

치관보철용 CaO-MgO-SiO₂-P₂O₅-TiO₂계 글라스 세라믹의 결정화와 기계적 물성에 미치는 열처리 조건의 영향

부산가톨릭대학교 보건과학대학 치기공학과

정인성, 김부섭

[Abstract]

Effects of Heat-treatment on Crystallization and Mechanical Properties of Glass ceramics for Dental crown prosthesis in the system CaO-MgO-SiO₂-P₂O₅-TiO₂

In-Sung Chung, Bu-Sob Kim

Dept. of Dental Laboratory Science, College of Health Sciences, Catholic University of Pusan

Glass ceramics for dental crown prosthesis were prepared by crystallization of CaO-MgO-SiO₂-P₂O₅-TiO₂ glasses. Their crystallization behaviors have been investigated as a function of heat-treatment temperature and holding time in relation to mechanical properties.

The results are as follows:

Vickers hardness and bending strength of glass ceramics increased due to the precipitation of apatite, whitlockite, β -wollastonite, magnesium titanate, and diopside crystal phases within glass matrix.

The final crystalline phase assemblages and the microstructures of the glass ceramics were found to be dependent on heat-treatment temperature and holding time.

Vickers hardness and bending strength of glass ceramics increased with increasing heat-treatment temperature and holding time.

• Key word : Glass ceramics, Vickers hardness, Bending strength, Heat-treatment temperature

교신 ■성명 : 정인성 ■전화 : 051-510-0590 ■E-mail : ischung@cup.ac.kr
저자 ■주소 : 부산광역시 금정구 부곡동 9번지 부산가톨릭대학교 치기공학과

I. 서론

치관보철용 글라스 세라믹의 개발에 있어 주요 관심사는 교합압을 지탱할 정도의 기계적 특성, 생체친화성 및 내식성이 우수한 글라스 세라믹 신소재를 찾아내는 것이다.

치관보철용 글라스 세라믹을 합성하기 위해서는 글라스 세라믹의 특성이 석출되는 주결정상과 미세구조에 의해 좌우(Shyu & Wu, 1990)되므로 글라스의 화학조성, 핵생성제, 열처리조건 등에 따른 결정화 거동 및 제반 물성에 관한 연구가 필요하다(김성식, 박현수, 김종희, 1985; 이종민, 김부경, 최병현, 양중식, 1985; 이상호, 정수진, 1985; 이승범, 한상욱, 1987).

핵생성 촉진제 중 CaF_2 는 hydroxyapatite를 fluoroapatite로 변환시키기 위해 사용된다. Fluoro-apatite는 hydroxyapatite보다 열적·화학적으로 매우 안정적이다. 법랑질과 상아질 내의 fluoroapatite는 hydroxyapatite보다는 산(acid)에 의해 적게 용해 되는 것으로 알려졌다. 불화이온은 골 성장과 유사한 것으로 알려졌다. 항미생물기능을 갖고 있으며, hydroxyapatite 내의 수산화 이온과 치환되어 2차 우식증의 발생을 막아준다고 알려졌다(Hill, & Wood, 1995). Hill(1995) 등, 이석곤(1989) 등, 고희렬(1990) 등은 CaO 대신에 CaF_2 를 첨가하여 hydroxyapatite 결정 대신에 fluoroapatite 결정이 석출되도록 하면 불화 이온은 수산화 이온보다 매우 작아 apatite 격자 내의 적합이 양호하며, 불화물이 다량 첨가된 글라스는 액상온도가 낮고, 점성도 낮으므로 주조가 쉽고, 곡강도도 증가한다고 보고하였다.

글라스 세라믹에 있어 핵심기술은 유리조성과 최적의 소결처리 공정을 찾는 데 있다. 그리고 최적의 소결처리 조건이란 최대의 결정형성률과 성장률을 가지는 특정한 온도영역과 유지시간을 찾는 것이다. KoKubo(1985) 등, Shyu와 We(1990)는 apatite를 포함하는 글라스 세라믹에 β -wollastonite 결정상을 생성시키는 경우 정도와 파괴인성이 증가한다고 보고하였고, 1985년 Kokubo, Ito, Shigematsu, Sakka와 1986년 Kokubo, Ito, Sakka, Yamamuro는 열처리 효과에 따른 기계적 특성변화를 연구하여 결정상과 기계적 특성과의 상관관계를 밝혔지만, 치관보철용으로 사용하기 적합한 물성을 얻기 위한 열처리 조건을 알아내기 위한 체계적인 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 자연치에 가까운 외관, 뛰어난 생체친화성 및 높은 기계적 강도를 만족시킬 것으로 기대되는 $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 계 글라스 세라믹 재료를 선택하였다. 50wt% CMS (CaO-MgO-2SiO_2), 10wt% MT (MgO-TiO_2), 40wt% CP ($3\text{CaO-P}_2\text{O}_5$)의 조성비로 칭량한 후 9wt% TiO_2 를 추가로 첨가하였다. 또한, CaO 성분 대신에 CaF_2 를 1 wt%를 첨가하였다. 상기 조성에서 제작된 시편의 유리형성 온도범위, 결정화 과정, 생성된 결정의 종류와 생성률 변화 및 물성 변화를 비교 분석하기 위하여 DTA 분석, X-선 회절 분석, 전자 현미경 분석, 비커스 경도, 곡강도 측정 등을 행하였다. 핵생성제 CaF_2 의 첨가와 열처리 조건에 따른 결정화 거동과 제반 물성의 상호관계로부터 치관보철용 글라스 세라믹의 최적 열처리 조건을 규명하였다.

II. 연구방법

1. 재료 및 시편제조

특급시약 CaHPO₄ · 2H₂O, CaCO₃, MgCO₃, 고순도 TiO₂, SiO₂, CaF₂ 등의 원료를 <Table 1>에 주어진 무게 조성비로 원료를 조합하여 볼 밀에서 1시간 동안 충분히 혼합시켰다. 이 혼합된 시료 약 50g을 백금도가니에 담아 슈퍼 칸탈 전기로 (Linderberg Co., U.S.A.)를 사용하여 1,400℃에서 30분 동안 충분히 용융시킨 후, 용액을 400℃로 예열된 철판위에 부어 2mm 두께의 판상 시편을 제작하였다.

얻어진 판상의 시편을 알루미늄 유발에서 미분쇄하여 325mesh로 전통시킨 분말을 DTA 측정용 시료로 사용하였다. 10×10mm 크기로 잘라 주어진 조건에 따라 열처리한 시편들을 SiC 연마지와 다이아몬드 페이스트로 연마하여 비커스 경도 측정용 시편으로 사용하였고, 5% HF+HCl 에칭액으로 화학적 에칭을 한 후 금 코팅한 시편들을 미세구조 측정용 시편으로 사용하였다. 또한, 3×20mm 크기로 잘라 주어진 조건에 따라 열처리한 시편들을 SiC 연마지와 다이아몬드 페이스트로 연마하여 곡강도 측정용 시편으로 사용하였다.

<Table 1> Batch compositions of samples

Sample No.	Content(wt%)	SiO ₂	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaF ₂
SC1		25.26	30.54	11.51	15.03	16.65	1

2. 기기분석

시편들의 결정화 거동 및 열처리 온도의 선택은 TG/DTA (R130-3-B, Rigaku Co., Japan)를 이용하여 결정하였고, α-Al₂O₃를 표준시료로 사용하였다. 325mesh를 통과시킨 각 조성의 미세 분말 시료 50mg 정도를 백금도가니에 담아 10℃/min의 승온속도로 상온에서 1,200℃까지 행하였다. 시편들의 결정상 동정은 X선 회절 분석 (Rikagu D/Max-II, Rigaku Co., Japan)을 통하여 행하였다. 측정은 전압이 40kV, 전류가 30mA, 주사속도가 4°/min, Ni 필터가 부착된 CuKα로 2θ=10~80°까지 행하였다. 시편들의 경도는 비커스 경도 시험기 (MVK H1, Mitutoyo Co., Japan)를 사용하여 ASTM 표준시험법에 따라

측정하였다. 시편들의 곡강도는 Instron형 강도 시험기 (Micro 500, United Calibration Co. U.S.A.)를 사용하여 3점 하중법에 의해 측정하였다. Span 폭을 14mm, cross head speed는 0.20mm/min의 조건에서 4회 반복 측정하여 평균치를 시편의 곡강도로 했다. 시편들의 미세구조는 주사형 전자 현미경 (JSM 5400, Jeol Co., Japan)을 이용하여 관찰하였다.

III. 연구결과 및 고찰

1. 유리형성능

주어진 조성으로 제조된 용액을 400℃로 예열

된 철판위에 부어 유리형성 및 판상제조 가능성을 조사한 결과, 실투현상을 발견할 수 없었고, 약간의 균열이 발생했으나 판상으로 제조가 가능하였다. 판상 시편은 노란색을 띤 투명성을 나타내었다.

2. 열분석

SC1 시료의 DTA 곡선은 전형적인 유리의 열적 거동을 나타냄을 알 수 있다. 열분석 결과 3

개의 결정화 피크가 존재하는데, 초기 결정화 피크 온도 (T_c)는 842.9°C, 1차 결정화 피크 온도 (T_{p1})는 852.9°C, 2차 결정화 피크 온도 (T_{p2})는 883.1°C 이었고, 3차 결정화 피크 온도 (T_{p3})는 939.1°C 이었다<Table 2>. 결정화 피크는 apatite ($Ca_{10}P_6O_{25}$), wollastonite ($CaO-SiO_2$), magnesium titanate ($MgTiO_3$) 및 diopside ($CaO-MgO-2SiO_2$) 결정들이 석출되었기 때문이다.

<Table 2> DTA results of samples

Temperature(°C) Sample No.	T_c	T_{p1}	T_{p2}	T_{p3}
SC1	842.9	852.9	883.1	939.1

T_c ; primary crystallization temperature
 T_{p2} ; 2nd crystallization peak temperature

T_{p1} ; 1st crystallization peak temperature
 T_{p3} ; 3rd crystallization peak temperature

3. X선 회절 분석

SC1시료의 결정화 피크 온도 영역에서 30분 동안 열처리한 후의 X선 회절 패턴을 보면, 1차 결정화 피크 온도인 850°C에서 열처리했을 때 apatite 결정과 소량의 magnesium titanate 및 diopside 결정이 동정되었다. 2차 결정화 피크 온도인 900°C에서 열처리했을 때 magnesium titanate 결정의 동정이 증가하며, wollastonite 결정도 동정되기 시작하였고, apatite 결정상의 회절 강도가 가장 높게 나타났다. 3차 결정화 피크 온도인 950°C에서 열처리했을 때 magnesium titanate와 wollastonite 결정상 피크의 강도가 크게 증가하였지만, apatite 결정상의 회절 강도는 상대적으로 감소하였다. 즉, apatite 결정상이 먼저 형성되고,

apatite 이외의 결정상들이 magnesium titanate, diopside, wollastonite 순으로 동정됨을 알 수 있다.

치관보철용으로 적합한 물성을 얻기 위한 열처리 조건을 알아내기 위해 SC1 시편을 여러 조건으로 열처리하였다.

최적의 결정핵 형성온도에서의 유지시간과 최종 결정화 온도를 알아보기 위해 850°C에서 2시간 동안 유지시킨 후, 950°C와 1,050°C에서 1시간 동안 유지시키는 조건과 850°C에서 1시간 동안 유지시킨 후, 950°C와 1,050°C에서 1시간 동안 유지시키는 조건으로 열처리한 후의 X선 회절 분석 결과는 850°C에서 2시간 동안 유지시킨 후, 950°C와 1,050°C에서 1시간 동안 열처리한 모든 시편에서 apatite, diopside, magnesium

titanate 및 wollastonite 결정이 동정되었으며, 950°C보다 1050°C에서 열처리한 시편에서 wollastonite, diopside 및 magnesium titanate 결정상의 회절 강도가 높게 나타났다. 850°C에서 1시간 동안 유지시킨 후, 950°C와 1,050°C에서 1시간 동안 열처리한 모든 시편에서 apatite, diopside, magnesium titanate 및 wollastonite 결정이 동정되었으며, apatite 결정상의 회절 강도는 950°C에서 열처리한 시편에서 더 높게 나타났다. X선 회절 분석 결과로는 결정핵 형성온도에서의 유지시간에 따른 차이점은 발견할 수 없었으나, 유지시간을 길게 할수록 결정핵이 많이 생성될 것으로 생각된다. 상기의 내용을 종합해 보면, 950°C에서 열처리한 시편은 apatite 결정상의 회절 강도가 다른 결정상의 회절 강도보다 높게 나타났으며, 1,050°C로 열처리한 시편에서는 wollastonite, diopside 및 magnesium titanate 결정상의 회절 강도가 높게 나타났다. 이 결과 1,050°C에서 열처리하면 파괴인성을 증가시키는 wollastonite 결정과 magnesium titanate 결정의 동정이 증가됨으로써 기계적 특성이 향상되리라 생각된다.

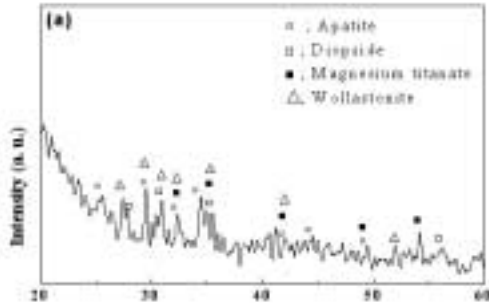
최종 결정화 온도에서의 최적의 유지시간을 알아보기 위해 850°C에서 2시간 동안 유지시킨 후, 1,050°C에서 30분, 1시간 및 2시간 동안 열처리한 후의 X선 회절 분석 결과는 모든 시편에서 apatite, diopside, magnesium titanate 및 wollastonite 결정이 동정되었으며, 30분 동안 유지시킨 시편보다는 1시간 동안 유지시킨 시편이 결정상의 회절 강도가 증가함을 보였다. 한편, 2시간 동안 유지시킨 시편은 1시간 유지시킨 시편보다 결정상의 회절강도가 낮은 것으로 나

타났다. 이 결과로부터 최적의 결정화는 최종 결정화 온도에서 1시간 이상 열처리시킬 때 일어난다고 생각된다.

속도조절 열처리는 저온 영역에서의 입자 조립화를 막을 수 있고, 고온영역에서의 기공제거가 쉬워서 효과적인 열처리를 할 수 있으며, 빠른 가열과 높은 온도에서의 열처리는 결정립이 작고 치밀화가 잘된 소결체를 얻는데 효과적이므로 빠른 가열 (50°C/min)로 1,050°C까지 가열한 다음 1050°C에서 30분, 1시간, 2시간 및 4시간 동안 열처리한 후의 X선 회절 분석 결과는 모든 시편에서 wollastonite, diopside 및 magnesium titanate 결정이 동정되었으며, wollastonite 결정상의 회절 강도가 2시간 동안 유지시킨 시편까지는 증가하였으나, 4시간 동안 유지시킨 시편에서는 약간 감소함을 보였다.

열처리 분위기에 따른 결정화 거동을 비교하기 위하여 진공분위기로 950°C, 1시간 동안 열처리한 SC1시편의 X선 회절 분석 결과는 1,050°C, 30분 동안 열처리한 시편들과 동일하게 apatite, magnesium titanate, diopside 및 wollastonite 결정들이 동정되었지만, wollastonite 결정상의 회절 강도가 좀 더 높게 나타났다. 이는 진공분위기에 열처리하면 열처리 온도가 낮아도 1,050°C에서 열처리한 것과 같은 효과를 얻을 수 있다는 것을 의미한다.

최적의 열처리 조건인 775°C에서 2시간 동안 유지시킨 후, 1,050°C에서 2시간 동안 열처리한 SC1 시편의 X선 회절 분석결과 모든 시편에서 apatite, magnesium titanate, diopside 및 wollastonite 결정이 동정되었다(Fig. 1).

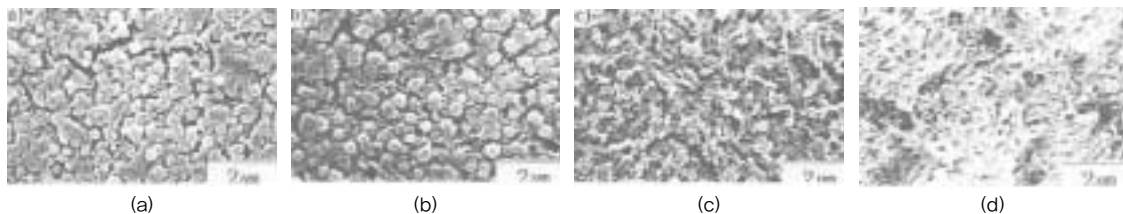


〈Fig. 1〉 XRD patterns of SC1 nucleated at 775°C for 2h and then crystallized at 1,050°C for 2h

4. 미세구조 분석

850°C, 900°C, 950°C 및 1,050°C에서 30분 동안 열처리한 SC1 시편들의 주사형 전자 현미경 (SEM) 사진을 〈Fig. 2〉에 나타내었다. 850°C에서 열처리한 시편에서는 타원형과 덴드라이트형의 apatite 결정들이 균일하게 석출되었다. 900°C에서 열처리한 시편에서는 석출된 apatite 결정립이 직경 0.1µm, 길이 0.5µm 크기

의 덴드라이트형으로 성장하여 결정의 크기가 약간 조대해졌다. 한편, X선 회절 분석 결과, wollastonite, diopside 및 magnesium titanate 결정상들이 동정되는 온도영역임에도 불구하고, 850°C에서 열처리한 시편의 미세구조와 거의 동일하였다. 이러한 결과는 wollastonite, diopside 및 magnesium titanate 결정상들이 apatite 결정들 사이의 빈공간에서 석출되기 때문이다. 950°C에서 열처리한 시편에서는 apatite 결정들이 아령형으로 성장하였고, diopside와 whitlockite 결정들이 꽃잎 모양 (leaflike)의 혼합물 형태로(Jones, Sutow, Rizkalla, and Black, 1988; Shyu & Wu, 1991) 시편 표면층에 석출되었다. 1,050°C에서 열처리한 시편에서는 모든 결정들이 활발하게 성장하여 덴드라이트형과 섬유상의 형태로 조밀 충전된 미세구조를 나타내었다.



〈Fig. 2〉 SEM photographs of SC1 sample heat-treated for 30 min at (a) 850°C, (b) 900°C, (c) 950°C, and (d) 1,050°C.

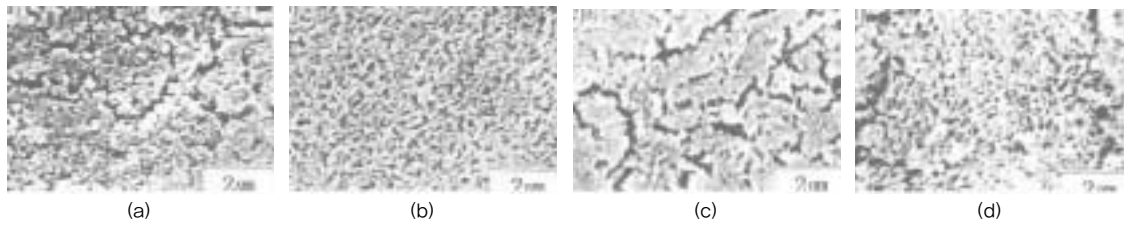
치관보철용으로 적합한 물성을 얻기 위한 열처리 조건을 알아내기 위해 SC1 시편을 여러 조건에서 열처리한 다음의 미세구조에 관한 결과는 다음과 같다.

최적의 결정핵 형성온도에서의 유지시간과 최종 결정화 온도를 알아보기 위해 850°C에서 2시

간 동안 유지시킨 후, 950°C와 1,050°C에서 1시간 동안 유지시키는 조건과 850°C에서 1시간 동안 유지시킨 후, 950°C와 1,050°C에서 1시간 동안 유지시키는 조건으로 열처리한 시편들의 주사형 전자 현미경 (SEM) 사진 분석 결과는 850°C에서 2시간 유지시킨 후, 950°C에서 1시간 동

안 열처리한 시편에서는 타원형과 덴드라이트형의 apatite 결정들이 균일하게 석출되었다. 850℃에서 2시간 동안 유지시킨 후, 1,050℃에서 1시간 동안 열처리한 시편에서는 타원형의 apatite 결정들이 아령형으로 성장하여 조밀 충전된 미세구조를 나타내었다. 850℃에서 1시간 동안 유지시킨 후, 950℃에서 1시간 동안 열처리한 시편에서는 타원형과 덴드라이트형의 apatite 결정이 균일하게 석출되었으나, 850℃에서 2시간 동안 유지시킨 후, 950℃에서 1시간

동안 열처리한 시편보다 입자들간의 조밀도가 낮았다. 850℃에서 1시간 동안 유지시킨 후, 1,050℃에서 1시간 동안 열처리한 시편에서는 타원형의 apatite 결정들이 아령형으로 균일하게 성장한 미세구조를 나타냈으나, 850℃에서 2시간 동안 유지시킨 후, 1,050℃에서 1시간 동안 열처리한 시편보다 입자들의 충돌 및 결합의 정도가 약해 입자간의 조밀도가 낮은 미세구조를 나타내었다(Fig. 3).



(Fig. 3) SEM photographs of SC1 sample heat-treated at various temperatures and holding times. (a) 850°C(2h) - 950°C(1h) (b) 850°C(2h) - 1,050°C(1h) (c) 850°C(1h) - 950°C(1h) (d) 850°C(1h) - 1,050°C(1h)

최종 결정화 온도에서의 최적의 유지시간을 알아보기 위해 850℃에서 2시간 동안 유지시킨 후, 1,050℃에서 30분과 2시간 동안 열처리한 시편들의 주사형 전자 현미경 (SEM) 사진 분석 결과는 30분 동안 열처리한 시편보다 2시간 동안 열처리한 시편의 미세구조가 매우 조밀하게 나타났다. 이 결과, 최종 결정화 온도에서의 유지시간을 길게 하면 미세구조가 더욱 조밀하게 되어 기계적 특성을 개선시킬 수 있을 것으로 생각된다.

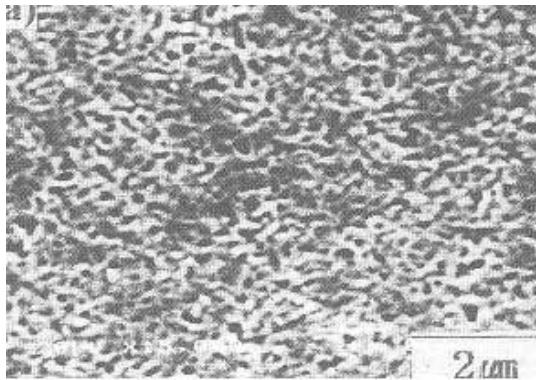
빠른 가열과 높은 온도에서의 열처리는 결정립이 작고 치밀화가 잘된 소결체를 얻는데 효과적이므로 빠른 가열 (50℃/min)로 1,050℃까지

가열한 다음 30분, 1시간, 2시간 및 4시간 동안 열처리한 시편들의 주사형 전자 현미경 (SEM) 사진 분석 결과는 50℃/min의 승온속도로 빠르게 열처리한 경우에는 유지시간과 상관없이 동일한 미세구조를 나타내었다. 이 결과에 의하면 저온영역에서는 빠른 승온 (>50℃/min)을 하고 고온에서는 느린 승온을 하는 속도조절소결 (rate-controlled sintering)이 결정이 작고 조밀한 소결체를 얻는데 매우 효과적인 것으로 생각된다.

열처리 분위기에 따른 결정화 거동을 비교하기 위하여 진공분위기에서 950℃, 1시간 동안 열처리한 시편의 주사형 전자 현미경 (SEM) 사

진 분석 결과는 1,050°C에서 열처리한 시편과 동일하게 석출된 결정들이 성장한 덴드라이트형과 꽃잎 모양의 결정들이 조밀 충전된 미세구조를 나타내었으며, CaF₂의 첨가량이 증가할수록 결정의 크기가 작았고, 입자간 공간 (intercrystal space)도 감소하였다.

최적의 열처리 조건인 775°C에서 2시간 동안 유지시킨 후, 1,050°C에서 2시간 동안 열처리한 SC1, SC2 및 SC4 시편들의 주사형 전자 현미경 (SEM) 사진을 <Fig. 4>에 나타내었다. 시편들 모두 1,050°C에서 열처리한 시편과 동일하게 석출된 결정들이 성장한 덴드라이트형과 꽃잎 모양의 결정들이 조밀 충전된 미세구조를 나타내었으며, 긴 섬유상 또는 바늘 모양으로 글라스의 외부면으로 수직적으로 석출된 wollastonite 결정을 확인할 수 있다(Kokubo, Ito, Sakka, and Yamamuro, 1986; Hill, & Wood, 1995).

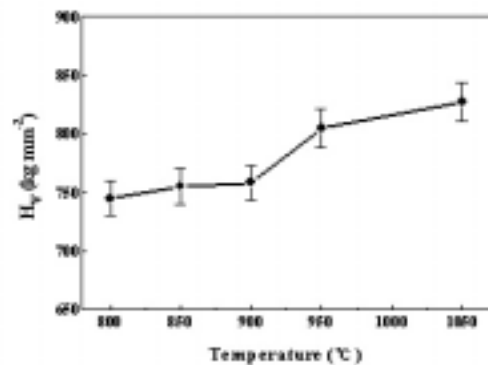


<Fig. 4> SEM photographs of SC1 nucleated at 775°C for 2 h and then crystallized at 1,050°C for 2 h.

5. 기계적 특성

750°C에서 1,050°C사이의 온도영역에서 30분 동안 열처리한 SC1 시편의 비커스 경도는 열처

리 온도가 증가함에 따라 SC1 시편의 경도 값은 744.83kgmm⁻²에서 827.4kgmm⁻²로 완만하게 증가하였다<Fig. 5>. 열처리 온도가 높아질수록 경도 값이 증가한 것은 열처리 온도가 증가함에 따라 파괴인성을 증가시켜주는 wollastonite와 magnesium titanate 결정의 석출(Kokubo, Ito, Shigematsu, and Sakka, 1985) 및 결정들의 성장에 기인된 입자간 공간 (intercrystal spacing)의 감소 때문이라 생각된다(Miller, Long, and Miller, 1992).



<Fig. 5> Vickers hardness of SC1 sample heat-treated at various temperatures for 30min.

850°C에서의 유지시간과 950°C와 1,050°C에서의 유지시간을 달리하여 열처리한 SC1 시편들의 비커스 경도의 변화는 <Table 3>에 나타내었다. 결정화 온도에서 유지시간을 길게 하고 최종 열처리 온도가 높을 때 즉, 850°C에서 2시간 동안 유지시킨 후, 1,050°C에서 1시간 동안 열처리한 시편이 가장 높은 경도 값 (865.56kgmm⁻²)을 나타냈으며, 압흔 주변의 균열 현상을 발견할 수 없었다.

850°C에서 2시간 동안 유지시킨 후, 950°C에

<Table 3> Vickers hardness of SC1 sample heat-treated at various conditions

Heat treatment condition	HV (Kgmm ⁻²)
850°C (1 h) - 950°C (1 h)	752.48
850°C (2 h) - 950°C (1 h)	765.14
850°C (1 h) - 1,050°C (1 h)	836.
850°C (2 h) - 1,050°C (1 h)	865.56

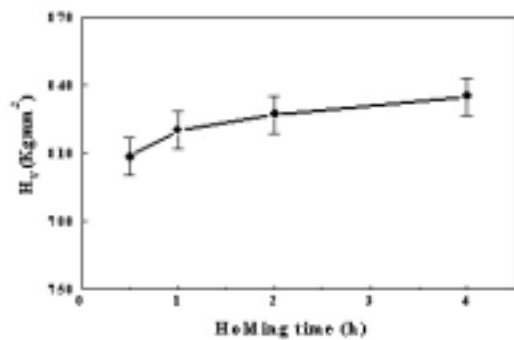
서 1시간, 1,050°C에서 30분, 1시간 및 2시간 동안 열처리한 SC1 시편들의 비커스 경도를 <Table 4>에 나타내었다. 열처리 온도에 따른 시편들의 비커스 정도 값은 950°C에서는 765.14kg mm⁻², 1,050°C에서는 865.56kgmm⁻²로 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 유지시간에 따른 결과는 1시간 동안 유지시킨 시편 (865.56kg mm⁻²)까지는 급격하게 증가하다가 그 이상 유지시킨 시편 (869.1kgmm⁻²)에서는 완만한 증가를 나타냈는데, 이는 X선 분석 결과와 미세구조 분석 결과와 일치한다. 2시간 동안 유지시킨 시편이 1시간 동안 유지시킨 시편보다 압흔 주변 파절선의 길이가 짧게 나타났는데, 유지시간을 길게 하면 파괴인성이 증가할 것으로 생각된다.

<Table 4> Vickers hardness of SC1 sample nucleated at 850°C for 2 h and then heat-treated at various conditions

Crystallization condition	HV (Kgmm ⁻²)
950°C for 1 h	765.14
1,050°C for 30 min	787.66
1,050°C for 1 h	865.56
1,050°C for 2 h	869.1

빠른 가열 (50°C/min)로 1,050°C까지 가열한 다음 30분, 1시간, 2시간 및 4시간 동안 열처리한 SC1 시편들의 비커스 경도를 <Fig. 6>에 나타내었다. 유지시간을 길게 할수록 비커스 정도

값은 808.62kgmm⁻²에서 835.08kgmm⁻²로 증가하였으며, 30분 동안 유지시킨 시편에서는 약간의 균열 현상이 발생되었으나, 1시간 이상 유지시킨 시편에서는 균열 현상을 발견할 수 없었다. 이 결과에 의하면 최종 열처리 온도에서 1시간 이상 유지시켜야 좋은 물성을 갖는 소결체를 얻을 수 있다고 생각된다(이석곤, 고희열, 이구중, 최상훈, 1989).



<Fig. 6> Vickers hardness of SC1 samples heat-treated at 1,050°C for 3min, 1h, 2h, and 4h.

진공상태에서 950°C, 1시간 동안 열처리한 SC1 시편의 비커스 정도 값은 826.27kgmm⁻²로 1,050°C에서 열처리한 시편과 유사한 비커스 정도 값을 나타냈는데, 이는 진공상태로 열처리함으로써 입자간의 유리공간이 줄어들었기 때문이다.

최적의 열처리 조건인 775°C에서 2시간 동안 유지시킨 후, 1,050°C에서 2시간 동안 열처리한 SC1시편의 비커스 정도 값은 798kgmm⁻²로 나타났다.

치관보철용으로 적합한 물성을 얻기 위한 열처리 조건을 알아보기 위해 시편들을 여러 조건으로 열처리한 다음 XRD 분석, 미세구조 분석

및 비커스 경도측정 결과들을 종합적으로 분석해보면, 핵생성 단계에서 충분한 시간을 유지시켜 보다 많은 결정핵을 석출시킨 다음, 온도를 증가시켜 결정핵을 성장시키는 조건이 어느 한 온도 범위에서 장시간 유지시키는 조건에 비하여 결정화도를 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 열처리 온도에 관해서는 950℃로 열처리하는 것 보다는 1,050℃로 열처리하는 것이 물성을 증대시킬 수 있다는 결론을 얻었다. 최종 결정화 온도에서의 유지시간에 관해서는 30분 동안 유지시켰을 때는 균열 현상을 보였으나, 1시간 이상 유지시켰을 때는 균열 현상을 발견할 수 없었다. 이는 유지시간이 길수록 미세구조가 조밀해졌기 때문이다. 물성을 증가시키기 위해서는 유지시간을 길게 갖는 것이 좋으나, 너무 길 경우에는 결정의 성장이 과도하게 발생하여 오히려 물성에 악영향을 끼칠 수 있으므로 유지시간은 2시간 정도가 적당하다고 생각된다. 열처리 시 분위기에 관해서는 대기 하에서 열처리할 때보다 진공상태에서 열처리할 때 더 조밀한 소결체를 얻을 수 있으므로 열처리 시 분위기는 진공상태가 좋다고 생각된다. 결론적으로 열처리 시 분위기는 진공상태로 하고, 초기 결정화 온도에서 2시간 동안 유지시키고, 최종 결정화 온도인 1,050℃에서 2시간 동안 유지시키는 조건으로 열처리하면 전부도재관 제작용으로 적합한 글라스 세라믹 소결체를 얻을 수 있다고 생각된다.

775℃에서 2시간 동안 유지시킨 후, 1,050℃에서 2시간 동안 열처리한 SC1 시편의 곡강도 값은 200.9MPa로 나타났는데, 이러한 결과는 치아의 생체재료로 사용하기 위해 요구되는 곡강도(靑本秀希, 加藤一男, 1975; Barone &

Nancollas, 1978)와 현재 사용되고 있는 주조용 세라믹인 Dicor(Hondrum, 1992; Denry & Rosenstiel, 1993; Campbell, 1989; Miller, Long, and Miller, 1992; Ferro & Myers, 1994; Yen, Blackman, and Baez, 1993)의 곡강도 및 A-W-CP 결정을 갖는 글라스 세라믹 Kokubo, Ito, Shigematsu, and Sakka, 1985; Kokubo, Sakka, Sako, and Ikejiri, 1989)의 곡강도보다 높은 수치로 전부도재관 제작용으로 활용 가능성이 높다고 판단된다.

IV. 결 론

치관보철용 CaO-MgO-SiO₂-P₂O₅-TiO₂계 글라스 세라믹에서 열처리 조건에 따른 결정화 거동 및 기계적 특성 변화를 조사하였고, 이에 대한 결과는 다음과 같다.

1. 치관보철용으로 적합한 apatite (Ca₁₀P₆O₂₅), β-wollastonite (CaSiO₃), magnesium titanate (MgTiO₃) 및 diopside (CaO-MgO-2SiO₂) 결정상들이 석출되었다.
2. 최종결정상의 집합과 미세구조는 열처리 온도와 계류시간에 의해 좌우된다.
3. 비커스 경도와 곡강도는 유리 기질 내에 apatite (Ca₁₀P₆O₂₅), β-wollastonite (CaSiO₃), magnesium titanate (MgTiO₃) 및 diopside (CaO-MgO-2SiO₂) 결정상들이 석출되었기 때문에 증가하였다.
4. 비커스 경도와 곡강도는 열처리 온도와 계류시간이 증가함에 따라 증가하였다.

참 고 문 헌

- 고형열, 김양수, 송종택, 최상훈. Hydroxyapatite Bioceramics의 생체 친화성에 관한 연구. J Kor Ceram Soc, 27(3), 311-320, 1990.
- 김성식, 박현수, 김종희. K₂O-SiO₂-TiO₂계 유리의 결정화, 한국요업학회지. 22(2), 44-50, 1985.
- 이상호, 정수진. Li₂O-Al₂O₃-2SiO₂의 조성을 갖는 유리에서 β-eucryptite의 핵생성 및 결정 성장, 한국요업학회지. 22(3), 53-59, 1985.
- 이석곤, 고형열, 이구종, 최상훈. Hydroxyapatite Bioceramics의 합성 및 물성에 관한 연구. J. Kor. Ceram. Soc. 26(2), 171-178, 1989.
- 이승범, 한상욱. Li₂O-ZnO-SiO₂계 유리의 결정화, 한국요업학회지. 24 (3), 227-234, 1987.
- 이종민, 김부경, 최병현, 양중식. Li₂O-Al₂O₃-SiO₂계 유리에서 RO치환 및 R₂O₃ 첨가에 따른 결정화 특성, 한국요업학회지. 22(2), 3-10, 1985.
- 青本秀希, 加藤一男, 生體材料としてのアパタイトセラミクス 10(7), 469, 1975.
- Barone JP, Nancollas GH. The growth of calcium phosphates on hydroxyapatite crystals. The effect of fluoride and phosphate. J Dent Res. 57(5-6), 735, 1978.
- Campbell SD. A comparative strength study of metal ceramic and all ceramic esthetic materials: Modulus of rupture, J Prosthet Dent. 62, 467-9, 1989.
- Denry IL. and Rosenstiel SF. Flexural strength and fracture toughness of Dicor glass-ceramic after embedment modification, J Dent. Res. 72(3), 572-576, 1993.
- Ferro K. and Myers M. Fracture strength of full-contoured ceramic crowns and porcelain-veneered crowns of ceramic copings," J Prosthet Dent. 71, 462-7, 1994.
- Hill R. and Wood D. Apatite-mullite glass-ceramics, J Mater. Sci. 6, 311-318, 1995.
- Hondrum SO. A review of the strength properties of dental ceramics, J Prosthet. Dent. 67(6), 859-865, 1992.
- Jones D, Sutow E, Rizkalla A. and Black D. Opacity and colour of a castable glass-ceramic and cement system, J Dent. Res. Abst. 67, 44, 1988.
- Kokubo T, Ito S, Shigematsu M. and Sakka S. Mechanical properties of a new type of apatite containing glass ceramic for prosthetic application, J Mater. Sci. 20, 2001-2004, 1985.
- Kokubo T, Ito S. and Sakka S. and Yamamuro T. Formation of a high-strength bioactive glass-

- ceramics in the System MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅, J Mater. Sci. 21, 536-540, 1986.
- Kokubo T, Sakka S, Sako M. and Ikejiri S. Preparation of glass ceramic containing crystalline apatite and magnesium titanate for dental crown, J Ceram. Soc. Jpn. 97(3), 239-244, 1989.
- Miller A, Long J, and Miller B. Comparison of the fracture strengths of ceramometal crowns versus several all-ceramic crowns, J Prosthet Dent. 68, 38-41, 1992.
- Shyu JJ. and Wu JM. Crystallization of MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅ glass, J Am. Ceram. Soc. 73(4), 1062-68, 1990.
- Shyu JJ. and Wu JM. Effects of composition changes on the crystallization Behavior of MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅ Glass ceramics, J Am. Ceram. Soc. 74(9), 2123-36, 1991.
- Yen TW, Blackman RB. and Baez R J. Effect of acid etching on the flexural strength of a feldspathic porcelain and a castable glass ceramic, J Prosthet Dent. 70, 224-33, 1993.