



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

심미 치과 수복을 위한 투명 스피넬의 제조

Fabrication of Transparent Spinel for Esthetic Restoration

2016년 2월 25일

조선대학교 대학원

치의학과

강 동 호

심미 치과 수복을 위한 투명 스피넬의 제조

지도교수 고 영 무

이 논문을 치의학 박사학위 논문으로 제출함

2015년 10월

조선대학교 대학원

치 의 학 과

강 병 길

강동호의 박사학위논문을 인준함

위원장 서울대학교 교수 임 범 순 (인)

위 원 조선대학교 교수 이 용 근 (인)

위 원 원광대학교 교수 오 승 한 (인)

위 원 조선대학교 교수 김 병 훈 (인)

위 원 조선대학교 교수 고 영 무 (인)

2015년 12월

조선대학교 대학원

목 차

| | |
|--------------------------|----|
| ABSTRACT | v |
| 서 론 | 1 |
| 재료 및 방법 | 3 |
| (1) 실험재료 | 3 |
| 가. 소결조제 원액 준비 | 3 |
| 나. 스피넬 분말에 소결조제 도핑 | 3 |
| 다. 스피넬 분말의 건조 및 분쇄 | 3 |
| 라. 스피넬 분말의 가압 소결 | 5 |
| (2) 실험방법 | 8 |
| 가. 입도 측정 | 8 |
| 나. 밀도 측정 | 8 |
| 다. 굴곡강도 측정 | 8 |
| 라. 투과도 측정 | 9 |
| (3) 통계 처리 | 9 |
| 연구 결과 | 10 |
| 총괄 및 고찰 | 16 |
| 결 론 | 24 |
| 참고문헌 | 25 |

LIST OF TABLES

| | |
|--|----|
| Table 1. Variation of density according to LiF fraction and hot pressing condition | 11 |
| Table 2. Biaxial flexural strength according to LiF fraction | 11 |

LIST OF FIGURES

| | |
|--|----|
| Fig. 1. Ultrasonic probe. | 4 |
| Fig. 2. Centrifuge. | 4 |
| Fig. 3. Graphite die set for hot pressing. | 6 |
| Fig. 4. Inserting grafoil into the inside wall of graphite die. | 6 |
| Fig. 5. Hot press. | 7 |
| Fig. 6. Biaxial flexural test. | 9 |
| Fig. 7. Size distribution of as-received spinel powder. | 10 |
| Fig. 8. Failure cases of hot pressing (a) without and (b) less than 0.1 wt% LiF. | 12 |
| Fig. 9. Transparency of hot pressed samples under light | 13 |
| Fig. 10. Visible transparency of hot pressed samples under 45 MPa at 1450°C for 1 hr doped with (a) 0.1 wt% and (b) 0.2 wt% LiF. Perfect transparent sample (c) is polished sample (b). | 14 |
| Fig. 11. Transmittance spectra of hot pressed samples under 45 MPa at 1450°C for 1 hr doped with (a) 0.1 wt% and (b) 0.2 wt% LiF. (c) is polished sample (b). | 15 |

Fig. 12. Refraction and reflection at grain boundaries of polycrystalline materials. 17

Fig. 13. Light transmission of polycrystalline tetragonal zirconia. 19

Fig. 14. Translucency of polycrystalline tetragonal zirconia according to grain size. 19

Fig. 15. Contours of threshold transmission values according to thickness. 20

Fig. 16. Schematic sintering process of spinel using LiF as sintering aid. 22

ABSTRACT

Fabrication of Transparent Spinel for Esthetic Restoration

Dong Ho Kang : D.D.S., M.S.D.

Advisor : Prof. Ko Yeong-Mu D.D.S., Ph.D.

Department of Dentistry,

Graduate School of Chosun University

Increasing demands for high esthetics have led in an evolution in all-ceramic restorations. Typically, zirconia is widely used as blanks in CAD/CAM dentistry. In recent years, many studies have been reported to improve the transparency of zirconia, however, it's non-cubic crystal structure limit to remain translucent materials.

The fabrication of transparent spinel using LiF as a sintering aid by hot pressing process was investigated in this study. Spinel is widely regarded as one of the most promising optical ceramics and already used in dentistry for decades. Spinel was completely mixed using ultrasonic probe with 0.1~0.3 wt% LiF by wet process with distilled water and ethanol. Then centrifuged and removed the supernatant. After drying overnight subsequent rolling, hot pressed at 1450°C for 1 hr under pressure of 25~45 MPa using graphite die set.

Particle size distribution of spinel powder was analyzed with a laser diffraction. Density of the hot pressed samples was determined by Archimedes' principle. Biaxial flexural strength of the hot pressed samples was measured using universal testing machine.

Density and strength of the hot pressed samples were decreased with increasing LiF content, while increased with increasing loading of hot

pressing. All densities showed higher than 96% of the theoretical density(3.58 g/cm^3). The maxima value of density and strength in this study were obtained when hot pressed at 1450°C for 1 hr under pressure of 45 MPa with 0.1 wt% LiF, namely $(3.57 \pm 0.02) \text{ g/cm}^3$ and $(297 \pm 37) \text{ MPa}$. The enhancing strength is expected if applying improved hot pressing method such as pulsed or isostatic.

Remarkable transmittant(86.8%), that is very close to the theoretical value(87%), sample successfully obtained when hot pressed at 1450°C for 1 hr under pressure of 45 MPa with 0.2 wt% LiF and subsequent polishing.

Following research on the clinical application of the transparent spinel in esthetic dentistry is highly recommended hereafter.

Keywords : Dental, Esthetic Restoration, Spinel, Ceramic, Transparent, Strength

서론

인터넷의 발달로 치과에 관한 전문적인 지식이 대중화되면서 치과 치료에 대한 기대치가 높아지고, 삶의 질이 향상되면서, 사회적인 분위기에 편승하다보니 치과에서 아름다움(심미)에 관한 관심이 폭발적으로 증가하고 있다. 미적 관점에서 보면 전체 얼굴에서 치아가 차지하는 비중이 그만큼 크기 때문이라고도 할 수 있다. (박인출, 1994)

이러한 심미 치과의 발달로 전통적으로 사용되어 오던 금속 수복물의 인기가 쇠락하고, 컴포짓 레진(composite resin)과 세라믹 수복물의 사용이 나날이 증가하고 있다. (김정숙 등, 2009; 김희철, 2014; 이승규, 2013) 초창기에는 금속 수복물 위를 세라믹으로 덮는 PFM(porcelain fused to metal)이 사용되었으나, 심미적 한계로 점차 사용이 감소하고 올(all)세라믹의 사용이 증가하고 있는 추세이다. (박지만 등, 2008; 이상혁 등, 2012) 컴포짓 레진은 레진과 세라믹의 복합체로서, 세라믹의 함량이 레진보다 높아 주성분이라 할 수 있으며, 레진은 거의 세라믹의 결합제 용도로 사용되고 있으니 (권태엽, 2013) 심미치과의 중심에는 세라믹이 있다고 해도 전혀 과언이 아니라 할 수 있다.

세라믹은 구성 원소들이 규칙적인 배열을 하고 있는 결정질 세라믹(crystalline ceramic)과 그렇지 않은 비정질 세라믹(amorphous ceramic)으로 대별할 수 있으며, 이러한 원자 구조에 따라 모든 물성이 달라져서 일반적으로 기계적 물성은 결정질 세라믹이 유리하고, 광학적 물성은 비정질 세라믹이 유리하다고 할 수 있다.

치과 재료로 사용하기 위해서는 원하는 형상으로 만들 수 있어야 하며, 이러한 점에서는 비정질 세라믹이 결정질 세라믹에 비해 용이하기 때문에 올 세라믹의 초창기에는 비정질 세라믹이 널리 이용되었다. 그러나, 비정질 세라믹은 깨지는 것의 대명사로 떠올릴 만큼 기계적 강도가 취약하기 때문에 비정질 세라믹 자체로 사용하는 데는 한계가 있어서, 결정화 열처리를 통해 비정질 매트릭스(matrix)에 결정상을 생성시키거나, 다른 재료와의 복합화를 통해 기계적 물성의 한계를 극복하고자 하였다. 결정화 열처리를 통해 비정질 매트릭스(matrix)에 결정상이 생성된 결정화 유리(glass-ceramics)를 제품화한 것이 Empress[®]이고, (오상천, 2000) 알루미늄(alumina) 다공체에 유리를 함침시켜 제품화한 것이 In-Ceram[®]이다. (이득용 등, 2002)

기계적 물성은 In-Ceram[®]이 우수하고, 심미적인 면에서는 Empress[®]가 유리한 각각의 장단점이 있음에도 Empress[®]가 더 널리 사용된 것으로 보아 심미적 중요성을 다시금 알 수 있다.

알루미나와 함께 치과에서 사용되고 있는 결정질 세라믹으로는 스피넬(spinel)과 지르코니아(zirconia)가 있다. 형상 제어가 곤란한 결정질 세라믹이 사용될 수 있는 것은 기존의 build-up 방식에서 벗어나, break-down하여 형상을 만드는 새로운 패러다임의 등장에 기인한다. 즉, 결정질 세라믹을 블랭크(blank) 형태로 제작한 후, CAM을 이용하여 원하는 형상으로 가공하여 사용하는 방법이다. (오승환, 2013; 이승규, 2011) 이러한 블랭크에는 세라믹 뿐 아니라, 고분자, 컴포ジット 레진, 합금 등 다양한 재료가 사용되고 있으나, 역시 CAD/CAM 블랭크의 대표는 세라믹이라 할 수 있으며, 대표적으로 지르코니아가 널리 사용되고 있다.

지르코니아는 동질이상(polymorphism)이 존재하여 martensite 전이를 하면서, 상전이 강화기구(transformation toughening)에 의해 자기회복(self-healing) 기능을 갖는, 세라믹 중에서 파괴인성이 가장 높은 재료이어서 기계적 물성은 충분히 만족하나, 심미적 특성을 보완하기 위하여 최근에는 투명 블랭크 제품이 잇따라 출시되고 있으나, 실제로 투명(transparent)이라기보다는 투광(translucent) 수준이라고 할 수 있다.

본 논문에서는 현재에도 치과에서 사용되고 있으나, (이득용 등, 2002) 알루미나와 지르코니아에 비해 상대적으로 각광받지 못하고 있는 스피넬에 주목하였다. 스피넬은 원래 $[A_0 \cdot B_2O_3]$ 의 구조를 갖는 광물을 총칭하는 것이지만, 주로 $[MgO \cdot Al_2O_3]$ 의 마그네슘 스피넬을 칭한다. 스피넬은 입방정(cubic) 구조이다. 입방정 구조는 3축의 길이가 모두 같고, 축간 각도가 모두 90° 인 등축 결정계이어서 복굴절(birefringence) 현상이 없어서, 투명하게 제조하기에 유리하기 때문에, 스피넬은 미사일 돔(dome) 등의 투명 재료로 연구되어 왔으며, (Harris, 1999) 국내에는 최근에 보고된 바가 있으나 아직 투명도와 기계적 물성을 구현하기 위한 제조 기술이 부족하여 (구본경 등, 2009) 현재 정부 과제로 진행되고 있는 단계이다. (재료연구소, 2013~2020)

따라서, 본 논문에서는 스피넬에 LiF를 소결조제(sintering aid)로 첨가한 후, 가압 소결(hot pressing)하여 투명하게 제조하는 공정을 확립하고자 하였다.

재료 및 방법

(1) 실험재료

가. 소결조제 원액 준비

소결조제인 LiF(Sigma-Aldrich, USA) 분말 1 g을 증류수 1 L에 넣고, 85°C에서 마그네틱 교반하면서 완전히 녹여서 소결조제 원액(stock solution)을 제조하였다.

나. 스피넬 분말에 소결조제 도핑

소결조제 원액에 스피넬(magnesium aluminate, $MgO \cdot Al_2O_3$, Sigma-Aldrich, USA) 10 g을 넣어 교반하고, Fig. 1에 나타난 ultrasonic probe(VCX 500, Vibra Cell, Sonics & Materials, Inc., USA)로 초음파 처리하여 완전히 분산시킨 후, 100% ethanol(CH_3CH_2OH , 200 proof, Sigma-Aldrich, USA) 80 mL를 넣고 30분간 교반하였다. 이때 소결조제의 도핑량을 0.1~0.3 wt%로 변화시키기 위해 소결조제 원액의 사용량을 조절하였다.

다. 스피넬 분말의 건조 및 분쇄

교반 후 Fig. 2에 나타난 원심분리기(Allergra X-15R Centrifuge, Beckman Coulter, USA)에 넣고 100 rpm으로 30분 원심분리하여 분말과 용액을 분리시킨 후, 윗 부분의 용액은 버리고, 아래의 젖어 있는 분말을 비이커에 담아 100°C의 항온조에서 밤새 건조하였다.

건조 후 비이커의 바닥이나 벽에 붙어있는 분말은 폐기하고, 잘 분리되는 분말만 수집하여 비닐 봉지에 넣고, 롤러로 밀어서 분쇄하였다. 이때 실험대에 킴테크 와이퍼(유한킴벌리, 한국)을 깔고, 비닐 봉지를 큰 비닐 봉지에 다시 넣어 정전기에 의한 이물질의 유입을 방지하였다.

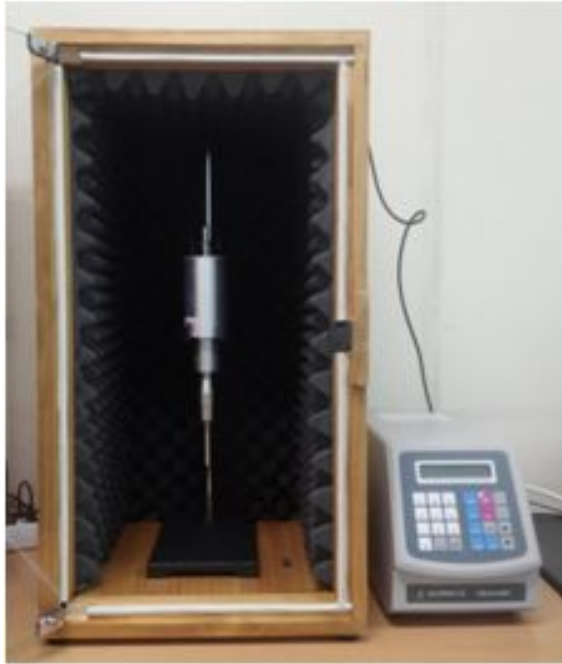


Fig. 1. Ultrasonic probe.

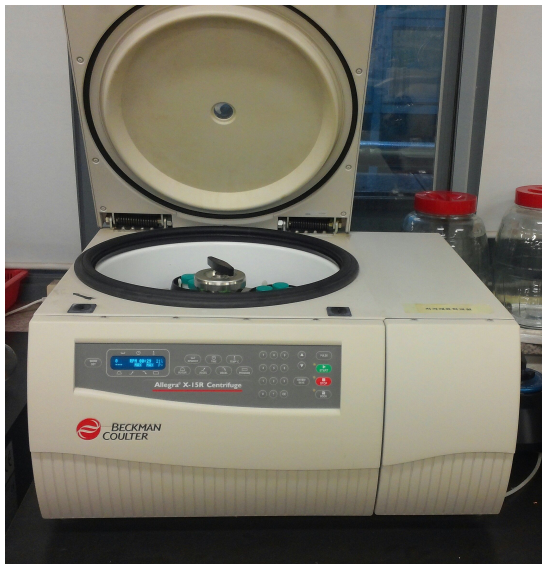


Fig. 2. Centrifuge.

라. 스피넬 분말의 가압 소결

가압 소결을 위하여 Fig. 3에 나타낸 graphite die set을 사용하였다. Graphite die의 안쪽 벽을 보호하기 위하여 Fig. 4에 나타낸 대로 P3 펀치를 grafoil(G)로 감싼 후 die(D)에 삽입한 후, P3 펀치는 꺼내고, P2 펀치를 die(D)의 아래 쪽에 넣고 grafoil disk(GD) 두 개를 die(D) 위쪽으로 넣어 P2 펀치의 위에 놓았다.

스피넬 분말을 die(D)에 넣고, 고무 망치로 가볍게 두드린 후, P3 펀치를 die(D) 위쪽으로 넣고 스피넬 분말을 가볍게 누른 후에 다시 꺼냈다. Grafoil disk(GD) 두 개를 스피넬 분말 위에 놓고, P1 펀치와 P3 펀치를 끼웠다.

Fig. 5에 나타낸 가압소결기(KHP-200, Kovaco, Korea)를 이용하여 graphite die set의 P3 펀치가 가압소결기의 graphite push rod의 중심에 놓이도록 정렬한 후, 가압소결기의 문들 닫고 아르곤 가스로 3회 purging한 후, 진공 펌프를 이용하여 10^{-1} torr 이하로 진공화한 후, 25~45 MPa의 압력을 가하면서 1450℃에서 1시간 소결하였다.

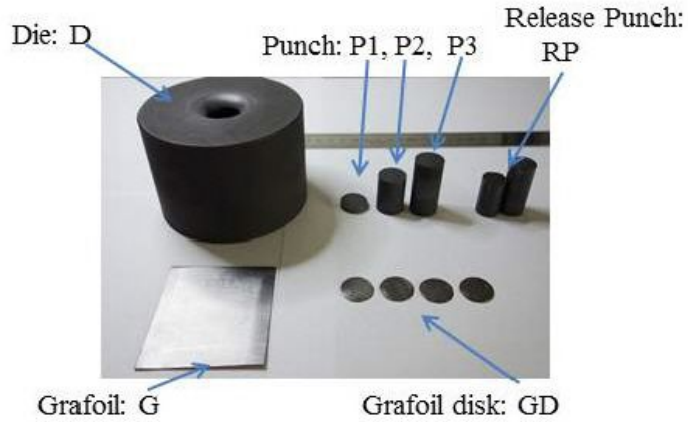


Fig. 3. Graphite die set for hot pressing.

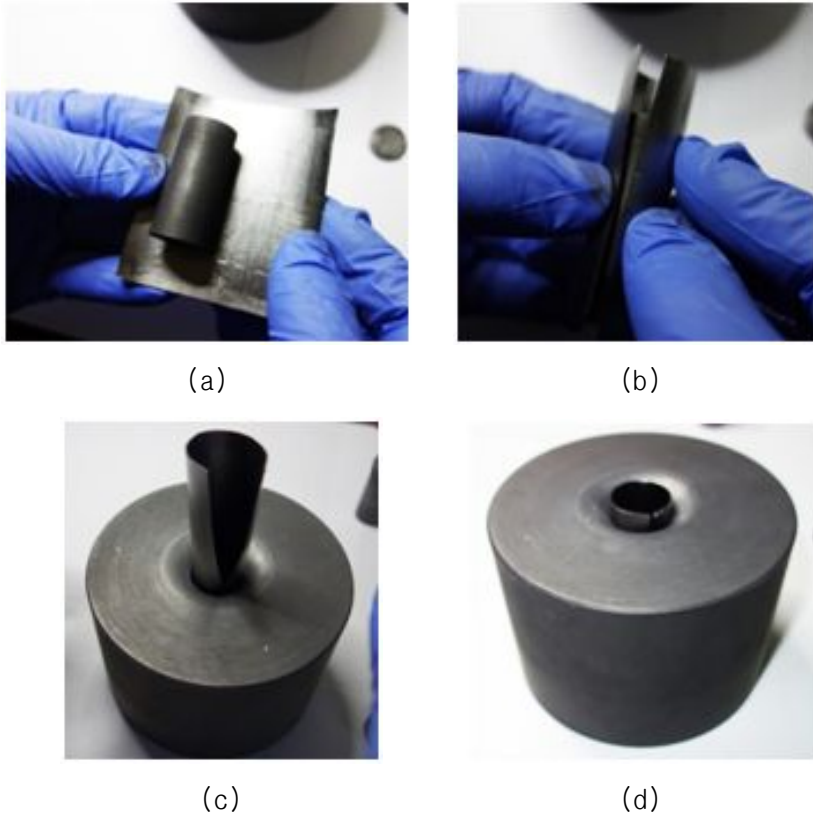


Fig. 4. Inserting grafoil into the inside wall of graphite die.



Fig. 5. Hot press.

(2) 실험방법

가. 입도 측정

액상 소결을 위한 소결조제의 도핑량을 이론적으로 계산하기 위하여 입도분석기 (Mastersizer 2000, Malvern, UK)를 이용하여 레이저 회절법으로 스피넬 분말의 입도를 측정하였다.

나. 밀도 측정

밀도 키트(MS-DNY-54, Mettler-Toledo, Switzerland)를 이용하여 아르키메데스 원리에 따라 소결한 시편의 밀도를 측정하였다.

다. 굴곡강도 측정

가압 소결한 시편의 강도는 ISO 6872에 따라 만능시험기(3366, Instron, USA)을 이용하여 1 mm/min의 crosshead 속도로 2축굽힘시험하여 최대하중 P를 측정한 후, 아래 식 (1)에 따라 2축굽힘강도 σ 를 계산하였다.

$$\sigma = - 0.238 P (X-Y) / b^2 \dots\dots\dots (1)$$

여기서, b는 시편의 두께이며, X와 Y는 아래 식 (2)와 (3)에 따라 계산하였다. v는 Poisson 비로, 스피넬은 0.26를 사용하였다.

$$X = (1+v) \ln(r_2/r_3)^2 + [(1-v)/2](r_2/r_3)^2 \dots\dots\dots (2)$$

$$Y = (1+v)[1 + \ln(r_2/r_3)^2] + (1-v)(r_2/r_3)^2 \dots\dots\dots (3)$$

Fig. 6에 나타난 바와 같이 r_1 은 시편 지지대의 반지름, r_2 는 하중을 받는 부분의 반지름이고, r_3 는 시편의 반지름이다.

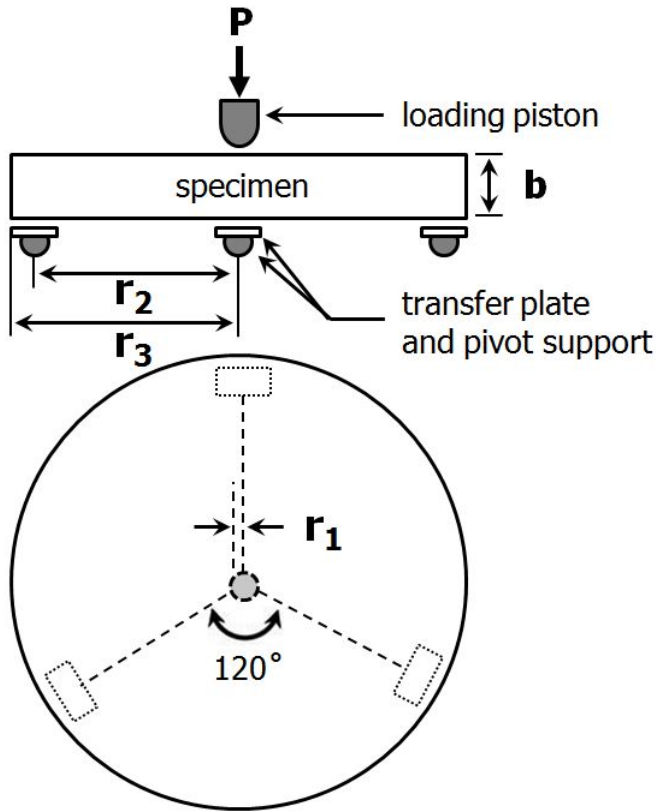


Fig. 6. Biaxial flexural test.

라. 투과도 측정

가압 소결한 시편의 투과도는 UV/Vis spectrometer (Lamda 35, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 200~1000 nm 범위의 투과율을 측정하였다.

(3) 통계 처리

SPSS(SPSS Inc Co., PASW Statistics 18.0, Chicago, USA)를 사용하여 통계적 유의성을 one-way ANOVA로 통계처리 하였으며, Tukey test로 유의수준 95% 범위에서 사후 검정하였다.

연구 결과

스피넬 분말의 입도 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 평균 직경은 2.25 μm 이고, 메디안 값은 2.234 μm 로 0.4~15 μm 에 걸쳐 정규분포를 하고 있었다.

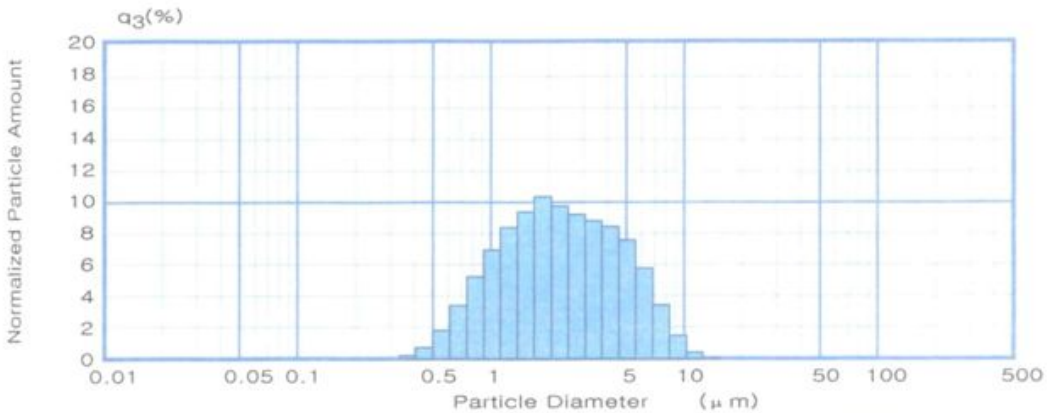


Fig. 7. Size distribution of as-received spinel powder.

LiF 도핑량과 가압 소결 조건에 따른 밀도를 Table 1에 나타내었다. 모든 경우에 이론 밀도(3.58 g/cm^3)의 96%를 넘는 소결 밀도를 나타내었다. LiF 도핑량이 증가할수록 밀도는 감소하는 경향을 나타내었고, 열간 성형시의 압력이 증가할수록 밀도가 증가하는 경향을 나타내었다. 본 연구 범위 내에서 0.1 wt%의 LiF를 도핑한 후, 45 MPa의 압력을 가하여 1450°C 에서 1시간 소결한 경우에 $(3.57 \pm 0.02) \text{ g/cm}^3$ 의 최대값을 나타내었다.

Table 1의 결과로부터, 1450°C 에서 45 MPa의 압력을 가하여 1시간 소결한 시편의 2축압축강도를 Table 2에 나타내었다. 밀도와 동일한 경향을 나타내어, LiF를 0.1 wt% 도핑 하였을 때 $(297 \pm 37) \text{ MPa}$ 의 최대 강도를 나타내었다. 이는 LiF를 0.3 wt% 도핑 하였을 때의 $(142 \pm 11) \text{ MPa}$ 보다 2배 이상 높은 값으로 LiF 도핑량이 강도에 매우 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

Table 1. Variation of density according to LiF fraction and hot pressing condition

| LiF doping amount (wt.%) | Hot pressing condition (MPa) | | |
|--------------------------|------------------------------|-----------|-----------|
| | 25 | 35 | 45 |
| 0.1 | 3.52±0.02 | 3.55±0.02 | 3.57±0.01 |
| 0.2 | 3.48±0.03 | 3.50±0.02 | 3.52±0.02 |
| 0.3 | 3.44±0.03 | 3.46±0.03 | 3.49±0.02 |

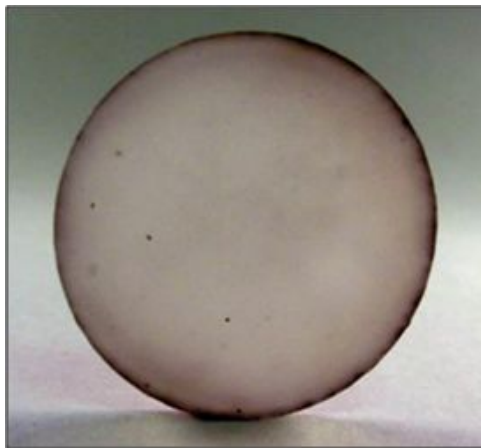
Table 2. Biaxial flexural strength according to LiF fraction

| LiF doping amount (wt.%) | Biaxial flexural strength (MPa) |
|--------------------------|---------------------------------|
| 0.1 | 297±37 |
| 0.2 | 276±27 |
| 0.3 | 142±11 |

소결조제가 가압 소결에 미치는 영향을 Fig. 8에 나타내었다. 소결조제를 첨가하지 않은 (a)의 경우에는 치밀화 되지 못하여 육안으로도 공극이 보이고, 분말의 색이 회색으로 변한 것을 알 수 있으며, 소결조제를 0.1 wt% 이하로 도핑한 (b)의 경우에는 (a)에 비해서는 치밀화가 진행되었으나 아직도 공극이 남아있고, 두 경우 모두에서 graphite die와 반응하여 오염된 것을 볼 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 8. Failure cases of hot pressing (a) without and (b) less than 0.1 wt% LiF.

가압 소결 후에 빛을 조사하였을 때의 투명도를 Fig. 9에 나타내었다. 제조 조건에 따라 투명한 것과 투명하지 못한 시편을 볼 수 있다.

45 MPa을 가압하여 1450°C에서 1시간 소결한 시편을 Fig. 10에 나타내었다. LiF 도핑량이 0.1 wt%인 (a)의 경우에는 불투명하지만, 도핑량이 0.2 wt%인 (b)의 경우에는 투명하여 뒤의 글씨가 보이는 것을 볼 수 있으며, 이를 연마하면 유리같이 투명한 상태임을 볼 수 있다.

Fig. 10에 나타낸 시편의 투과율을 UV/Vis spectrometer로 측정한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. LiF 도핑량이 0.1 wt%인 (a)의 경우에는 가시광선 범위에서 0.5% 미만의 투과율을 나타내었고, 도핑량이 0.2 wt%인 (b)의 경우에는 (a)에 비해 10배 증가한 약 5%의 투과율을 나타내었다. (b)를 연마하면 창유리와 유사한 최대 86.8%의 투과율을 나타내어, 완전히 투명한 시편을 제조할 수 있었다.

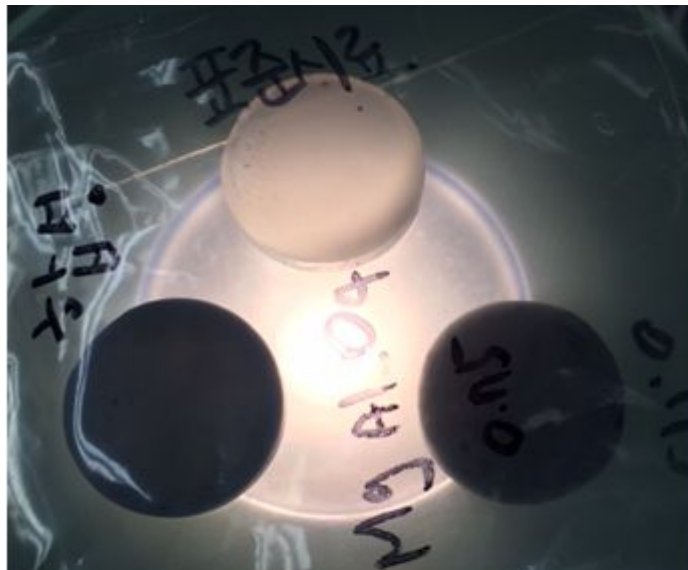


Fig. 9. Transparency of hot pressed samples under light.



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. Visible transparency of hot pressed samples under 45 MPa at 1450°C for 1 hr doped with (a) 0.1 wt% and (b) 0.2 wt% LiF. Perfect transparent sample (c) is polished sample (b).

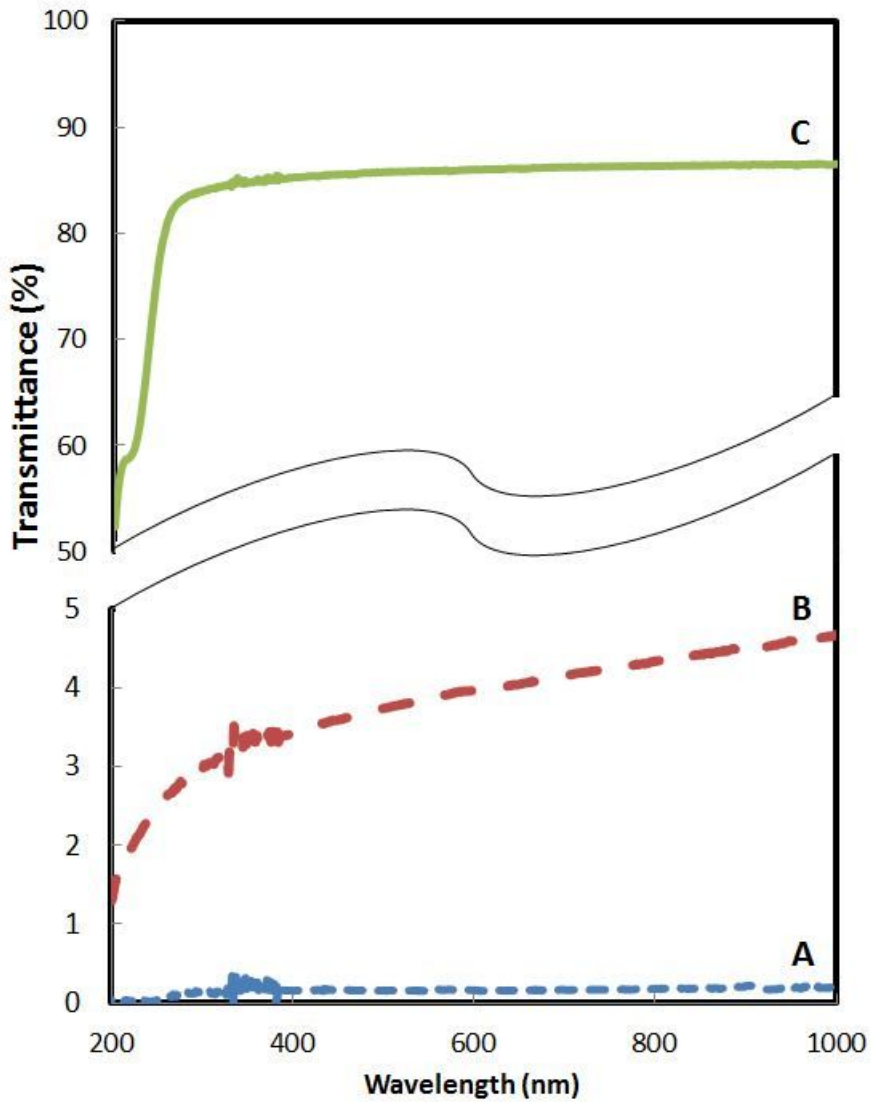


Fig. 11. Transmittance spectra of hot pressed samples under 45 MPa at 1450°C for 1 hr doped with (a) 0.1 wt% and (b) 0.2 wt% LiF. (c) is polished sample (b).

총괄 및 고찰

치과에서 심미수복을 위해 널리 사용되는 재료 중 하나인 세라믹은 구성 원소들이 규칙적인 배열을 하고 있는 결정질 세라믹과, 그렇지 않은 비정질 세라믹으로 대별할 수 있다. 결정질 세라믹은 기계적 물성이 우수한 것이 특징으로 단결정 세라믹과 다결정 세라믹이 있으며, 단결정 세라믹의 물성이 우수하지만 제조가 어렵고, 형상 제어에 한계가 있어서 다결정 세라믹이 주로 사용되고 있다. 치과에서는 강도가 우수한 알루미나가 널리 사용되다가, 스피넬을 거쳐, 현재에는 파괴인성이 우수한 지르코니아가 CAD/CAM 블록의 형태로 널리 사용되고 있다.

지르코니아는 상온에서는 단사정(monoclinic) 구조이지만, 1170°C에서 정방정(tetragonal) 구조로 전이하고, 2370°C에서 입방정(cubic) 구조로 전이하는 동질 이상(polymorphism)이 존재하는 martensite 전이를 한다. (Tsubakino *et al.*, 1993) 입방정 지르코니아는 높은 경도로 인해 인조 다이아몬드로 절삭공구에 널리 사용되며, 정방정 지르코니아는 부분 안정화하면 세라믹 중에서 최고의 파괴인성을 갖는 자기회복(self-healing) 재료로 치과에서 CAD/CAM 블록으로 널리 사용되고 있다.

비정질 세라믹은 입계가 없어서 투명하여 심미적으로 우수하지만, 기계적 물성이 취약(brittle)하여 자체로는 치과용 재료로 거의 사용되지 못하고, 결정화(crystallization) 과정을 통하여 결정화 유리로 만들어서 사용하는 것이 Empress이다.

빛이 물질에 닿으면 표면에서 반사가 일어나거나, 흡수 또는 산란되고, 남은 빛은 투과하게 된다. 따라서, 물질이 불투명한 것은 반사와 흡수 및 산란이 원인이 된다. 물질의 반사율은 Fresnel의 법칙에 따라 굴절율에 의존하며, 굴절율은 물질의 특성이다. 물질의 흡수는 Urbach의 규칙에 따라 forbidden energy gap에 의존하여 자외선을 흡수하고, 격자 진동에 의해 적외선을 흡수하여 발생하는 고유흡수 뿐 아니라, 전이금속, 희토류, 수분 등의 불순물이 존재하여 빛을 흡수하기도 한다. 다결정 재료에서는 결정 간의 입계에서 산란(scattering)이 발생하여 투명도를 저하시키며, 분극에 의한 Raman 산란, 격자진동에 의한 Brillouin 산란, 조성 및 밀도가 불균일하여 발생하는 Rayleigh 산란, 불순물에 의한 Mie 산란으로 구분한다. (Dericioglu and Kagawa, 2003)

따라서, 투명도를 높이기 위해서는 단결정 재료가 다결정 재료보다 유리하지만, 단결정 재료는 제조가 어렵고, 형상 제어에도 한계가 있으므로 다결정 재료가 일반적으로 이용되고 있다. 다결정 재료의 투과율은 Fig. 12에 나타낸 바와 같이 입방정 구조가 절대적으로 유리하기 때문에, 지르코니아도 초기에는 입방정 구조에 관한 연구가 진행되었다. 이미 1960년대에 1 mm 두께에서 11%의 투과율을 갖는 투광성 지르코니아에 관한 연구가 보고되었으며, (Mazdiyasni *et al.*, 1967) 이후 제조공정이 발전함에 따라 등방가압소결(hot isostatic pressing)하여 0.73 mm에서 60%를 상회하는 투명 지르코니아가 보고되었다. (Tsukuma K, 1986)

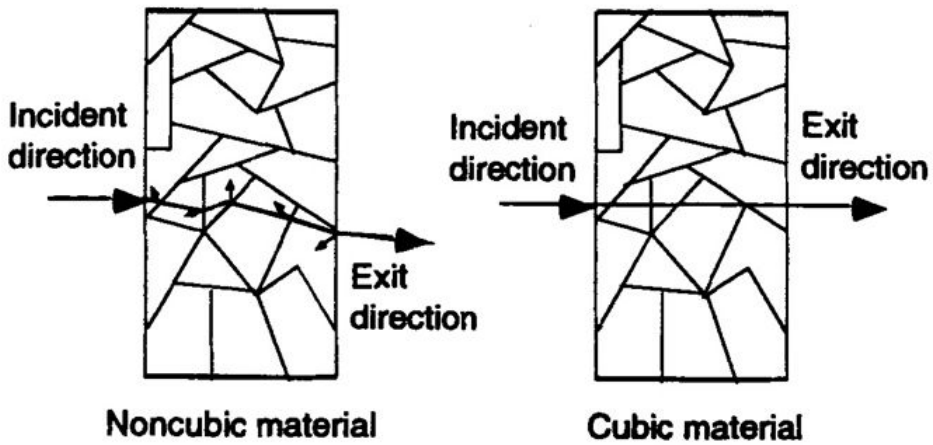


Fig. 12. Refraction and reflection at grain boundaries of polycrystalline materials. (Harris, 1999)

그러나, 반사는 양쪽 면에서 무한반복적으로 일어나기 때문에 입사면 한쪽에서의 반사만을 고려한 Fresnel의 법칙으로부터 총반사는 다음과 같이 된다. (Harris, 1999)

$$\text{한쪽면 반사 } R = [(1 - n) / (1 + n)]^2 \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{총반사 } r = 2R / (1 + R) \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{흡수와 산란이 없다고 가정하면, 투과 } t = 1 - r = 2n / (n^2 + 1) \dots (6)$$

식 (6)으로부터 투과율을 계산하면, 입방정 지르코니아는 굴절율이 2.2이므로 투과율이 75%이고, 스피넬은 굴절율이 1.7이므로 투과율이 87%이어서 스피넬이 입방정 지르코니아보다 이론적으로 투과율이 크다. (Asish *et al.*, 1991; Goldstein *et al.*, 2008; Meir *et al.*, 2009; Reimanisw *et al.*, 2009)

입방정 구조가 아닌 다결정 재료에서는 Fig. 13에 나타낸 바와 같이 불순물, 석출물, 기공, 계면 등에서 발생하는 Mie 산란에 의한 복굴절(birefringence)로 인해 투과율이 감소한다. (Klimke *et al.*, 2011) 이러한 현상은 결정의 크기에 민감해서 Fig. 14에 나타낸 바와 같이 100 nm 이하가 되면 매우 줄일 수 있기 때문에 (Zhang Y, 2014) 불순물을 줄이고, 작은 입자를 사용하는 것을 기본으로 하여, 등방가압소결하는 것이 정석으로 여겨지고 있다. (Anselmi-Tamburini *et al.*, 2007; Spyropoulou *et al.*, 2011; Suarez *et al.*, 2009; Tsukuma and Yamashitaw, 2008; Wang *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2015)

이렇게 제조한 재료의 투과율은 두께에 의존하며, 기존의 보고에서 주로 사용되는 1 mm 두께에서도 최대가 73%로 보고되었으며, 또한 입자 크기에도 의존하는 바 Fig. 15에 나타낸 바와 같이 70 nm 입도의 경우에 2 mm가 투명 지르코니아의 한계라고 알려져 있다.

본 논문에서는 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 2.25 μm의 입자를 사용하여 3 mm 두께의 시편으로 측정된 결과를 나타낸 것이 Fig. 11로서 이론치 87%에 거의 근접하는 86.8%의 투과율을 얻어 기존에 보고된 어떠한 지르코니아보다 탁월한 투명도를 보이는 것을 알 수 있다.

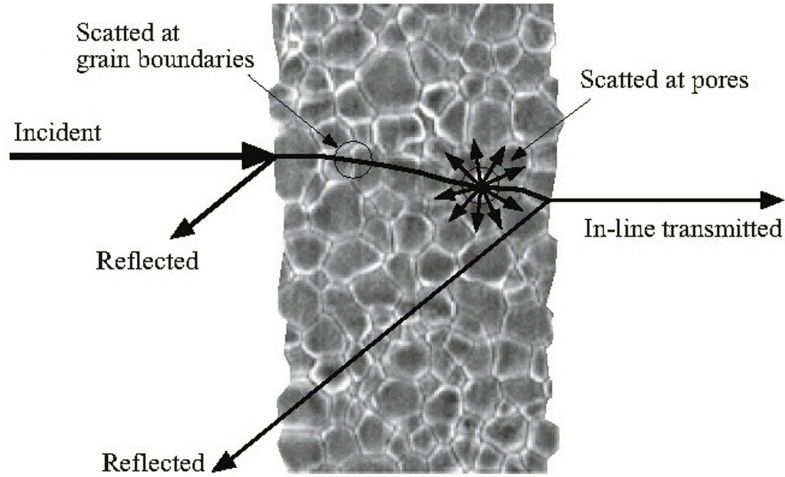


Fig. 13. Light transmission of polycrystalline tetragonal zirconia.
(Zhang Y, 2014)

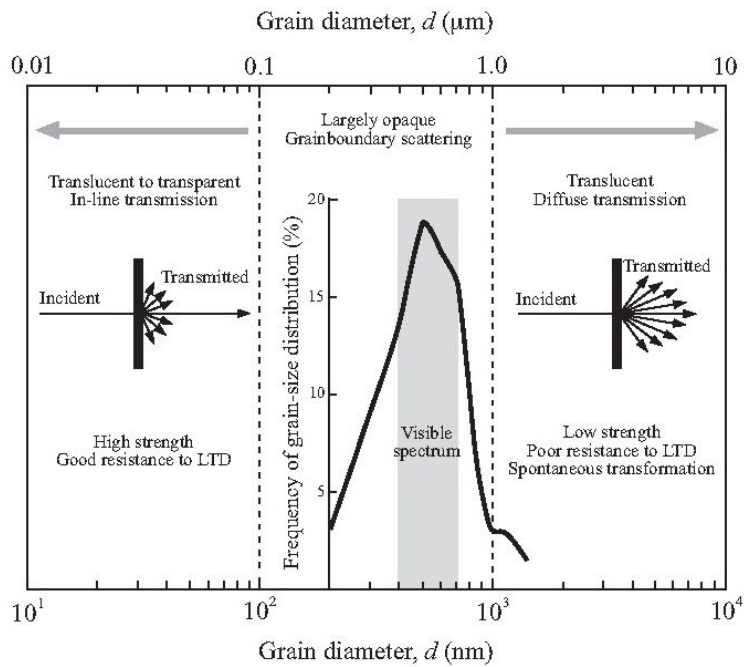


Fig. 14. Translucency of polycrystalline tetragonal zirconia according to grain size. (Zhang Y, 2014)

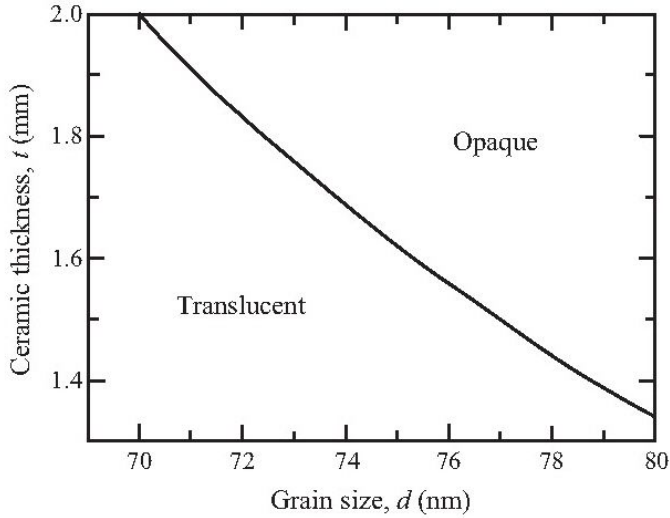


Fig. 15. Contours of threshold transmission values according to thickness. (Zhang Y, 2014)

세라믹의 소결은 분말 성형체를 고온에서 열처리하면 계면 에너지가 낮아지려는 구동력에 의해 일어나는 현상으로, 액상이 형성됨에 따라 모세관 힘에 의해 고상 입자가 기공 쪽으로 움직여 재배열되어 소결체의 밀도가 증가하는 재배열 (rearrangement) 단계, 입자가 성장하는 용해-재석출 (solution and reprecipitation) 단계와 고상 입자끼리 골격을 형성하는 고상 소결 (coalescence) 단계로 진행된다. (Kingery *et al.*, 1976; Chiang and Kingery, 1990)

액상소결은 소결 과정 중에 분말성형체의 일부를 액상으로 변화시켜 고상과 액상이 공존하는 온도에서 소결하는 방법으로, 유동성이 높은 액상이 순간적으로 기공 속으로 흘러들어가서 기공을 채우기 때문에 고상소결에 비해 빠르게 치밀화가 일어난다.

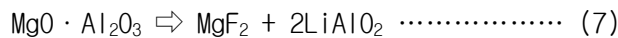
또한, 입자 간의 크기가 달라서 발생하는 용해도 차이에 의해 작은 입자들이 녹으면서 큰 입자들은 더욱 커지는 Ostwald 숙성 (ripening)이 발생하고, 입자 성장이 일어나면 입도 분포는 초기 상태에서부터 점차 변화하여 대개 일정한 입도 분포를 갖는 정상 입자성장이 발생하기 때문에 입도 제어가 가능하다. (Lin and Wu, 1989; Guha and Anderson, 1986) 즉, 액상이 형성되면서 소결 온도가 낮아지게 되어 입자 성장 속도가 현저히 느려지기 때문에 입자 크기를 용이하게

제어할 수 있게 되는 것이다. 물론, 초기의 입도 분포가 너무 넓거나, 응집이 발생하여 국부적으로 밀도 차이가 발생한다면, 계면에 이차상이 존재하여 정상 입자성장이 억제되는 경우에는 비정상 입자성장도 발생한다고 알려져 있다. (Hart *et al.*, 1970; Gary *et al.*, 2005; Ibram *et al.*, 2008)

스피넬은 일반적으로 소결조제를 사용해서 치밀화 할 수 있다고 알려져 있으며, 그 중에서도 LiF를 사용하면 입자를 몰드에 넣을 때 입자간 패킹이 잘 되고, 계면의 불순물을 에칭하여 제거하여 확산을 증진시켜 소결성이 좋아진다고 알려져 있어서 본 논문에서는 LiF를 소결조제로 사용하였다. (Villalobos *et al.*, 2005)

Fig. 7에 나타낸 스피넬 분말의 입도 분석 결과로부터, Fig. 16에 나타낸 바와 같이 소결조제가 스피넬 분말을 단층으로 둘러싼다고 가정하고, BET(Brunauer-Emmett-Teller) 식을 이용하여 도핑량을 계산하였다. 스피넬의 평균 직경은 2.25 μm , Li 이온의 직경은 0.078 nm, F 이온의 직경은 0.133 nm를 이용하여 계산한 결과, 약 0.2 wt%의 이론치를 얻을 수 있었으며, (Rhee, 1975; Khenata *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 1995) 따라서 소결조제의 도핑량을 0.1~0.3 wt%로 변화시키며 실험을 진행하였다.

LiF를 소결조제로 사용하면 845 $^{\circ}\text{C}$ 에서 액상을 형성하기 시작하여 845~1263 $^{\circ}\text{C}$ 에서 스피넬과 반응하여 이차상 MgF_2 를 형성하게 된다. (Counts, 1953) 이차상 MgF_2 는 탄성율이 138 GPa로 스피넬의 탄성율(275 GPa)의 $\frac{1}{2}$ 에 불과하기 때문에 기계적 물성을 위해서는 이차상의 형성을 피해야하기 때문에 LiF의 도핑량은 최소화하여야 하고, 진공상태에서 가압 소결하는 것이 바람직하다. (Huang *et al.*, 1997; Huang *et al.*, 1999; Rozenburg *et al.*, 2008; Rozenburg *et al.*, 2009)



본 논문의 실험 범위 내에서, LiF 함량이 증가할수록 Table 10에 나타낸 바와 같이 소결밀도가 감소하여, Table 20에 나타낸 바와 같이 2축굽힘강도가 감소하는 경향을 나타내었다. 45 MPa를 가압하며 1450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 소결하였을 때, 이론 밀도(3.58 g/cm^3)의 99.7%인 (3.57 \pm 0.01) g/cm^3 를 나타내었으며, (297 \pm 37) MPa의 강도를 나타내었다.

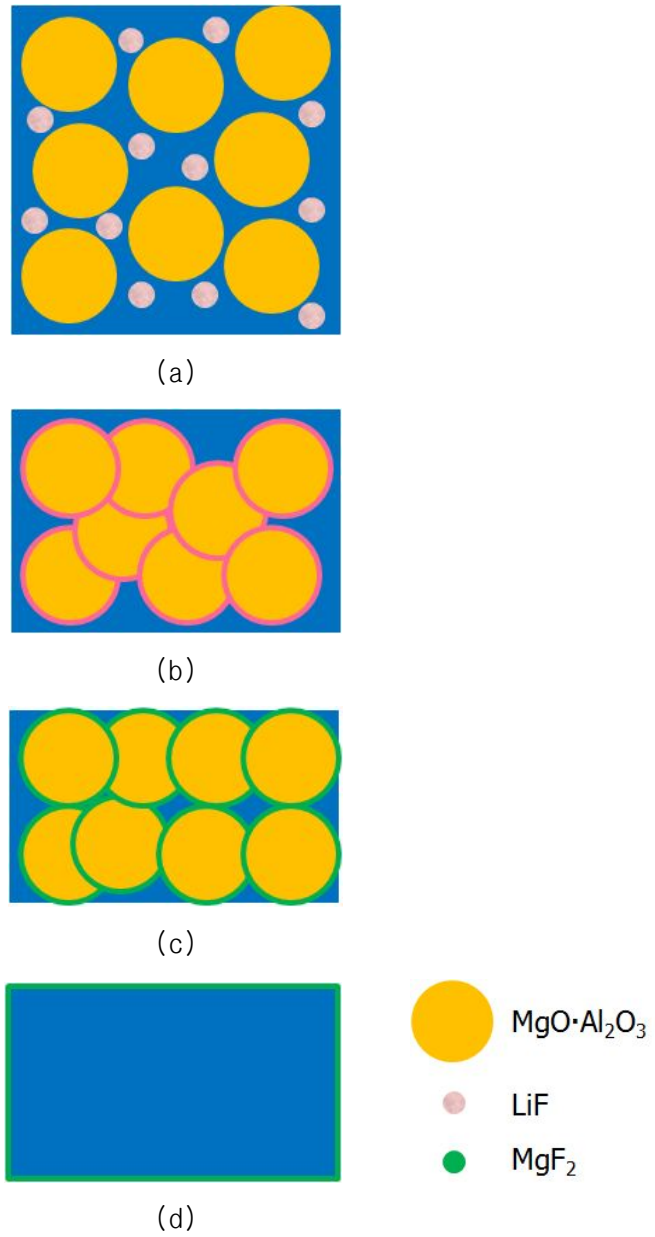


Fig. 16. Schematic sintering process of spinel using LiF as sintering aid.

본 논문에서는 치과에서 널리 사용되고 있는 결정질 세라믹 중에서 입방정 구조를 갖고 있어서 복굴절이 없고, 굴절율이 지르코니아보다 낮은 스피넬에 소결조제로 LiF를 0.2 wt% 도핑한 후 가압 소결하여 이론치인 87% 투과율에 근접하는 86.8%의 투과율을 갖는 탁월한 투과도를 갖는 소결체를 제조할 수 있었다. 이때 2축굽힘강도는 (276 ± 27) MPa로 LiF를 0.1 wt% 도핑한 경우의 (297 ± 37) MPa보다 낮은 값을 나타낸 것이 아쉬운 점이지만, 투명 지르코니아의 강도가 350~650 MPa로 일반 지르코니아의 1100~1300 MPa에 크게 못미치고 있는 (Matsuzaki *et al.*, 2015; Miyazaki *et al.*, 2013; Vichia *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2011) 점을 감안하면, 향후 출발 원료의 입도를 개선하고, 소결 방법을 펄스 가압 소결이나, 등방 가압 소결을 사용하면 강도가 향상될 수 있으리라 예상되며, 향후 치과 재료로 적용하기 위한 지속적인 연구가 기대된다.

결론

본 논문에서는 치과에서 사용되고 있는 스피넬에 소결조제로 LiF를 도핑한 후, 가압 소결하여 다음과 같은 결과를 얻었으며, 향후 치과 재료로 적용하기 위한 계속적인 연구가 기대된다.

1. LiF를 0.1 wt% 도핑한 후, 45 MPa의 압력을 가하여 1450°C에서 1시간 소결했을 때 이론 밀도에 근접하는 최대 소결 밀도 (3.57 ± 0.02) g/cm³을 얻을 수 있었고, 이때 2축굽힘강도는 (297 ± 37) MPa로 최대값을 나타내었으며, 향후 소결 방법을 개선하면 강도를 더 높일 수 있을 것으로 기대된다.

2. LiF를 0.2 wt% 도핑한 후, 45 MPa의 압력을 가하여 1450°C에서 1시간 소결했을 때 이론 투과율에 근접하는 86.8%의 투과율을 갖는 소결체를 제조할 수 있었으며, 이는 현재 출시된 세라믹 중에서 가장 높은 투과율이다.

참고문헌

- 재료연구소. 방탄 원도우용 100mm급 투명 다결정 세라믹, 산업통상자원부 핵심 방산소재 기술개발사업, 2013~2020.
- 구본경, 구교현, 김지혜, 정인철, 이재형. 소결조제를 달리해 상압 반응소결로 제조된 AlON의 투명도. 한국세라믹학회지 2009:46[4]:392-396.
- 권태엽. 심미수복용 레진. 대한치과의사학회지 2013:5[1]:12-17.
- 김정숙, 정영해. 최신 심미 보철 system과 임상적 활용. 대한치과기공학회지 2009:31[2]:67-76.
- 김희철. 체어사이드 CAD/CAM에서 사용하는 세라믹 소재. 대한심미치과학회지 2014:23[1]:16-26.
- 박지만, 곽재영, 김성균, 이재봉, 한중석, 허성주. 치과용 CAD/CAM 전부도재시스템의 현황. Biomater Res 2008:12[1]:9-13.
- 박인출. 치아와 심미. 대한치과의사학회지 1994:307:850-856.
- 오상천. IPS Empress를 이용한 심미수복. 대한치과의사학회지 2000:379:1122-1126.
- 오승한. 치과심미수복용 세라믹의 최신 특성평가. 대한치과의사학회지 2013:5[1]:6-11.
- 이득용, 장주웅, 김병수, 김대준, 송요승. 스피넬 전성형체의 $La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리 침투 kinetics. 한국결정성장학회지 2002:12[1]:31-35.
- 이득용, 김병수, 장주웅, 이준강, 김대준. 하소온도에 따른 인공치과용 스피넬-유리 복합체의 기계적 특성. 한국결정성장학회지 2002:12[5]:234-239.
- 이상혁, 안진수, 김명호, 임범순. 지르코니아, 유리침투알루미나 및 PFM 전부관 시스템의 파절경향에 관한 비교 연구. 대한치과보철학회지 2012:50[4]:235-242.
- 이승규. 지르코니아 수복물의 임상적 적용 방법. 대한심미치과학회지 2011:20[1]:27-38.
- 이승규. 심미 수복 - 같은 결과, 다른 접근. 세라믹을 이용한 전통적인 접근법. 대한치과의사학회지 2013:51[11]:595-603.
- Harris DC. Materials for Infrared Windows and Domes: Properties and Performance. Washington: SPIE Press; 1999, p. 12-62.
- ISO 6872. Dentistry - Ceramic materials, 2008.
- Anselmi-Tamburini U, Woolman JN, Munir ZA. Transparent nanometric cubic and

- tetragonal zirconia obtained by high-pressure pulsed electric current sintering. *Adv Funct Mater* 2007;17:3267-3273.
- Asish G, Kenneth W, Michael W, Albert J, Kobayashi S, Bradt RC. Fracture resistance of a transparent magnesium aluminate spinel. *J Am Ceram Soc* 1991;74[7]:1624-1630.
- Chiang YM, Kingery DW. Grain-boundary migration in nonstoichiometric solid solutions of magnesium aluminate spinel: II. Effects of grain-boundary nonstoichiometry. *J Am Ceram Soc* 1990;73[5]:1153-1158.
- Counts WE, Rustum R, Osborn EF. Fluoride model systems: 11, The binary systems $\text{CaF}_2\text{-BeF}_2$, $\text{MgF}_2\text{-BeF}_2$, and LiF-MgF_2 . *J Am Ceram Soc* 1953;36[1]:12-17.
- Dericioglu AF, Kagawa Y. Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl_2O_4 . *Euro Ceram Soc* 2003;23:951-959.
- Gary G, Parimal P, Philip P. Evaluation of hot pressing and hot isostatic pressing parameters on the optical properties of spinel. *J Am Ceram Soc* 2005;88[10]:2747-2751.
- Goldstein A, Goldenberg A, Yehoshua Yeshurun, Hefetz M. Transparent MgAl_2O_4 spinel from a powder prepared by flame spray pyrolysis. *J Am Ceram Soc* 2008;91[12]:4141-4144.
- Guha JP, Anderson HU. Reaction during sintering of barium titanate with lithium fluoride. *J Am Ceram Soc* 1986;69[8]:C193-C194.
- Hart PE, Attin RB, Pask JA. Densification mechanisms in hot-pressing of magnesia with a fugitive liquid. *J Am Ceram Soc* 1970;53[2]:83-86.
- Huang JL, Sun SY, Ko YC. Investigation of high-alumina spinel: Effect of LiF and CaCO_3 addition. *J Am Ceram Soc* 1997;80[12]:3237-3241.
- Huang JL, Sun SY, Chen CY. Investigation of high alumina-spinel: effects of LiF and CaCO_3 addition (part 2). *Mater Sci Eng* 1999;A259:1-7
- Ibram G, Olhero SM, Rebelo AH, Ferreira JMF. Formation and densification behavior of MgAl_2O_4 Spinel: The influence of processing parameters. *J Am Ceram Soc* 2008;91[1]:1-7.
- Khenata R, Sahnoun M, Baltache H, Rerat M, Reshak AH, Al-Douri Y, Bouhafs B. Full-potential calculations of structural, elastic and electronic

- properties of $MgAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ compounds. *Phys Lett A* 2005;344:271-279.
- Kingery WD, Robbins WL, Henriksen AF. Surface segregation of aluminum (spinel precipitation) in MgO crystals. *J Am Ceram Soc* 1976;59[5-6]:239-241.
- Klimke J, Trunec M, Krell A. Transparent tetragonal yttria-stabilized zirconia ceramics: Influence of scattering caused by birefringence. *J Am Ceram Soc* 2011;94[6]:1850-1858.
- Lin JN, Wu TB. Wetting reaction between lithium fluoride and barium titanate. *J Am Ceram Soc* 1989;72[9]:1709-1712.
- Matsuzaki F, Sekine H, Honma S, Takanashi T, Furuya K, Yajima Y, Yoshinari M. Translucency and flexural strength of monolithic translucent zirconia and porcelain-layered zirconia. *Dent Mater J* 2015;34[6]:910-917.
- Mazdiyasni KS, Lynch CT, Smith II JS. Cubic phase stabilization of translucent yttria-zirconia at very low temperature. 1967;50[10]:532-537.
- Meir S, Kalabukhov S, Froumin N, Dariel MP, Frage N. Synthesis and densification of transparent magnesium aluminate spinel by SPS processing. *J Am Ceram Soc* 2009;92[2]:358-364.
- Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, Kobayashi T. Review: Current status of zirconia restoration. *J Prosth Res* 2013;57:236-261.
- Reimanisw I, Kleebe HJ. A review on the sintering and microstructure development of transparent spinel. *J Am Ceram Soc*, 2009;92[7]:1472-1480.
- Rhee SK. Theoretical base and experimental techniques for determination of surface energies of ceramic materials. *J Am Ceram Soc* 1975;58[9-10]:441-446.
- Rozenburg K, Reimanis IE, Kleebe HJ, Ron LC. Chemical interaction between LiF and $MgAl_2O_4$ spinel during sintering. *J Am Ceram Soc* 2007;90[7]:2038-2042.
- Rozenburg K, Reimanis IE, Kleebe HJ, Cook RL. Sintering kinetics of a $MgAl_2O_4$ spinel doped with LiF . *J Am Ceram Soc* 2008;91[2]:444-450.
- Spyropoulou PE, Giroux EC, Razzoog ME, Duff RE. Translucency of shaded zirconia core material. *J Prosth Dent* 2011;105[5]:304-307.
- Suarez G, Sakka Y, Suzuki TS, Uchikoshi T, Zhu X, Aglietti EF. Effect of

- starting powders on the sintering of nanostructured ZrO_2 ceramics by colloidal processing. *Sci Tech Adv Mater* 2009;10:1-8.
- Suarez G, Sakka Y, Suzuki T, Uchikoshi T, Aglietti EF. Texture development in 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia. *Mater Res Bull* 2009;44:1802-1805.
- Tsubakino H, Sonoda K, Nozato R. Martensite transformation behaviour during isothermal ageing in partially stabilized zirconia with and without alumina addition. *J Mater Sci* 1993;12:196-198.
- Tsukuma K. Transparent titania-yttria-zirconia ceramics. *J Mater Sci Lett* 1986;5:1143-1144.
- Tsukuma K, Yamashitaw I. Transparent 8 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 (8Y) ceramics. *J Am Ceram Soc* 2008;91[3]:813-818.
- Vichia A, Loucab C, Corciolani G, Ferrari M. Color related to ceramic and zirconia restorations: A review. *Dent Mater* 2011;27:97-108.
- Villalobos GR, Sanghera JS, Aggarwal ID. Degradation of magnesium aluminum spinel by lithium fluoride sintering aid. *J Am Ceram Soc* 2005;88[5]:1321-1322.
- Wang F, Takahashi H, Iwasaki N. Translucency of dental ceramics with different thicknesses. *J Prosth Dent* 2003;110[1]:14-20.
- Zhang F, Vanmeensel K, Batuk M, Hadermann J, Inokoshi M, Meerbeek BV, Naert I, Vleugels J. Highly-translucent, strong and aging-resistant 3Y-TZP ceramics for dental restoration by grain boundary segregation. *Acta Biomater* 2015;16:215-222.
- Zhang H, Kim BN, Morita K, Yoshida H, Hiraga K, Sakka Y. Effect of sintering temperature on optical properties and microstructure of translucent zirconia prepared by high-pressure spark plasma sintering. *Sci Tech Adv Mater* 2011;12:1-6.
- Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. *Dent Mater* 2014;30:1195-1203.
- Zhao Y, Morita K, Sano N. Thermodynamic properties of the $MgAl_2O_4$ - $MnAl_2O_4$ spinel solid solution. *Metal Mater Trans B* 1995;26B:1013-1017.

감사의 글

치과의사라면 누구나 치과 재료에 관해 고민한 적이 있을 것입니다. 더 나은 재료에 대한 열망은 모든 치과의사가 아마도 영원히 지니고 있을 것입니다.

치과에서 쓰이는 많은 재료들 중에 어느 것 하나 라도 좀 더 낫게 만들 수 없을까하는 고민을 하던 중에 치과재료학 교실에서 연구를 시작하여 치과재료에 관한 연구와 논문을 쓸 수 있었으며 이제 드디어 그 결실을 보게 되었습니다.

그동안 아낌없는 격려와 노고를 보내주신 고영무 교수님께 가장 큰 감사의 말씀들을 드립니다.

대학원에서 같이 지낸 많은 동료들과 선후배 여러분들과 소중한 시간에 대해서도 고맙게 생각합니다.

결코 혼자서는 이룰 수 없는 많은 부분에 큰 도움을 받았습니다. 여러 가지 조언들과 직접 많은 시간을 함께 보내고 같이 두 발로 뛰어준 덕분에 논문을 완성할 수 있었습니다.

특히 많은 영감을 보태주고 사소한 부분까지 기꺼이 도와준 동료 박진홍 선생에게 감사를 드립니다.

마지막으로 묵묵히 뒷바라지를 해준 아내와 두 아들, 그리고 아버지 어머니에게도 고맙다는 말을 하고 싶습니다.

가족의 응원과 따뜻한 사랑이 없었다면 아예 시작도 못할 일이었습니다.

오랫동안 기다려 준 가족에게, 특히 애타게 기다리신 아버지께 이 논문을 바칩니다.

2015. 12. 19.

저자 강동호 씀