치관 보철용 $CaO-MgO-SiO_2-P_2O_5-TiO_2$계 글라스 세라믹의 합성과 경도

지산대학 치기공과

정인성 · 김갑진 · 정호근 · 이종일

=Abstract=

Synthesis and Hardness of Glass Ceramics for Dental Crown Prosthetic Application in the system CaO-MgO-SiO2-P2O5-TiO2

Chung, In Sung · Kim, Kap Jin · Cheong, HO Keun · Lee, Jong Il

Dept. of Dental technology, Jisan College

Glass ceramics for dental crown prosthesis were prepared by crystallization of CaO-MgO-SiO2-P_2O_5-TiO_2 glasses. Their crystallization behaviors have been investigated as a function of heat-treatment temperature, holding time and chemical composition in relation to mechinical properties. Crystallization peak temperatures were determined by differential thermal analysis(DTA). Crystalline phases and mircostructures of heat-treated sample were determined by the means of powder X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy(SEM). The final crystalline phase assemblages and the microstructures of the samples were found to be dependent on glass compositions, heat-treatment temperature, and holding time. 1st crystallization peak temperature(TP), affected strongly by apatite, was found to be increased or decreased.

From the experiment, the following results were obtained :

1. The crystallization peak temperature(T_P) formed by apatite increased until adding up to 9wt% TiO_2 to base glass composition, then decreased above that.
2. Apatite($Ca_{10}P_6O_{25}$), whitlockite(β-3CaO-P_2O_5), β-wollastonite($CaSiO_3$), magnesium tianate($MaTiO_3$) and diopside(CaO-MgO-2SiO_2) crystal phase were precipitated in MgO-CaO-SiO_2-TiO_2-P_2O_5 glass system containing 9wt% and 11wt% of TiO_2
3. Vickers hardness of samples increased with increasing heat-treatment temperature and Vickers hardness of S415T9 samples heat-treated at 1075 was approxi-mately 813Kg · mm^{-2} as maximum value.
4. Vickers hardness of samples increased due to precipitation of apatite, whitlockite, β-wollastonite, magnesium titanate, and diopside crystal phases within glass matrix.

Ⅰ. 서 론

이상적인 치관보철재료는 자연치아의 색조를 정확하게 재현하고, 저작시 발생하는 교합압을 지탱할 수 있는 기계적 물성을 가져야 한다. 치관보철이 장착되는 구강내는 온도의 변화가 심하며 산화물 또는 황화물이 존재하는 곳으로, 자연치아의 열팽창 계수와 거의 일치하고 내식성도 우수하여야 한다. 따라서, 치관보철재료로는 금속, 도재, 고분자 수지 등이 주로 사용되고 있다. 특히 도재는 고분자 수지에 비하여 부식과 변색이 거의 없고 기계적 성질이 매우 우수하고 금속재료에 비하여 유해한 금속 이온의 용출이 없고 자연 치아와 비슷한 색조와 투명성을 갖고 있다.

치과용 도재는 도재용착주조관과 도재자켓관 제작에 주로 사용된다. 금속에 도재분말을 용착시켜 제작하는 도재용착주조관은 변연부위에 금속이 노출되고, 금속하부구조의 불투명성에 기인하여 자연 치아의 색조를 정확하게 재현할 수 없고, 몇 년이 경과하면 금속과의 열팽창 계수의 차이 때문에 도재 부위에 균열이 발생되어 다시 제작해야 하는 단점이 있다.

금속하부구조를 사용하지 않고 도재만으로 제작되는 도재자켓관은 자연 치아의 색조를 정확하게 재현하여 심미성이 우수하지만, 기계적 특성이 떨어져서 교합압에 의해 파절되는 단점이 있다. 한편, 치관보철 제작시 자연치아와 같은 형태 및 색조를 재현되기를 바라는 환자들의 요구에 의해 도재용착주조관보다 색조와 투명성 재현이 우수한 전부 도재관(all ceramic crown)의 제작이 늘어나고 있는 실정이다. 따라서, 교합압에 의해 파절되지 않고 색조가 자연치아와 같은 이상적인 치관보철을 제작하기 위하여 내구성과 색조 재현성이 우수한 글라스 세라믹 신소재의 개발이 요구된다.

치관보철용 글라스 세라믹의 내구성에 대하여 Mclean 등(1975)은 전부 도재 교의치를 제작하기 위해서는 곡강도가 300MPa 이상이 요구된다고 보고하였고, Sadone 등(1985)은 약 300MPa의 곡강도를 갖는 신소재를 개발했다고 보고하였고, 독일 Vita사(1989)는 슈트가르트 국제 치과 회의에서 신소재인 In-Ceram은 약 600MPa의 곡강도를 갖는다고 발표하였다. 20wt% hydroxyuapatite, 55wt% -wollastonite와 25wt% 유리상 구조를 갖는 MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5계 결정화 유리는 뼈와의 결합특성이 소결 수산화 아파타이트(hydroxyapatite)와 비슷하고, 표면 활성 재료 중에서 곡강도가 강한 재료로서 인공 이소골 충진재 이외에도 압력이 가해지는 척추뼈, 인공 치근 등에도 응용할 수 있다고 일본 의학계에서 보고하였다. 현재 임상에서 적용되고 있는 글라스 세라믹으로는 금운모($K_2Mg_2SiO_3O_{22}F$) 결정이 주결정상으로 석출되는 SiO_2계 글라스 세라믹인 Dicor (Dentsply International Co., U.S.A.), Cerastore In-ceram(Vita Co., Germany), Optec(Jeneric/Penton Inc., U.S.A) 등이 있지만 매우 비싸므로 사용이 제한되고 있다. 최근, 치관보철용으로 가격이 저렴한 글라스 세라믹의 합성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이의 연구 동향을 살펴보면, 하조웅 등(1983)의 인공치아용 수산화 인산 칼슘 요업체의 제조, Kihara 등(1984)의 Calcium phosphate glass-ceramics crown의 개발, Kokubo 등(1985)의 apatite가 석출되는 MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5계 결정화 유리조성의 개발, 김병호 등(1986)의 apatite와 magnesium titanate를 함유하는 결정화 유리의 합성, 日野 年澄 등(1989)의 인공 치관용 결정화 유리의 합성에 관한 연구 등이 있다. 그렇지만, MgO-SiO_2-P_2O_5-TiO_2계 글라스 세라믹스의 합성 및 제반 물질에 관한 연구는 거의 없다.

치관보철용 글라스 세라믹를 합성하기 위해서는 글라스 세라믹의 특성이 석출되는 주결정상과 미세구조에 의해 좌우되므로 유리의 화학 조성, 핵 생성제, 소결처리 조건 등에 따른 결정화 거동 및 제반 물성에 관한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 자연 치아에 가까운 외관, 뛰어난 생체 친화성 및 높은 기계적 강도를 만족시킬 것으로 기대되는 CaO-MaO-SiO_2-P_2O_5-TiO_2계 글라스 세라믹 재료를 선택하였다. CaO-MgO-SiO_2-P_2O_5-TiO_2 계의 유리 상태도에서 공용점 부근의 영역을 기초 유리의 기본

조성으로 채택하기 위하여 50wt% CaO-MgO-$2SiO_2$, 10wt% MgO-TiO_2 및 40wt% 2CaO-P_2O_5의 무게 조성비에서 3 11wt% TiO_2를 첨가하여, 각 조성 변화에 따른 유리화 조성의 온도 범위, 결정화 거동 및 생성된 결정들의 종류를 DTA 분석, X선 회절 분석, 전자현미경 분석 등을 통하여 조사하였다. 비커스 경도 측정으로 각 조성의 기계적 물성을 비교 분석한 후, 전부도재관용으로 적합한 글라스 세라믹의 조성을 조사하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료 및 시편 제조

특급시약 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, TiO_2, SiO_2 등의 원료를 Table 1에 주어진 무게 조성비로 원료를 조합하여 볼밀에서 1시간 동안 충분히 혼합시켰다. 이 혼합된 시료 약 50g을 배금 도가니에 담아 슈퍼 칸탈 전기로(Linderberg Co., U.S.A)를 사용하여 1,400에서 30분 동안 충분히 용융시킨 후, 증류수중에 냉각시킨 다음 건조시켜 프릿을 얻었다.

건조된 프릿의 상은 XRD 분석을 통하여 유리상임을 확인하였다. 얻어진 비정질 프릿을 알루미나 유발에서 미분쇄하여 325mesh로 전통시킨 분말을 DTA 측정용 시료로 사용하였다.

미세분말을 250kg/㎠의 압력을 가하여 직경 10mm, 두께 2mm 크기의 펠렛으로 성형하여 주어진 조건에 따라 열처리한 시편들을 SiC연마지와 다이아몬드 페이스트로 연마하여 비커스 경도 측정용 시편으로 사용하였고, 5% HF+HCl 에칭액으로 화학적 에칭을 한 후, 진공 스파트링법(JFC-1100E, Jeol Co., Japan)으로 금 코팅한 시편들을 미세구조 측정용 시편으로 사용하였다.

2. 기기분석

시편들의 결정화 거동의 조사 및 열처리 온도의 선택은 TG/DTA(R130-3-B, Rigaku Co., Japan)를 이용하여 결정하였고, α-Al_2O_3를 표준시료로 사용하였다. DTA 측정은 각 조성의 미세 분말시료 50mg 정도를 백금 도가니에 담아 10℃/min의 승온 속도로 상온에서 1,200 까지 행하였다. 시편들은 결정상 동정은 X선 회절 분석(Rikagu D/Max-II, Rigaku Co., Japan)을 통하여 행하였다. 측정조건은 전압이 40kV, 전류가 30mA, 주사속도가 4°/min, Ni필터가 부착된 CuKα로 2θ=10 80°까지 행하였다. 시편들의 경도는 비커스 경도 시험기(MVK H1, Mitutoyo Co., Japan)를 사용하여 ASTM 표준 시험법에 따라 측정하였다. 시편들의 미세구조는 주사형 전자 현미경(JSM 5400, Jeol Co, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

Table 1. Batch Composition of samples

Constituent (wt%) / Sample No.	SiO_2	CaO	MgO	TiO_2	P_2O_5
S415	27.76	34.66	12.65	6.63	18.30
S415T3	26.93	33.62	12.27	9.43	17.75
S415T6	26.09	32.58	11.89	12.23	17.20
S415T9	25.26	31.54	11.51	15.03	16.65
S415T11	24.71	30.85	11.26	16.90	16.29

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 열분석

시료들의 DTA 분석결과를 Fig. 1과 Table 2에 나타내었다. Fig. 1을 보면, 시료들의 DTA 곡선들은 전형적인 유리의 DTA 거동을 나타냄을 알 수 있고, 각 시료들의 글라스 전이 온도(T_g)가 700 710℃, 연화 온도(T_s)가 730 739℃, 융착 온도(T_{co})가 768 791℃, 초기 결정화 피크 온도(T_c)가 822 836℃이었다. 주어진 Table 2를 보면 1차 결정화 피크 온도(T_{p1})는 853 861℃, 2차 결정화 피크 온도(T_{p2})는 895 912℃이었고, 3차 및 4차 결정화 피크는 S415T9과 S415T11 시료에서만 존재하였다. S415T9 시료에서는 3차 결정화 피크 온도(T_{p3})와 4차 결정화 피크 온도(T_{p4})는 각각 1012℃와 1075℃이었고, S415T11 시료에서는 각각 1012℃와 1082℃이었다.

시료들의 DTA 곡선에서 1차 결정화 피크는 apatite 결정의 성장, 2차 결정화 피크는 wollastonite 결정의 성장 및 apatite의 일부가 whitlockite 결정으로 상전이에 의하여 형성된다. 따라서, apatite 결정의 성장에 관계되는 1차 결정화 피크를 살펴보면, 1차 결정화 피크의 강도 세기는 TiO_2의 첨가량이 6wt% 될 때까지는 감소하다가 그 이상에서는 증가하였고, 1차 결정화 피크의 온도는 TiO_2의 첨가량이

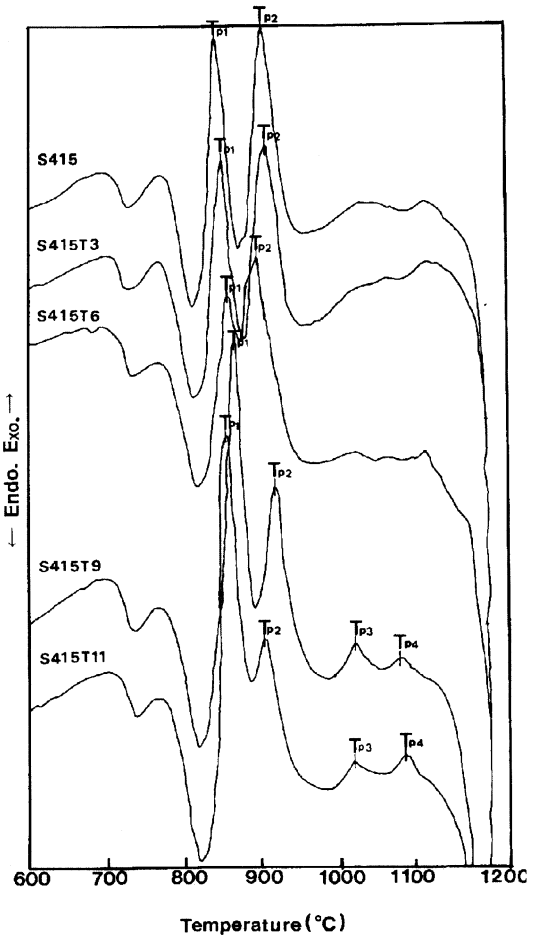

Fig 1. DTA Curve for powdered glass samples. For sample descriptions, see Table 1.

Table 2. DTA Results of Samples

Temperature (℃) / Sample No.	T_c	T_{p1}	T_{p2}	T_{p3}	T_{p4}
S415	829	853	910		
S415T3	828	854	912		
S415T6	828	856	912		
S415T9	822	861	911	1012	1075
S415T11	836	854	900	1012	1082

T_c; primary crystallization peak temperature
T_{p1}; 1st crystallization peak temperature
T_{p2}; 2nd crystallization peak temperature
T_{p3}; 3rd crystallization peak temperature
T_{p4}; 4th crystallization peak temperature

9wt% 될 때까지는 증가하다가 그 이상에서는 감소하였다. 이와 같은 경향은 Kumer 등 (1977)의 결과와 거의 일치하고, apatite 결정의 성장 및 형성량은 TiO_2의 첨가량과 상관관계가 있음을 알 수 있다. S415T9와 S415T11시료에서는 4개의 결정화 피크가 존재하는데 이는 apatite($Ca_{10}P_6O_{25}$), wollastonite(CaO-SiO_2), whitlockite(β3CaO-P_2O_5), $MaTiO_3$ 및 diopside (CaO-MgO-2SiO_2) 결정들이 석출되기 때문이라 사료된다.

2. X선 회질 분석

Fig. 1의 시료들의 DTA 곡선에 나타나 초기 결정화 피크 온도와 결정화 피크 온도사이의 영역에서 열처리한 시편들에 대하여 X선 회절 분석을 행하였고, 875°C에서 30분 동안 열처리한 S415, S415T3, S415T6, S415T9 및 S415T11 시편들의 X선 회절 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 보면 주결정상인 apatite와 미소량의 wollastonite, diopside 및 magnesium titanate 결정상들이 혼합 석출된 혼합 결정상을 이루고 있음을 알 수 있다. DTA 분석 결과 시료들 중 시편 S415T9이 가장 명확한 4개의 결정화 피크를 가지므로, 여러 온도 범위에서 열처리한 S415T9 시편들의 X선 회절 팬턴을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 보면, S415T9 시편에서는 DTA곡선상의 1차 결정화 피크 온도 부근인 850°C에서는 apatite와 wollastonite 결정상들이 석출되었지만, 2차 결정화 피크 온도 부근인 875°C, 900°C와 825°C에서는 상기와 2종

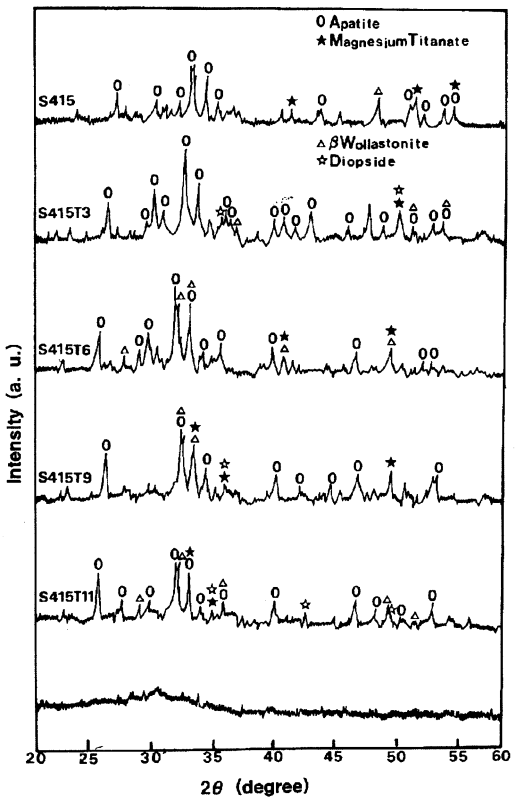

Fig 2. XRD patterns of samples heat-treated at 875°C for 30 min

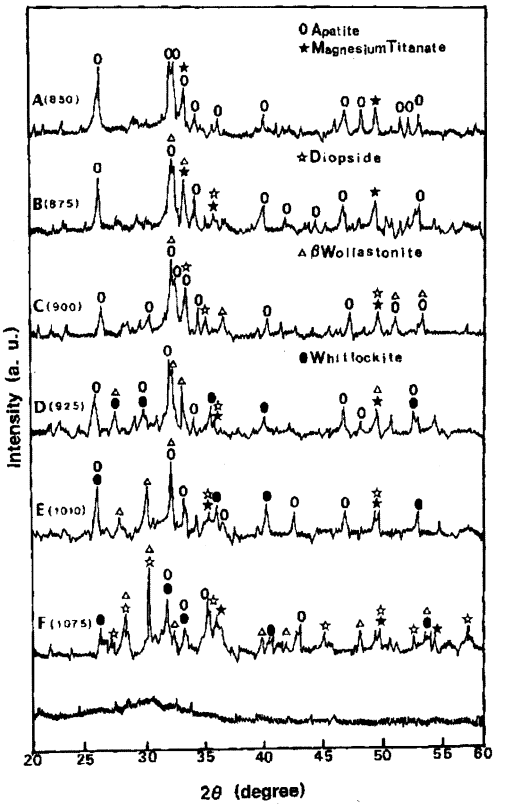

Fig 3. XRD patterns of S415T9 samples heat-treated at various temperatures for 30 min.

의 결정상들 외에 diopside와 magnesium titanate 결정상들이 석출되었다. 3차 결정화 피크 온도보다 조금 낮은 1010°C에서는 apatite, magnesium titanate 및 whitlockite 결정상들이 석출되고, wollastonite와 diopside 결정상들의 피크가 현저하게 증가됨을 볼 수 있다. 그리고 4차 결정화 피크 온도인 1075°C에서는 apatite와 wollastonite 그리고 whitlockite 결정상들의 피크 회절 강도는 상당히 감소하지만, diopside 결정상의 피크 회절 강도가 현저하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 DTA 곡선상의 3차 결정화 피크는 wollastonite와 diopside 결정상들의 석출에 기인되기 때문이며, 4차 결정화 피크는 diopside 결정상의 석출에 기인되기 때문이라 생각된다.

3. 미세구조 분석

875°C, 925°C, 1010°C 및 1075°C에서 30분 동안 열처리한 S415T9 시편들의 주사형 전자 현미경(SEM) 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 보면, 875°C에서 열처리한 시편에서는 모유리내에 apatite 결정들이 직경 0.1㎛, 길이 0.5㎛ 크기의 덴드라이트형으로 조밀하게 서로 연결된 형태로 석출된 것을 확인할 수 있다. 925 에서 열처리한 시편에서는 XRD 분석결과 wollastonite, diopside 및 magnesium titanate 결정상들이 석출되는 온도 영역 임에도 불구하고, 875°C에서 열처리한 시편과 비교할 때 미세구조의 차이점을 발견할 수 없었다. 이는 wollastonite, diopside 및 magnesium titanate 결정상들이 apatite 결정들 사이의 빈공간에서 석

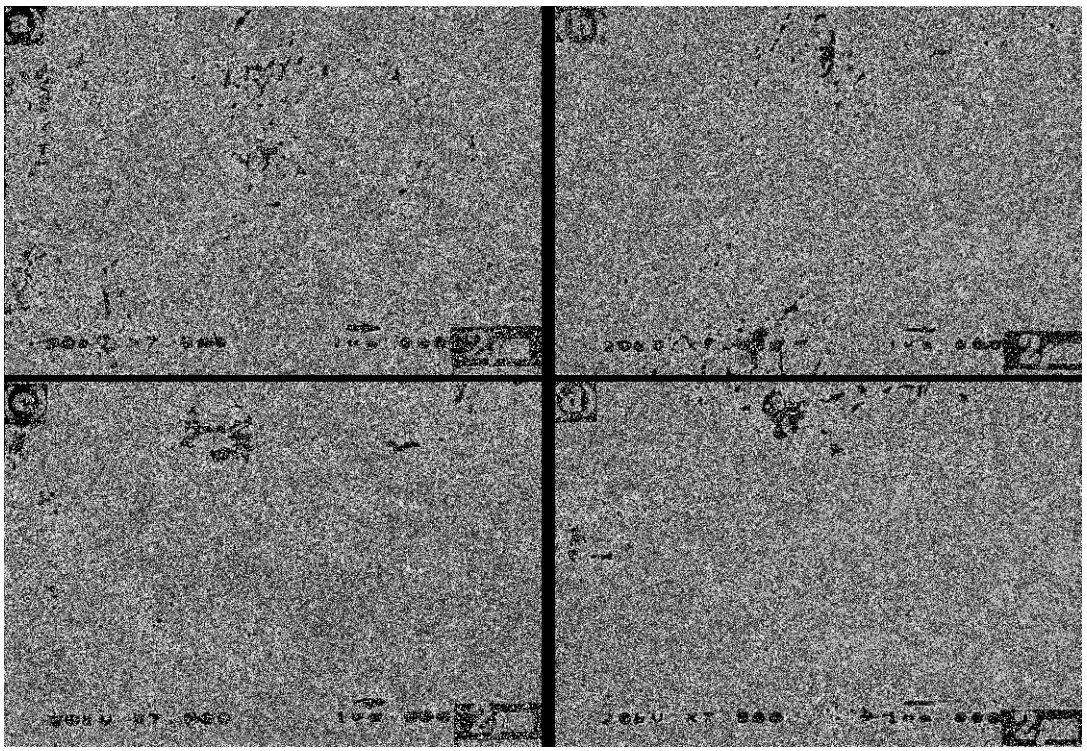

Fig 4. SEM photographs of fracture surface of S415T9 samples heat-treated at different temperatures for 30 min : a) 875°C, b) 925°C, c) 1010°C, d) 1075°C

출하므로 결정상들을 구별할 수 없었다. 1010 ℃에서 열처리한 시편에서는 diopside가 공융분해과정을 통해 whitlockite와 함께 잎사귀 모양의 혼합물 형태로 침전된 것을 확인할 수 있다. 1075℃에서 열처리한 시편에서는 석출된 결정들이 성장하여 덴드라이트형과 잎사귀 형태로 조밀 충전된 미세구조를 나타내었다.

4. 비커스 경도 특성

시편들의 기계적 특성을 분석하기 위해서 TiO_2 함량에 따른 시편들의 비커스 경도 변화를 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5를 보면, TiO_2 함량이 증가함에 따라 시편들의 비커스 경도가 증가하는 경향을 나타내었다. Apatite, whitlockite, β-wollastonite, magnesium titanate, diopside 등의 복합 결정이 석출되는 시편 S415T9와 S415T11에서 상대적으로 높은 비커스 경도값을 보였다. 이는 apatite 결정이 석출되면 기계적 강도가 약간 증가함을 보이지만, wollastonite 결정이 석출되면 기계적 강도가 크게 증가한다는 Kokubo등(1986)의 연구 결과와 같이, 비커스 경도의 증가는 apatite와 wollastonite 결정들의 성장에 기인된다고 사료된다.

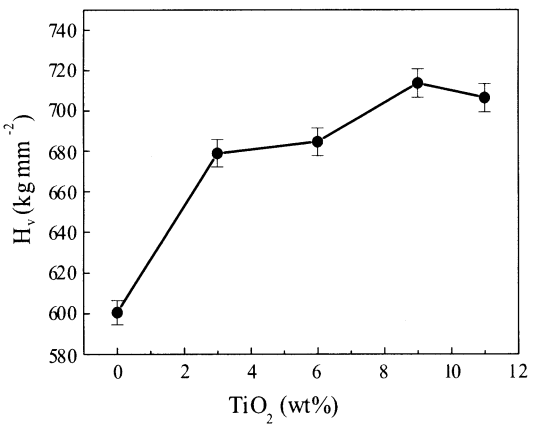

Fig 5. Vickers Hardness of samples with various TiO_2 Contents. Each sample was heat-treated at 875℃ for 30 min

특히, 열처리 시편의 기계적 강도가 크게 증가하는 것은 apatite와 wollastonite 결정들이 석출되면 파괴 표면 에너지가 증가하기 때문이다. wollastonite 결정이 긴 섬유상 형태로 석출되는 것보다 작은 덴드라이트형으로 석출되면 파괴 표면 에너지가 증가하므로 미세 덴드라이트형으로 석출되게 열처리하면 기계적 강도가 증가하리라 기대된다.

Fig. 6은 시편들의 비커스 경도를 측정한 후, indentor에 의해 생긴 압흔을 광학 현미경(Carl Zeiss Co., Germany)으로 400배 확대한 사진들이다. 시편 번호 중 괄호안의 숫자는 열처리 온도를 의미한다. S415(875)는 S415T9(850)과 S415T9(1010)보다 압흔이 대각선 길이가 상대적으로 길고 박리 현상도 있음을 볼 수 있다. 이는 S415T9 시편이 S415 시편보다 비커스 경도가 높고 파괴 인성도 높은 이상적인 결과이며, S415T9 시편들 중에서는 1010℃에서 열처리한 시편이 850℃에서 열처리한 시편보다 압흔의 대각선 길이와 파절의 길이도 짧아 비커스 경도와 파괴 인성이 높다는 것을 확인할 수 있다. 이런 결과는 미세구조에서 확인되었듯이 열처리 온도가 높아질수록 apatite 결정보다 기계적 특성에 커다란 영향을 주는 wollastonite 결정이 석출되었기 때문이며, 결정의 석출량도 증가했기 때문이다. 그리고 apatite 결정보다 강도가 강한 magnesium titanate 결정의 석출에 의한 효과와 각 결정들이 성장하여 미세구조가 치밀해졌기 때문이다.

비커스 경도가 가장 큰 S415T9 시편을 850 ℃, 875℃, 925℃, 1010℃ 및 1075℃에서 30분 동안 열처리한 시편들의 비커스 경도의 변화는 Fig. 7에 나타내었다. 이러한 경향은 X선 회절 분석과 미세구조 관찰에서 확인된 바와 같이 apatite, wollastonite, magnesium titanate, whitlockite, diopside 결정들이 복합적으로 석출되었기 때문이라 사료된다. 열처리 온도에 따른 시편들의 비커스 경도의 변화를 분석해 보면 925℃까지는 급격한 증가를 보이다가 925 이후에는 완만한 증가를 보이므로, 열처리 온도범위는 950 1050℃가 적합하다고 생각된다.

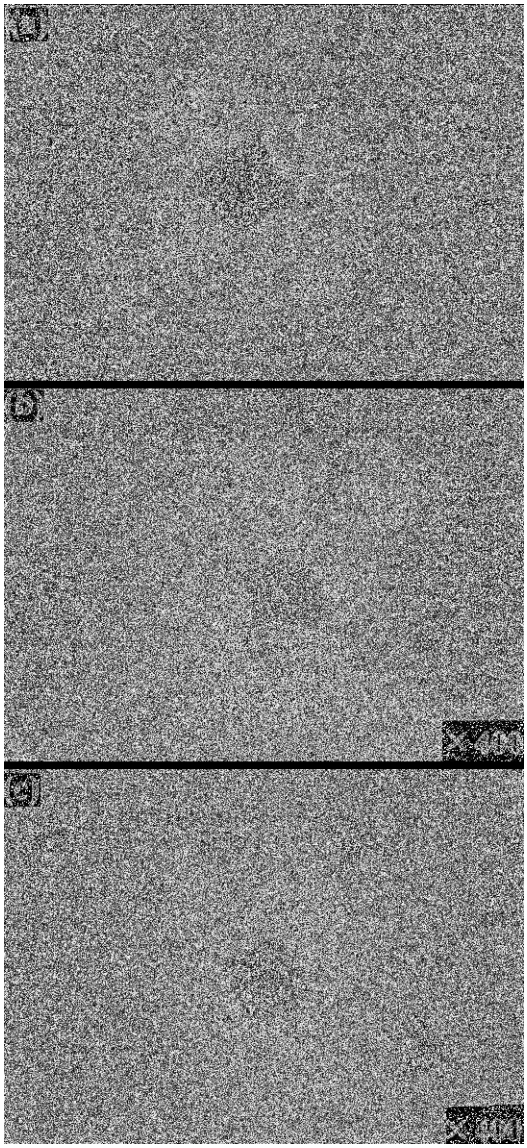

Fig 6. Vickers indentation of samples heat-treated at different temperatures for 30 min.
a) S415(875℃), b) S415T9(850℃), and c) S415T9(1010℃), S415(875℃) indicates that samples S415 is heat treated at 875℃.

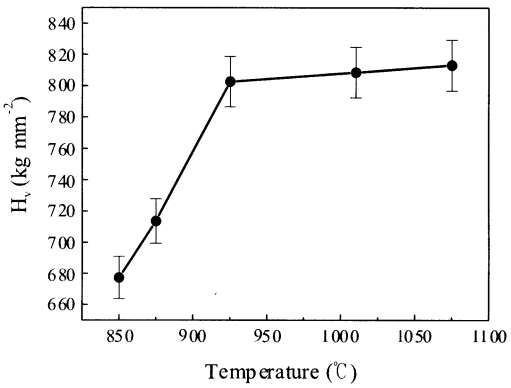

Fig 7. Vickers hardness of S415T9 samples heat-treated at various temperatures for 30 min

Ⅳ. 결 론

치관 보철용 CaO-MgO-SiO_2-P_2O_5-TiO_2계 글라스 세락믹에서 TiO_2 함량에 따른 결정화 거동 및 비커스 경도 변화를 조사하였고, 이에 대한 결과는 다음과 같다.

1. DTA 곡선에서 apatite 결정의 성장에 상관되는 결정화 피크 온도(Tp)가 TiO_2 함량이 9wt%일 때까지는 증가하다가, 그 이상에서는 감소하였다.

2. CaO-MgO-SiO_2-P_2O_5-TiO_2계 결정화 유리의 기본 조성에 9wt% 또는 11wt%의 TiO_2가 첨가되었을 때, 치관 보철용으로 적합한 apatite($Ca_{10}P_6O_{25}$), whitlockite(β-3CaP-P_2O_5), β-wollastonite($CaSiO_3$), magnesium titanate ($MgTiO_3$) 및 diopside(CaO-MgO-$2SiO_2$) 결정상들이 석출되었다.

3. 열처리 온도가 증가할수록 시편들의 비커스 경도는 증가하였다. 특히 1075℃에서 열처리한 S415T9 시편의 비커스 경도가 최대치인 약 813kg · mm^{-2}를 나타내었다.

4. Apatite, whitlockite, β-wollastonite, magnesium titanate 및 diopside 결정상들이 혼합석출됨에 따라 시편들의 비커스 경도는 증가하였다.

참 고 문 헌

1. Kokubo, T., Sakka, S., Sako, M. and Ikejiri S. : Preparation of glass-ceramic containing crystalline apatite and magnesium titanate for dental crown, J. Ceram. Soc. Jpn., 97(3) : 239-244, (1989)
2. Phillips R. W. : Science of dental materials, 8th ed., W. B. Saunders Co.(1982)
3. Craig, R. G.: Restorative dental materials, 7th ed., C. V. Mosby Co.(1985)
4. Craig, R. G : Dental materials properties and manipulation, 2nd ed., C. V. Mosby Co.(1979)
5. 김철영 : 2000년대의 바이오 세라믹스의 실용화 전망, 월간 세라믹스, (6) : 74-77, (1989)
6. Kappret, F., Knode, H. : In-Ceram : Testing a new ceramic material, Quintessence of Dental Technology, special reprint 87-97(1993)
7. Kokubo, T., Ito, S., Shigematsu, M. and Sakka, S. : Mechanical properties of a new type of apatite containing glass ceramic for prosthetic application, J. Mater. Sci., 20 : 2001-2004, (1985)
8. Moffa, J., Lugassy, A. and Ellison, J. : Clinical evaluation of a castable ceramic material, J. Dent. Res. Abst., 67 : 43, (1988)
9. Jones, D., Sutow, E., Rizkalla, A. and Black, D. : Opacity and colour of a castable glass-ceramic and cement system, J. Dent. Res. Abst., 67 : 44, (1988)
10. Marshall, S., Gilmore, J. and Marshall, G. : External-internal difference in mica orientation in a Castable ceramic crowns, J. Dent. Res. Abst., 67 : 48, (1988)
11. Hojjatie, B. and Anusavice K. : Determinants of tensile stress in castable ceramic crowns, J. Dent. Res. Abst., 67 : 1589, (1988)
12. 하조웅, 정형진 : 인공치아용 수산화 인산칼슘 요업체의 제조, 한국요업학회지, 20(1) : 55-62, (1983)
13. Kihara, S. and Watanabe, A. : Calcium phosphate glass-ceramic crown prepared by lost-wax technique, J. Am. Cerm. Soc., (6) : C100-01, (1984)
14. 김병호, 박인용 : CaO-P2O5계 결정화 유리로 된 생체 세라믹스의 합성에 관한 연구, 한국요업학회지, 23(3) : 66-77, (1986)
15. 日野年澄, 丸山剛郎 : 人工齒冠用 結晶化 유리, Ceramics, 24(7) : 608-613, (1989)
16. Shyu J. J. and Wu J. M. : Crystallization of $MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5$ glass, J. Am. Ceram. Soc., 73(4) : 1062-68, (1990)
17. 김성식, 박현수, 김종희 : $K_2O-SiO_2-TiO_2$계 유리의 결정화, 한국요업학회지, 22(2) : 44-50, (1985)
18. 이종민, 김부경, 최병현, 양중식 : $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$계 유리에서 RO치환 및 R_2O_3 첨가에 따른 결정화 특성, 한국요업학회지, 22(2) : 3-10, (1985)
19. 이상호, 정수진 : $Li_2O-Al_2O_3-2SiO_2$의 조성을 갖는 유리에서 ß-eucryptite의 핵생성 및 결정 성장, 한국요업학회지, 22(3) : 53-59, (1985)
20. 이승범, 한상옥 : $Li_2O-ZnO-SiO_2$계 유리의 결정화, 한국요업학회지, 24(3) : 227-234, (1987)
21. Kumar, A. H. and Tummala R. R. : TiO_2 doped zinc lead borate glass for protecting circuits on alumina substrate, J. Am. Ceram. Soc. Bull., 8(3) : 112-115, (1977)
22. Kokubo, T., Ito, S. and Sakka S. : Formation of a high-strength bioactive glassceramics in the System $MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5$, J. Mater. Sci., 21 : 536-540, (1986)
23. Gozalbo, A., Amoros, J. L., Escardino, A. and Ibanez, M. J. : Influence of micro-

structure on indentation hardness of $ZnO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ glass ceramics, British Ceramic Transactions 93(4) : 137-140, (1994)

24. Roesky, R. and Varner J. R. : Influence of thermal history on the crystallization behavior and hardness of a glass-ceramic, J. Am. Ceram. Soc., 74(5) : 1129-30, (1991)