Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 48, No. 4, pp. 269~277, 2011.

DOI:10.4191/KCERS.2011.48.4.269

# Effect of Various Oxides on Crystallization of Lithium Silicate Glasses

**Chul Min Kim, Hyung Bong Lim, Youg Su Kim*, Se Hoon Kim*, Kyung Sik Oh*, and Cheol Young Kim†**

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
*Hass, Corp., Gangneung 210-340, Korea

(Received May 12, 2011; Accepted June 10, 2011)

# 다양한 산화물들이 리튬규산염 유리의 결정화에 미치는 영향

**김철민 · 임형봉 · 김용수* · 김세훈* · 오경식* · 김철영†**

인하대학교 신소재공학부
*(주) 하스

(2011년 5월 12일 접수 ; 2011년 6월 10일 승인)

**ABSTRACT**

Glass-ceramics based on lithium disilicate($Li_2Si_2O_5$) are prepared by heat-treatment of glasses in a system of $SiO_2$-$Li_2O$-$K_2O$-$Al_2O_3$ with different compositions. The crystallization heat-treatment was conducted at the temperature range of 700~900°C and samples were analyzed by XRD and SEM. Mechanical properties were determined by a Vicker's hardness and 4 point bending strength. When $SiO_2/Li_2O$ ratio increased, cristobalite and tridymite crystals showed more predominate than lithium disilicate crystals. Increase in $Al_2O_3$ contents in the glass suppressed crystallzation of lithium disilicate crystals. Increase in ZnO, $B_2O_3$ contents in the glass decreased crystallization temperature of lithium disilicate crystals, and increased mechanical properties because of the reduction of the lithium disilicate crystal size.

***Key words : Glass-ceramics, Crystallization, Artificial tooth, Lithium disilicate, Lithium metasilicate***

## 1. 서 론

심미 세라믹 수복재료 개발자들은 임상에서도 장기적으로 변색이 없고, 파절 및 파편이 없는 우수한 물성을 지닌 소재를 개발하기 위해 노력하고 있다. 이런 측면에서 심미성이 뛰어난 세라믹 재료에 강도를 증진시키기 위하여 유리침투 복합체, CAD/CAM 지르코니아, 결정화 유리 등 다양한 연구가 진행 중이다.[1-3)]

1985년 Sadoun은 상호 침투 복합재료 제조방법을 이용하여 인공치관을 만드는 방법인 In-ceram 방식을 개발하였다. 이것은 알루미나 또는 지르코니아 다공체 사이로 유리를 침투시키는 방식이다. 근래 들어 도재의 3배에 해당하는 강도 효과를 얻고 있지만, 투과율이 낮아 심미적인 기능이 떨어지는 단점이 있다.[2)]

1990년 초에 Mormann에 의해 고안된 CEREC system은 최초로 고강도고인성인 지르코니아를 computer-aided design/computer-aided manufacturing (CAD/CAM)으로 가공하여 코핑을 제작한 방식이다. 지르코니아는 도재보다 10배 강한 물성과 반투명한 색상을 띄고 있다. 그러나 이 역시 투과도가 낮아 단일 일체형 크라운으로 사용 할 수 없고, 실제 사용에서는 지르코니아 코핑 위에 도재를 올려 크라운을 제작하기 때문에 파절여부는 도재의 물성(굴곡강도 : 80 MPa 이하)에 달려있다.[3)]

1990년 초 Ivoclar vivadent (Schaan, Liechtenstein)사에서 결정화를 조절하여 백류석($KAlSi_2O_6$) 결정화 유리를 개발하였다. 이 결정화 유리는 강도가 낮아 구치부나 브릿지로의 사용은 어렵다. 이에 같은 회사에서 1998년 lithium disilicate ($Li_2Si_2O_5$) 결정화 유리를 개발하였다. 이 결정화 유리는 lithium disilicate 결정이 60~70% 형성되어 있고 나머지는 유리질로 되어있어 전제적으로 매우 투명한 성질을 나타낸다. 또한, 동시에 바늘모양의 lithium disilicate 결정이 서로 얽혀져 있어 비교적 높은 강도를 갖고 있기 때문에 지르코니아와 달리 단일 크라운제작이 가능하다.[4)]

Apel 등이 lithium disilicate 결정화 유리와 또 다른 수복재료인 Dicor, Leucite 결정을 포함하는 결정화유리, 플루오르아파타이트를 포함하는 결정화유리 등에 관해 연구하였으며[5,6)] Sorensen 등이 이들 재료에 대한 임상실험을 수행하였다.[7-9)] 유리 조성에서는 Clausbruch 등이 핵형성을 유발하는 결정화제로 알려진 $ZrO_2$, $TiO_2$와 $P_2O_5$에 대

†Corresponding author : Cheol Young Kim
E-mail : cheolkim@inha.ac.kr
Tel : +82-32-860-7525 Fax : +82-32-862-0129

해 연구하였다.[10-14] 하지만 결정을 이루고 있는 $SiO_2$와 $Li_2O$의 함량 및 그 외 유리조성에 관한 연구는 많이 이루어 지지 않고 있다.

이에 본 연구에서는 리튬규산염계 유리 조성에 $SiO_2$와 $Li_2O$의 비와 그 외 첨가되는 산화물의 양을 조절하여 유리를 제조하고 열처리하여 결정화 하였다. 결정화 유리는 X-선 회절분석 및 4점 굽힘강도 비커스경도, 미세구조 등을 관찰하여 결정화 현상과 그 물성을 비교 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 결정화유리 시편 제작

본 연구에서는 Table 1과 같은 유리를 선택하였다. 먼저 lithium disilicate 결정을 이루고 있는 $SiO_2$와 $Li_2O$의 비에 따른 결정화 현상을 알아보기 위해 $K_2O$, $Al_2O_3$를 고정시키고 유리조성중의 $SiO_2$와 $Li_2O$의 비를 2.5, 5, 7.5, 10으로 조절한 뒤 핵형성제로 $P_2O_5$를 2 g씩 첨가하였다. 그리고 유리의 결정화에 미치는 산화물의 영향을 알아보기 위하여 $SiO_2$와 $Li_2O$의 비는 2.5로 고정시킨 뒤 $Al_2O_3$의 첨가량을 0몰%에서 7몰%까지 증가시켰다. 그리고 ZnO, $B_2O_3$,의 첨가량을 0몰%에서 7몰%까지 증가시켜 유리를 제조하였다.

**Table 1.** Glass Batch Compositions

(a) S/L Series (mol%)

| | S/L = 2.5 | S/L = 5 | S/L = 7.5 | S/L = 10 |
|---|---|---|---|---|
| $K_2O$ | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| $Al_2O_3$ | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| $Li_2O$ | 27.4 | 16 | 11.3 | 8.8 |
| $SiO_2$ | 68.6 | 80 | 84.7 | 87.2 |
| $SiO_2/Li_2O$ | 2.5 | 5 | 7.5 | 10 |

(b) Oxides Series (mol%)

| | 0A | 1A | 3A | 5A | 7A |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_2O$ | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| $Al_2O_3$ | 0.0 | 1.0 | 3.0 | 5.0 | 7.0 |
| $Li_2O$ | 27.7 | 27.4 | 26.9 | 26.3 | 25.7 |
| $SiO_2$ | 69.3 | 68.6 | 67.1 | 65.7 | 64.3 |

| | 1Z | 3Z | 5Z | 7Z |
|---|---|---|---|---|
| $K_2O$ | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| $Al_2O_3$ | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| $Li_2O$ | 27.1 | 26.6 | 26.0 | 25.4 |
| $SiO_2$ | 67.9 | 66.4 | 65.0 | 63.6 |
| ZnO | 1.0 | 3.0 | 5.0 | 7.0 |

| | 1B | 3B | 5B | 7B |
|---|---|---|---|---|
| $K_2O$ | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| $Al_2O_3$ | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| $Li_2O$ | 27.1 | 26.6 | 26.0 | 25.4 |
| $SiO_2$ | 67.9 | 66.4 | 65.0 | 63.6 |
| $B_2O_3$ | 1.0 | 3.0 | 5.0 | 7.0 |

Each Composition + Nucleation Agent : $P_2O_5$ (2 g)

유리를 제조하기 위한 원료로는 일급시약인 $SiO_2$, $Li_2CO_3$, $Al_2O_3$, $K_2CO_3$, ZnO, $B_2O_3$, $Li_3PO_4$를 사용하였다. Table 1의 조성을 각각 유리 기준 100 g으로 칭량하여 1시간 동안 자이로 블렌더로 잘 혼합하고 백금 도가니에 넣어 각각의 유리 조성에 맞는 용융 온도(1500°C~1650°C)에서 전기로를 이용하여 용융하였다. 각 유리의 용융 온도에서 1시간 동안 용융한 후 흑연 판 위에서 급냉한 후 파쇄하여 유리분말을 얻었다. 유리의 균질성을 증진시키기 위해서 이 유리분말을 다시 1시간 동안 같은 온도에서 2차 용융을 실시하였다. 2차 용융이 끝난 유리는 흑연 몰드에 부어 10 × 10 × 100 mm의 크기의 유리 막대로 성형하였으며 내부 응력을 제거하기 위해 500°C에서 서냉시켰다. 그 후 다이아몬드 절단기를 이용하여 각각의 유리시편을 10 × 10 × 2 mm의 크기로 절단하여 시편을 제작하였다. 제작된 시편은 결정화 열처리를 위해 전기튜브로 내에서 결정성장을 위해 5°C/분의 속도로 승온시켜 700°C~900°C 온도범위 내에서 열처리 하였다.

### 2.2. X-선 회절 및 미세구조 분석

각 조성유리의 열처리 온도에 따른 결정생성 여부를 알아보기 위해 X-선 회절분석기(Rigaku DMAX 2500)를 이용하여 생성된 결정상을 알아보았다. 측정조건은 가속전압 40 kV, 2θ의 범위는 10~80°로 하였다. 미세 조직을 관찰하기 위해 다이아몬드 현탁액(0.25 μm)으로 경면 연마를 한 후 30 vol% $H_2SO_4$와 3 vol% HF를 섞은 용액에서 에칭을 하여 시편을 준비하였다. 각 시편 표면의 미세구조를 분석하기 위해 주사 전자현미경(JEOL JSM-5500)으로 분석을 실시하였다. 이때 시편은 Pt로 180초간 코팅하였으며 가속전압을 15 kV로 하였다.

### 2.3. 4점 굽힘강도 측정

강도는 각 결정화유리의 시편을 KSL 1591의 4점 굽힘 강도 시험 방법[15]에 따라 두께 3.0 ± 0.1 mm, 너비 4.0 ± 0.1 mm가 되도록 다이아몬드 절단기로 절단하고 각 표면을 연마사포와 다이아몬드 현탁액(0.25 μm)으로 연마를 하여 준비하고 동적/정적 만능시험기(Instron, 5569)를 이용하여 각 시편의 강도를 측정하였다. 시험편의 하중 점에 크로스헤드 속도는 0.5 mm/min으로 하중을 가하고 시험편이 파괴될 때까지의 최대 하중을 측정한 후 다음 식에 의해 4점 굽힘 강도를 측정하였다.

$$\sigma_f = 3Fa/bd^2 \quad (1)$$

여기서,

$\sigma_f$: 4점 굽힘 강도(MPa), F : 시험편이 파괴되었을 때의 최대 하중(N), a : 지지구 모멘트 암의 길이 (10 mm), b : 시험편의 폭(4 mm), d : 시험편의 높이(3 mm)이다.

### 2.4. 비커스경도 측정

각 결정화유리의 비커스 경도는 표면을 연마사포와 다이아몬드 현탁액(0.25 μm)으로 경면연마한 뒤 Akashi AVK-CO제 비커스 경도계를 이용하였다. KSL 1603 비커스경도 시험방법[16]에 따라 5kgf(49.035N)의 하중으로 15초 동안 유지하여 다음 식을 사용하여 측정하였다.

$$HV = 0.001854 \times \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

여기서,

HV : 비커스경도 (GPa), F : 시험하중(N), d : 비커스 압흔의 두 대각선의 산술평균(mm)이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 리튬규산염 유리의 결정화에 미치는 $SiO_2/Li_2O$ 비의 영향

Table 1(a)에 나타낸 것처럼 리튬규산염계 유리에서 $K_2O$의 함량을 3몰%, $Al_2O_3$를 1몰%로 고정시키고 $SiO_2$와 $Li_2O$의 비를 2.5, 5, 7.5, 10으로 변화시키며 유리를 준비하였다. 준비한 유리는 700°C, 800°C, 900°C에서 각각 1시간동안 열처리하여 그에 대한 X-선 회절분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

X-선 회절분석 결과 $SiO_2$와 $Li_2O$의 비가 2.5로 낮을 때는 700°C에서 lithium metasilicate와 cristobalite, lithium disilicate가 생성이 되고 열처리 온도가 800°C로 증가하면 lithium metasilicate와 cristobalite가 감소하는 대신 lithium disilicate가 생성이 되며 900°C에서는 lithium disilicate 결정만 생성된 것을 볼 수 있다. $SiO_2$와 $Li_2O$의 비를 5, 7.5로 증가시키면 700°C에서는 lithium metasilicate와 cristobalite가 생성되고 800°C에서는 lithium metasilicate 대신 lithium disilicate가

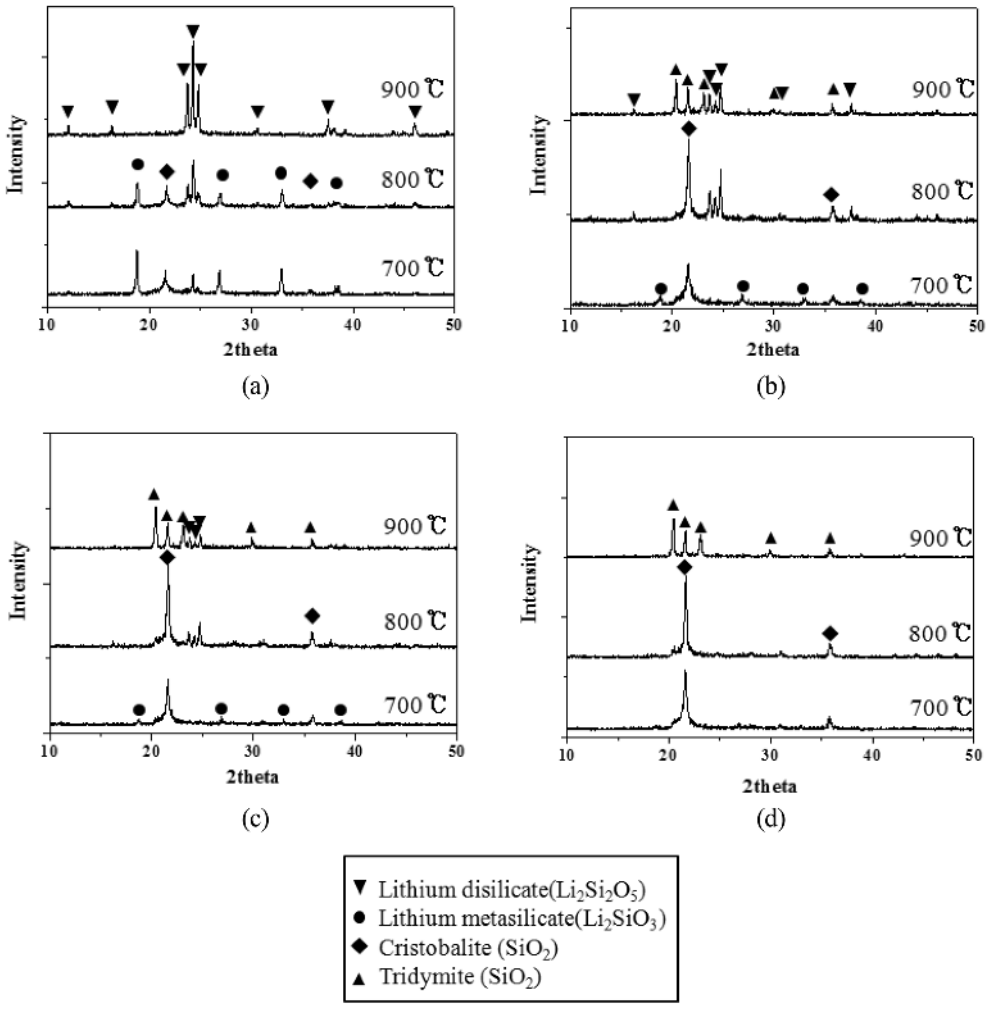


**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of glass-ceramics with various of $SiO_2/Li_2O$ ratio in glasses after heat-treatment for 1 h. (a) $SiO_2/Li_2O$ = 2.5, (b) $SiO_2/Li_2O$ = 5, (c) $SiO_2/Li_2O$ = 7.5, and (d) $SiO_2/Li_2O$ = 10.

cristobalite와 생성되며 900°C에서는 lithium disilicate와 tridymite가 생성되었다. 한편 $SiO_2$와 $Li_2O$의 비를 10으로 더욱 증가시키면 700, 800°C에서는 cristobalite가 900°C에서는 tridymite가 생성이 되고 lithium metasilicate와 lithium disilicate는 생성되지 않았다.

위와 같이 리튬규산염 유리를 결정화하면 온도와 조성에 따라 주 결정상으로 $Li_2O$와 $SiO_2$가 1 : 1로 결합한 lithium metasilicate와 $Li_2O$와 $SiO_2$가 1 : 2로 결합한 lithium disilicate 결정과 $SiO_2$의 동질이상체인 tridymite, cristobalite 등이 생성된다. 이러한 결정들의 생성은 유리 내 존재하는 $SiO_2$와 $Li_2O$가 결합하여 생성되기 때문에 $SiO_2$와 $Li_2O$의 비에 따라 각기 다른 결정상이 생성된다.

Höland 등의 결과에서도 역시 $SiO_2$와 $Li_2O$의 비를 2.4로 열처리하여 결정화 하였을 때 700~850°C 사이에서 cristobalite가 생성되었다.[17] Beall은 $SiO_2$와 $Li_2O$의 비를 4.5로 850°C에서 열처리 하였을 때 lithium disilicate와 tridymite가 생성된다고 보고하였다.[18] 그러나 lithium metasilicate 및 lithium disilicate 결정의 생성 과정중 유리에 핵 형성제가 포함되지 않았을 경우에는 표면결정화가 일어난다. 이러한 표면결정화는 $P_2O_5$를 첨가하여 벌크결정화를 유도 할 수 있다. Clausbruch는 $P_2O_5$의 첨가량이 0.5몰% 이하일 때 표면결정화(surface crystallization)가 일어나며 그 이상일 때 벌크결정화(bulk crystallization)가 일어난다고 보고하였다.[12] Zheng 역시 $P_2O_5$ 첨가시 리튬규산염 유리의 결정화는 다음 과정을 통해 이루어진다고 하였다.[13]

$$P_2O_5\ (glass) + 3Li_2O = 2Li_3PO_4\ (crystal)$$

$$Li_2O\ (glass) + SiO_2\ (glass) = Li_2SiO_4\ (crystal)$$

$$Li_2SiO_3\ (crystal) + SiO_2\ (glass) = Li_2Si_2O_5\ (crystal)$$

먼저 유리속의 $P_2O_5$가 $Li_2O$와 결합하여 매우 작은 크기의 $Li_3PO_4$ 결정을 생성하고 이 결정을 핵으로 삼아 lithium metasilicate 및 lithium disilicate 결정이 비균질 핵생성(heterogeneous nucleation)을 통해 생성된다. 본 실험의 유리 조성에서도 $P_2O_5$가 첨가되어 비균질 핵생성을 통한 벌크 결정화가 일어났으며 lithium metasilicate 결정이 온도가 증가하면 lithium disilicate 결정으로 상전이가 일어났다. 다만 $SiO_2$와 $Li_2O$의 비가 증가할수록 lithium disilicate 및 lithium metasilicate 결정생성온도가 감소하면서 결정생성이 감소하고 $SiO_2$의 동질이상체인 tridymite와 crystobalite의 생성이 증가하였다.

한편 결정화유리의 미세조직을 비교하기 위해 900°C에서 열처리한 시편을 주사전자현미경으로 표면을 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다. $SiO_2$와 $Li_2O$의 비가 2.5일 때는 주사전자현미경으로 보이는 결정이 X선 회절분석 결과와 비교하여 lithium disilicate 결정임을 알 수 있고 비가 7.5, 10일 때의 결정은 X-선 회절분석 결과와 비교하여 tridymite로 보인다. 앞의 두 경우와 비교하여 비가 5.0일 때는 가느다란 침상모양의 lithium disilicate 결정과 tridymite 결정이 혼합해 생성되었음을 알 수 있다.

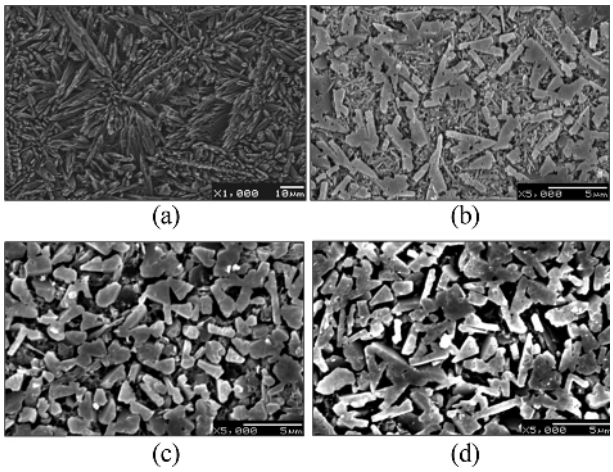


**Fig. 2.** SEM morphology of glass-ceramics with various of $SiO_2/Li_2O$ ratio in glasses after heat-treatment at 900°C for 1 h. (a) $SiO_2/Li_2O$ = 2.5, (b) $SiO_2/Li_2O$ = 5, (c) $SiO_2/Li_2O$ = 7.5, and (d) $SiO_2/Li_2O$ = 10.

### 3.2. 리튬규산염 유리의 결정화에 미치는 $Al_2O_3$ 함량의 영향

유리 내 $Al_2O_3$ 함량이 결정화에 미치는 영향을 알아보기 위해 $SiO_2$와 $Li_2O$의 비를 2.5, $K_2O$의 함량을 3몰%로 고정하고 $Al_2O_3$의 함량을 0~7몰%까지 변화시키며 유리를 제조하였다. 제조한 유리는 전과 동일하게 700°C, 800°C, 900°C에서 1시간 동안 열처리 한 후각 결정화 유리의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. $Al_2O_3$가 없는 0A유리에서는 전 온도 구간에서 lithium disilicate가 생성되었다. 하지만 $Al_2O_3$를 1몰% 첨가하게 되면 700°C와 800°C에서는 lithium metasilicate와 cristobalite가 900°C에서는 lithium disilicate 결정이 생성되었다. $Al_2O_3$의 함량을 3몰% 첨가하면 lithium disilicate 결정생성이 감소하고 lithium metasilicate가 남아있었다. $Al_2O_3$를 5몰% 첨가가면 700~900°C에서 lithium metasilicate가 생성되고 800°C에서 quartz가 생성되었다. $Al_2O_3$를 7몰% 첨가하게 되면 결정에 $Al_2O_3$가 포함된 Spodumene($LiAlSi_2O_6$) 결정이 lithium metasilicate와 함께 생성되었다.

$Al_2O_3$가 없는 유리에서는 유리의 점도가 낮아 낮은 온도에서도 $SiO_2$가 많은 lithium disilicate 결정이 쉽게 생성되지만 $Al_2O_3$의 양이 증가할수록 유리의 점도가 높아져서 낮은 열처리 온도에서는 lithium metasilicate 결정이 얻어지고 높은 온도에서 열처리할 때 비로서 lithium disilicate 결정이 생성되는 것으로 생각된다.

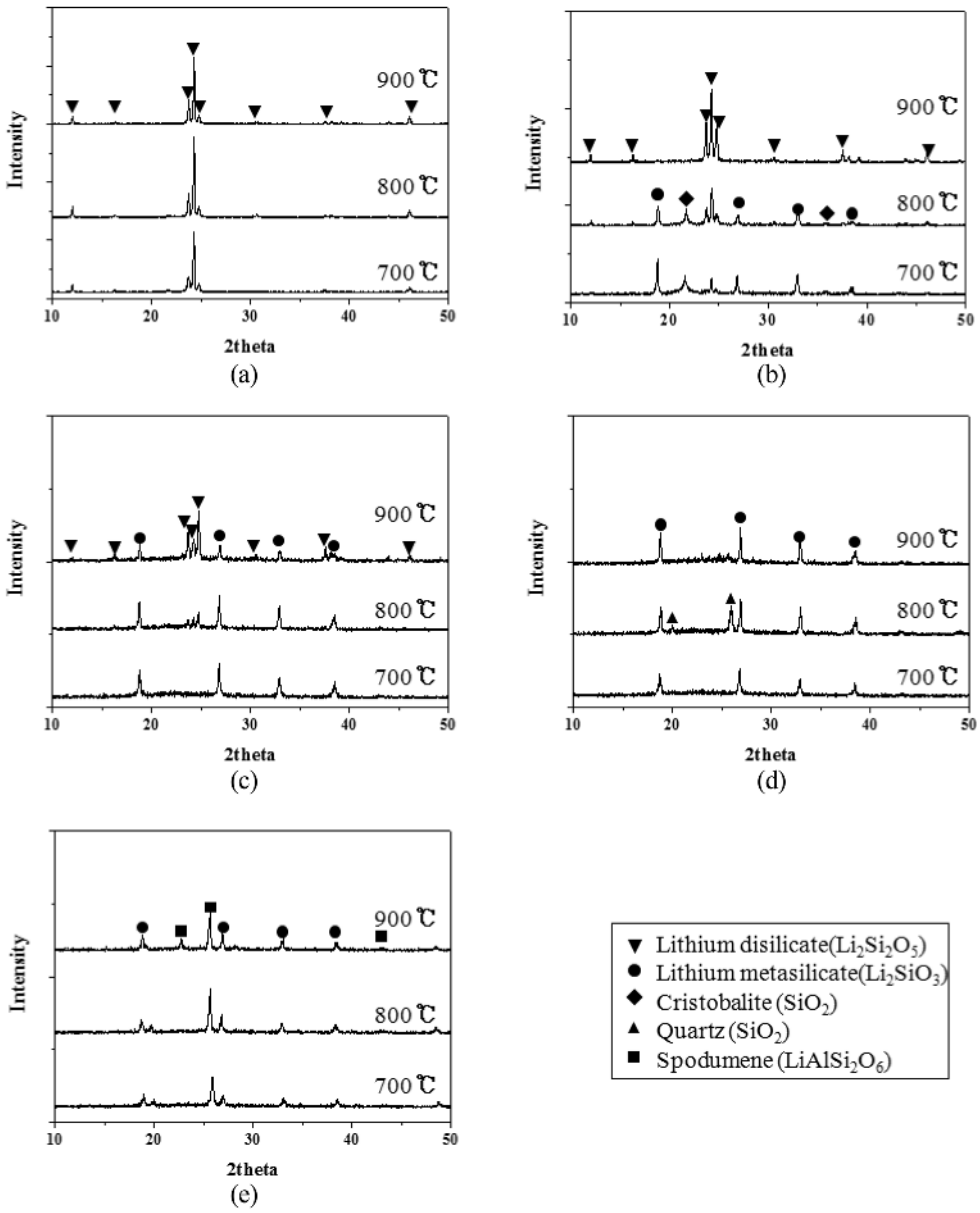


**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns of glass-ceramics with various of $Al_2O_3$ contents in glasses after heat-treatment for 1 h. (a) 0A, (b) 1A, (c) 3A, (d) 5A, and (e) 7A.

### 3.3. 리튬규산염 유리의 결정화에 미치는 ZnO와 $B_2O_3$의 영향

$SiO_2$와 $Li_2O$의 비를 2.5로 하고 $Al_2O_3$는 1몰%, $K_2O$는 3몰%로 고정시킨 후 ZnO의 양을 1~7몰%로 변화시켜 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 700°C, 800°C, 850°C에서 1시간 열처리하여 X선 회절분석 및 SEM으로 표면을 관찰하여 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다.

ZnO가 1몰% 첨가한 1Z유리를 700°C, 800°C로 열처리하였을 때는 ZnO가 첨가되지 않았던 유리와 유사한 결과를 보였으며 850°C에서 열처리하였을 때는 lithium metasilicate와 cristobalite가 아직 lithium disilicate로 변하지 못하고 남아 있었다. 그리고 ZnO의 첨가량을 3몰%로 증가하면 cristobalite 결정은 사라지고 700°C에서는 lithium metasilicate와 약간의 lithium disilicate가 보이고 열처리 온도를 800°C 이상으로 올렸을 때는 lithium disilicate 결정상만이 관찰되었다. ZnO의 첨가량을 5몰% 이상 첨가하면 낮은 온도에서도 lithium metasilicate 결정은 거의 없고 lithium disilicate 결정만이 생성되어 lithium disilicate 결정의 생성온도가 점차 낮아짐을 알 수 있다. 그리고 ZnO가 3% 이상 포함된 유리를 열처리 할 때 $SiO_2$ 결정상은 관찰되지 않았다.

ZnO의 함량에 따른 미세구조를 비교하여 보면 ZnO의 함량이 증가할수록 lithium disilicate 결정의 크기가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 ZnO의 첨가가 유리의 점도를

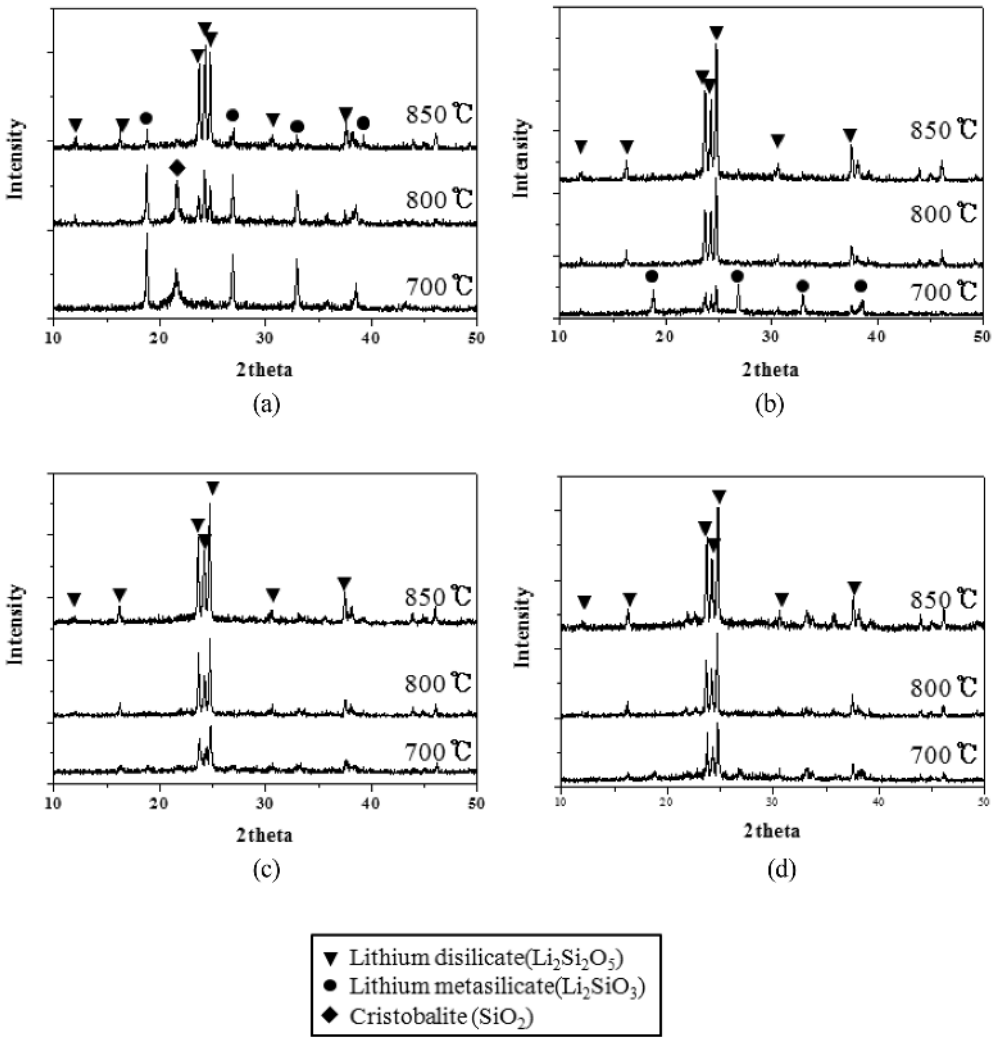


**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns of glass-ceramics with various of ZnO contents in glasses after heat-treatment for 1 h. (a) 1Z, (b) 3Z, (c) 5Z, and (d) 7Z.

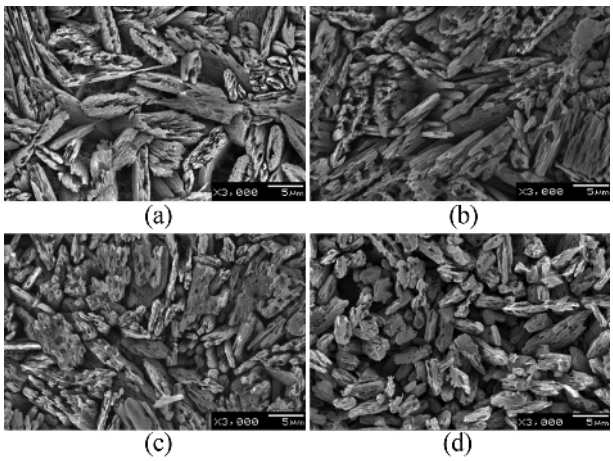


**Fig. 5.** SEM morphology of glass-ceramics with various ZnO contents in glasses after heat treated at 850°C for 1 h. (a) 1Z, (b) 3Z, (c) 5Z, and (d) 7.

감소시켜 lithium disilicate 결정의 생성온도가 낮아지는 한편 핵 생성온도에서 많은 수의 핵이 생성되어 결정의 크기가 작아지는 것으로 생각된다.

$B_2O_3$는 유리 내에서 형성체로서 존재하며 유리에 첨가되면 점도가 낮아지게 된다. 따라서 $B_2O_3$를 리튬규산염계 유리에 첨가하였을때 유리의 결정화를 살펴보기 위해서 $SiO_2/Li_2O$를 2.5로 하고 $Al_2O_3$, $K_2O$의 양을 각각 1몰%와 3몰%로 고정시킨 후 $B_2O_3$의 양을 1~7몰%로 변화시켜 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 700°C, 800°C, 850°C에서 1시간 열처리하여 X선 회절분석 및 SEM으로 표면을 관찰하여 Fig. 6, Fig. 7에 나타내었다.

X선 회절분석결과 $B_2O_3$ 역시 앞서 실험했던 ZnO와 유사하게 $B_2O_3$ 첨가량이 증가할수록 점도가 감소하여 lithium disilicate 결정생성온도는 감소하였고 미세구조역시 lithium disilicate 결정의 크기가 작아졌다.

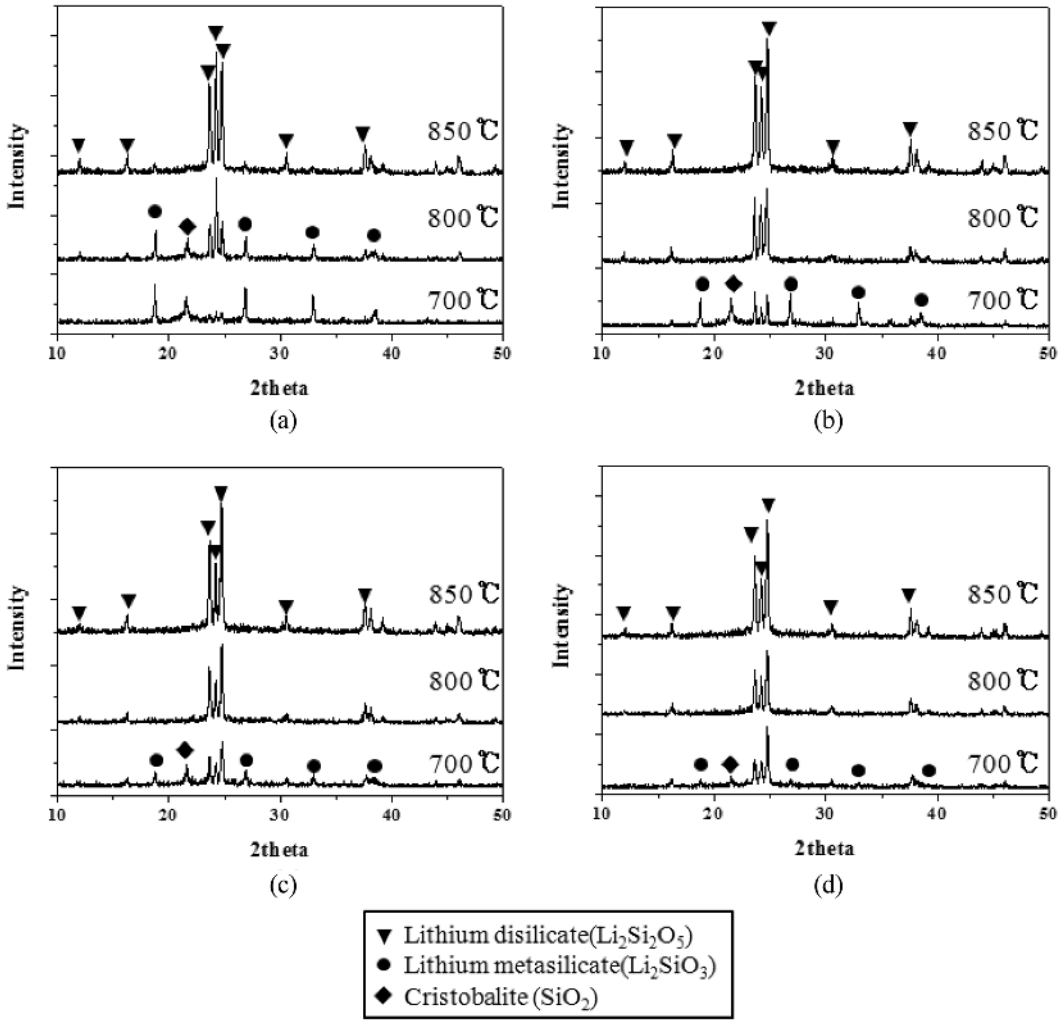


**Fig. 6.** X-ray diffraction patterns of glass-ceramics with various of $B_2O_3$ contents in glasses after heat-treatment for 1 h. (a) 1B, (b) 3B, (c) 5B, and (d) 7B.

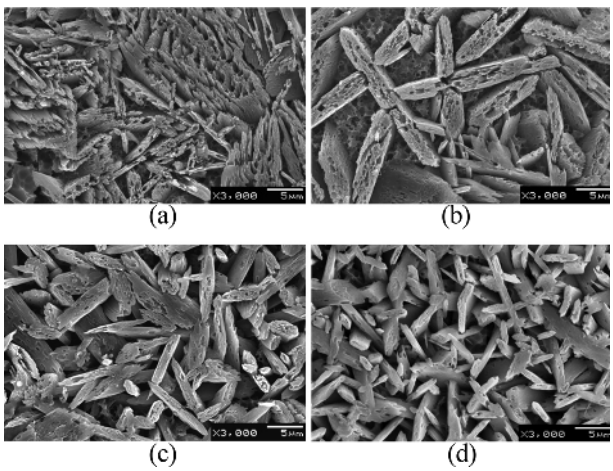


**Fig. 7.** SEM morphology of glass-ceramics with various $B_2O_3$ contents in glass after heat-treatment at 850°C for 1 h. (a) 1B, (b) 3B, (c) 5B, and (d) 7B.

### 3.4. 리튬규산염 결정화유리의 기계적 특성

앞서 실험한 ZnO와 $B_2O_3$가 포함된 유리를 850°C에서 1시간 동안 열처리하여 결정화유리를 제조하였다. 결정화유리 표면을 연마하여 비커스경도를 측정하고 4점 굽힘강도 시험 방법에 따라 4점 굽힘강도를 측정하여 Table 2에 나타내었다.

ZnO와 $B_2O_3$의 첨가량이 1몰%일 때의 비커스경도 값이 각각 4.64 GPa, 4.11 GPa이였으며 ZnO와 $B_2O_3$의 첨가량을 7몰%까지 증가하면 비커스경도 값이 각각 5.34 GPa, 4.67 GPa까지 증가하였으며 $B_2O_3$ 보다는 ZnO의 경도가 더 큰 값을 나타내었다. 4점 굽힘강도 역시 ZnO의 첨가량이 1몰%일 때 114.9 MPa이었던 값이 7몰% 첨가하였을때 181.6 MPa까지 증가하였고 $B_2O_3$는 첨가량이 1몰%일 때 99.7 MPa이었던 4점 굽힘강도 값이 5몰% 첨가하면 103.7 MPa로 약간 증가하였다. $B_2O_3$의 경우 4점 굽힘강도 값이 크게 증가 하지

**Table 2.** Vickers Hardness and 4 Point Bending Strength of Various Glass-ceramics

| Samples | | Vickers hardness (GPa) | 4 point bending strength (MPa) |
|---|---|---|---|
| ZnO | 1Z | 4.64 | 114.9 |
| | 3Z | 4.75 | 139.2 |
| | 5Z | 4.99 | 152.3 |
| | 7Z | 5.34 | 181.6 |
| $B_2O_3$ | 1B | 4.11 | 99.7 |
| | 3B | 4.27 | 94.9 |
| | 5B | 4.08 | 103.7 |
| | 7B | 4.67 | - |

않았지만 ZnO를 첨가했을 때는 4점 굽힘강도 값이 약 1.6배 증진되었다. 7B유리는 850°C에서 열처리 시 변형이 심하여 시편을 만들 수 없었다.

이 같은 산화물의 첨가에 따른 비커스경도와 4점 굽힘강도 값의 증가는 재료의 미세구조와 관련지어 설명할 수 있다. Fig. 5과 Fig. 7을 보면 산화물의 첨가량이 증가 할수록 결정의 크기가 감소하는 것을 볼 수 있다. Apel 등은 크랙의 전파과정에서 크랙은 강도가 높은 lithium disilicate 결정을 지나지 못하고 결정 주위의 잔존 유리질을 통해 전파되고 절단면이 증가하므로 기계적 성질이 증진된다고 하였다.[6] 이렇게 작은 결정들이 서로 연결되어 생성되어 산화물의 첨가량이 증가할 때 강도 값이 증가하는 것으로 보인다. 그리고 $B_2O_3$를 첨가했을 때 ZnO를 첨가했을 때 보다 4점 굽힘강도 값이 낮은 것은 결정생성후 유리상에 유리구조를 약하게 하는 $B_2O_3$가 많이 남아있기 때문으로 생각한다.

## 4. 결 론

다양한 조성을 갖는 $SiO_2$-$Li_2O$-$K_2O$-$Al_2O_3$계 유리를 열처리하여 얻은 결정화유리 연구 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 리튬규산염계 유리의 결정화에 따른 결정상은 $SiO_2$와 $Li_2O$의 비에 따라 변하며 lithium disilicate 결정은 그 비가 2.5 일때 가장 잘 생성되었다.
2. 리튬규산염계 유리의 결정화는 점도에 따라 변하며 $Al_2O_3$는 점도를 증가시켜 lithium disilicate 결정생성을 막고 ZnO, $B_2O_3$는 점도를 감소시켜 lithium disilicate 결정생성 온도가 낮아진다.
3. 리튬규산염계 결정화유리는 ZnO, $B_2O_3$가 첨가되어 작은 결정이 생겼을 때 높은 기계적 특성을 나타내었으며 ZnO 첨가시 $B_2O_3$가 첨가된 경우보다 높은 기계적 성질을 보였다.

## Acknowledgment

본 연구는 지식경제부와 한국산업기술진흥원의 지역산업기술개발사업으로 수행된 연구결과입니다.

## REFERENCES

1. D.-Y. Kim, Y.-S. Lee, and W.-H. Park, "Comparative Study of Fracture Strength Depending on the Thickness of Some all Ceramic Cores(*in Korean*)," *J. Kor. Acad. Prosthodont.*, **42** [1] 49-57 (2004).
2. B. T. Sung, "Processing of Glass-infiltrated Alumina Core Ceramic (in Korean)," pp. 3~26, Chonbuk Univ., Jeonju, 2002.
3. M.-S. Choi, Y.-S. Kim, K.-W. Suh, and J.-J. Ryu, "Effect of Surface Treatmet on the Shear Bond Strength of a Zirconia Core to Veneering Ceramic(in Korean)," *J. Kor. Acad. Prosthodont.*, **47** 199-205 (2009).
4. W. Höland, M. Schweiger, M. Frank, and V. Rheinberger, "A Comparison of the Microstructure and Properties of the IPS Empress®2 and the IPS Empress® Glass-ceramics," *J. Biomed. Mater. Res.* (*Appl. Biomater.*), **53** [4] 297-303 (2000).
5. E. Apel, J. Deubener, A. Bernard, M. Höland, R. Müller, H. Kappert, V. Rheinberger, and W. Höland, "Phenomena and Mechanisms of Crack Propagation in Glass-ceramics," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.,* **1** 313-25 (2008).
6. T. Nakamura, T. Ohyama, A. Imanishi, T. Nakamura, and S. Ishigaki, "Fracture Resistance of Pressable Glass-ceramic Fixed Partial Dentures," *J. Oral Rehabil.,* **29** 951-55 (2002).
7. J. A. Sorensen, M. Cruz, W. T. Mito, O. Raffeiner, H. R. Meredith, and H. P. Foser, "A Clinical Investigation on Three-unit Fixed Partial Dentures Fabricated with a Lithium Disilicate Glass-ceramic," *Pract. Peridont. Aesthet. Dent.,* **11** [1] 95-106 (1999).
8. Heather J. Conrad, W.-J. Seong, and Igor J. Pesun, "Current Ceramic Materials and Systems with Clinical Recommendations : A Systematic Review," *J. Prosthet. Dent.,* **98** 389-404 (2007).
9. D. J. Fasbinder, J. B. Dennison, D. Heys, and G Neiva, "A Clinical Evaluation of Chairside Lithium Disilicate CAD/CAM Crowns: A Two-year Report," *J. Am. Dent. Assoc.,* **141** 10-14 (2010).
10. J.-O. Jung, "Effect of $TiO_2$ on the Crystallization and Micro-Structure of Pressable Lithium Disilicate Glass-ceramics in the $SiO_2$-$Li_2O$-$K_2O$-ZnO-$ZrO_2$-$P_2O_5$ System (in Korean)," pp. 10-20, Ph. D. Thesis, *Chonbuk Univ.*, Jeonju, 2003.
11. E. Apel, C. van't Hoen, V. Rheinberger, and W. Höland "Influence of $ZrO_2$ on the Crystallization and Properties of Lithium Disilicate Glass-ceramics Derived from a Multi-component System," *J. Eur. Ceram. Soc.,* **27** 1571-77 (2007).
12. S. V. Clausbruch, M. Schweiger,, W. Höland, and V. Rheinberger, "The Effect of $P_2O_5$ on the Crystallization and Microstructure of Glass Ceramics in the $SiO_2$-$Li_2O$-$K_2O$-$Zr_2O$-$P_2O_5$ System," *J. Non-Cryst. Solids,* **263&264** 388-94 (2000).
13. X. Zheng, G. Wen, L. Song, and X. X. Huang, "Effects of $P_2O_5$ and Heat Treatment on Crystallization and Microstructure in Lithium Disilicate Glass Ceramics," *Acta. Mater.,* **56** 9-58 (2008).
14. F. Wang, J. Gao, H. Wang, and J.-H. Chen, "Flexural Strength and Translucent Characteristics of Lithium Disilicate Glass-

ceramics with Different $P_2O_5$ Content," *Materials & Design,* **31** [7] 3270-74 (2010).
15. Fine Ceramics(Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics)-Test Method for Flexural Strength of Monolithic Ceramics at Room Temperature, Korean Industrial Standards, KS L 1591, Korean Agency for Technology and Standards, 2008.
16. Fine Ceramics(Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics)- Test Method for Hardness of Monolithic Ceramics at Room Temperature, Korean Industrial Standards, KS L 1603, Korean Agency for Technology and Standards, 2008.
17. W. Höland, E. Apel, Ch. van't Hoen, and V. Rheinberger, "Studies of Crystal Phase Formations in High-strength Lithium Disilicate Glass-ceramics," *J. Non-Cryst. Solids*, **352** 4041-50 (2006).
18. G. Beall, "Glass-ceramics Containing Lithium Disilicate and Tridymite," U.S. Patent, 5,744,208 (1998).