

금속-세라믹 수복용 저온소성 치과도재의
제조 및 물성 평가

연세대학교 대학원

의과학과

고 대 진

금속-세라믹 수복용 저온소성 치과도재의
제조 및 물성 평가

지도교수 김광만

이 논문을 박사 학위논문으로 제출함

2004년 12월 일

연세대학교 대학원

의과학과

고 대 진

고대진의 박사 학위논문을 인준함

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

연세대학교 대학원

2004년 12월 일

감사의 글

치과도재 연구를 시작한 지 어느새 15 년의 세월이 흘렀습니다. 그동안 많은 사람들의 도움으로 오늘에 이르게 되었고, 새로운 학문의 길에 들어와 지금의 제가 있기까지 많은 분들의 도움이 계십니다.

먼저 본 논문이 완성되기까지 좋은 말씀과 조언을 주신 김광만 지도교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 치과재료 분야에 대해 많은 가르침을 주시고 논문을 세심하게 심사하여 지도해주신 김경남 교수님, 이용근 교수님, 이근우 교수님, 심준성 교수님께 감사를 드립니다.

또한 세계 학문의 기초를 마련해주신 고려대학교 김병호 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 치과도재 연구를 함께 시작한 염근창 선배님, 치과도재의 기초를 잡아준 이준학 원장님께도 이 자리를 빌려 감사를 드리며, 연구와 실험에 많은 도움을 주신 이상배 선생님, 김연웅 선생님을 비롯한 재료학교실원 여러분께 감사의 마음을 전합니다.

연구를 계속할 수 있도록 물심양면으로 배려해 주신 (주)알파덴트 임재수 사장님과 노학 연구소장님께 감사를 드리며, 실험과 논문 교정을 도와준 박민주 과장, 한재익 과장을 비롯한 (주)알파덴트 직원 여러분에게도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 항상 곁에서 힘이 되어주는 친구 완, 태호에게도 고맙다는 말을 하고 싶다.

이러한 결실이 있기까지 사랑과 희생으로 항상 기도해 주시는 부모님과 장모님께 머리숙여 감사를 드리며, 곁에서 많은 격려와 성원을 해주신 가족과 친지들에게도 감사를 드립니다. 무엇보다도 멀리 떠나 있어 많은 시간을 함께 하지 못하는 남편을 항상 믿음과 사랑으로 이해하고 지켜준 아내 김보경과 바르게 잘 자라 아빠의 걱정을 덜어준 승완이와 유경이에게 미안한 마음과 사랑의 마음을 전하며 이 결실의 기쁨을 함께 나누고자 합니다.

2004년 12월

고 대 진

차 례

그림 및 표 차례	iii
국문 요약	v
I. 서 론	1
II. 재료 및 방법	6
1. 연구 재료	6
가. 저온소성 치과도재 제조	6
(1) 소성온도 조절용 유리	6
(2) 백류석 결정 함유 유리(LCG)	7
(3) 저온소성 치과도재	10
나. 저온소성 치과도재 시판제품	10
2. 연구 방법	12
가. 소성온도 조절용 유리 분석	12
(1) 유리전이온도(Tg) 및 연화온도(Ts)	12
(2) 열팽창계수(CTE)	13
나. 백류석 결정 함유 유리(LCG) 분석	14
(1) 석출 결정상(Crystal Phase)	14
(2) 결정화도(Relative Crystallinity)	14
(3) 결정 미세구조(Microstructure)	16
다. 저온소성 치과도재 분석	17
(1) 열팽창계수(CTE)	17
(2) 화학적 용해도(Chemical Solubility)	17

(3) 굴곡 강도(Flexural Strength)	19
(4) 금속-세라믹 결합강도(Metal-Ceramic Bond Strength)	21
라. 통계 분석	24
III. 결 과	25
1. 유리전이온도(Tg) 및 연화온도(Ts)	25
2. 유리의 열팽창계수(CTE)	25
3. 석출 결정상	27
4. 결정화도 및 열팽창계수	27
5. 결정 미세구조	29
6. 저온소성도재의 열팽창계수	31
7. 화학적 용해도	32
8. 굴곡 강도	33
9. 금속-세라믹 결합강도	34
IV. 총괄 및 고찰	35
1. 소성온도 조절용 유리	35
2. 백류석 결정 함유 유리	36
3. 저온소성 치과도재	38
V. 결 론	41
참고 문헌	43
영문 요약	47

그림 차례

Fig. 1.	Flow chart of preparing dental porcelain and its evaluation in this study.	5
Fig. 2.	Ternary phase diagram of $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system.	9
Fig. 3.	T_g and T_s points in the typical thermal expansion curve of glass.	13
Fig. 4.	Plot of a typical relative crystallinity(%) by the correlation method.	15
Fig. 5.	Mould for chemical solubility test.	18
Fig. 6.	Reflux-condenser-type extraction apparatus for chemical solubility test.	18
Fig. 7.	Mould for flexural strength test.	20
Fig. 8.	Schematic diagram of debonding/crack test specimen and three-point bending test.	21
Fig. 9.	Specimens for bond strength test.	22
Fig. 10.	Diagram to determine the coefficient k as a function of metal substrate thickness d_M and Young's modulus E_M of the metallic material.	23
Fig. 11.	XRD pattern of L-2 specimen heat-treated in $950^\circ C$ for 1Hr.	28
Fig. 12.	Variation of relative crystallinity(%) with various temperature.	28
Fig. 13.	SEM micrographs of specimens heat-treated in $950^\circ C$ for 1Hr ; (a)L-0 and (b)L-2.	30

Fig. 14. Chemical solubility of the prepared and commercial low-fusing dental porcelains.	32
Fig. 15. Flexural strength of the prepared and commercial low-fusing dental porcelains.	33
Fig. 16. Metal-ceramic bond strength of the prepared and commercial low-fusing dental porcelains.	34

표 차례

Table 1. Chemical composition of low-fusing glass frits [wt.%]	8
Table 2. Chemical composition of the glasses for crystallization of leucite [wt.%]	8
Table 3. Preparation of the low-fusing dental porcelains [wt.%]	11
Table 4. Commercial low-fusing dental porcelains for testing	11
Table 5. Firing schedules of each specimens for metal-ceramic bond strength	22
Table 6. T _g , T _s and CTE of low-fusing glasses with adding Li ₂ O and B ₂ O ₃	26
Table 7. CTE of prepared low-fusing dental porcelains	31
Table 8. CTE of commercial dental porcelains	31

국문 요약

금속-세라믹 수복용 저온소성 치과도재의 제조 및 물성 평가

현재 치관재료로 널리 사용되고 있는 금속-세라믹(metal-ceramic)은 금속 지지대 위에 치과도재를 축성한 다음 소성하여 치아 형태로 만드는 심미성이 우수한 인공치관이며, 세라믹의 깨지기 쉬운 단점을 금속으로 보완하여 저작압에 견딜 수 있도록 제조한 것으로 도재용착주조수복물(porcelain-fused-to-metal, PFM)이라고 부르기도 한다. 도재 소성 시 금속에 미치는 영향을 줄이고 도재의 색상 변화를 최소화 하기 위해서는 도재의 소성온도를 낮추는 것이 필요한데, 최근에는 약 800℃ 이하의 온도에서 소성이 가능한 저온소성 치과도재에 대한 연구와 상품화가 활발하게 진행되고 있다.

본 연구에서는 소성온도 조절용 유리와 백류석 결정을 최대한으로 생성시킨 열팽창성 유리를 혼합하여 소성온도를 낮춘 금속-세라믹용 치과도재를 제조하고 그 특성을 평가하고자 하였다. B₂O₃와 Li₂O의 알칼리를 첨가하여 연화온도와 유리전이온도를 낮춘 3종의 소성온도 조절용 유리를 선정하였고, 또한 백류석 결정 생성에 영향을 미치는 인자인 원료의 화학조성, 결정화 처리 조건 변화에 따라 생성된 결정상, 결정생성량 및 미세구조를 파악하였다. 그리고 열팽창계수가 $(13.0 \pm 0.2) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이 되도록 제조한 저온소성 치과도재의 화학적 용해도, 굴곡강도 및 금속-세라믹 결합강도를 ISO 6872:1995, ISO 9693:1999 규격에 따라 측정하였으며, 임상에서 사용되고 있는 시관제품인 Finesse(Ceramco Inc., USA), Duceram-LFC 및 Duceragold(이상 Ducera Dental, Germany)와 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소성온도 조절용 유리의 유리전이온도(Tg)와 연화온도(Ts)는 B₂O₃를 첨가한 경우 거의 변화가 없었으나, Li₂O의 경우에는 첨가량의 증가에 따라 통계적으로 유의하게 감소하는 경향을 보였다(p<0.05).
2. 소성온도 조절용 유리의 열팽창계수(CTE)는 B₂O₃를 첨가한 경우 약간 감소하였으나, Li₂O의 경우에는 첨가량의 증가에 따라 통계적으로 유의하게 증가하는 경향을 보였다(p<0.05).

3. 소성온도 조절용 유리의 물성분석 결과 Tg가 500°C 이하이고 Ts가 550°C 이하인 유리는 B0L4, B2L4 및 B4L4의 3가지 조성이었으며, 이들을 저온소성 치과도재 제조용 유리로 선정하였다.
4. 결정화 유리 제조실험 결과 생성된 결정상은 모든 조건에서 백류석(leucite) 결정으로 확인되었으며, 백류석 결정이 최대 생성된 조건은 Li₂O 성분을 2.0 wt.% 첨가한 SiO₂ 61.0 wt.%, Al₂O₃ 18.0 wt.%, K₂O 16.0 wt.%, Li₂O 2.0 wt.% 조성(L-2)의 유리를 950°C에서 열처리한 경우로 결정화도가 64.2%로 관찰되었다.
5. 생성된 백류석 결정은 유리 표면에서 생성되어 내부로 성장하는 형태를 보였으며, 결정화도가 낮은 조건의 경우 결정화되지 않고 잔류된 유리상이 관찰되었다.
6. 실험군인 제조한 3종의 저온소성 치과도재의 화학적 용해도는 Li₂O 첨가량의 증가에 따라 약간 증가하였으나 모두 100 μg/cm² 이하로 ISO 규격에 적합한 결과를 얻었으며, 대조군인 시판제품보다 더 우수한 내화학성을 갖는 것으로 관찰되었다.
7. 실험군과 대조군의 굴곡강도는 모두 50 MPa 이상으로 ISO 기준에 적합한 결과를 얻었다.
8. 실험군의 금속-세라믹 결합강도는 B₂O₃와 Li₂O를 각각 4.0 wt.%씩 첨가한 소성온도 조절용 유리를 사용한 경우 27.92 MPa로 가장 큰 값을 얻었으며, 대조군인 Finesse 도재보다 낮았으나 Duceragold 도재보다는 높은 결합강도를 얻었다.

이상의 연구 결과 Li₂O가 4.0 wt.%인 동시에 B₂O₃가 2.0 wt.% 또는 4.0 wt.% 첨가된 소성온도 조절용 유리를 사용하여 소성온도가 800°C 이하인 저온소성 치과도재를 제조할 수 있었으며, 화학적 내구성이 시판제품보다 우수한 결과를 얻었다. 또한 소성온도 조절용 유리에서 Li₂O 성분의 첨가량이 증가하면 열팽창계수가 높아지는 반면에 B₂O₃의 첨가는 열팽창계수를 약간 저하시키기 때문에 저온소성 치과도재를 제조할 때 백류석 결정의 사용량을 증가시키는 것이 가능하였다.

핵심되는 말 : 저온소성 치과도재, 백류석 결정, 연화온도, 유리전이온도, 열팽창계수, 화학적 용해도, 굴곡강도, 금속-세라믹 결합강도

금속-세라믹 수복용 저온소성 치과도재의 제조 및 물성 평가

〈지도교수 김광만〉

연세대학교 대학원 의과학과

고 대 진

I. 서 론

현재 치관재료로 널리 사용되고 있는 금속-세라믹 수복물(metal-ceramic restoration)은 금속 지지대(metal frame) 위에 치과도재를 축성하여 치아 형태로 만드는 심미성이 우수한 인공치관이다. 이것은 세라믹의 깨지기 쉬운 단점을 금속으로 보완하여 저작압에 견딜 수 있도록 제조한 것으로 도재용착주조수복물(porcelain-fused-to-metal restoration, PFM)이라고 부르기도 한다. 금속-세라믹 수복물을 제작하기 위한 치과도재 분말은 장석을 주원료로 하여 백류석(leucite, $K_2Al_2SiO_6$) 결정을 생성시킨 결정화유리(glass-ceramics)를 이용한 것으로 고열팽창성, 고심미성, 내마모성 등이 다른 재료에 비해 매우 우수한 특징이 있다.

세라믹은 일반적으로 내마모성, 내화학성, 내열성과 기계적 성질이 우수할 뿐만 아니라 유해성분의 용출이 거의 없기 때문에 생체친화성이 우수하여 치과용을 비롯한 의료용 재료로 널리 이용되고 있다. 또한 착색에 의한 색상 발현이 가능하므로 심미치과재료 중 가장 중요한 재료라고 할 수 있다. 그러나 세라믹은 재료 특유의 취성 때문에 열 충격과 기계적 충격에 약하고 고온소성과 가공이 필요하므로 형상 제작이 어렵다. 이와 같이 세라믹의 장점을 살리고 단점을 금속으로 보완한 것이 금속-세라믹 수복물이다. 그러나 세라믹 인공치의 경우 과도한 내마모 특성 때문에 오히려 대합치의 마모를 초래할 가능성이 있다.

금속-세라믹 수복용 치과도재의 주요 요구조건은 금속과 유사한 열팽창계수를 갖는 것이 요구되는데 이러한 열팽창계수의 조절을 위하여 백류석 결정을 이용하고 있으며, 자연치와 유사한 심미성을 위하여 안료, 유탕제 및 형광제를 첨가하여

야 한다. 그리고 우수한 축성능력으로 편리한 작업성을 얻기 위해서는 도재 분말의 입자크기와 분포를 조절하거나 전용액을 사용하기도 한다.

금속-세라믹 수복물은 금속 지지대 위에 치과도재 분말을 축성한 후 치과기공용 소성로에서 소성 및 냉각과정을 거쳐 제조하게 된다. 이때 치과도재와 금속의 열팽창율 사이에 차이가 나게 되면 소성 후 냉각 과정에서 균열이 발생할 수 있으므로 치과도재의 열팽창율을 금속의 열팽창율에 맞도록 조절하여야 한다. 금속-세라믹 수복용 치과도재는 결합할 합금과 열팽창계수를 맞추기 위해 열팽창계수가 작은 소성온도 조절용 유리와 백류석 결정을 함유한 고열팽창성 유리를 일정한 비율로 균질하게 혼합하여 열팽창계수를 조절하여 제조하게 된다.

일반적으로 치과도재의 압축강도는 $12,600 \text{ kgf/cm}^2$ 로 인장강도보다 약 50배 정도 크고 치과도재와 금속의 열팽창 차이에 의해 발생하는 어느 정도의 압축 응력은 오히려 치과도재와 금속의 결합력에 도움이 되기 때문에 금속-세라믹용 치과도재의 열팽창계수는 결합하는 금속의 열팽창계수보다 $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 이내로 약간 작게 조절한다. 도재소부용 합금의 열팽창계수는 통상 $14.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (25~500 $^\circ\text{C}$)이므로 함께 사용하는 치과도재의 열팽창계수는 대부분 $(13.0 \sim 13.5) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (25~500 $^\circ\text{C}$)로 맞추어 제조하고 있다. 소성·냉각시 유리전이온도 부근에서의 열팽창계수가 중요하고 열팽창계수가 맞지 않게 되면 냉각 도중 크랙 발생의 요인이 된다.

금속-세라믹 수복용 치과도재의 열팽창계수는 500 $^\circ\text{C}$ 에서 약 $13.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로 대단히 큰 편이며, 이러한 조건을 만족시키기 위한 제조방법은 유리질에 열팽창이 큰 백류석 결정을 첨가하는 방법과 유리 내에 백류석 결정을 석출시키는 두 가지 방법이 있다.

Weinstein 등 (1962)은 화학조성을 변경하여 열팽창율이 큰 프리트와 작은 프리트의 두 종류를 만들어 혼합 비율을 조절함으로써 원하는 열팽창율을 갖는 금속-세라믹 수복용 치과도재 분말을 제조하였으며, 그 후 열팽창계수가 큰 프리트를 제조하기 위해 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리를 열처리하여 백류석 결정을 석출시키는 연구가 활발히 이루어졌다. 星川武 등 (1974)과 Panzera와 Mead (1984)는 단일 조성의 프리트를 열처리하여 백류석 결정을 석출시키고 결정 석출량을 조절하여 열팽창을 맞춘 치과용 유약을 개발하였으며, $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{K})$ 원자비가 0.5~0.6이 되도

록 화학조성을 변경시킨 단일 프리트를 열처리하여 백류석 결정을 석출시키지 않고 백류석 고용체를 만들어 열팽창율이 큰 유약을 제조하기도 하였다.

치과도재에서 백류석 결정의 중요성이 인식된 뒤 백류석 결정에 대한 연구가 활발히 이루어져 Hermansson과 Carlsson (1978), 星川武 등 (1978)은 백류석 결정의 생성기전이 K성분의 이동농축과 Na성분의 이동확산에 의한 표면 결정화라고 보고하였으며, Hermansson과 Carlsson (1978), Hahn과 Teucher (1980), Mackert 등 (1986) 및 엄 등 (1994)은 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리에서 알칼리 성분의 변화, 핵생성 촉진제의 첨가, 열처리 온도의 변화가 백류석 결정 생성에 미치는 영향을 결정화도, 열팽창계수, 결정격자 변화 등을 측정하였다.

치과도재는 소성온도에 따라 $1300^{\circ}C$ 이상인 고온용융형, $1300\sim 1100^{\circ}C$ 인 중온용융형, $1100\sim 850^{\circ}C$ 인 저온용융형과 $850^{\circ}C$ 이하인 초저온용융형으로 구분하는데, 금속-세라믹 수복용 치과도재에서는 $850^{\circ}C$ 의 소성온도를 경계로 고온용융형과 저온용융형으로 구분하는 것이 일반적이다.

최근에는 약 $800^{\circ}C$ 이하의 온도에서 소성이 가능한 저온소성 치과도재에 대한 연구와 상품화가 많이 행해지고 있는데, 이것은 치과도재의 소성온도를 낮추면 금속프레임의 변형을 줄일 수 있고 도재의 색상이 변색 또는 탈색될 가능성이 적어지며 내마모도를 낮추어 대합되는 자연치의 마모를 줄일 수 있다는 장점 때문이다.

저온소성 치과도재에 대해 知田弘毅 등 (1976)은 단일 조성의 치과용 저온소성 유약에 대한 연구를 하였고, Marbie 등 (1983)은 sol-gel법에 의한 저온 소성 프리트의 제조에 대한 연구를 하였다. 미국 Ceramco사의 Hornor (1996)는 소성온도가 약 $700^{\circ}C$ 인 저온소성 치과도재 조성물에 대한 특허를 출원하였고, 미국 Jeneric-Pentron사의 Brodtkin 등 (2000)은 평균입경이 $7\ \mu m$ 이하인 미세한 백류석을 제조하여 소성온도가 $600\sim 885^{\circ}C$ 인 저온소성 치과도재의 제조에 대한 특허를 출원하였으며, 독일 Ducera Dental사에서는 유리를 수화처리하여 소성온도가 낮은 저온소성도재를 개발하여 상품화하였다. 그리고 Ko 등 (2005)은 B_2O_3 와 Li_2O 의 알칼리를 첨가하여 제조한 저온소성 치과도재의 열적 특성과 화학적 용해도에 미치는 영향을 평가하였다.

저온소성 치과도재의 물성에 대한 연구로는 Kononen과 Kivilahti (1994), Pang

등 (1995)이 저온소성 치과도재와 순 티타늄 금속 및 팔라듐-구리 합금과의 결합 강도에 대해 연구하였고 al-Hiyasat 등(1999)은 저온소성도재와 다른 도재와의 마모 특성을 비교하였으며, 소 등 (2001)은 저온소성 치과도재의 굴곡강도를 평가하였다.

치과도재의 일반적인 제조방법은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 소성온도 조절용 유리와 열팽창계수를 조절하기 위한 백류석 결정 함유 유리를 혼합하는 방법을 이용하고 있다.

치과도재의 소성온도는 백류석 결정과 함께 존재하는 유리의 열적 특성에 의해 좌우된다. 널리 사용되고 있는 일반적인 치과도재의 소성온도인 900~950℃보다 100℃ 이상 낮은 소성온도를 얻기 위해서는 소성온도에 영향을 미치는 무결정 소성온도 조절용 유리(crystal-free glass)의 열적 특성인 유리전이온도(glass transition temperature, Tg)와 연화온도(softening temperature, Ts)를 낮추어야 한다. 본 연구에서는 유리의 Tg와 Ts를 낮추기 위해 소성온도 조절용 유리에 Li₂O와 B₂O₃의 알칼리 성분을 첨가하여 그 영향을 분석하고 최적의 저온소성 치과도재용 유리를 선정하고자 하였다.

백류석 결정은 열팽창계수가 $(22\sim 24)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 매우 큰 열팽창 특성을 갖고 있기 때문에 치과도재의 열팽창계수를 조절하기 위해 가장 널리 사용되고 있다. 결정 생성량은 모유리의 화학조성과 결정화온도에 따라 차이를 보이게 되는데, 본 연구에서는 Li₂O와 Na₂O 산화물의 첨가와 결정화 열처리온도에 따른 백류석 결정의 결정생성량을 분석하고 미세구조를 관찰하여 백류석 결정의 최대 생성조건을 선정하였다.

또한 유리전이온도가 500℃ 이하인 저온소성 유리를 백류석 결정을 석출시킨 고열팽창성 유리와 혼합하여 소성온도를 낮춘 금속-세라믹용 치과도재를 제조하고 그 특성을 평가하고자 하였다. 제조한 저온소성 치과도재의 열팽창계수, 화학적 용해도, 굴곡강도 및 금속-세라믹 결합강도를 ISO 6872:1995, ISO 9693:1999 규격에 따라 측정하였으며, 시판 제품인 Finesse(Ceramco Inc., NJ, USA) 및 Duceram-LFC (Ducera Dental GmbH, Rosbach, Germany)와 비교 분석하였다.

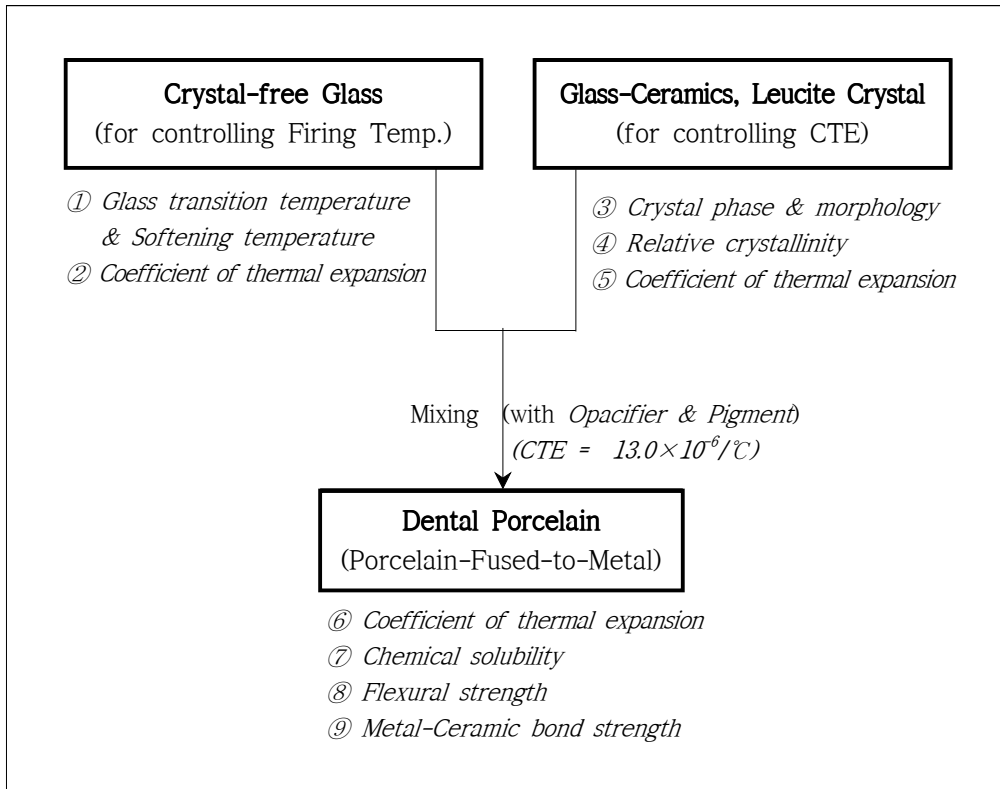


Fig. 1. Flow chart of preparing dental porcelain and its evaluation in this study.

II. 재료 및 방법

1. 연구 재료

가. 저온소성 치과도재 제조

(1) 소성온도 조절용 유리

일반적인 치과도재의 무결정 유리(BOL0)에 Li_2O 와 B_2O_3 를 각각 2.0, 4.0 wt.%씩 교차 첨가하여 Table 1과 같은 화학조성이 되도록 9 종류의 원료조합을 하였다.

주요 원료로는 99.5% Quartz(Jirye silica, Gyeongbuk, Korea), 99.7% Al_2O_3 (Sumitomo chemical, Osaka, Japan), 99.5% Na_2CO_3 (Yakuri pure chemicals, Kyoto, Japan), 99.5% K_2CO_3 (Yakuri pure chemicals, Kyoto, Japan), 98.0% CaCO_3 (Showa chemicals, Tokyo, Japan), 99.0% BaCO_3 (Showa chemicals, Tokyo, Japan), 99.5% H_3BO_3 (Yakuri pure chemicals, Kyoto, Japan), 98.5% Li_2CO_3 (Samchun chemical, Gyeonggi, Korea)를 사용하였다.

유리 제조를 위하여 설계한 9 종의 원료를 메틸알코올로 3시간 동안 습식 혼합한 후 완전히 건조한 다음 이 원료혼합물을 백금도가니에 넣고 Super Kanthal 전기로를 사용하여 $1,350^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 용융한 후 물속에 급냉시켜 투명 유리를 제조하였다. Li_2O 와 B_2O_3 를 첨가하지 않은 BOL0 조성의 경우는 $1,500^\circ\text{C}$ 에서 용융하였다.

제조한 9가지 조성의 유리를 알루미나 유발로 분쇄하고 $100\ \mu\text{m}$ 이하의 분말로 체가름하여 물성 평가를 실시하였다.

(2) 백류석 결정 함유 유리(LCG)

저온소성 치과도재의 열팽창계수 조절용 백류석 결정 함유 유리(Leucite Crystal-contained Glass, LCG)의 제조를 위한 최적 조건을 선정하기 위해 결정화 실험을 하였다. 칼리장석(SungAhn-Ohira Feldspar, Chungbuk, Korea)을 주원료로 하여 K_2CO_3 (Hayashi chemical, Osaka, Japan), Al_2O_3 (Sumitomo, Osaka, Japan)를 첨가한 유리조합(L-0)과 여기에 Li_2CO_3 (Samchun, Gyeonggi, Korea)와 Na_2CO_3 (Yakuri pure chemicals, Kyoto, Japan)를 첨가하여 Table 2와 같은 화학조성이 되도록 제조한 유리를 연구재료로 사용하였다. 기본 조성 L-0은 Weinstein 등(1962)의 특허와 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 계 삼성분계 상태도(Fig. 2)를 참고로 하여 정하였으며, 열처리온도와 결정 생성량의 변화를 보고자 Li_2O 와 Na_2O 를 각각 2.0 wt.%, 4.0 wt.%씩 첨가한 조성의 유리로 결정화 실험을 하였다.

Table 2의 화학조성에 따라 평량한 원자재를 메틸알코올과 함께 2ℓ 알루미늄 불밀에 넣고 3시간 동안 습식 혼합한 다음 완전히 건조시킨 것을 유리 제조를 위한 원료 혼합물로 하였다. 원료 혼합물을 건조한 후 백금도가니에 넣고 Super Kanthal 전기로를 사용하여 1,500℃에서 3시간 동안 균질하게 용융한 후 물속에 급냉시켜 결정화 열처리를 위한 투명 유리를 제조하였다.

제조된 투명 유리를 알루미늄 유발로 분쇄하고 100 μm 이하로 체가름한 다음 결정이 석출되도록 열처리를 실시하였다. 분쇄한 5가지 시료를 백금도가니에 넣고 SiC 전기로를 사용하여 850℃, 950℃, 1,050℃, 1,150℃에서 각각 1시간 동안 열처리하여 결정이 석출되도록 하였다. 열처리온도는 星川武 등(1978)의 실험, Weinstein 등(1962)의 특허와 용융하여 제조한 유리의 DSC 분석 결과를 참고로 하여 정하였다.

Table 1. Chemical composition of low-fusing glass frits [wt.%]

Specimen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	BaO	added oxide in excess	
							B ₂ O ₃	Li ₂ O
B0L0	63.0	16.0	12.0	7.0	1.0	1.0	0.0	0.0
B0L2	61.5	15.5	12.0	7.0	1.0	1.0	0.0	2.0
B0L4	60.5	15.0	11.5	7.0	1.0	1.0	0.0	4.0
B2L0	61.5	15.5	12.0	7.0	1.0	1.0	2.0	0.0
B2L2	60.5	15.0	11.5	7.0	1.0	1.0	2.0	2.0
B2L4	59.5	15.0	11.0	6.5	1.0	1.0	2.0	4.0
B4L0	60.5	15.0	11.5	7.0	1.0	1.0	4.0	0.0
B4L2	59.5	15.0	11.0	6.5	1.0	1.0	4.0	2.0
B4L4	58.0	14.5	11.0	6.5	1.0	1.0	4.0	4.0

Table 2. Chemical composition of the glasses for crystallization of leucite [wt.%]

Specimen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Others	added oxide in excess	
						Li ₂ O	Na ₂ O
L-0	62.0	18.5	16.5	2.5	0.5	0.0	0.0
L-2	62.0	18.5	16.5	2.5	0.5	2.0	0.0
L-4	62.0	18.5	16.5	2.5	0.5	4.0	0.0
N-2	62.0	18.5	16.5	2.5	0.5	0.0	2.0
N-4	62.0	18.5	16.5	2.5	0.5	0.0	4.0

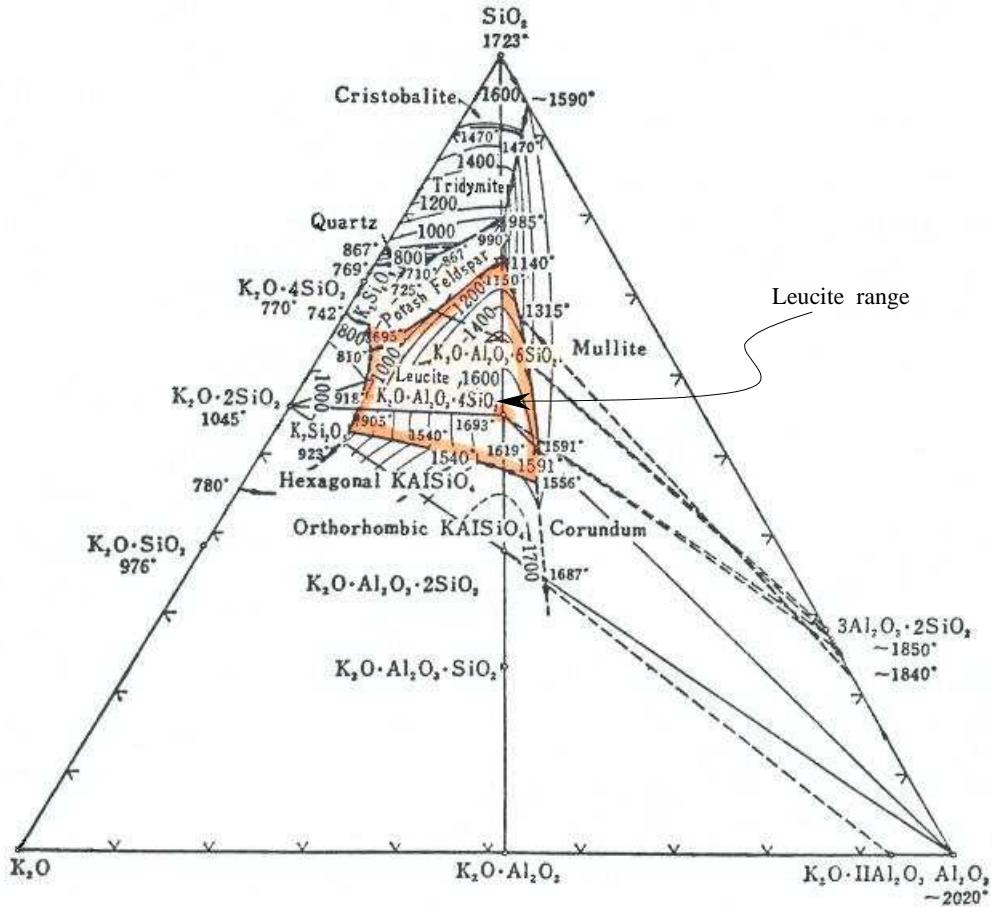


Fig. 2. Ternary phase diagram of $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system.

(E.F. Osborn and Arnulf Muan, revised and redrawn "Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems." Plate 5, Published by the American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation, 1960.)

(3) 저온소성 치과도재

물성분석 결과에 따라 유리전이온도(Tg)가 500℃ 이하이고 연화온도(Ts)가 550℃ 이하인 3종의 소성온도 조절용 유리(B0L4, B2L4, B4L4)와 백류석 결정이 가장 많이 생성된 유리(LCG)를 선정한 다음 열팽창계수가 $(13.0 \pm 0.2) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (25~450℃) 이 되도록 적정 비율로 혼합한 3종의 저온소성 치과도재를 제조하여 이를 실험군으로 하여 물성분석을 실시하였다.

열팽창계수, 화학적 용해도 및 굴곡강도의 분석을 위해 Translucent 도재를 제조하였으며, 금속-세라믹 결합강도를 측정하기 위해 Opaque 도재를 제조하였다. 저온소성 치과도재는 열팽창계수를 조절하기 위해 소성온도 조절용 유리와 결정 화유리의 혼합비를 Table 3과 같이 정하였다.

나. 저온소성 치과도재 시판제품

제조한 저온소성 치과도재와의 물성비교를 위한 대조군으로는 시판제품인 Ceramco Finesse(Ceramco Inc., NJ, USA), Duceram-LFC(Ducera Dental, Rosbach, Germany) 및 Duceragold(Ducera Dental, Rosbach, Germany)를 사용하였다 (Table 4).

Table 3. Preparation of the low-fusing dental porcelains [wt.%]

Specimens	Low-fusing glass	LCG	Opacifier	Pigments
LFP04-T	B0L4: 95.0	5.0	0.0	0.0
LFP24-T	B2L4: 92.0	8.0	0.0	0.0
LFP44-T	B4L4: 90.0	10.0	0.0	0.0
LFP04-O	B0L4: 56.8	5.0	25.0	13.2
LFP24-O	B2L4: 53.8	8.0	25.0	13.2
LFP44-O	B4L4: 51.8	10.0	25.0	13.2

LFP : Low-fusing dental porcelain

(e.g.: *LFP04* is the low-fusing dental porcelain prepared with *B0L4* glass)

T : Translucent porcelain

O : Opaque porcelain

LCG : Leucite crystal-contained glass

Table 4. Commercial low-fusing dental porcelains for testing

Products (Code)	Type	Lot #	Manufacturer	Testing*
Finesse (CF)	TC	96050110	Ceramco Inc. (USA)	1, 2, 3
	Opaque, A3	96062701		3
Duceram-LFC (DL)	TC	074, 086/6	Ducera Dental GmbH (Germany)	1, 2
Duceragold (DG)	TC	0300/1	Ducera Dental GmbH (Germany)	3
	Opaque, A3	0138/8		3

TC : Translucent Clear

A3 : A3 shade

* Testing: 1. Chemical solubility test

2. Flexural strength test

3. Metal-Ceramic bond strength test

2. 연구 방법

가. 소성온도 조절용 유리 분석

(1) 유리전이온도(Tg) 및 연화온도(Ts)

제조한 9가지 조성의 유리에 대해 Li_2O 와 B_2O_3 의 알칼리 산화물 첨가가 유리의 소성온도 변화에 미치는 영향을 조사하고자 유리전이온도(glass transition temperature, Tg)와 연화온도(softening temperature, Ts)를 측정하였다.

분쇄한 9가지의 유리 시료를 증류수로 혼합하여 크립상으로 만든 다음 가로와 세로가 각각 5 mm, 길이가 25 mm인 아크릴 몰드에 충전하고 수분을 제거하여 성형한 후 각 유리의 특성에 맞는 온도에서 소성한 10개의 시편을 만들었다. 소성 시편의 사각 모서리를 연마하여 원기둥 형태로 만든 다음 길이가 (20 ± 1.0) mm가 되도록 다이아몬드 절단기로 양끝을 절단하여 측정 시편을 제작하였다. 특히 길이방향으로 수평이 잘 맞고 양면이 평탄하도록 정밀하게 가공한 후 버니어캘리퍼스를 이용하여 0.01 mm 정밀도로 길이를 측정하였다.

Tg와 Ts는 dilatometer(DIL 402 PC, Netzsch, Bayern, Germany)를 사용하여 600°C까지 10°C/min의 승온속도로 가열하면서 측정하였으며, Fig. 3과 같은 열팽창 곡선의 변곡점을 Tg와 Ts 온도로 하였다.

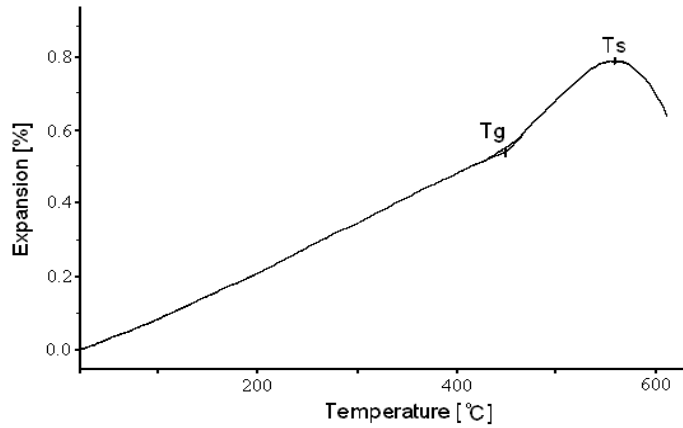


Fig. 3. Tg and Ts points in the typical thermal expansion curve of glass.

(2) 열팽창계수(CTE)

Tg와 Ts가 낮은 조성의 유리를 선정하여 저온소성 치과도재를 제조할 때 백류 석 결정 함유 유리의 혼합비율을 정하기 위해 9가지 조성의 유리에 대해 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)를 측정하였다.

CTE는 Tg, Ts와 동시에 측정하며, 그 값은 25~450°C의 온도구간에서 식 [1]에 따라 계산하여 구하였다. 일반적으로 CTE는 25~500°C의 온도구간에서 측정하지만, 저온소성 치과도재용 유리의 경우 Tg가 500°C 이하이고 CTE에 영향을 미치지 않으므로 측정 온도구간을 25~450°C로 하였다.

$$CTE(1/^{\circ}C) = \frac{\Delta L/L_0}{\Delta T} \quad [1]$$

L_0 = 측정 시편의 초기 길이

ΔL = 측정온도구간에서의 시편의 길이변화

ΔT = 측정온도구간(°C)

나. 백류석 결정 함유 유리(LCG) 분석

(1) 석출 결정상(Crystal Phase)

결정화 열처리에 의해 유리로부터 생성된 결정상을 X-선 회절분석기(PW1710, Philips, Netherland)를 이용하여 분석하였다. $\text{CuK}\alpha$, 30 kV, 15 mA를 실험조건으로 하여 측정각 2θ 를 10° 에서 40° 까지 회절 실험하였다.

(2) 결정화도(Relative Crystallinity)

LCG 유리의 결정화도는 X-ray 회절에 의한 분석방법인 Wakelin-Virgin-Crystal method 중 correlation method를 이용하였다. 결정화 열처리한 시료를 X-선 회절 분석기(PW1710, Philips, Netherland)를 이용하여 step scan($2\theta=0.2$)으로 8° 에서 60° 까지 X-선 회절 intensity를 측정한다. 다음, 각 회절각에 해당하는 백류석 결정 표준시료의 intensity에서 비정질(결정화도를 0%라고 가정)의 intensity를 뺀 값 ($I_s - I_a$)을 X축으로 하고 측정하고자 하는 시료의 intensity에서 비정질의 intensity를 뺀 값 ($I_u - I_a$)을 Y축으로 하여 기울기를 결정화도로 하였다.

Correlation method에 의한 결정화도는 다음 식 [2]로 표시되며, Fig. 4의 기울기로 구하였다.

$$\text{Relative Crystallinity} (\%) = \frac{\sum_{2\theta} X_{2\theta} Y_{2\theta} - (\sum_{2\theta} X_{2\theta} \sum_{2\theta} Y_{2\theta} / N)}{\sum_{2\theta} X_{2\theta}^2 - [(\sum_{2\theta} X_{2\theta})^2 / N]} \times 100 \quad [2]$$

$$X_{2\theta} = (I_s - I_a)_{2\theta}$$

$$Y_{2\theta} = (I_u - I_a)_{2\theta}$$

$$N = \text{the total number of pairs of observations}$$

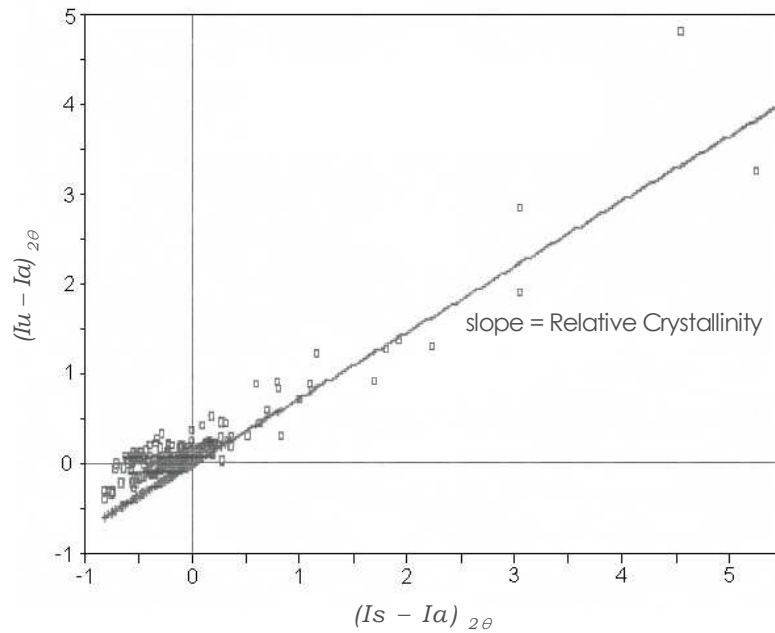


Fig. 4. Plot of a typical relative crystallinity(%) by the correlation method.

X-ray 회절을 이용한 백류석 결정의 결정화도 분석을 위해서는 순수한 백류석 결정의 표준시료(결정화도를 100%라고 가정)가 필요하며, 표준시료는 Gel화법으로 제조하였다. 특급시약인 질산알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)을 폴리에틸렌 비이커에 넣고 tetraethyl-orthosilicate($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$)를 가하여 화학양론적 조성이 되도록 일정한 용해액으로 만든 후 질산칼륨(KNO_3) 수용액과 증류수를 가하여 균질하게 혼합된 용액을 만들었다. 그 다음 이 혼합용액을 교반하면서 알칼리성이 될 때까지 암모니아수(28%)를 가하여 gel화시켰으며, 이 gel화물을 110°C 에서 건조시킨 후 전기로에서 $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의 속도로 가열하고 800°C 에서 1시간 유지한 후 인출하였다. 이 시료를 $100\ \mu\text{m}$ 이하로 분쇄한 다음 성형체로 만들어 $1,300^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리하고, 다시 분쇄한 시료의 잔류 유리질을 HF 수용액으로 제거한 것을 백류석 결정의 표준시료로 하였다.

(3) 결정 미세구조(Microstructure)

유리를 결정화 열처리하여 생성된 결정의 미세구조는 주사전자현미경(SEM, ABT-150F, Topcon, Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 결정화시킨 시편을 4% HF 수용액으로 15초간 에칭한 후 증류수로 깨끗이 세척하고 건조시킨 다음 결정 미세구조를 관찰하였다.

다. 저온소성 치과도재 분석

(1) 열팽창계수(CTE)

선정된 3종의 소성온도 조절용 유리와 백류석 결정 함유 유리를 혼합하여 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE)가 $(13.0 \pm 0.2) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이 되도록 제조한 저온소성 치과도재의 열팽창계수를 측정하여 확인하였다.

저온소성 치과도재의 열팽창계수는 25~450 $^{\circ}\text{C}$ 온도구간에서 소성온도 조절용 유리와 같은 방법으로 측정하였다.

(2) 화학적 용해도(Chemical Solubility)

치과도재 분말을 증류수로 혼합하여 크림상태로 만든 다음 직경이 (16 ± 0.2) mm 깊이가 (1.6 ± 0.1) mm인 원형 아크릴 주형(Fig. 5)에 넣고 성형 응축한 후 소성하여 10 개의 시험시편을 준비하였다. 실험군으로 제조한 치과도재(Table 3)는 770 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성하였으며, 대조군으로 사용할 Finesse와 Duceram-LFC(Table 4)는 제조사의 지시에 따라 각각 820 $^{\circ}\text{C}$, 760 $^{\circ}\text{C}$ 로 2분간 소성하여 시편을 제작하였다.

치과도재의 화학적 용해도는 ISO 6872:1995 Dental Ceramics의 규격에 따라 Fig. 6과 같은 Reflux-condenser-type 추출기구를 사용하여 측정하였으며, 이 기구는 flask, double-surface condenser, Soxhlet extractor와 glass thimble로 구성되어 있다.

소성한 시험시편의 직경과 두께를 측정하여 표면적을 0.5 cm^2 까지 계산한 다음 증류수로 세척하고 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 건조기에서 10시간 동안 건조시킨 후 0.1 mg의 정밀도로 무게를 측정하였다. 시편을 심블 안에 넣고 이 심블을 extractor 내에 넣은 다음 4% 초산용액으로 16시간 동안 역류 순환시켜 시편의 화학성분을 추출시켰으며, 이때 추출 순환속도는 시간당 3~4회가 되도록 가열온도를 조절하였다. 추출이 끝난 시편을 증류수로 세척하고 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 건조기에서 일정한 무게가 될 때까지 건조한 후 다시 시편의 무게를 측정하여 시편의 표면적당 무게감소를 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 의 단위로 계산하였다.

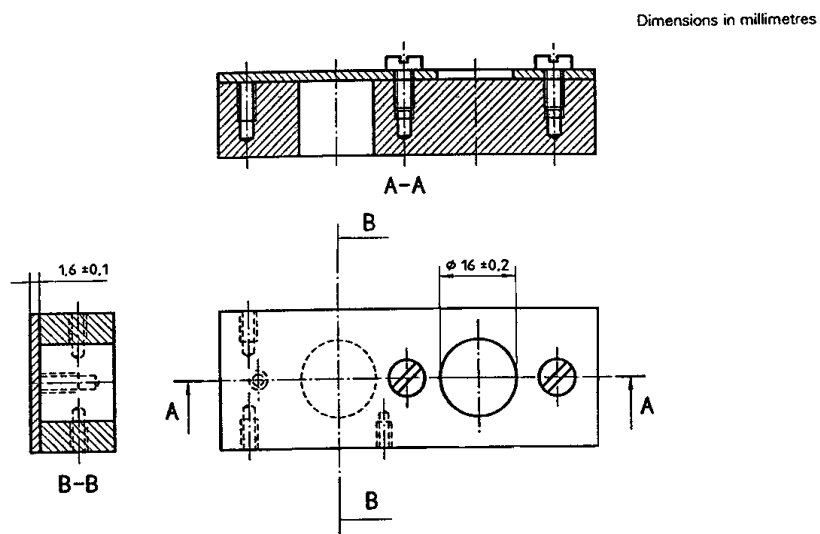


Fig. 5. Mould for chemical solubility test.

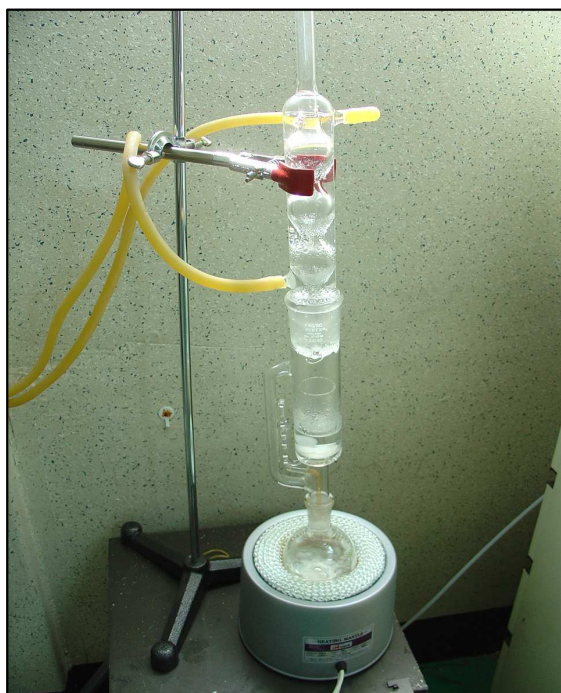


Fig. 6. Reflux-condenser-type extraction apparatus for chemical solubility test.

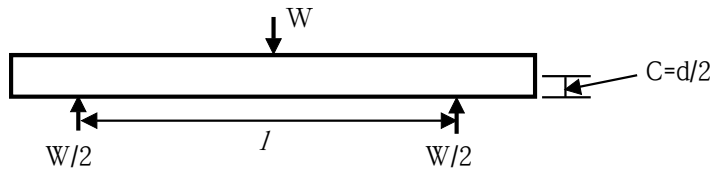
(3) 굴곡 강도(Flexural Strength)

치과도재의 굴곡강도는 ISO 6872:1995 Dental Ceramics의 규격에 따라 3점 굽힘 시험법 (three-point bending test)으로 시험하였다.

시험시편은 Fig. 7과 같이 내부용적의 크기가 25 mm × 5 mm × 2 mm인 몰드를 사용하여 13개의 시편을 제작하였다. 실험군으로 제조한 치과도재는 770℃, 대조군 제품은 제조사의 지시온도로 진공과 상압 하에서 성형체를 소성한 후 각각의 시편을 연마하여 너비 (4 ± 0.25) mm, 두께 (1.2 ± 0.2) mm 그리고 길이가 20 mm 이상이 되는 직사각판형의 시험시편을 제작하였다. 시험시편의 양면이 평평하고 평행도가 ± 0.05 mm인지 확인하면서 #1000의 SiC 연마지로 최종 연마한 다음, 시험시편을 깨끗이 세척하고 연마 부스러기들을 모두 제거하였다.

유리를 비롯한 세라믹 재료는 표면에 미세한 흠이 존재할 경우 급격하게 파괴가 일어나서 소재 자체의 물성을 제대로 측정할 수 없기 때문에 측정시편의 표면 마무리를 주의하여 실시하여야 한다. 시편의 표면상태에 따른 측정의 실패를 감안하여 13개의 시편을 제작하여 측정하였으며 현저하게 낮거나 높은 값을 보인 측정 결과를 제외한 10개의 측정결과를 데이터로 하여 비교 분석하였다.

시험시편의 두께와 폭을 ± 0.01 mm의 정밀도로 측정한 다음 만능시험기 (Hounsfield, H25K-M, London, UK)의 지지대 중앙에 시험시편을 위치시키고 시험시편의 장축에 수직인 선을 따라 폭이 4 mm인 면을 가로질러서 하중을 가하였다. 지지대 간격(span length)은 14 mm, cross head speed는 (1 ± 0.5) mm/min으로 하였으며, 시험시편이 깨지는데 필요한 하중을 ± 0.1 N까지 측정한 다음 각 시험시편의 굴곡강도, M을 식 [3]으로 계산하여 구하였다.



$$M(\text{MPa}) = \frac{KC}{I} = \frac{\left(\frac{l}{2}\right)\left(\frac{W}{2}\right)\left(\frac{d}{2}\right)}{\frac{bd^2}{12}} = \frac{3Wl}{2bd^2} \quad [3]$$

K : 모멘트

C : 중심축으로부터 인장응력을 받는 표면까지의 거리 = 시편 두께의 절반

I : 관성 모멘트 (직사각형 시편일 경우 $bd^3/12$ 이다.)

W : 파괴 시의 하중 (N)

l : 시험체 전폭, 지지대 중심간 거리 (mm)

b : 시험체의 너비, 하중 적용 방향의 수직인 면의 치수 (mm)

d : 시험체의 두께, 하중 적용 방향의 평행한 면의 치수 (mm)

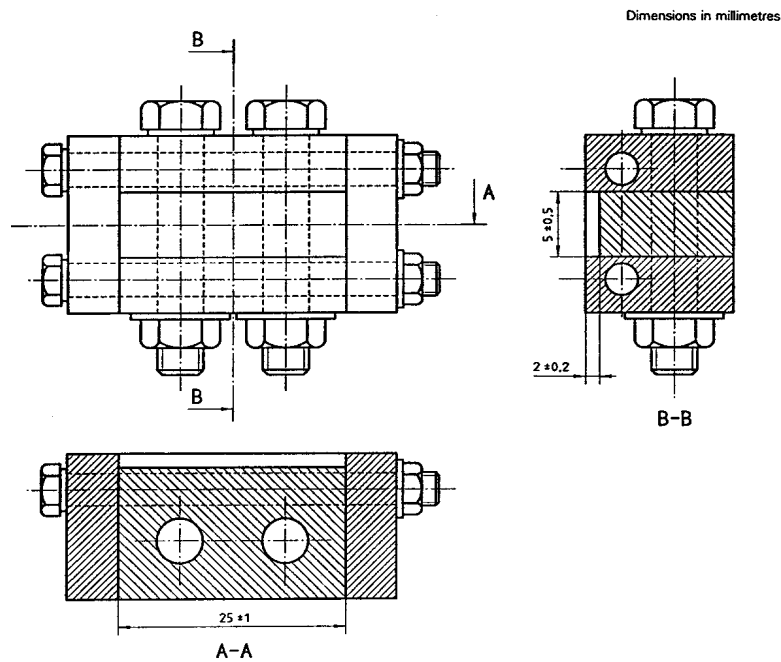


Fig. 7. Mould for flexural strength test.

(4) 금속-세라믹 결합강도(Metal-Ceramic Bond Strength)

금속-세라믹 결합강도는 ISO 9693:1999 metal-ceramic dental restorative systems의 규격에 따라 “Schwickerath crack initiation test” 로 측정하였다. 금속-세라믹 결합강도를 측정하기 위한 시편은 Fig. 8과 같은 형태로 금속판 위에 치과도재 분말을 소성하여 제작하였다.

금속판 하부구조물은 Ni-Cr계 비귀금속합금 Verabond(AalbaDent, CA, USA, Lot # : 990202, Young’s Modulus = 0.21×10^6 MPa)를 사용하여 (25 ± 1) mm \times (3 ± 0.1) mm \times (0.5 ± 0.05) mm의 치수로 시험군당 각각 6개씩 총 30개의 시편을 제조자의 지시사항에 따라 용해 주조한 다음 세척하고 샌드블라스팅, 산화처리하여 준비하였다. 그 다음 금속판 위에 실험군으로 제조한 3종의 치과도재와 2종의 대조군 제품을 Fig. 8과 같은 치수로 성형, 소성하였다. 합금시편의 폭이 3mm인 한쪽 면의 중앙에 Opaque 도재를 (8 ± 0.1) mm 길이로 축성하고 소성한 다음 Body 도재를 축성하고 다시 소성하여 세라믹의 전체 두께가 (1.1 ± 0.1) mm가 되도록 직육면체 모양으로 제작하였으며, 필요한 경우 disc로 연마하고 glazing 처리하였다(Fig. 9). 각 시편의 소성조건은 Table 5와 같다.

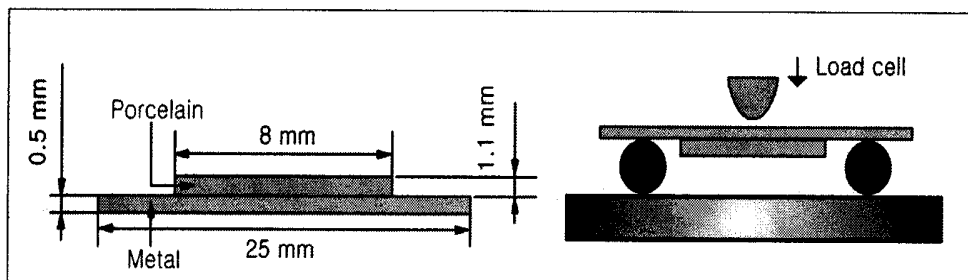


Fig. 8. Schematic diagram of debonding/crack test specimen and three-point bending test.



Fig. 9. Specimens for bond strength test.

Table 5. Firing schedules of each specimens for metal-ceramic bond strength

Specimens (Code)	Type	Low Temp.	Dry Time	Firing Temp.	Holding Time	Heating Rate	Vacuum
LFP04	Opaque	450°C	5min	790°C	1min	45°C/min	Full
LFP24	Body	450°C	5min	760°C	1min	45°C/min	Full
LFP44	Body	450°C	5min	760°C	1min	45°C/min	Full
Finesse (CF)	Opaque	450°C	5min	790°C	1min	90°C/min	Full
	Body	450°C	5min	760°C	0.5min	35°C/min	Full
DuceraGold (DG)	Opaque	380°C	5min	790°C	1min	45°C/min	Full
	Body	380°C	5min	780°C	1min	45°C/min	Full

이 시험은 만능시험기(UTM 3366, Instron, MA, USA)를 사용하여 측정하였으며, 지지대 사이의 span length를 20 mm, cross-head speed는 (1.5 ± 0.5) mm/min으로 하였고 지지대와 가압 Piston은 반경이 1.0 mm인 원형 봉으로 하였다. 치과도재층이 하중을 받는 반대면에 위치하도록 소성된 시편을 굴곡강도 시험기 위에 올려 놓은 다음 (1.5 ± 0.5) mm/min의 일정한 속도로 하중을 가하여 파괴 시의 하중을 기록하였다.

각각 6개의 시편에 대한 파괴하중 $F_{fail}(N)$ 은 도재층의 한쪽 끝에서 일어나는 debonding crack에 의해 파괴되는 시편에 대해 측정하였으며, 도재층의 중간에서 crack이 발생하는 경우에는 다른 시편으로 교체하여 6개의 적절한 시편이 얻어질

때까지 재시험하였다.

Debonding/Crack-initiation Strength, τ_b 는 다음 식으로 계산된다.

$$\tau_b \text{ (MPa)} = k \cdot F_{\text{fail}} \quad [4]$$

결합강도는 파괴하중 F_{fail} 와 상수 k 를 곱하여 구하며, 상수 k 는 Fig. 10으로부터 구할 수 있다. 상수 k 는 금속판의 두께 d_M 과 금속의 Young's modulus E_M 의 함수이다. 즉 어떤 두께 d_M 에 대한 k 값을 읽기 위해서는 먼저 적절한 E_M 값에 대한 곡선을 선택한 다음 두께 d_M 에 해당하는 k 값을 읽는다.

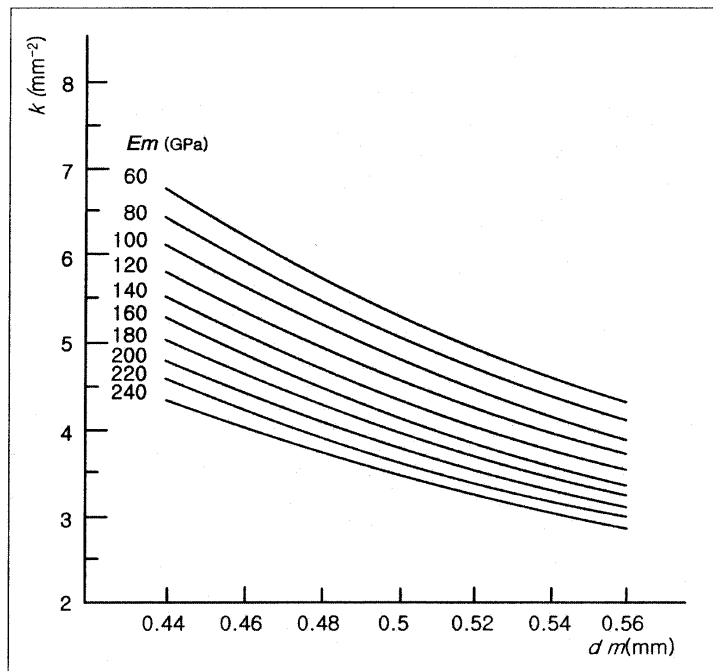


Fig. 10. Diagram to determine the coefficient k as a function of metal substrate thickness d_M and Young's modulus E_M of the metallic material(ISO9693:1999).

라. 통계 분석

유리전이온도, 연화온도, 열팽창계수, 굴곡강도 및 금속-세라믹 결합강도의 측정 결과 수집된 자료를 실험군별로 평균값과 표준편차를 계산하였다. 그리고 이들 평균값간의 차이에 대하여 비모수적 통계방법인 Kruskal-Wallis test를 사용하여 유의성을 검증하였고 사후검정법으로 Tukey grouping test를 시행하였으며, 모든 통계처리는 95% 이상의 유의수준에서 검정하였다.

III. 결 과

1. 유리전이온도(Tg) 및 연화온도(Ts)

Li₂O와 B₂O₃를 첨가하여 제조한 9가지 저온소성 치과도재용 유리의 유리전이온도(Tg)와 연화온도(Ts)를 5회 측정된 평균값과 표준편차는 Table 6과 같다. 시편 B0L0의 유리전이온도(Tg)는 562°C이고 연화온도(Ts)는 652°C이며, Li₂O 성분을 4.0 wt.% 첨가한 B0L4 시편의 Tg는 B0L0 시편에 비해 약 100°C, Ts는 약 130°C 감소하였으나 B₂O₃ 성분을 4.0 wt.% 첨가한 시편 B4L0의 경우에는 변화가 거의 관찰되지 않았다.

측정 결과 B₂O₃를 첨가한 경우 Tg, Ts의 변화가 거의 없었으나, Li₂O를 첨가한 조성의 경우에는 Tg와 Ts가 현저하게 감소하는 경향을 보여 통계적으로 유의한 차이를 보였다(p<0.05). Tg와 Ts의 측정 결과에 따라 저온소성 치과도재의 제조를 위한 소성온도조절용 유리로 Tg가 500°C 이하이고 Ts가 550°C 이하인 B0L4, B2L4 및 B4L4 조성을 갖는 3종의 유리를 선정하였다.

2. 유리의 열팽창계수(CTE)

9가지 저온소성 치과도재용 유리의 열팽창계수(CTE)를 측정된 평균값과 표준편차는 Table 6과 같다. 25~450°C 구간에서 시편 B0L0의 CTE는 $10.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이고, 시편 B0L4의 CTE는 $12.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이며 시편 B4L0의 CTE는 $10.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이었다.

측정 결과 B₂O₃를 첨가한 경우 CTE가 약간 감소하였고, Li₂O를 첨가한 조성의 경우에는 CTE가 현저하게 증가하는 경향을 보여 통계적으로 유의한 차이를 보였다(p<0.05).

Table 6. Tg, Ts and CTE of low-fusing glasses with adding Li₂O and B₂O₃

Specimens	Tg (°C)	Ts (°C)	CTE ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
B0L0	561.5 \pm 2.5	651.7 \pm 8.4	10.77 \pm 0.08
B0L2	488.0 \pm 2.1	560.9 \pm 4.5	11.53 \pm 0.05
B0L4	462.6 \pm 3.6	524.8 \pm 4.3	12.13 \pm 0.13
B2L0	564.9 \pm 1.3	639.2 \pm 3.2	10.32 \pm 0.11
B2L2	493.4 \pm 0.9	559.3 \pm 3.9	11.11 \pm 0.12
B2L4	465.9 \pm 2.0	523.7 \pm 3.4	11.55 \pm 0.25
B4L0	567.4 \pm 1.2	638.3 \pm 7.0	10.05 \pm 0.09
B4L2	500.5 \pm 2.2	560.9 \pm 4.3	10.58 \pm 0.19
B4L4	469.4 \pm 1.2	525.4 \pm 1.6	11.06 \pm 0.27

Tg : Glass transition temperature

Ts : Glass softening temperature

CTE : Coefficient of thermal expansion

3. 석출 결정상

열처리하여 결정을 석출시킨 5 가지 조성의 유리 시료를 X-선 회절분석기로 분석한 결과 화학조성과 결정화 열처리온도에 따라 결정 생성량에 약간의 차이는 있지만 모든 조성의 유리에서 백류석(leucite) 결정이 생성된 것으로 관찰되었으며, Fig. 11은 Li₂O를 2.0 wt.% 첨가한 L-2 조성의 유리를 950℃에서 열처리한 시료의 XRD 분석 결과이다.

4. 결정화도 및 열팽창계수

백류석 결정 생성에 미치는 화학조성과 열처리온도의 영향을 파악하기 위해 측정된 백류석 결정의 생성량은 Fig. 12와 같으며, 이것은 표준시료 대비 각 조성의 결정화 시료에 대해 X-선 회절분석기로 측정된 intensity를 식 [2]에 따라 계산하여 얻은 결과이다.

백류석 결정의 결정화도를 측정·분석한 결과 모든 조성의 유리에서 열처리온도가 950℃인 경우에 백류석 결정의 결정화도가 가장 높았으며, 그 이상의 온도에서는 약간씩 감소한 것으로 관찰되었다.

Li₂O 양이 2.0 wt.% 첨가된 L-2 유리의 결정화도가 64.2%로 가장 높았으며, 알칼리를 첨가하지 않은 L-0 유리가 50.1%로 가장 낮았고 Li₂O가 4.0 wt.% 첨가된 L-4 유리의 경우는 57.5%로 L-2 유리보다 약간 낮은 결정화도를 보였다. 또한 Na₂O 성분을 2.0 wt.%, 4.0 wt.% 첨가한 N-2, N-4 조성의 유리의 결정화도는 약 53%로 Na₂O 성분을 추가로 첨가하지 않은 유리(L-0)보다 결정화도가 약간 증가하였으나 Li₂O 성분을 첨가한 조성에 비해 그 효과가 적었다.

또한 가장 큰 결정화도 값을 얻은 L-2 조성의 유리를 950℃에서 열처리한 시편의 열팽창계수는 $(19.2 \pm 0.4) \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (25~450℃)로 측정되었으며, 이 결과와 이미 선정된 3종의 소성온도 조절용 유리의 열팽창계수를 기준으로 혼합비를 결정하여 저온소성 치과도재의 열팽창계수 조절하였다.

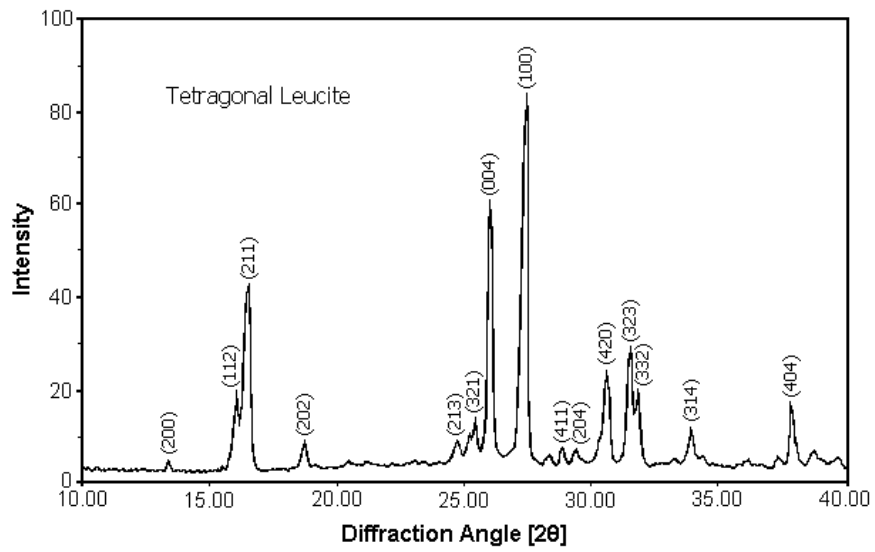


Fig. 11. XRD pattern of L-2 specimen heat-treated in 950°C for 1Hr.

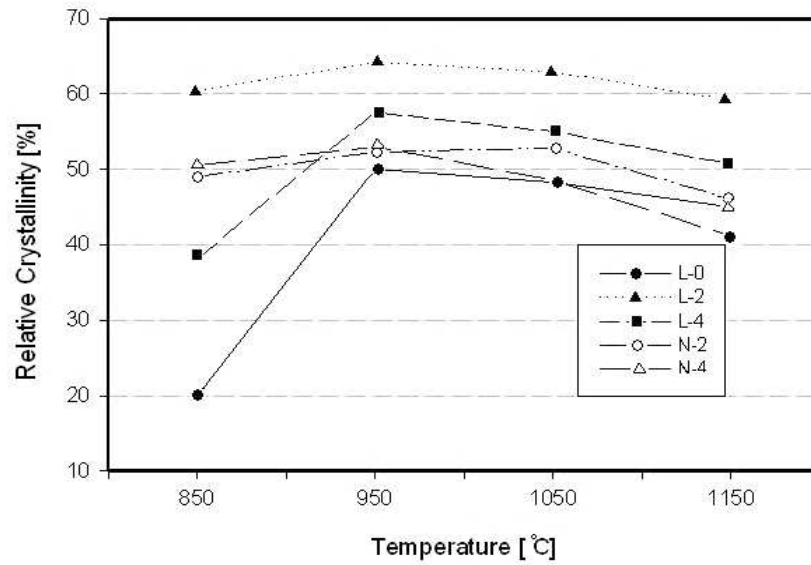


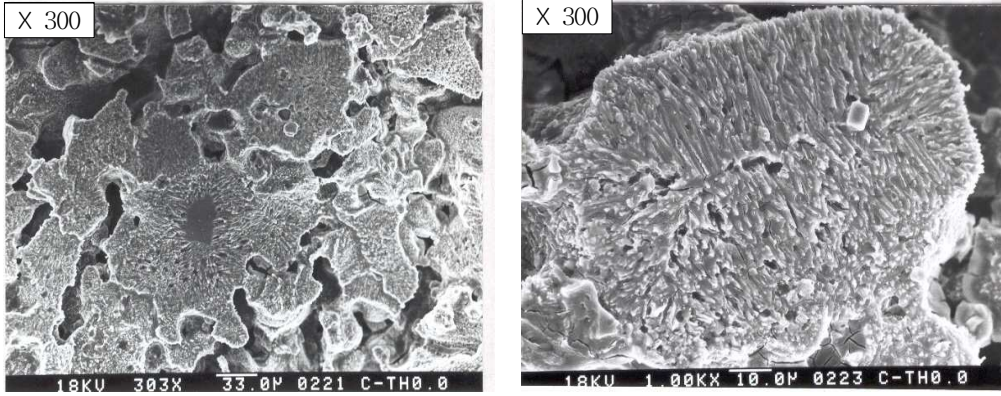
Fig. 12. Variation of relative crystallinity(%) with various temperature.

5. 결정 미세구조

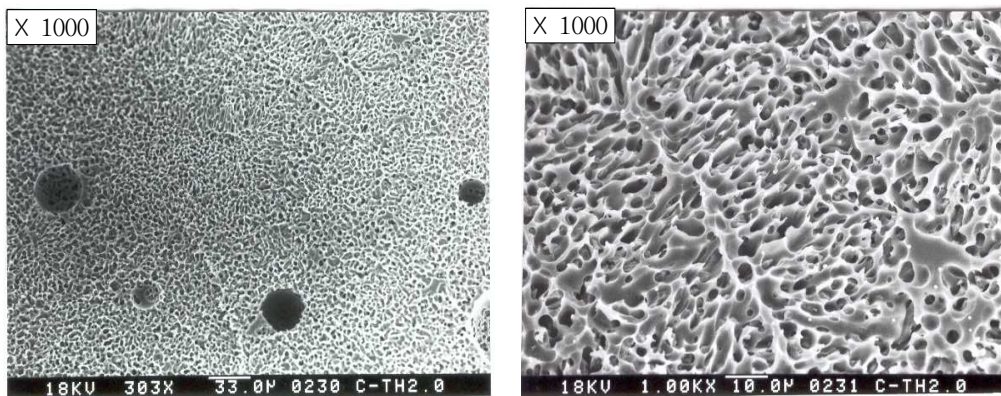
L-0와 L-2 조성의 유리를 열처리하여 백류석 결정을 석출시킨 시편의 과단면을 4% HF 수용액으로 약 15초간 에칭한 후 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과는 Fig. 13과 같다. Fig. 13의 (a)는 Li_2O 성분을 첨가하지 않은 L-0 시료를 950°C 에서 결정화시킨 시편의 SEM 관찰사진이고, (b)는 Li_2O 성분을 2.0 wt.% 첨가한 L-2 시료를 950°C 에서 결정화시킨 시편의 SEM 관찰사진이다.

Fig. 13 (a)의 백류석 결정은 일정한 방향성을 갖고 입자 표면에서 결정이 석출되어 중심부분으로 성장되어 가는 것을 확인할 수 있었으며, 고온 유동성이 작아 부분적으로 결정화가 되지 않은 잔류 유리상이 입자 중심부에서 관찰되었다. 또한 분말상의 입자가 부분적으로 소결은 되었으나 공극이 상당히 많이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

Li_2O 성분을 2.0 wt.% 첨가한 (b)의 경우 가열에 의해 유리의 유동성이 커지면서 유리분말 입자간의 공극이 소멸되고 전부위에 걸쳐 일정한 크기의 작은 기공이 방향성을 갖고 생성된 것을 관찰하였는데 이것은 생성된 백류석 결정이 있던 자리인 것으로 판단된다.



(a) L - 0



(b) L - 2

Fig. 13. SEM micrographs of specimens heat-treated in 950°C for 1Hr ;
(a)L-0 and (b)L-2.

6. 저온소성도재의 열팽창계수

실험군인 3종의 치과도재(LFP04, LFP24, LFP44)의 열팽창계수를 측정한 결과는 Table 7과 같다. 치과도재의 열팽창계수가 목표값인 $(13.0 \pm 0.2) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이 되도록 하기 위하여 백류석 결정 함유 유리의 혼합비를 소성온도 조절용 유리 B0L4, B2L4, B4L4의 경우 각각 5.0 wt.%, 8.0 wt.%, 10.0 wt.%로 하였다.

Table 8은 대조군인 유통제품의 열팽창계수 측정 결과로 열팽창계수가 제품별로 큰 차이를 보이는 것은 각각 사용 용도가 다르기 때문인 것으로 판단된다.

Table 7. CTE of prepared low-fusing dental porcelains

Specimens	Mixing ratio of glass frit [wt.%]	CTE ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) (25~450 $^{\circ}\text{C}$)
LFP04-T	B0L4: 95.0 + LCG: 5.0	12.86
LFP24-T	B2L4: 92.0 + LCG: 8.0	13.20
LFP44-T	B4L4: 90.0 + LCG: 10.0	13.06

Table 8. CTE of commercial dental porcelains

Products	Lot #	Manufacturer	CTE ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) (25~450 $^{\circ}\text{C}$)
Finesse*, DA3	96062029	Ceramco (USA)	12.36
Duceram-LFC*, TC	019/2	Ducera (Germany)	12.12
Duceragold*, A3D	0178/5	Ducera (Germany)	14.24
Ceramco II, B3B	96021912	Ceramco (USA)	12.99
Vintage, A4B	120017	Shofu (Japan)	12.89
CeraMax, A3D	070414	Alphadent (Korea)	12.91

* indicate commercial low-fusing dental porcelains

7. 화학적 용해도

실험군인 3종의 저온소성 치과도재(LFP04, LFP24, LFP44)와 대조군인 2종의 유통 제품(Ceramco Finesse; CF, Duceram-LFC; DL)의 화학적 용해도를 측정된 결과는 Fig. 14와 같다. 화학적 용해도는 표면적당 중량감소($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)로 표시되며, 실험군인 LFP04, LFP24와 LFP44의 화학적 용해도는 각각 37.3, 43.9 그리고 49.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이었다.

실험군의 화학적 용해도는 B_2O_3 첨가량의 증가에 따라 증가하였으나 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이하로 ISO 기준에 적합하였다. 또한 대조군인 CF(52.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), DL(70.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)과 비교해서도 화학적 용해도가 낮아 내화학적성이 우수한 것으로 판단된다.

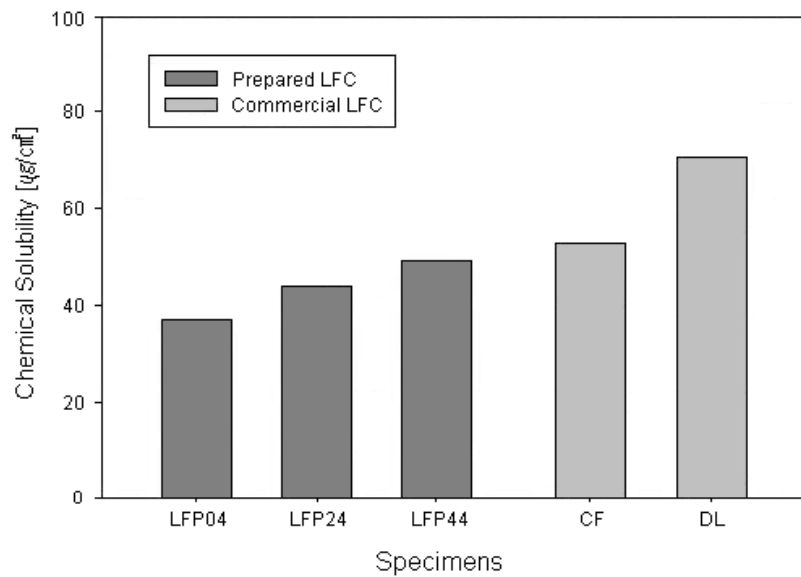


Fig. 14. Chemical solubility of the prepared and commercial low-fusing dental porcelains.

8. 굴곡 강도

실험군과 대조군의 굴곡강도를 측정한 결과는 Fig. 15와 같다. 실험군인 저온소성 치과도재 LFP04, LFP24와 LF44의 굴곡강도는 각각 75.7 MPa, 74.6 MPa, 74.1 MPa 이고 대조군인 CF, DL의 굴곡강도는 각각 77.7, 76.3 MPa이었다.

실험군의 굴곡강도는 B_2O_3 첨가량의 증가에 따라 약간 감소하는 경향을 보였으나 50 MPa 이상으로 ISO 기준에 적합하였다. 그리고 대조군인 CF와 DL보다 실험군의 굴곡강도가 약간 낮아 보이지만 이들 굴곡강도 사이에는 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다($p>0.05$).

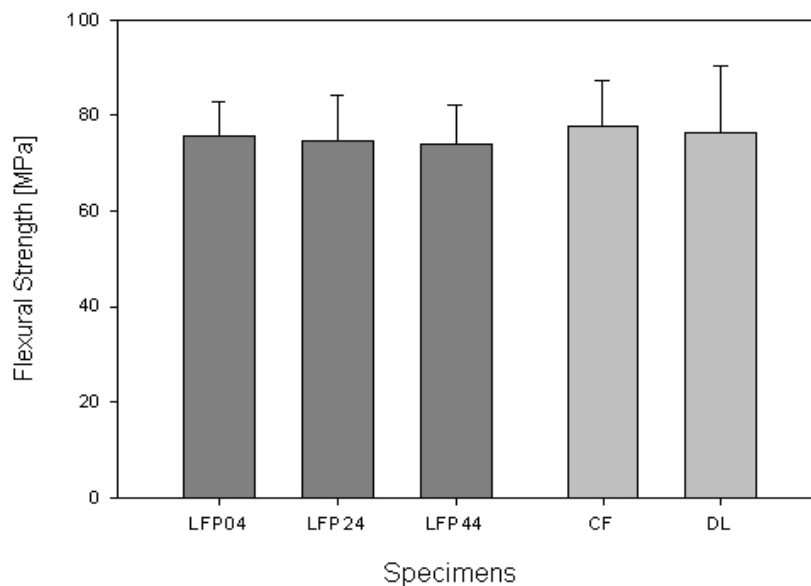


Fig. 15. Flexural strength of the prepared and commercial low-fusing dental porcelains.

9. 금속-세라믹 결합강도

실험군과 대조군의 금속-세라믹 결합강도 측정 결과는 Fig. 16과 같다. 실험군인 저온소성 치과도재 LFP04, LFP24, LFP44의 결합강도는 각각 24.53 MPa, 26.46 MPa, 27.92 MPa이고 대조군인 CF와 DG는 각각 31.71 MPa와 20.19 MPa이었다.

실험군의 결합강도는 B_2O_3 첨가량이 증가할수록 약간 커지는 경향을 보이지만 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다($p>0.05$). 그러나 대조군인 CF는 다른 결과에 비해 유의하게 큰 값을 얻었고 DG의 경우는 유의하게 작은 값을 얻었다($p<0.05$).

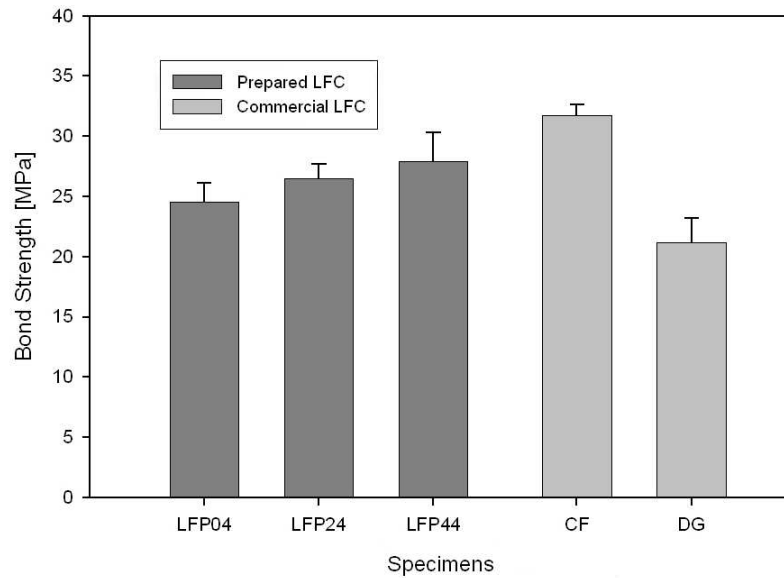


Fig. 16. Metal-ceramic bond strength of the prepared and commercial low-fusing dental porcelains.

IV. 총괄 및 고찰

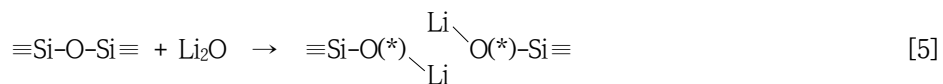
1. 소성온도 조절용 유리

Li₂O와 B₂O₃를 첨가한 9가지 저온소성 치과도재용 유리의 유리전이온도(Tg)와 연화온도(Ts)는 Li₂O 첨가량의 증가에 따라 각각 561℃에서 462℃, 652℃에서 524℃로 감소하였으나 B₂O₃를 첨가한 경우에는 변화가 거의 없었다. 또한 열팽창 계수(CTE)는 Li₂O의 첨가량에 따라 크게 증가하였으나, B₂O₃를 첨가한 경우에는 약간 감소하는 경향을 보였다.

본 연구의 경우 유리에 대한 산화물 첨가 효과에 의해 Li₂O를 첨가했을 때 유리의 용융온도가 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 그러나 B₂O₃는 망목형성산화물(network forming oxide)이면서 용제(flux)의 역할을 하는 것으로 알려져 있는데, Panzera와 Mead (1984)의 주장과는 달리 B₂O₃를 첨가했을 때의 용융온도 감소효과는 관찰되지 않았다.

유리에 Li₂O, K₂O, Na₂O, CaO 등과 같은 망목수식산화물(network modifying oxide)을 첨가하면 유리의 망목구조를 끊어 비가교 산소(non-bridged oxygen)가 증가되어 유리의 여러 성질을 변화시킨다. 즉 유리의 점도와 Tg 및 Ts를 감소시켜 용융온도를 낮추고 굴절율과 열팽창율을 증가시키며 화학적 내구성을 저하시킨다 (김, 1983).

Zachariasen (1932)에 의하면 규산염 유리 중의 Si 원자는 모두 4배위 상태를 갖고 있고 제 1성분인 Si 원자는 이것을 에워싸고 있는 4개의 산소원자를 매개로 하여 인접하는 4개의 Si 원자와 결합하며, 또한 이 Si-O-Si 결합은 예를 들어 망목수식산화물인 Li₂O를 도입하면 다음과 같은 반응에 의하여 결합이 절단된다고 보고되어 있다.



[5]의 식에서 좌변의 Si 원자에 결합한 산소원자는 모두 Si-O-Si 결합의 형성에 관여하고 있는 것으로 가교 산소(bridged oxygen)라고 부른다. 이에 대하여 우변에 (*)로 표시한 산소 원자는 가교 형성에 관여하고 있지 않으므로 비가교 산소(non-bridged oxygen)라고 부른다. 즉 SiO₂에 Li₂O를 도입하면 Si-O-Si 결합이 절단되어 비가교 산소가 생기고 가교 산소는 감소한다. 비가교 산소를 매개로 한 망목간의 상호작용은 매우 약하기 때문에 유리의 점도는 비가교 산소의 증대와 더불어 저하하게 된다.

실험결과에 따라 저온소성 치과도재를 제조하기 위해 T_g가 500℃ 이하이고 T_s가 550℃ 이하인 B0L4, B2L4, B4L4의 3가지 조성의 유리를 선정하였으며, 치과도재의 열팽창계수가 13.0×10⁻⁶/℃이 되도록 백류석 결정 함유 유리(LCG)와 적정 비율로 혼합하여 저온소성 치과도재를 제조하고 물성을 평가하였다.

2. 백류석 결정 함유 유리

금속-세라믹용 치과도재를 사용하여 인공치를 제작할 경우 소성과 냉각 중에 크랙의 발생을 방지하려면 치과도재의 열팽창계수가 금속의 열팽창계수와 조화되도록 조절하여야 하며, 대부분의 경우 치과도재의 열팽창계수는 백류석(leucite) 결정의 함량으로 조절하고 있다(Weinstein, 1962).

백류석 결정은 세라믹 중 열팽창계수가 가장 큰 결정으로 치과용 합금과의 열팽창계수 조절이 가능하고 유리와 유사한 굴절률(1.51)을 갖고 있기 때문에 광학적 성질이 인공치의 제작에 적합하며 고온에서의 열안정성이 높은 특성을 갖고 있다.

유리를 제어된 조건하에서 재가열 처리하여 다수의 미소한 결정을 균일하게 석출, 성장시켜 세라믹과 같은 다결정체로 만든 것을 결정화유리(Glass-ceramics)라고 한다. 유리 중에 결정핵을 균일하게 형성시키기 위해서는 핵생성제를 유리에 첨가하는 방법과 표면실투성의 유리를 분말체로 하는 방법이 있다. 본 연구의 백류석 결정 생성은 유리의 표면실투, 즉 분쇄된 유리의 표면이 핵생성하기 쉬운 성질을 이용한 것으로 분말로 만든 유리를 연화점 이상의 온도로 가열하여 유리 분

말의 표면을 핵으로 하는 결정을 석출시켜 내부로 성장시키는 방법이다(김, 1983).

백류석 결정 함유 유리의 최적 제조조건을 얻기 위해 5가지 조성의 유리를 제조하여 결정화 열처리를 실시한 후 석출된 결정상을 확인한 결과 모든 조성에서 백류석 결정이 관찰되었으며, 결정화도 측정결과는 유리의 화학조성과 열처리조건에 따라 변하였다.

결정화도 값이 바로 결정 생성량이라고 할 수는 없지만 각 조건에 대한 결과로서 비교할 수 있는 값이라고 할 수 있다. 백류석 결정이 최대량 생성된 조건은 Li_2O 를 2.0 wt.% 첨가한 L-0 조성의 유리를 950°C 에서 1시간 동안 결정화 열처리한 경우로 결정화도가 64.2%이었다. 각 조건에서의 측정결과 Li_2O 성분을 적정량 첨가하면 백류석 결정 성분인 K_2O , Al_2O_3 의 이동농축과 Na_2O 의 이동확산을 원활하게 해줌으로써 결정생성이 촉진되지만, Li_2O 성분이 과다할 경우 용융온도가 낮아지기 때문에 생성된 백류석 결정이 재용융되어 결정 생성량이 감소되는 것을 알 수 있었다. 또한 Na_2O 성분을 각각 2.0 wt.%, 4.0 wt.% 첨가한 N-2, N-4 조성의 유리는 Na_2O 성분을 추가로 첨가하지 않은 유리(L-0)보다 결정 생성량은 약간 증가하였으나, Na_2O 성분의 증가는 K_2O 성분의 이동농축을 방해하기 때문에 백류석 결정의 생성에 대한 증가효과가 적다고 하는 星川武 등 (1978)의 실험과 일치하는 결과를 얻었다.

SEM 관찰 결과 백류석 결정은 방향성을 갖고 있으며 입자표면에서 석출되어 중심부위로 성장해가는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 백류석 결정은 K 이온의 이동농축과 Na 이온의 이동확산에 의해 생성되는 mechanism을 갖고 있으므로 알칼리이온의 첨가와 열처리온도에 따라 결정형태가 다른 경향을 보였다. 즉 Li_2O 성분을 첨가하지 않은 조성의 경우는 고온 유동성이 작기 때문에 중심부위에 부분적으로 결정화가 되지 않은 잔류 유리상이 존재하고 분말상 입자의 소결이 일부만 진행되어 공극이 많이 존재하고 있었다. 그러나 Li_2O 를 첨가한 유리의 경우는 유동성이 커지면서 분말 입자의 소결이 완전히 이루어져 입자간의 공극이 소멸되고 백류석 결정이 균질하게 생성되어 성장하였음을 확인할 수 있었다. 전부위에 걸쳐 일정한 크기의 작은 기공이 방향성을 갖고 생성된 것으로 관찰되었는데, 이것은 결정화시 생성된 백류석 결정 부위가 HF 수용액으로 에칭 처리할 때 빠져나

간 자리인 것으로 추측된다.

이와 같은 석출 결정의 분석 결과에 따라 Li_2O 성분을 2.0 wt.% 첨가한 L-2 조성의 유리를 950°C에서 1시간 동안 열처리한 조건의 결정화유리를 저온소성 치과도재의 제조에 사용할 백류석 결정 함유 유리(LCG)로 선정하였다. 열팽창계수는 백류석 결정의 함량에 영향을 받으므로 LCG 유리를 제조할 때에는 도재 소성 시 여러 번 소성하여도 백류석의 량에 변화가 없도록 해당 조성의 유리에서 결정을 최대한으로 생성시켜 사용하여야 한다.

3. 저온소성 치과도재

선정된 소성온도 조절용 유리(B0L4, B2L4, B4L4)와 백류석 결정 함유 유리(L-2)를 열팽창계수가 $(13.0 \pm 0.2) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 이 되도록 적정 비율로 혼합하고 안료를 첨가하여 저온소성 치과도재(low-fusing dental porcelain)를 제조하였다.

선정된 소성온도 조절용 유리는 B_2O_3 의 함량이 증가함에 따라 열팽창계수가 약간 감소하는 결과를 얻었기 때문에 백류석 결정 함유 유리의 혼합비를 증가시킬 수 있었다. 열팽창계수는 사용하는 용도에 따라 조절하여야 하는데, 귀금속합금이나 비귀금속합금에 사용할 경우에는 약 $(13\sim 14) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 티타늄합금 또는 알루미늄 등의 세라믹 코어용으로는 약 $(8\sim 9) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 의 열팽창계수를 갖도록 조절하여야 한다. 낮은 열팽창계수를 갖는 치과도재는 백류석 결정을 사용하지 않고 단일 유리로 제조하여야 하는데, 이 경우 백류석을 사용하지 않으면 도재의 심미성이 떨어질 수 있으며 기계적 물성 또한 저하될 우려가 있다.

실험군으로 제조한 3종의 저온소성 치과도재는 알칼리 성분을 첨가하여 소성온도가 낮아진 만큼 내화화성이 낮아질 것으로 예상이 되었다. 그러나 ISO 6872:1995에 따라 화학적 용해도를 측정하여 대조군인 Finesse, Duceram-LFC와 비교한 결과 실험군의 화학적 용해도는 B_2O_3 양이 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 보였으나 모두 $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이하로 ISO 규격에 적합한 결과를 얻었으며, 대조군보다 더 우수한 내화화성을 갖는 것으로 측정되었다. 대조군 제품 중 Duceram-LFC

의 경우는 유리에 OH기가 도입된 hydrothermal glass를 사용하여 제조한 치과도재이므로 상대적으로 화학적용해도가 높게 나온 것으로 생각된다.

실험군과 대조군의 굴곡강도는 모두 50 MPa 이상으로 ISO 기준에 적합한 결과를 얻었다. 세라믹의 강도는 시험 시편에 존재하는 흠에 의해 크게 영향을 받으므로 시편 제작에 매우 유의하여야 한다. 특히 유리와 같은 시편의 표면에 존재하는 눈에 보이지 않을 정도의 미세한 흠(Griffith's flaw)은 외부로부터의 응력을 현저하게 집중시켜 실제 강도는 이론 강도보다 훨씬 작은 값을 보이게 된다(Griffith, 1920). Wachtman 등 (1972)은 이축굽힘시험(biaxial bending test)에서는 최대 인장응력이 중앙 하중점에 나타나므로 3점 또는 4점 굽힘시험에서와 같은 부적절한 파절이 적고 약간 휘어진 시편도 용이하게 파절강도를 측정할 수 있는 신뢰도가 높은 강도측정법이라고 하였고, Ban과 Anusavice (1990)는 다른 강도측정법에 비해 시편의 크기와 측정절차가 임상조건과 유사한 편리한 방법이라고 하였다. 이와 같은 시험시편의 결함으로 인한 측정오차 문제와 시편 제작의 어려움 때문에 취성재료의 굴곡강도는 이축굽힘시험법(biaxial flexure test)으로 측정하는 것이 보다 신뢰도가 높은 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

금속-세라믹 결합강도는 금속에 부착된 도재의 양을 측정하는 방법으로 평가하였으나 Stephen (1982), Lenz 등 (1995)이 강도 측정법으로 정량적인 평가 연구를 한 이래 ISO 규격에서 Schwickerath crack initiation test로 채택되어 사용되고 있다. 실험군의 금속-세라믹 결합강도는 소성온도 조절용 유리에 첨가된 B₂O₃의 량이 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 보였으나 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았고, B2L4와 B4L4 조성의 유리를 사용한 경우에만 ISO 기준인 25 MPa보다 약간 큰 결합강도를 얻었다. 또한 대조군인 Finesse 도재는 실험군에 비해 큰 값을 보였으나 Duceragold 도재의 경우는 ISO 규격에 미치지 못하는 결과를 얻었다.

결합강도가 전체적으로 낮은 값을 나타낸 것은 시편제작상의 문제로 생각된다. 즉 도재를 소성하기 전 샌드블라스팅과 산화막 처리 등 금속 시편의 전처리가 충분히 되지 못하였거나 금속과 도재의 열팽창계수가 조화되지 못하였기 때문으로 추정된다.

결합강도에 영향을 미치는 요인은 크게 세 가지로 구분되는데, 첫째 금속 표면

의 요철부위에 도재가 녹아들어가 결합하는 기계적 결합력, 둘째 금속과 도재 사이의 산화물 이동에 의해 화학적으로 결합하는 화학적 결합력, 그리고 금속과 도재 사이의 열팽창 차이에 의한 압축 결합력 등으로 설명되고 있다(Cascone 등, 1978; Kelly과 Asgar, 1969; Vickery와 Badinelli, 1968). 기계적 결합력은 도재와 합금의 화학성분뿐만 아니라 합금의 표면거칠기와 산화막 등 표면상태, 도재의 소성 조건, 금속과 도재의 열팽창계수 등에 의해 영향을 받는다(Malhotra 등, 1980). 합금과 도재의 결합력을 높이기 위해서는 샌드블라스팅으로 합금표면에 요철을 만들고 산화막을 형성해 주어야 한다. 그러나 금속의 과도한 산화물 형성은 오히려 결합강도를 떨어뜨릴 수 있다. 그리고 금속은 반드시 사용하고자 하는 도재의 열팽창계수에 맞는 합금을 잘 선택하여 사용하여야 한다. 즉 도재에 비해 금속의 열팽창계수가 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이내로 약간 클 경우에는 도재에 약한 압축응력이 가해져 금속과 도재의 결합강도를 증가시키는 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 금속-도재 결합강도의 측정은 한 가지 조건의 시험으로 판단할 수는 없으며 여러 조건에서 실시하여야 정확한 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 Li_2O 가 4.0 wt.% 첨가되고 동시에 B_2O_3 가 2.0 wt.% 또는 4.0 wt.% 첨가된 무결정유리를 사용한 저온소성 치과도재가 ISO 기준에 적합한 결과를 얻었다. 그러나 결합강도를 더 높이는 연구가 필요하며, 다양한 종류의 합금이나 코어용 세라믹과 여러 시험 조건에서 결합강도를 측정하여 비교 분석하여야 보다 명확한 평가가 이루어질 것으로 생각된다.

V. 결론

치과도재의 소성온도와 열팽창계수를 조절하기 위해 유리전이온도를 낮춘 소성온도 조절용 유리와 백류석 결정을 함유한 유리를 제조하였으며, 이들 유리를 사용하여 제조한 저온소성 치과도재의 물성을 분석하였다.

소성온도 조절용 유리는 Li_2O 와 B_2O_3 의 첨가가 유리의 T_g , T_s , CTE에 미치는 영향에 대해 알아보고 저온소성 치과도재의 제조에 사용할 수 있는 유리를 선정하였으며, 백류석 결정 함유 유리는 결정상, 결정화도를 분석하여 결정량을 가장 많이 얻을 수 있는 화학조성과 열처리조건을 구하고자 하였다. 제조한 저온소성 치과도재의 화학적 용해도, 굴곡강도, 금속-세라믹 결합강도를 측정하여 임상에서 사용하고 있는 대조군 제품과 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소성온도 조절용 유리의 유리전이온도(T_g)와 연화온도(T_s)는 B_2O_3 를 첨가한 경우 T_g , T_s 의 변화가 거의 없었으나, Li_2O 첨가량의 증가에 따라 T_g 와 T_s 가 통계적으로 유의하게 감소하는 경향을 보였다($p < 0.05$).
2. 소성온도 조절용 유리의 열팽창계수(CTE)는 B_2O_3 를 첨가한 경우 CTE가 약간 감소하였으나, Li_2O 의 경우에는 첨가량의 증가에 따라 CTE가 통계적으로 유의하게 증가하는 경향을 보였다($p < 0.05$).
3. 소성온도 조절용 유리의 물성분석 결과 T_g 가 500°C 이하이고 T_s 가 550°C 이하인 유리는 B0L4, B2L4 및 B4L4의 3가지 조성이었으며, 이들을 저온소성 치과도재 제조용 유리로 선정하였다.
4. 결정화 유리 제조실험 결과 생성된 결정상은 모든 조건에서 백류석(leucite) 결정으로 확인되었으며, 백류석 결정이 최대로 생성된 조건은 Li_2O 성분을 2.0 wt.% 첨가한 SiO_2 61.0 wt.%, Al_2O_3 18.0 wt.%, K_2O 16.0 wt.%, Li_2O 2.0 wt.% 조성(L-2)의 유리를 950°C 에서 열처리한 경우로 결정화도가 64.2%로 관찰되었다.
5. 생성된 백류석 결정은 유리 표면에서 생성되어 내부로 성장하는 형태를 보였으며, 결정화도가 낮은 조건의 경우 결정화되지 않고 잔류된 유리상이 관찰되었다.

6. 실험군인 제조한 3종의 저온소성 치과도재의 화학적 용해도는 Li_2O 첨가량의 증가에 따라 약간 증가하였으나 모두 $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이하로 ISO 규격에 적합한 결과를 얻었으며, 대조군인 시판제품보다 더 우수한 내화학성을 갖는 것으로 관찰되었다.
7. 실험군과 대조군의 굴곡강도는 모두 50 MPa 이상으로 ISO 기준에 적합한 결과를 얻었다.
8. 실험군의 금속-세라믹 결합강도는 B_2O_3 와 Li_2O 를 각각 4.0 wt.%씩 첨가한 소성온도 조절용 유리를 사용한 경우 27.92 MPa로 가장 큰 값을 얻었으며, 대조군인 Finesse 도재보다 낮았으나 Duceragold 도재보다는 높은 결합강도를 얻었다.

이상의 연구 결과 Li_2O 가 4.0 wt.% 첨가되고 동시에 B_2O_3 가 2.0 wt.% 또는 4.0 wt.% 첨가된 소성온도 조절용 유리를 사용하여 소성온도가 800°C 이하인 저온소성 치과도재를 제조할 수 있었으며, 화학적 내구성도 대조군보다 더 우수한 결과를 얻었다. 또한 소성온도 조절용 유리에서 Li_2O 성분의 첨가량이 증가하면 열팽창계수가 높아지는 반면에 B_2O_3 의 첨가는 열팽창계수를 약간 저하시키기 때문에 저온소성 치과도재를 제조할 때 백류석 결정의 사용량을 증가시키는 것이 가능하였다. 저온소성 치과도재의 제품화를 위해서는 이러한 기초연구를 바탕으로 유타제와 안료를 첨가하여 다양한 색상을 얻는 연구가 필요하다.

참고 문헌

- 김병호: 유리공학. 1983, pp. 328-330, 351-363, 청문각.
- 소정모, 최운재: 금속-도재관에 이용되는 치과용 저융도재의 이축굽힘강도 평가. *대한치과기재학회지* 28(2): 119-125, 2001.
- 염근창, 고대진, 장감용, 이서영, 김경남: 치과용 도재분말의 제조 및 물리적 성질. *대한치과기재학회지* 21(1): 89-98, 1994.
- 星川武: $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系 非晶体中に生成した 白榴石の轉移溫度. *窯業協會誌* 84: 313-320, 1976.
- 星川武, 赤木三郎: $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-Na_2O$ 系 カラスにおける 白榴石の生成と熱膨脹. *窯業協會誌* 80: 42-48, 1972.
- 星川武, 赤木三郎, 知田弘毅: 熱膨脹係數が大なるカラス質釉藥の製造法. 日特公昭 49-8921, 1974.
- 星川武, 青水一宏, 田中雅美: $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-Na_2O$ 系 カラスから 白榴石結晶が成長する過程. *窯業協會誌* 86: 237-243, 1978.
- 菊野征一, 知田弘毅, 道律剛佑, 東福松, 秋元正三, 安劑崎, 東節男: 金屬燒付け陶材の研究-低融陶材の組成物の検討-. *日本齒科材料器械學會雜誌* 33: 379-386, 1976.
- al-Hayasat AS, Saunders WP, Smith GM: Three-body wear associated with three ceramics and enamel. *J Prosthet Dent* 82(4): 476-481, 1999.
- Ban S, Anusavice KJ: Influence of test method on failure stress of brittle dental materials. *J Dent Res* 69: 1791-1799, 1990.
- Brodkin D, Panzera C, Panzera P, Pruden JN, Kaiser L, Brightly R: Low fusing dental porcelains containing fine-grained leucite. US Patent No. 6120591, 2000.
- Burk B, Burnett AP: Leucite-containing porcelains and method of making same. US Patent No. 4101330, 1978.
- Cascone PJ, Massimo M, Tucillo JJ: Theoretical interfacial reactions responsible

- for bonding in porcelain-to-metal systems, Part II. Oxidation of alloys. *J Dent Res* 59: 827-831, 1978.
- Derand P, Vereby P: Wear of low-fusing dental porcelains. *J Prosthet Dent* 81(4): 460-463, 1999.
- Esquivel JF, Chai J, Wonziak WT: Color stability of low-fusing porcelains for titanium. *Int J Prosthodont* 8(5): 479-485, 1995.
- Esquivel JF, Chai J, Wonziak WT: The physical properties of low-fusing porcelains for titanium. *Int J Prosthodont* 9(6): 563-571, 1996.
- Faihurst CW, Hashinger DT, Twiggs SW: Glass transition temperature of dental porcelain. *J Dent Res* 60(6): 995-998, 1981.
- Gilbert JL, Covey DA, Lautenschlager EP: Bond characteristics of porcelain fused to milled titanium. *Dent Mater* 10(2): 134-140, 1994.
- Griffith AA: The phenomena of rupture and flow in solids. *Phil Trans Roy Soc London* A221: 163, 1920.
- Hahn C, Teuchert K: Importance of the glass ceramic system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ in dental porcelain. *Ber Dt Keram Ges* 57: 208-214, 1980.
- Hermansson L, Carlsson R: On the crystallization of the glassy phase in whitewares. *Trans J Brit Ceram Soc* 77: 32-35, 1978.
- Hoffman HR, Casellini RC: New low fusing synthetic porcelain: a solution to ceramo-metal problems. *Trends Tech Contemp Dent Lab* 5(1): 44-47, 1988.
- Hornor JA: Low-fusing temperature porcelain. US Patent No. 5552350, 1996.
- ISO 6872:1995 Dental ceramics
- ISO 9693:1999 Metal-ceramic dental restorative systems
- Kacicz JM, Fonvielle FP: Leucite porcelain. US Patent No. 4604366, 1986.
- Karano S: Low firing porcelain powder. *Gifu Shika Gakkai Zasshi* 11(1): 33-48, 1983.
- Kelly M, Asgar K: Tensile strength determination of the influence between porcelain fused to gold. *J Biomed Mater Res* 3: 403-408, 1969.

- Kim HS, Rawlings RD, Rogers PS: Quantitative determination of crystalline and amorphous phases in glass-ceramics by X-ray diffraction analysis. *Br Ceram Tran J* 88: 21, 1989.
- Ko DJ, Kim KN, Lee YK, Kim BH, Kim KM: The effects of Li₂O and B₂O₃ on thermal properties and chemical solubility of low-fusing dental porcelain. *Key Eng Mater* 284-286: 917-920, 2005.
- Kononen M, Kivilahti J: Bonding of low-fusing dental porcelain to commercially pure titanium. *J Biomed Mater Res* 28(9): 1027-1035, 1994.
- Lacy AM: The chemical nature of dental porcelain. *Dental Clinics North America* 21(4): 661-667, 1977.
- Lenz J, Schwarz S, Schwickerath H, Spencer F, Schafer A: Bond strength of metal-ceramic systems in three-point flexure bond test. *J Appl Biomater* 6: 55-64, 1995.
- Mabie CP, Menis DL, Whinton EP, Trout RL, Metherate RS, Ferry CH: Gel route preparation of low fusing dental porcelain frit. *J Biomed Mater Res* 17(4): 691-713, 1983.
- Mackert JR, Butts MB, Fairhurst CW: The effect of the leucite transformation on dental porcelain expansion. *Dent Mater* 2: 32-36, 1986.
- Malhotra ML, Maickel LB: Shear bond strength of porcelain-fused-to-alloys of varying noble metal contents. *J Prosthet Dent* 44: 405-411, 1980.
- Pang IC, Gilbert JL, Chai J, Lautenschlager EP: Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy. *J Prosthet Dent* 73(1): 17-25, 1995.
- Panzer C, Mead B: Single-frit glass ceramic. US Patent No. 4455383, 1984.
- Risito C, Luthy H, Loeffel O, Scharer P: The chemical solubility and stability of low-melting dental porcelains. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 105(5): 611-616, 1995.
- Rouf MA, Hermansson L, Carlsson R: Crystallization of glasses in the primary

- phase field of leucite in the $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system. *Trans J Brit Ceram Soc* 77: 36-39, 1978.
- Stephen PS: An approach to determining the bond strength of ceramometal systems. *J Prosthet Dent* 48(3): 282-284, 1982.
- Vickery RC, Badinelli LA: Nature of attachment forces in porcelain-gold systems. *J Dent Res* 47: 683-684, 1968.
- Wachtman JB, Capps W, Mandel J: Bi-axial flexure tests of ceramic substrates. *J Mater* 7: 188-194, 1972.
- Wakelin JH, Virgin HS, Crystal E: Development and comparison of two X-ray methods for determining the crystallinity of cotton cellulose. *J Appl Phys* 30: 1654-1662, 1959.
- Weinstein M, Katz S, Weinstein AB: Fused porcelain-to metal teeth. US Patent No. 3052982, 1962.
- Zachariasen WH: The atomic arrangement in glass. *J Am Ceram Soc* 54: 3841-3851, 1932.

Abstract

Manufacturing of Low-Fusing Dental Porcelain for Metal-Ceramic Restoration and its Evaluation Dae-Jin Ko

Department of Medical Science, The Graduate School, Yonsei University
(Directed by Professor Kwang-Mahn Kim, D.D.S., Ph.D.)

Metal-ceramic restoration is widely used as dental prosthetic materials, and it is an aesthetic dental crown fabricated by which a dental porcelain powder is built up and fired onto a metal framework. Metal-ceramic restoration is called as porcelain-fused-to-metal, and it makes up for the weak points in low toughness of ceramics with metal substrate. It needs to decrease the firing temperature of dental porcelain in order to eliminate the deterioration of metal properties and the color change of porcelain, and recently there are many studies and commercializations of low-fusing dental porcelain which can be fired below 800°C.

The thermal properties such as glass transition temperature(T_g), softening temperature(T_s) and coefficient of thermal expansion(CTE) of low-fusing glass frit were measured by dilatometer to evaluate the effects of B_2O_3 and Li_2O added to decrease the firing temperature of glass frit. The chemical composition and the crystallization temperature of leucite crystal-contained glass were selected by measuring crystal phase, relative crystallinity and microstructure.

Finally three low-fusing dental porcelains were manufactured by mixing a leucite crystal-contained glass and three low-fusing glass frits. And the properties of three low-fusing dental porcelains were evaluated and compared with the clinically used commercial low-fusing dental porcelains; Finesse(Ceramco Inc., USA), Duceram-LFC and Duceragold(Ducera Dental, Germany).

T_g and T_s of low-fusing glass frit for controlling firing temperature tended to decrease remarkably with adding Li_2O , and CTE decreased slightly with adding B_2O_3 but exceedingly increased with adding Li_2O . For preparing low-fusing dental porcelain, three low-fusing glass frits of which T_g was below 500 °C and T_s was

below 550 °C were selected, and the test samples of low-fusing dental porcelain were prepared by mixing three selected glass frits with leucite-contained glass to be $13.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (25~450°C) of their CTE.

For the experimental results of crystallization, the crystal phase was found only leucite crystal in all of chemical compositions and heat-treated temperatures, and the maximum relative crystallinity was 62.4 % in the glass composition of SiO₂ 61.0 wt.%, Al₂O₃ 18.0 wt.%, K₂O 16.0 wt.%, Na₂O 2.0 wt.%, Li₂O 2.0 wt.% heat-treated at 950°C.

The chemical solubility of the prepared low-fusing dental porcelains increased a little with adding Li₂O, and the chemical solubility of experimental group met the requirement of ISO standard which is below 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, and it was lower than that of control group. The flexural strength of the experimental group met the requirement of ISO standard which is above 50 MPa, and no significant difference was found between the experimental group and the control group of commercial low-fusing porcelain. The metal-ceramic bond strength of experimental group was 27.92 MPa in maximum value for the prepared low-fusing dental porcelain added B₂O₃ and Li₂O in 4.0 wt.% respectively, and it was higher than that of Duceram-LFC but lower than that of Finesse porcelain.

On the results of this research, a low-fusing dental porcelain of which firing temperature is below 800°C could be manufactured by using low-fusing glass frit added 4.0 wt.% Li₂O and 2.0 or 4.0 wt.% B₂O₃. CTE of the low-fusing glass frit increased with Li₂O content but decreased a little with B₂O₃ content. Therefore the amount of leucite-contained glass could be raised for low-fusing dental porcelain in case of increasing B₂O₃ content. The flexural strength and bond strength of prepared low-fusing dental porcelain met the requirement of ISO standard, and the chemical solubility was very excellent.

Key Word : Low-Fusing Dental Porcelain, Leucite Crystal, Softening Temperature, Glass Transition Temperature, Coefficient of Thermal Expansion, Chemical Solubility, Flexural Strength, Metal-Ceramic Bond Strength