며, 4차 peak점 온도인 1075℃에서는 apatite와 wollastonite 그리고 whitlokite 결정의 intensity는 상당히 감소하는 반면에 diopside의 intensity가 현저하게 증가되었음을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로 DTA 곡선상의 3차 peak점은 wollastonite 결정과 diopside 결정의 석출에 의한 peak이며, 4차 peak점은 diopside 결정의 석출에 의한 peak로 간주되어지는데 이상의 결과와 같이 고온에서 diopside 결정 석출이 현저한 것은 Kokubo, Sako, Sakka[1]의 보고 내용과 일치한다.

Fig 22는 S-4 시료를 1차 peak 온도인 861℃에서 holding time을 달리하여 열처리한 후 X-선 회절 분석한 자료로 holding time을 길게 할수록 apatite 결정의 intensity가 높아졌으며 $MgTiO_3$ 결정의 석출도 증가됨을 확인할 수 있었다.

Fig 23, Fig 24는 S-4, S-5 시료의 DTA 곡선상 4peak점에서 한 시간씩 열처리한 후 X-선 회절 분석한 자료로 앞에서 고찰한 내용과같다.

S-4 시료에 대한 X-선 회절 분석에서 확인한 상이 열분석체서 정의한 결정화 기구와 비교 설명하기 위하여 전자현미경 분석을 Fig 25,26에 도시했다.

Fig 25는 S-4(TiO_2 9wt%)의 전자현미경 사진으로 (A)는 850℃에서 열처리된 것으로 쌀알같은 apatite 결정이 original glass particle의표면에 석출되기 시작했으며, 입자의 중앙에서방사선상으로 성장한 0.1㎛ 0.5㎛의 직경을갖는 dendrit form으로 성장함을 확인할 수 있다. (B)는 900℃에서 열처리된 것으로 apatite의 입자의 수가 original glass particle의 표면보다는 내부에 많이 형성된 것을 관찰할 수 있으면 wollastonite 결정도 다량 석출되었음을 확인할 수 있다. 그러나 미세구조는 850℃와 동일하였다. 그 이유는 wollastonite 결정이 apatite 결정의 빈틈사이에 석출되었기 때문이다. (C)는 1010℃에서 열처리된 것으로 Apatite, wollastonite 결정의 크기가 약간 증가하는 변화를 보였다. 그리고 Diopside 결정과 Whitlockite 결정도 석출된 혼합결정상을 보였

다. (D)는 1075℃에서 열처리된 것으로 1010℃의 결정상보다 결정성장이 두드러짐을 알 수 있다. 그리고 arge cracks을 관찰할 수 있는데 이는 수직상의 wollastonite 결정의 석출에 의한 현상임을 알 수 있다.

Fig 26은 S-5(TiO_2 11wt%)의 전자현미경 사진으로 S-4 시료의 전자현미경 사진과 유사하다. S-4, S-5 시료의 이와같은 결과는 XRD 결과와 일치하며, Jiin-Jyh Shyu와 Jenn-Ming Wu[10] 그리고 T. Kokubo, S. Ito, S. Sakka 등[67]의 보고내용과 일치한다.

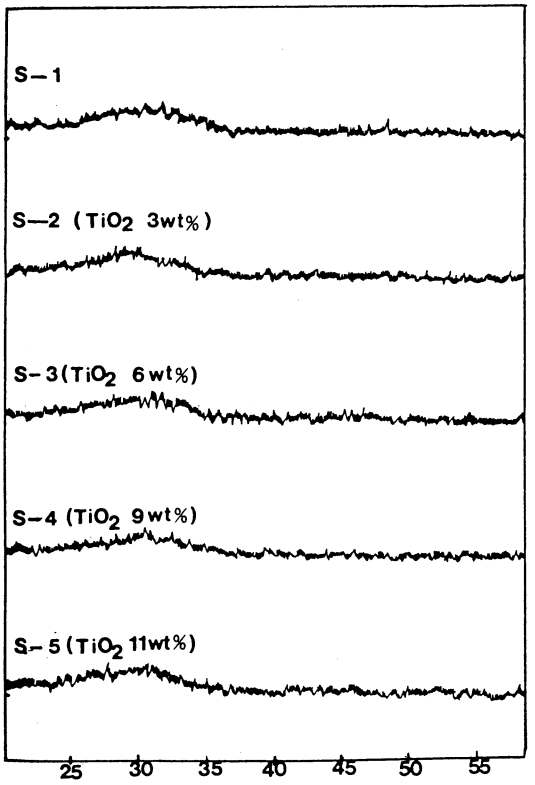


Fig 16. X-ray diffraction patterns for quenched frit glasses.

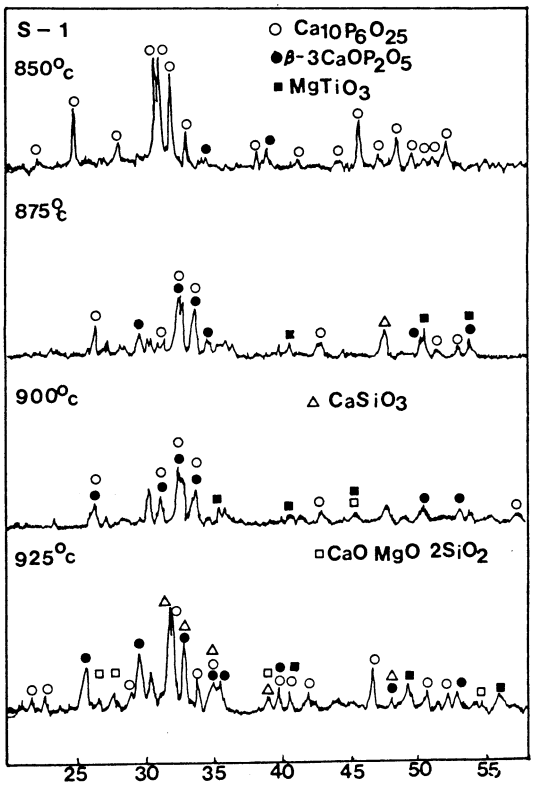


Fig 17. X-ray diffraction patterns for S-1 heat-treated for 30 min.

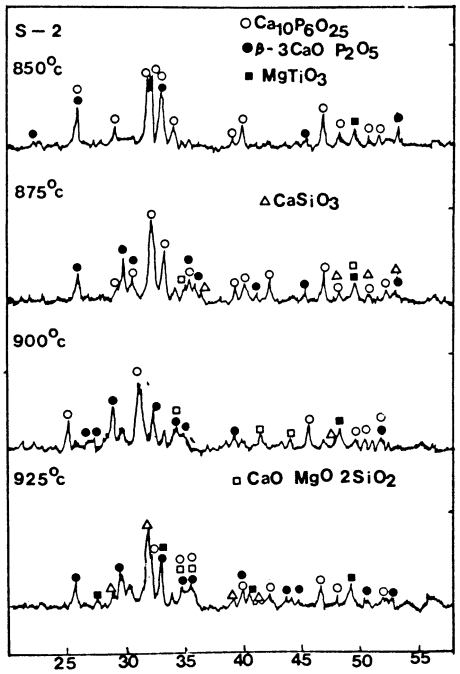


Fig 18. X-ray diffraction patterns for S-2 heat-treated for 30 min.

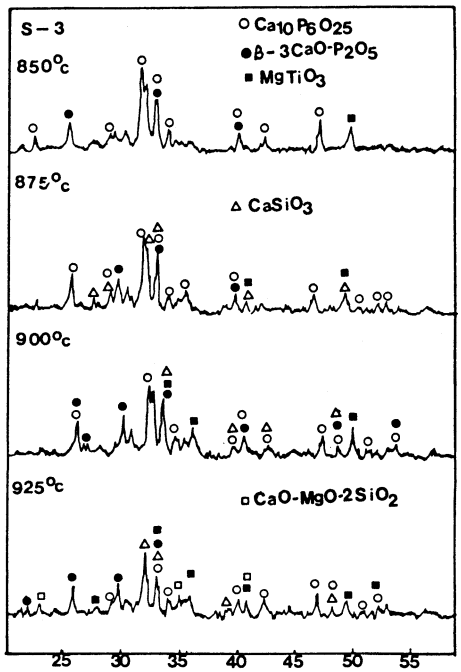


Fig 19. X-ray diffraction patterns for S-3 heat-treated for 30 min.

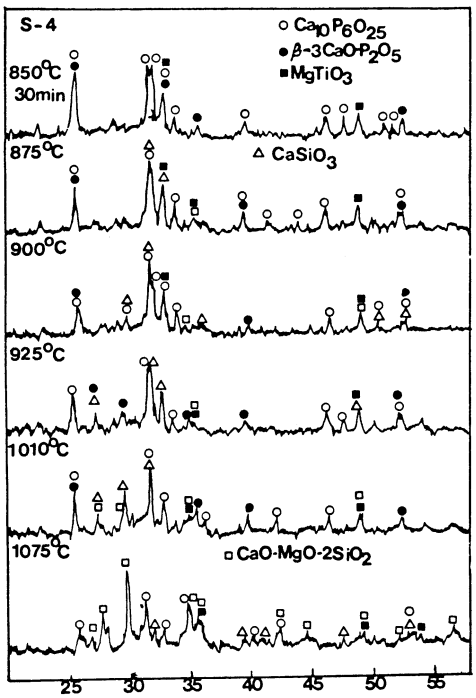


Fig 20. X-ray diffraction patterns for S-4 heat-treated for 30 min.

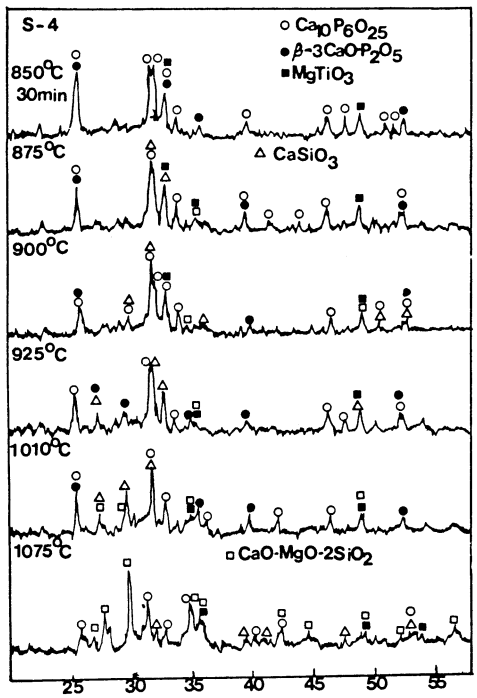


Fig 21. X-ray diffraction patterns for S-5 heat-treated for 30 min.

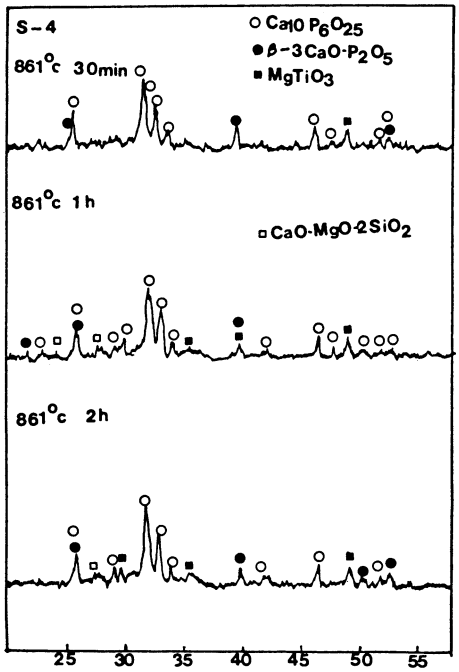


Fig 22. X-ray diffraction patterns according to holding time at 861°C for S-4.

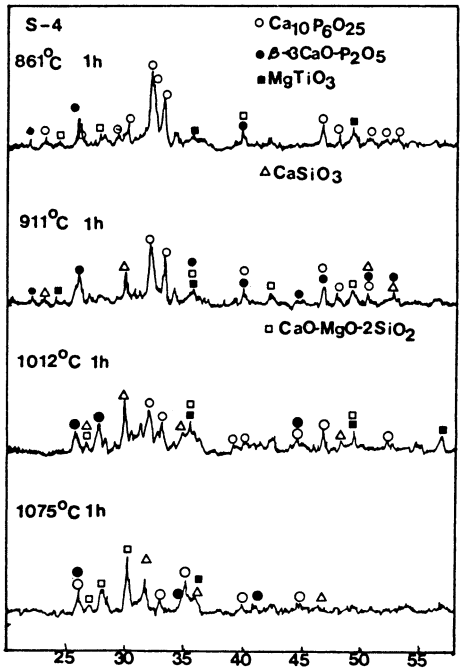


Fig 23. X-ray diffraction patterns for S-4 heat-treated for 30 min.

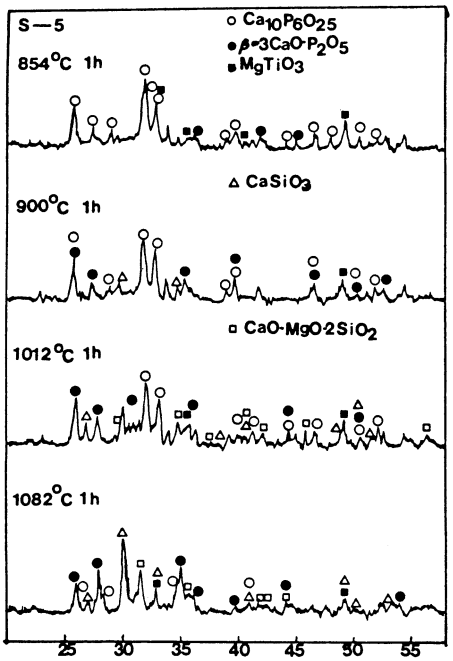
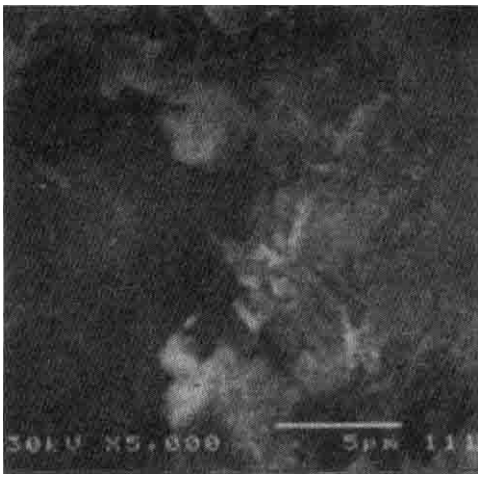
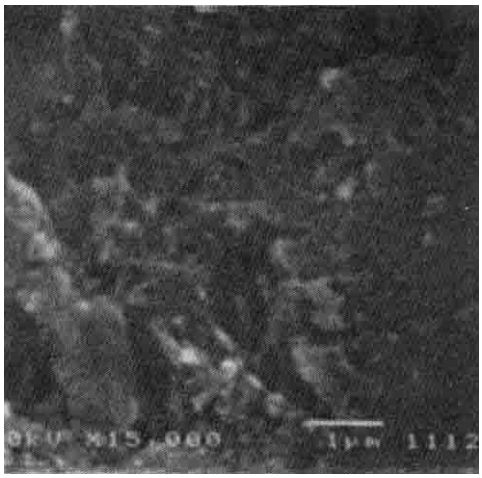


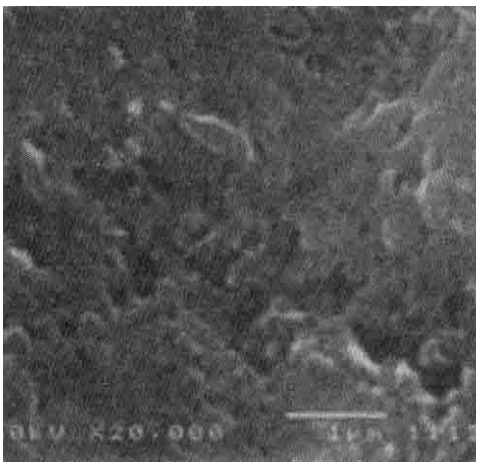
Fig 24. X-ray diffraction patterns for S-5 heat-treated for 30 min.



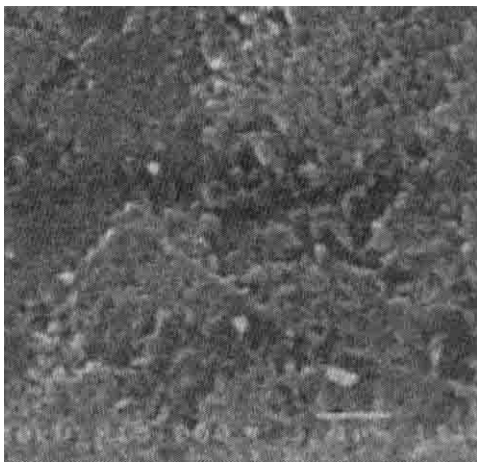
(A)



(B)

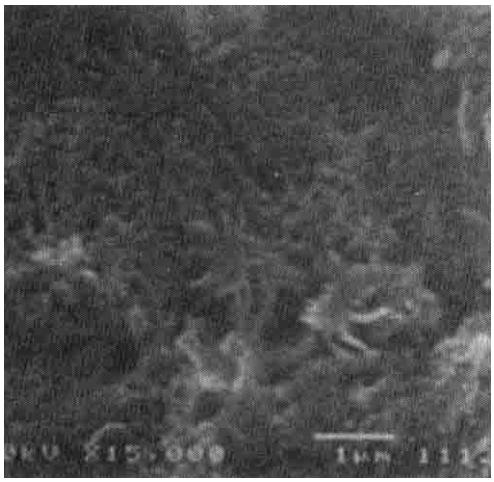


(C)

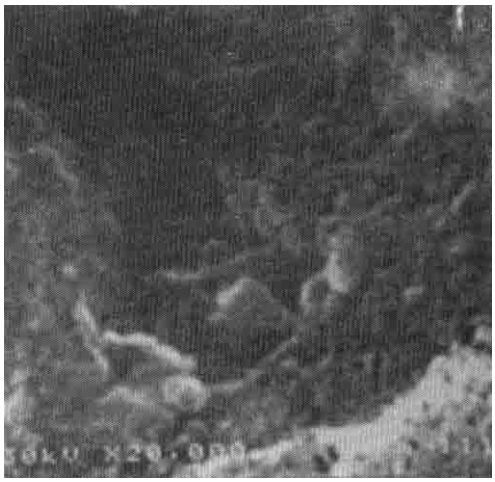


(D)

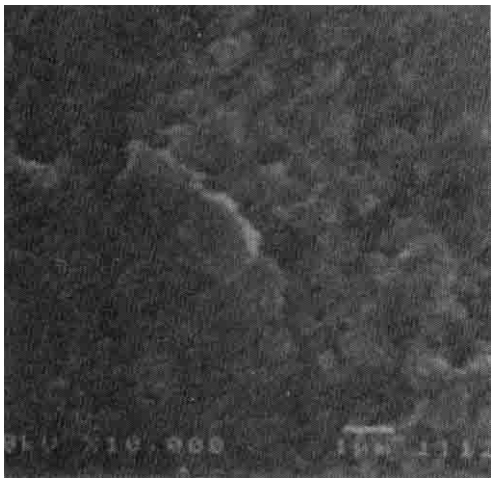
Fig 25. SEM photographs of S-4(TiO_2 9 wt%)
(A) Heat-treated at 850℃ for 30 min.
(B) Heat-treated at 900℃ for 30 min.
(C) Heat-treated at 1010℃ for 30 min.
(D) Heat-treated at 1075℃ for 30 min.



(A)



(B)



(C)

(D)

Fig 26. SEM photographs of S-5(TiO_2 11 wt%)
(A) Heat-treated at 850°C for 30 min.
(B) Heat-treated at 900°C for 30 min.
(C) Heat-treated at 1010°C for 30 min.
(D) Heat-treated at 1075°C for 30 min.

V. 결 론

인공치관용 MgO-CaO-SiO_2-TiO_2-P_2O_5계 결정화 유리의 결정화 과정을 조사하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. MgO-CaO-SiO_2-TiO_2-P_2O_5계 결정화 유리의 frit 조성에 각기 TiO_2 9wt%와 TiO_2 11wt%를 첨가하였을 때 이들 frit는 열처리에 의하여 인공치관 제작용에 적합한 Apatite($Ca_{10}P_6O_{25}$), Whitlockite(β3 CaO-P_2O_5), β-wollastonite($CaSiO_3$), $MgTiO_3$, diopside(CaO-MgO-2 SiO_2) 상이 석출되 었다.

2. TiO_2 9wt% 함유시료의 frit는 861, 911, 1012, 1075℃에서 DTA 발열 peak를 보였으며 주 결정상은 Apatite(Ca10P6O25), Whitlockite (β-3 CaO P_2O_5), Wollastonite($CaSiO_3$), $MgTiO_3$, Diopside(CaO-MgO-$2SiO_2$) 등의 혼합 결정상을 보였다.

3. TiO_2 11wt% 함유시료의 frit는 854, 900, 1012, 1082℃에서 DTA 발열 peak를 보였으며 주 결정상은 Apatite($Ca_{10}P_6O_{25}$), Whitlockite(β3 CaO-P_2O_5), wollastonite($CaSiO_3$), MgTiO, Diopside (CaO-MgO-$2SiO_2$) 등의 혼합 결정상을 보였다.

참 고 문 헌

1. T. Kokubo, S. Sakka, M. Sako, S. Ikejiri, "Preparation of Glass-Ceramic Containing Crystalline Apatite and Magnesium Titanate for Dental Crown". 日本 ceramics協會學術論文集 97(3) 239～244, 1989.
2. R.W. Phillips, "Science of Dental Materials 8th. ed. W.B. Saunders Company, 1982.
3. R.G. Craig, Restorative Dental Materials 7th ed. The C.V. Mosby Company, 1985.
4. R.G. Craig, Dental Materials Properties and Manipulation 2nd. ed. The CV Mosby company, 1979.
5. 日野年澄, 丸山剛郎, "人工齒冠用結晶化 유리" Ceramics 24(7) 608～613, 1989.
6. 김철영, "2000년대의 바이오 세라믹스의 실용화 전망" 월간 세라믹스(6) 74～77, 1989.
7. S. Sakka, "Glass Science and Technology in Japan" J. Am. Ceram. Soc. 63(9), 1136～7, 1984.
8. 박희찬, "IC package 봉착용 결정화 유리의 제조와 특성에 관한 연구" 문교부 1～81, 1989.
9. 정형진, "유리의 화학적 및 생체의학적 특성 및 용도", 월간세라믹스 33～39, 1988.
10. Jiin-Jyh shyu and Jenn-Ming wu, "Crystallization of MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5 Glass", J. Am. Ceram. Soc. 73(4) 1062～68, 1990.
11. 김성식, 박현수,김종희, "K_2O-SiO_2-TiO_2계 유리의 결정화", 요업학회지 22(2) 44～50, 1985.
12. 이종민, 김부경, 최병현, 양중식, "Li_2O-Al_2O_3-SiO_2계 유리에서 RO치환 및 R_2O_3 첨가에 따른 결정화 특성", 요업학회지 22(2)3～10, 1985.
13. 이상호, 정수진, "Li_2O-Al_2O_3-SiO_2의 조성을 갖는 유리에서 β-eucryptite의 핵생성 및 결정성장", 요업학회지 22(3)53～59, 1985.
14. 이승범, 한상옥, "Li_2O-ZnO-SiO_2계 유리의 결정화", 요업학회지 24(3)227～234, 1987.
15. 하조웅, 정형진, "인공치아용 수산화 인산칼슘 요업체의 제조", 요업학회지 20(1)55～62, 1983.
16. 김병호, 박인용, "CaO-P_2O_5계 결정화 유리로 된 생체 세라믹스의 합성에 관한 연구", 요업학회지 23(3)66～77, 1986.
17. S. Kimara and A. Watanabe, "Calcium Phosphate Glass-Ceramic Crown Prepared by Lost-wax Technique", J. Am. Cerm. Soc. (6) c-100-1, 1984.
18. T. Kokubo, S. Ito, M. Shigematsu, S. Sakka, "Mechanical Properties of a New Type of Apatite Containing Glass Ceramic for Prosthetic Application", J. Materials

Science 20. 2001～2004, 1985.
19. J. Moffa, A. Lugassy, J. Ellison, "Clinical Evaluation of a Castable Ceramic Material", J. Dent. Res. Abstract. 67 ; 43, 1988.
20. D. Jones, E.Sutow, A. Rizkalla, D. Black, "Opacity and Colour of a Castable Glass-ceramic and Cement System", J. Dent. Res. Abstract 67 ; 44, 1988.
21. S. Marshall, J. Gilmore, G. Marshall, "External-Internal Difference in Mica Orientation in a Castable Ceramic Crowns.", J. Dent. Res. Abstract 67 ; 48, 1988.
22. B. Hojjatie, K. Anusavice, "Determinants of Tensile Stress in Castable Ceramic Crowns.", J. Dent. Res. Abstract 67 ; 1589, 1988.
23. P.W. McMillan, et al "Sealing Glass-Ceramics to Metals, Part 1", Glass Tech., 7 [4], 121～26, 1966.
24. P.W. McMillan and Patridge, "Sealing Glass-Ceramics to Metals, Part 2.", Glass Tech., 7(4), 128～133, 1966.
25. 河村勵, "결정화 유리 전자용 유리 건재용 유리", 공업재료 35(17), 74～75, 1987.
26. 梅津理和, "Glass-Ceramics, 고강도 유리, 건재용 유리, 접합용 유리", 공업재료 3～5(17), 66～70, 1987..
27. A. Marotta, A. Buri and F. Branda, "Surface and Bulk Crystallization in Nonisothermal Devitrification of Glasses", Thermochimica. Acta., 40, 397～403, 1980.
28. A. Marotta and A. Buri, "Kinetics of Devitrification and Differential Thermal Analysis.", Thermo. Acta, 25, 155～60, 1978.
29. K. Matusita and S. Sakka, "Kinetic Study on Non-isothermal Crystallization of Glass by Thermal Analysis.", Bull. Inst. Chem. Res., 59(3), 159～171, 1983.
30. D. R. Uhlmann, "Glass Formation, A Contemporary View", J. Am. Ceram. Soc. 66 (2), 95～100, 1983.
31. A. Marotta, A. Buri and F. Branda, "Nucleation in Glass and Differential Thermal Analysis.", J. Mater. Sci., 16, 341～44, 1981.
32. H. Yinnon and D. R. Uhlmann, "Application of Thermo-analytical Techniques to the Study of Crystallization Kinetics in Glass-Forming Liquids, Part 1 ; Theory.", J. Non-cryst. Solids. 54, 253～75, 1983.
33. De Lu Kiu, G. R. Piercy. et al, "Nucleation of Sphene in Glass Ceramic for the Immobilization of Nuclear Waste.", Phys. Chem. Glasses, 26(6), 197～207, 1985.
34. G. S. Meiling and D. R. Uhlnmann, "Crystallization and Melting Kinetics of Sodium Disilicate.". Phys. Chem. Glasses. 8(2), 62～68, 1967.
35. M. H. Lewis, et al, "Crystallization Mechanisms in Glass Ceramics.", J. Am. Ceram. Soc., 62(5～6), 278～288, 1979.
36. V. Kmppa, "The Crystallization kinetics of Li_2O-SiO_2 Glasses Studied by A morphous X-ray scattering.", Phys. Chem. Glasses, 20 (4), 85～90, 1979.
37. Shanker Ram and Kumar A. Narayan, "Controlled Crystallization of PbO-Cr_2O_3-B_2O_3 Glasses and a Catalytic Effect of Al_2O_3 for the Growth of $PbCr_2O_5$ Microcrystals.", Ind. Eng. Chem. Res., 26(6), 1051～55, 1987.
38. Z. Quin, et al, "Crystal Growth Kinetics of 4 K_2O-CaO-10 SiO_2 From its own Melt in the K_2O-CaO-SiO_2 System", J. Am. Ceram. Soc., 70(1), 48～53, 1987.
39. Howard R. Swift, "Some Experiments on Crystal Growth and Solution in Glasses.", J. Am. Ceram. Soc., 30(6), 165～169, 1947.
40. M. F. Fahmy, et al, "Crystallization of Glasses in the System$(BaO\text{-}4\ B_2O_3)_{1-x}(TiO_2)_x$.", Phys. Chem. Glasses, 28(2), 49～54,

1987.

41. T. H. Ramsey, "Use of DTA in Controlling Behavior of Solder Glass in the Ceramic Package.", Solid State Tech., 15(1), 29～43, 1972.
42. T. H. Ramsey, "Thermal and X-ray Analysis of some Electronic Package Sealing Glasses.", Am. Ceram. Soc. Bull., 50(8), 1671～75, 1971.43. Peter J. Hayward, Eric R. Vance and Diane C. Doern, "DTA/SEM Study of Crystallization in Sphene Glass-ceramics.", Am. Ceram. Soc. Bull ; 66(11), 1620-26, 1987.
44. F. Branda, A. Buri, A. Marotta and S. Saiello, "Nucleation and Crystal Growth in Na_2O-SiO_2 Glass, A DTA Study.", Veres Ref., 38(4), 589-591, 1984.
45. A. Marotta, A. Buri, et al, "Nucleation and Crystallization of Li_2O-2 SiO_2 Glass DTA study.", Advances in ceramics, 146, 1982.
46. R. R. Tummala, "Low-Temperature and Low Expantion Glass-Crystal Composites by the Formation of Perovskite Lead Titanete.", J. Mater. Sci. 11, 125～128, 1976.
47. K. Kobayashi, "DTA and TMA Compositional Dependencies in ZnO-SiO_2-B_2O_3-P_2O_5 and PbO-SiO_2-B_2O_3-GeO_2 Glass Systems", Am. Ceram. Soc. Bull., 66(4), 685～87, 1987.
48. Boohard H. J and Danials F., "The Application of DTA to the Study of Reation Kinecties.", J. Am. Chem. Soc., 79(5), 41～46, 1957.
49. J. Sestak, "The Applicability of DTA to the Study of Crystallization Kinetics of Glasses.", Phys. Chem. Glasses, 15(6), 137～140, 1974.
50. G.O. Piloyan, et al, "Determination of Activation Energies of Chemical Reactions by DTA.", Nature, 212(12), 1229, 1966.
51. V. Swaminathan, et al, "A New Method for the Evaluation of kinetic Constants Form TG Data.", Thermochimica Acta, 33, 367～69, 1979.
52. Nigel J. Carr and Andrewk Galwey, "Decomposition Reactions of Solids.", Thermochimica. Acta, 79, 323～70, 1984.
53. Yoshiro Ishii, et al, "Preparation of Cerium Activated Silica Glasses.", J. Am. Ceram. Soc., 70(2), 72～77, 19870.
54. P. I. Onorato and D.R. Uhlmann,'A Kinetic Treatment of Glass Formation ; Ⅳ", J. Non-cryst. Solids, 41, 189～200, 1980.
55. H. Yinnon and D. R. Uhlmann, "A Kinetic Treatment of Glass Formation ; Ⅵ", Ibid, 50, 1 189～202, 1982.
56. M. F. Fahmy, et al, "Crystallization of BaO-4 B_2O_3 Glasses.", Phys. Chem. Glasses, 28 (1), 1～3, 1987.
57. T. Ozawa, "A Modifide Method for kinetic Analysis of Thermoanalytical Data." J. Thermal Analysis, 9, 369～73, 1976.
58. H. Yinnon and D. R. Uhlman, J. Non-Cryst. Solids, 44, 37～55, 1981.
59. C. G. Bergeron and C. K. Russell, "Nucleation and Growth of Lead Litanate froma Glass.", J. Am. Ceram. Soc, 48(3), 115～118, 1965.
60. C.G. Bergeron, et al, "Thermal Analysis of Lead Borate Glasses during Crystallization.", J. Am. Ceram. Soc. 46(5), 246～47, 1963.
61. S. D. Brown, "Temperature Dependence of Growth Processes in Glass Devitrification.", J. Am. Ceram. Soc. 42(2), 116～1117, 1960.
62. O. H. ElBayoumi and K. N. Subramanian, "Qualitative Studies of Nucleation and Crystallization of Lead Borate Glass Containing and Crystallization of Lead Borate Glass Containing CeO_2", Phys. Chem. Glass-

es. 26(3), 64～67, 1985.

63. T. Kokubo and M. Tashiro, "Dielectric Properties of Fine Grained $PbTiO_3$ Crystals Precipitated in a Glass", J. Non-Cryst. Solids, 13, 328～340, 1973.
64. F. W. Martin, A Metastable Cubic Form of Lead Titanate Observed in Titania Nucleated Glass Ceramics.", Phys. Chem. Glasses. 6(4), 143～146, 1965.
65. V. Swaminatham and N.S. Madhavan, "A Generalized Computer Program for Determining the Kinetic Mechanism of Sold-State Reations.", J. Anal. Appl., 3, 131～35, 1981.
66. A. B. Phadinis, et al, "A New Method for the Determination of the order of Reaction for a Solid for a Sold State Reaction from the Dynamic DTA Curve.", Thermochimica. Acta., 42. 109～113, 1980.
67. T. Kokubo, S. Ito, S. Sakka, "Formation of a High-Strength Bioactive Glass-Ceramics in the System MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5." J. Materials Science 21. 536～540, 1986.
68. D. A. Gaber, R. E. Goldstein, R. A. Feinman, Porcelain Laminate Veneers Quintessence. Pub. Co. 108～114, 1988.
69. A. H. Kumar, R. R. Tummala, "TiO_2 Doped Lead Zinc Borate Glass for Protecting Circuits on Alumina Substrate.", Am. Cerm. Soc. Bull. 8(3) 112～115, 1977.