

전부도재관 제작용 침투유리의 열팽창계수의 결정

김병수 · 이득용* · 김학관 · 장주웅[†]

(주) 우리동명 치과재료연구소

*대림대학 재료정보공학과

(2002년 12월 11일 접수; 2003년 1월 6일 승인)

The Decision on the Thermal Expansion Coefficient of the Glass Infiltrated in All Ceramic Crown

Byoung-Soo Kim, Deuk-Yong Lee,* Hak-Kwan Kim, and Ju-Woong Jang[†]

Woori Dong Myung Dental Material Research Center, Kwang Myung 423-060, Korea

*Department Materials Engineering Daelim College of Technology, An Yang 431-715, Korea

(Received December 11, 2002; Accepted January 6, 2003)

초 록

치과용 재료를 포함한 생체재료로 각광을 받고 있는 알루미나-유리복합체에 사용되는 유리침투재의 적정 조성은 열팽창계수가 중요 인자로, 적합한 열팽창계수를 가지는 적정 조성 유리 개발을 효율적으로 달성하기 위하여 다구치 실험계획법을 도입하였다. 이러한 방법을 이용하여 유리 침투재의 열팽창에 가장 많은 영향을 미치는 알칼리 산화물과 알칼리 토류 산화물의 영향을 관찰하였다. 치과용 유리침투재의 제성분들을 고려할 때 유리의 열팽창계수에 미치는 영향은 $\text{Na}_2\text{O} \gg \text{K}_2\text{O} \gg \text{MgO} \approx \text{CaO}$ 의 순서로 Na_2O 의 영향력은 MgO , CaO 의 약 8배로 나타났으며 K_2O 의 영향력은 MgO , CaO 의 약 4배로 계산되었다. 또 각 인자간의 교호작용(interaction affects) 중 K_2O - CaO 의 교호 작용이 가장 유의하게 나타났으며 각 인자와 교호 작용의 수준별 기여율을 계산하여 특성 조성의 열팽창 특성치를 예측하였다.

ABSTRACT

Using alumina-glass infiltrated material which has been in the spotlight of biomaterials including dental material, appropriate composition of glass infiltrated material mainly depends on the thermal expansion coefficient. To obtain proper compositional glass of suitable thermal expansion coefficient efficiently, a Taguchi analysis was conducted. The influence of alkali oxide and alkali earths oxide, which affect mostly the thermal expansion coefficient of glass infiltrated material, was infiltrated material, the effect having influenced on the thermal expansion coefficient of glass was presented in this order ($\text{Na}_2\text{O} \gg \text{K}_2\text{O} \gg \text{MgO} \approx \text{CaO}$). The effect of Na_2O was about eight times as great as the effects of MgO , CaO and K_2O was about four times. Among the interaction affects of each variables, the interaction affects of K_2O - CaO showed most significantly and thermal expansion property of specified composition was predicted by calculating contribution rate on each level of variables and interaction affects

Key words : Taguchi experimental method, Infiltration glass, Thermal expansion coefficient, Alkali and alkali earths oxide, Interaction affect

1. 서 론

치과용 재료는 금합금, 티타늄과 그 합금, 니켈-크롬 합금 등 금속재료 뿐만 아니라 레진, 콤포짓 레진 형태의 고분자재료, 포세린, 아파타이트, 알루미나, 지르코니아, 유리 등을 포함한 세라믹 재료들이 광범위하게 사용되고 있다.¹⁾ 가장 대중적으로 사용되는 금속 합금은 기계적 물성에서 타의 추종을 불허하지만 심미성을 고려할 때 가장

열악한 재료이기 때문에 대체 재료로서 고분자 재료와 세라믹 재료에 대한 활발한 연구가 진행되어 왔다. 이러한 대체 재료중에서 세라믹 재료는 금속 합금과 비교하여 우수한 심미성, 생체적합성, 낮은 열전도도, 우수한 마모저항성을 가지며 심미성에서 중요한 역할을 하는 우수한 색안정성을 가지고 있기 때문에 주목을 받고 있다.²⁾

현재 치과용 재료로 사용되고 있는 세라믹 재료는 포세린, 아파타이트, 알루미나, 마그네시아 스피넬, 지르코니아와 세라믹 재료의 유리 복합체 등이 사용되고 있다. 이러한 재료의 강도는 45~470 MPa로 다양하다.³⁾ 그러나, 단일재료로 사용할 경우 포세린, 아파타이트 등은 강도가 낮고 알루미나, 지르코니아 등은 소성 후 가공이 어렵기

[†] Corresponding author : Ju-Woong Jang
E-mail : orientae@empal.com
Tel : +82-2-891-2809 Fax : +82-2-891-2846

때문에 주로 이들 재료로 치아의 골격을 형성하고, 이 재료들이 수축이 일어나지 않는 소결구간까지 소결 후 그보다 다소 낮은 온도에서 유리를 침투시키는 In-ceram 방식에 대한 연구가 형태를 달리한 채 다양한 방법으로 연구되고 있다.³⁾ 이러한 용융 침투 방법의 유리 복합체를 형성하는 세라믹 재료로는 마그네시아 스피넬, 알루미늄, 지르코니아 등이 있다.^{4,6)}

골격재료로 사용되는 세가지 재료 중 마그네시아 스피넬은 강도는 다소 낮지만 가장 우수한 심미성을 가지며, 지르코니아는 강도가 우수한 반면 심미성과 유리 침투능이 다소 부족한 재료이다.^{7,8)} 알루미늄은 이 두 재료의 중간 정도의 특성을 가지고 있다. 이때 침투유리는 골격을 이루는 다공성 세라믹 재료의 종류에 맞춰 각각 다른 열팽창계수를 가지는 조성으로 제조되어야 무결합의 적정 강도를 부여할 수 있다. 본 연구에서는 다구치 실험 계획법을 이용하여 위에서 언급한 세라믹 재료들의 침투유리로 사용되는 란타나이드 알루미늄 실리케이트 유리의 열팽창 계수에 미치는 유리 조성의 영향을 관찰하였으며, 특히 유리의 열적 특성에 가장 많은 영향을 끼치는 알칼리 산화물과 알칼리 토류 산화물을 중요 인자로 고려하며 관찰하였다.

2. 실험방법

각 조성의 성분에 대한 영향을 관찰하기 위하여 다구치 직교 좌표 $L_{16}(2^{15})$ 에 의하여 실험을 행하였다. 알칼리

산화물과 알칼리 토류 산화물은 비슷한 주기와 족을 가지는 원소 산화물로서 유리 내부에서 비슷한 특성을 발현하고 각 인자의 교호작용으로 인한 특성 또한 나타내게 된다. 그러므로 각 인자 사이의 교호작용을 판단하기 위하여 실험을 행하였다.

본 실험에서 유리의 제조는 일반적인 공정인 혼합, 용융, 급냉의 과정을 통하여 제조하였으며 유리의 용융은 1450°C 에서 1시간 용융하였다. 급냉 과정에서 열팽창 계수 측정 시편을 제조하기 위하여 지름 10ϕ 의 흑연 몰드를 사용하였으며 내부의 열응력을 제거하기 위하여 흑연 몰드를 가열한 상태에서 용융된 유리를 부어서 열팽창 계수 측정 시편을 제작하였다. 이러한 방법으로 총 16종의 시편을 제작하였으며 Table 1에 이들의 실험조성을 나타내었다.

Table 1. Glass Composition

Composition	Content (wt%)
SiO ₂	20-25
Al ₂ O ₃	16-18
B ₂ O ₃	16-18
TiO ₂	10-12
La ₂ O ₃	41-44
Na ₂ O	0-1.95
K ₂ O	0-1.95
MgO	0-1.95
CaO	0-1.95

Table 2. Experiment Design (Taguchi Orthogonal Array $L_{16}(2^{15})$)

	A	B	ab	C	ac	bc	abc	D	ad	bd	abd	cd	acd	bcd	abcd
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2
4	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
5	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2
6	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1
7	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1
8	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2
9	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1
11	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1
12	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2
13	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1
14	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2
15	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2
16	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1

*A : Na₂O, B : K₂O, C : MgO, D : CaO

*a, b, c, d : Interaction affects of A, B, C and D (ex) ab is interaction affects of A and B)

*Level 1 : 0 g, Level 2 : 1.95 g

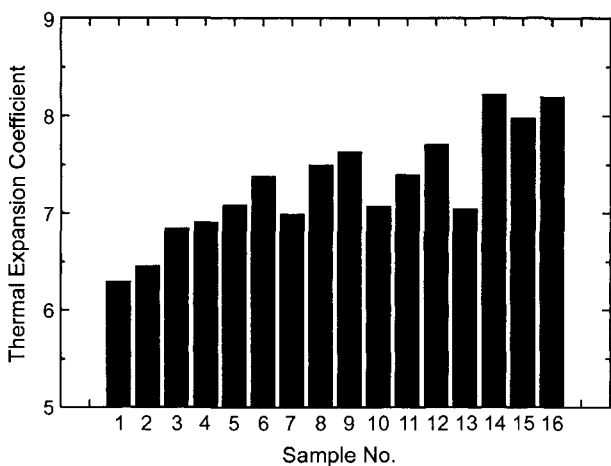
3. 결과 및 고찰

유리의 열팽창 특성에 가장 많은 영향을 미치는 인자는 알칼리 산화물과 알칼리 토류 산화물이다. 알칼리 산화물과 알칼리 토류 산화물은 유리 내 SiO₂ 사면체의 산소 가교를 끊고 이온반경이 상대적으로 크기 때문에 유리의 구조를 느슨하게 만든다. 이러한 효과를 통하여 유리의 열팽창이 증가하게 되며 융점이 낮아지고 화학적 내구성 또한 감소하게 된다.⁹⁾

유리의 열팽창 특성에 가장 많은 영향을 미치는 알칼리 산화물과 알칼리 토류 산화물의 양을 다구치 실험계 회법에 의하여 실험을 행하였으며 그때의 직교좌표를 Table 2에 나타내었고 이를 통하여 각각의 산화물이 유리의 열팽창 특성에 미치는 정도를 분석할 수 있었다. 알칼리 산화물과 알칼리 토류 산화물은 비슷한 주기와 족에 속하는 원소로서 유리 내에서 비슷한 특성을 발현한다.⁹⁾ 그러므로 교호작용에 대한 고찰이 필요하게 된다. 교호작용을 고려한 다구치 직교좌표에 측정된 모든 시료들의 열팽창 계수 값을 Fig. 1에 나타내었다.

각 인자 및 교호작용이 유리의 열팽창 특성에 미치는 영향을 판단하기 위하여 각 인자의 수준별 특성치의 합을 구하고 수준별 특성치의 합에 의하여 각 인자의 제곱합을 구하게 된다. 각 인자의 제곱합은 2 수준의 직교좌표이므로 다음 식에 의하여 구할 수 있다.¹⁰⁾

$$\text{제곱합}(S) = \frac{(\text{수준 1의 특성치의 합} - \text{수준 2의 특성치의 합})^2}{\text{특성치의 총 개수}}$$



Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8
EC(×10 ⁻⁶ /°K)	6.29	6.45	6.84	6.91	7.09	7.38	6.99	7.49
Sample No.	9	10	11	12	13	14	15	16
EC(×10 ⁻⁶ /°K)	7.63	7.07	7.40	7.70	7.05	8.22	7.97	8.19

Fig. 1. Thermal expansion coefficient of individual sample.

Table 3. The Sum of Observation and Squares of Individual Factor and Interaction Affect

Factor	Level	Sum of observation	Sum of squares	Degree of freedom
A	1	55.4414	2.09034	1
	2	61.2246		
B	1	56.2914	1.04203	1
	2	60.3746		
ab	1	57.9166	0.04335	1
	2	58.7494		
C	1	57.1799	0.33241	1
	2	59.4861		
ac	1	58.4775	0.00522	1
	2	58.1885		
bc	1	58.0843	0.01546	1
	2	58.5817		
abc	1	57.5861	0.13946	1
	2	59.0799		
D	1	57.2528	0.29171	1
	2	59.4132		
ad	1	58.3898	0.00081	1
	2	58.2762		
bd	1	59.4434	0.30825	1
	2	57.2226		
abd	1	57.7982	0.07150	1
	2	58.8678		
cd	1	58.3467	0.00005	1
	2	58.3193		
acd	1	58.4347	0.00259	1
	2	58.2313		
bcd	1	59.0839	0.14096	1
	2	57.5821		
abcd	1	57.2769	0.27884	1
	2	59.3791		

여기서 각 인자 및 교호작용이 유리의 열팽창 특성에 미치는 영향을 판단하기 위하여 평균 제곱합을 다음 식에 의하여 구할 수 있다.¹⁰⁾

$$V = \frac{S}{\phi}$$

여기서 V는 평균 제곱합이며, ϕ는 각 인자의 자유도이다. 자유도는 각 인자의 수준수-1에 의하여 구할 수 있다. 각 인자와 교호작용의 영향을 판별하기 위하여 구한 제곱합을 Table 3에 정리하였고 평균 제곱합은 자유도가 1이므로 제곱합과 같다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 각각의 산화물의 양이 증가할수록 유리의 열팽창계수는 증가하며 유리의 열팽창에

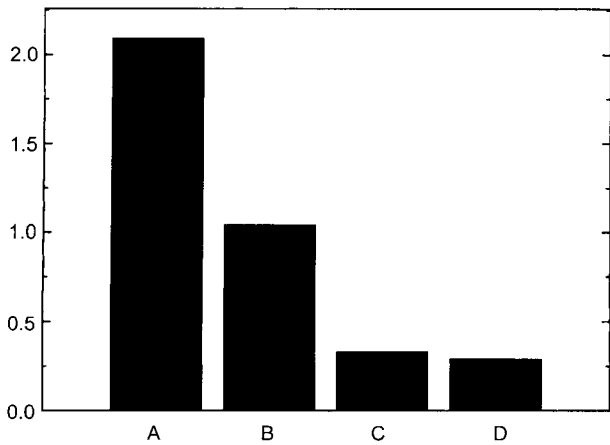


Fig. 2. The sum of squares of Na₂O(A), K₂O(B), MgO(C), CaO(D).

미치는 영향력은 Na₂O ≫ K₂O ≫ MgO ≃ CaO의 순서로 Na₂O의 영향력은 MgO, CaO의 약 8배로 나타났으며 MgO의 영향력은 약 4배로 계산되었다. 또한 각각의 인자 사이에 교호작용이 발생할 수 있다. 각 산화물간의 교호작용 또한 같은 실험에서 얻을 수 있다. 각 인자 사이의 교호작용 중에서 K₂O와 CaO의 교호작용이 가장 크게 나타났으며 Na₂O-K₂O-MgO-CaO의 교호작용 또한 크게 나타났는데 이는 K₂O-CaO의 교호작용이 크기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. 또한 Na₂O-K₂O-MgO, K₂O-MgO-CaO의 교호작용이 K₂O-CaO의 교호작용에 비하여 약 1/2 정도로 나타났으며 Na₂O-K₂O-CaO의 교호작용이 약 1/4 정도로 나타났고 Na₂O-K₂O의 교호작용이 약 1/10로 나타났다. 이를 제외한 다른 교호작용(ac, bc, ad, cd, acd)은 그 영향이 미미하여 교호작용이 매우 적거나 거의 없는 것으로 판단된다. 교호작용이 작은 ac, bc, ad, cd, acd를 오차항으로 pooling한 후 F₀ 값을 구하면 Table 4와 같다. Table 4에서 F₀의 최소값이 8.98이므로 F-분포표에 의하여 본 실험의 신뢰도는 95% 이상임을 확인할 수 있었다.¹⁰⁾

일반적으로 유리의 열팽창 계수는 유리 성분에 존재하는 알칼리 산화물과 알칼리 토류 산화물의 영향을 가장 많이 받는다. 그러므로 본 실험을 바탕으로 란탄나이드 알루미노 실리케이트 유리에서 알칼리 산화물과 알칼리 토류 산화물의 함량에 따른 유리의 열팽창계수를 예측할 수 있다. 이는 다구치 실험계획법에서 각 인자가 특성에 미치는 영향을 기여율로 환산하여 각각의 조건에서의 특성치를 예상할 수 있다. 각 인자의 수준에 따른 기여율은 수준별 평균치와 평균 기여율의 차로 구할 수 있다. 평균 기여율은 다음 식에 의하여 구할 수 있다.¹⁰⁾

$$\text{평균기여율}(u) = \frac{\text{특성치의 총합}(T)}{\text{실험 횟수}}$$

Table 4. Analysis of Variance(ANOVA) After Pooling

Factor	Level	Sum of observation	Sum of squares	Degree of freedom	F ₀
A	1	55.4414	2.09034	1	433.14
	2	61.2246			
B	1	56.2914	1.04203	1	215.92
	2	60.3746			
ab	1	57.9166	0.04335	1	8.98
	2	58.7494			
C	1	57.1799	0.33241	1	68.88
	2	59.4861			
abc	1	57.5861	0.13946	1	28.90
	2	59.0799			
D	1	57.2528	0.29171	1	60.45
	2	59.4132			
bd	1	59.4434	0.30825	1	63.87
	2	57.2226			
abd	1	57.7982	0.07150	1	14.82
	2	58.8678			
bcd	1	59.0839	0.14096	1	29.21
	2	57.5821			
abcd	1	57.2769	0.27884	1	57.78
	2	59.3791			
e			0.02413	5	-

*ac, bc, ad, cd and acd were combined to generate the pooled error estimate.

Table 5. The Contribution Rate of Individual Factor, Interaction Affects and Average Contribution Rate

	Sum of level	
	Odd	Even
A	-0.36145	0.36145
B	-0.25520	0.25520
C	-0.14414	0.14414
D	-0.13503	0.13503
ab	0.0521	-0.0521
bd	-0.1388	0.1388
abc	-0.0934	0.0934
abd	-0.0669	0.0669
bcd	0.0939	-0.0939
abcd	0.1320	-0.1320
Average contribution rate		7.291625

또한 교호작용의 수준별 기여율은 교호작용의 수준별 평균치와 평균 기여율, 교호작용에 포함된 인자의 기여율의 합의 차로써 구할 수 있다. 본 연구에서는 각 인자 사이의 교호작용이 작은 경우는 무시하고 계산하였다. 그러

므로, 교호작용의 영향이 큰 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}$, $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}$ 의 교호작용을 포함하여 계산을 하였다. 각 인자와 교호작용의 수준별 기여량과 이에 따른 평균 기여율을 계산하여 Table 5에 나타내었다.

위에서 계산한 기여율을 이용하여 평균 기여율과 각 인자의 수준별 기여율, 유의한 교호작용의 수준별 기여율의 함으로 특정 조건에서의 특성치를 예측할 수 있다. 또한 예측된 특성치의 100 (1- α)% 예측구간은 t-분포표를 이용하여 다음 식에 의하여 구할 수 있다.¹⁰⁾

$$y_f \in y \pm t_{\varphi(e), 1-2/\alpha} \sqrt{\left(k + \frac{1}{r}\right) V(e)}$$

여기에서 $\varphi(e)$ 는 오차의 자유도, $t_{\varphi(e), 1-2/\alpha}$ 는 자유도 $\varphi(e)$ 인 t-분포의 100 (1- $\alpha/2$)%, $V(e)$ 는 오차의 평균 제곱합, r 은 반복 측정 횟수이며 k 는 다음 식과 같다.¹⁰⁾

$$k = \frac{y \text{에 관한 예측식에서 각 항의 자유도의 합}}{\text{총 실험횟수}}$$

위의 과정을 통하여 각 성분 모두 1 수준의 값을 갖는 조성의 유리에 대하여 계산하면 1회 측정시 90% 예측 특성치 구간은 $(6.2843 \pm 0.1332) \times 10^{-6}$ 이다. 본 실험에서 측정된 열팽창 특성치가 6.2927×10^{-6} 이므로 예측된 특성치 구간에 포함되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 치과용 침투 유리로 사용되는 란탄나이트로 알루미늄 실리케이트 유리에서 알칼리 산화물과 알칼리 토류 산화물의 양에 따른 유리의 열팽창 특성을 살펴 보았다. 실험에 사용한 산화물 중 Na_2O 의 영향의 다른 산화물의 영향보다 8배, K_2O 의 영향이 4배 정도로 나타났다. 그리고 각 산화물 사이의 교호작용은 K_2O 와 CaO 의 영향이 가장 큰 것으로 나타났다. 또한 실험을 통하여 구한 기여율을 이용하여 특정 조성을 가지는 유리의 열팽창 특성치를 예측할 수 있었다. 이러한 예측을 바탕으로 치과용 재

료에 사용되는 세라믹 재료와 복합재료를 형성할 때 각 재료에 맞는 열팽창 특성을 가지는 유리의 조성을 결정할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 경기지방 중소기업청의 2002년도 산학연 컨소시엄과제의 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

1. A. Clark and K. Anusavice, "Dental Applications," pp. 1091-1100 in Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses, ASM International, Metals Park, OH.
2. V. Pidcock and A. J. E. Qualtrough, "Dental Ceramics-An Update," *J. Dent.*, **18** 227-35 (1990).
3. W. D. Wolf, K. J. Vaidya, and L. F. Francis, "Mechanical Properties and Failure Analysis of Alumina-glass Dental Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [7] 1769-76 (1996).
4. D. J. Kim and M. H. Lee, "Mechanical Properties of Tape-Cast Alumina-glass Dental Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [11] 3167-72 (1999).
5. D. J. Kim, M. H. Lee, D. Y. Lee, and J. S. Han, "A Comparison of Mechanical Properties of All-ceramic Alumina Dental Crowns Prepared from Aqueous- and Non-aqueous-Based Tape Casting," *J. Biomed. Mater. Res.*, **53** 314-19 (2000).
6. I. L. Park, Y. J. Cho, M. H. Lee, S. Y. Choi, D. Y. Lee, and D. J. Kim, "Fabrication of Water-based Ceramic Tapes Using PVP as Binder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [11] 1060-66 (2001).
7. D. Y. Lee, J. W. Jang, D. J. Kim, I. S. Park, J. K. Lee, M. H. Lee, and B. Y. Kim, "Glass-alumina Composites Prepared by Melt-infiltration : I. Effect of Alumina Particle Size," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [9] 799-805 (2001).
8. D. Y. Lee, J. W. Jang, M. H. Lee, J. K. Lee, D. J. Kim, and I. S. Park, "Glass-alumina Composites Prepared by Melt-infiltration : II. Kinetic Studies," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [2] 145-52 (2002).
9. H. Scholze, "Glass : Nature, Structure and Properties," Springer-Verlag, New York (1991).
10. P. J. Ross, "Taguchi Techniques for Quality Engineering," 2nd Edition, McGraw-Hill, New York, 1996.