



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0096877
(43) 공개일자 2023년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 10/00 (2006.01) C03C 4/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 10/0027 (2013.01)
C03C 4/0021 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0179982
(22) 출원일자 2022년12월21일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
21217414.8 2021년12월23일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
이보클라 비바덴트 아게
리히텐슈타인 산 벤데러슈트라쎄 2 (우편번호 에 프엘 9494)
(72) 발명자
디트머 마르크
오스트리아 6800 펠트키르히 비광슈트라쎄 19
람프 마르쿠스
스위스 7212 시위스-도프 파르쉬엔트슈트라쎄 10
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 구리를 포함하는 규산리튬 유리 세라믹

(57) 요약

구리를 포함하고 매우 우수한 기계적 및 광학적 성질을 특징으로 하며 특히 치과에서 수복용 재료로서 사용될 수 있는 규산리튬 유리 세라믹 및 이의 전구체가 기재되어 있다.

(52) CPC특허분류

C08K 2003/2227 (2013.01)

(72) 발명자

리츠베르거 크리스티안

스위스 9472 그랩스 스피탈슈트라쎄 60

솔서 카트린

스위스 9477 트립바흐 패러휘튼슈트라쎄 18

명세서

청구범위

청구항 1

CuO로서 계산된 0.001 내지 1.0 중량%, 특히 0.05 내지 0.7 중량%, 바람직하게는 0.06 내지 0.5 중량%, 특히 바람직하게는 0.07 내지 0.35 중량%의 구리를 포함하는 규산리튬 유리 세라믹.

청구항 2

제1항에 있어서, 구리가 적어도 부분적으로 원소 구리로서 존재하는 것인 유리 세라믹.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 67.0 내지 89.0 중량%, 바람직하게는 68.0 내지 82.0 중량%, 특히 바람직하게는 70.0 내지 81.0 중량%의 SiO₂를 포함하는 유리 세라믹.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 7.0 내지 22.0 중량%, 바람직하게는 13.0 내지 19.0 중량%, 특히 바람직하게는 14.0 내지 17.0 중량%의 Li₂O를 포함하는 유리 세라믹.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, SnO로서 계산된 0.002 내지 1.5 중량%, 특히 0.05 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.8 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.6 중량%의 주석을 포함하는 유리 세라믹.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 0.1 내지 6.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5.0 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 4.0 중량%, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 3.0 중량%의 Al₂O₃을 포함하는 유리 세라믹.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, K₂O, Na₂O, Rb₂O, Cs₂O 및 이들의 혼합물의 균으로부터 선택된 1가 원소 산화물 Me^I₂O를 1.0 내지 11.0 중량%, 바람직하게는 1.5 내지 7.0 중량%로 포함하는 유리 세라믹.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 0 내지 11.0 중량%, 특히 0.5 내지 6.0 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 4.5 중량%, 특히 바람직하게는 1.5 내지 4.0 중량%의 K₂O를 포함하는 유리 세라믹.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, CaO, MgO, SrO, ZnO 및 이들의 혼합물의 균으로부터 선택된 2가 원소 산화물 Me^{II}O를 0 내지 10.0 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 9.0 중량%, 특히 바람직하게는 2.0 내지 7.0 중량%로 포함하는 유리 세라믹.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, Al₂O₃, B₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃ 및 이들의 혼합물의 균으로부터 선택된 3가 원소 산화물 Me^{III}₂O₃를 0.1 내지 12.0 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 9.0 중량%, 특히 바람직하게는 2.0 내지 8.0 중량%로 포함하는 유리 세라믹.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 주결정상으로서 이규산리튬 또는 메타규산리튬, 바람직하게는 주결정상으로서 이규산리튬을 포함하는 유리 세라믹.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 10 중량%, 바람직하게는 10 내지 50 중량%의 메타규산리튬 결정을 포함하는 유리 세라믹.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 50 중량%, 바람직하게는 50 내지 85 중량%의 이규산리튬 결정을 포함하는 유리 세라믹.

청구항 14

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 유리 세라믹의 성분을 포함하는 출발 유리.

청구항 15

제14항에 있어서, 메타규산리튬 및/또는 이규산리튬의 결정화를 위한 핵을 포함하는 출발 유리.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 블랭크(blank) 또는 치아 수복재(dental restoration)의 형태로 존재하는 유리 세라믹 또는 출발 유리.

청구항 17

제1항 내지 제13항 및 제16항 중 어느 한 항에 따른 유리 세라믹을 제조하는 방법으로서, 제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 출발 유리를 특히 500℃ 내지 1050℃, 바람직하게는 650℃ 내지 970℃에서 적어도 1회 열처리하는 것인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

(a) 출발 유리를 400℃ 내지 600℃, 특히 450℃ 내지 550℃, 보다 바람직하게는 460℃ 내지 490℃의 온도에서 열처리하여 핵을 가진 출발 유리를 형성하고,

(b) 핵을 가진 출발 유리를 500℃ 내지 1050℃, 특히 650℃ 내지 970℃의 온도에서 열처리하여 규산리튬 유리 세라믹을 형성하는 것인 방법.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 구리 양이온 환원제, 바람직하게는 유기 화합물 또는 주석 화합물, 보다 바람직하게는 당, SnO 또는 SnO₂를 포함하는 출발 물질의 혼합물을 용융시켜 출발 유리를 형성하는 것인 방법.

청구항 20

치아 재료로서, 바람직하게는 치아 수복재의 코팅, 특히 바람직하게는 치아 수복재의 제조를 위한, 제1항 내지 제13항 및 제16항 중 어느 한 항에 따른 유리 세라믹 또는 제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 출발 유리의 용도.

청구항 21

제20항에 있어서, 유리 세라믹 또는 출발 유리가 기계가공에 의해 원하는 치아 수복재, 특히 브릿지(bridge), 인레이(inlay), 온레이(onlay), 베니어(veneer), 지대주(abutment), 부분 크라운(crown), 크라운 또는 패킷(facet)의 모양을 갖게 되는 것인 용도.

청구항 22

치아 수복재, 특히 브릿지, 인레이, 온레이, 베니어, 지대주, 부분 크라운, 크라운 또는 패킷을 제조하는 방법으로서, 제1항 내지 제13항 및 제16항 중 어느 한 항에 따른 유리 세라믹 또는 제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 출발 유리가 특히 CAD/CAM 공정에서 기계가공에 의해 원하는 치아 수복재의 모양을 갖게 되는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특히 치과에서 사용하기에 적합하고 바람직하게는 치아 수복재를 제조하는 데 적합한, 구리를 포함하는 규산리튬 유리 세라믹, 및 이 유리 세라믹을 제조하기 위한 전구체에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 구리를 함유하는 유리 세라믹은 종래 기술로부터 공지되어 있다.
- [0003] 독일 특허 제DE 103 04 382호에는 굴절률 변화가 광을 사용한 방사선조사에 의해 야기되는 유리 또는 유리 세라믹으로 제조된 광구조화 가능한 물체가 기재되어 있다. 이 물체는 적합한 흡수 중심을 생성하기 위해 Cu, Ag, Au, Ce 및 Eu와 같은 감광성 원소를 임의로 함유할 수 있다. 특히, 상기 물체는 광학 장치, 예컨대, 도파관 및 그레이팅(grating)으로서 사용된다. 그러나, 모든 특정된 유리 및 유리 세라믹은 건강에 해로운 매우 높은 수준의 산화안티몬 또는 산화비스를 함유한다. 따라서, 이들은 의료 분야, 특히 치과에서 사용하기에 적합하지 않다.
- [0004] 유럽 특허 제EP 1 985 591호에는 금속 콜로이드에 의해 착색될 수 있는 유리 세라믹이 기재되어 있다. 가능한 금속 콜로이드 형성체는 금속 Au, Ag, As, Bi, Nb, Cu, Fe, Pd, Pt, Sb 및 Sn의 화합물이다. 구체적으로, 이 유리 세라믹은 적어도 18.0 중량%의 다량의 산화알루미늄, 및 건강에 해로운 상당한 양의 산화안티몬과 산화비스를 함유하는 알루미늄규산리튬 유리 세라믹 또는 알루미늄규산마그네슘 유리 세라믹이다.
- [0005] 국제 특허출원 공개 제WO 03/050053호 및 제WO 03/050051호에는 예를 들어, 구강세정제, 치약 또는 치실의 성분으로서 치과 진료의 분야에서 사용될 수 있는 항균 유리 세라믹 분말이 기재되어 있다. 항균 성질을 향상시키기 위해, Ag, Au, I, Ce, Cu, Zn 및 Sn과 같은 항균 활성 이온이 존재할 수 있다. 이 유리 세라믹은 주결정상으로서 알칼리 토류 알칼리 규산염 및/또는 알칼리성 토류 규산염, 특히 NaCa 규산염 및 Ca 규산염을 가진다.
- [0006] 국제 특허출원 공개 제WO 2005/058768호는 요리판의 제조에 특히 적합한 알루미늄규산리튬 유리 세라믹 물체를 개시한다. 이 물체는 Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge, V 및 Sn의 군으로부터 선택된 고함량의 결정화 촉진 화학 원소를 가진 표면 층을 가지므로, 이 표면 층에서 더 높은 결정화도가 생성된다.
- [0007] 유럽 특허 제EP 1 688 397호에는 소량의 산화아연뿐만 아니라 다량의 2.0 내지 5.0 중량% 핵형성제를 함유하는 규산리튬 유리 세라믹이 기재되어 있다. 메타규산리튬을 형성하기 위한 핵형성제는 특히 P₂O₅, 및 원소 Pt, Ag, Cu 및 W의 화합물로부터 선택되고 바람직하게는 P₂O₅이다. 따라서, P₂O₅은 모든 구체적으로 개시된 유리 세라믹에서 핵형성제로서도 사용되고, 이 핵형성제는 규산리튬 이외에 결정상으로서 인산리튬의 형성도 유발한다. 그러나, 인산리튬 결정은 규산리튬 유리 세라믹의 기계적 및/또는 광학적 성질을 손상시킬 수 있다.
- [0008] 산화구리로 도핑된 규산리튬 유리 및 유리 세라믹의 연구는 문헌[H. A. Elbatal et al. Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 1806-1813]으로부터 알려져 있다. 치아 재료로서, 특히 치아 수복용 재료로서의 적용은 말할 것도 없고 이 유리 및 유리 세라믹의 어떠한 적용도 언급되어 있지 않다.
- [0009] 요약하건대, 공지된 유리 세라믹은 치아 수복용 재료에 바람직한 성질을 갖지 않거나, 특히 수복용 재료에 필요한 기계적 및/또는 광학적 성질을 손상시킬 수 있는 바람직하지 않은 결정상, 예컨대, 인산염 상 또는 크리스토폴라이트(cristobalite)의 형성을 유발할 수 있는 다량의 P₂O₅을 함유한다.

발명의 내용

- [0010] 따라서, 본 발명은 매우 우수한 기계적 및 광학적 성질을 겸비하는 유리 세라믹의 제공이라는 과제에 기반한다. 이 유리 세라믹은 또한 치아 수복재로 가공하기에 용이해야 하므로, 수복용 치아 재료로서 매우 적합해야 한다.
- [0011] 이 과제는 제1항 내지 제13항 및 제16항에 따른 규산리튬 유리 세라믹에 의해 해결된다. 또한, 본 발명의 보호

대상은 제14항 내지 제16항에 따른 출발 유리, 제17항 내지 제19항 및 제22항에 따른 방법, 및 제20항 및 제21항에 따른 용도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 본 발명에 따른 규산리튬 유리 세라믹은 CuO로서 계산된 0.001 내지 1.0 중량%의 구리를 포함하는 것을 특징으로 한다. 특히, 이 유리 세라믹은 CuO로서 계산된 0.05 내지 0.7 중량%, 바람직하게는 0.06 내지 0.5 중량%, 특히 바람직하게는 0.07 내지 0.35 중량%의 구리를 포함한다.
- [0013] 특히 바람직한 실시양태에서, 구리는 적어도 부분적으로 유리 세라믹에서 원소 구리로서 존재한다. 이의 존재는 특히 주사 전자 현미경관찰(SEM) 또는 투과 전자 현미경관찰(TEM) 또는 X-선 회절 연구에 의해 검출될 수 있다. 유리 세라믹의 붉은 착색도 원소 구리의 존재를 표시한다.
- [0014] 전자 현미경관찰에 의해 적어도 3개의 입자로부터 측정될 때, 원소 구리는 바람직하게는 0.1 내지 100 nm, 특히 1 내지 70 nm, 특히 바람직하게는 2 내지 50 nm의 평균 크기 D50을 가진 입자의 형태로 존재하는 것이 바람직하다.
- [0015] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 전자 현미경관찰에 의해 적어도 3개의 입자로부터 측정될 때, 구리 입자의 적어도 65%, 바람직하게는 적어도 75%, 특히 바람직하게는 적어도 90%는 0.1 내지 100 nm, 특히 1 내지 70 nm, 특히 바람직하게는 2 내지 50 nm의 범위 내에 있는 크기를 가진다.
- [0016] 원소 구리 입자의 크기는 바람직하게는 투과 전자 현미경관찰 또는 주사 전자 현미경관찰, 특히 바람직하게는 주사 전자 현미경관찰에 의해 측정된다.
- [0017] 놀랍게도, 본 발명에 따른 유리 세라믹은 수복용 치아 재료에 바람직한 기계적 및 광학적 성질의 유리한 조합을 보인다. 이 유리 세라믹은 높은 강도와 파괴 인성을 가지며, 특히 기계가공에 의해 치아 수복재의 모양을 용이하게 갖게 될 수 있다.
- [0018] 규산리튬 유리 세라믹에 대한 일반적인 핵형성제로서 P₂O₅의 사용이 이 성질을 달성하는 데 필요하지 않다는 것은 놀라운 발견이다. 본 발명에 따른 유리 세라믹에서 존재하는 구리는 핵형성제로서 작용하는 것으로 추정된다. 소량의 구리조차도 효과적이라는 사실이 특히 놀랍다.
- [0019] 본 발명에 따른 유리 세라믹은 매우 많은 양, 특히 65 중량% 이상의 이규산리튬 결정상도 가질 수 있고, 핵형성제로서 존재하는 구리는 이의 본질적인 원인이 되는 것으로 또 다시 추정된다. 이러한 고함량의 이규산리튬 결정상은 일반적으로 P₂O₅이 핵형성제로서 사용될 때 생성될 수 없다.
- [0020] 또한, 본 발명에 따른 유리 세라믹은 상응하는 출발 유리로부터 매우 짧은 결정화 시간을 사용함으로써 제조될 수 있으며, 이 점은 유리 세라믹의 추가 중요한 이점이다.
- [0021] 본 발명에 따른 유리 세라믹은 또한 바람직하게는 단지 소량의 추가 결정상, 예를 들어, 인산리튬 또는 크로스 토발라이트를 가진다. 다량의 이러한 추가 결정상의 형성은 다량의 P₂O₅을 핵형성제로서 사용할 때 자주 발생하며, 이것은 지금까지 일반적인 결과이었고, 이 추가 결정상은 규산리튬 유리 세라믹의 기계적 및/또는 광학적 성질에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 또한, 리튬은 인산리튬 결정의 형성에 의해 소비되므로 더 이상 규산리튬의 형성에 이용될 수 없다. 특히 규산리튬 유리 세라믹의 탁월한 기계적 성질을 위해 필수적인 역할을 하는 것은 규산리튬이다. 따라서, 본 발명에 따른 유리 세라믹은 이 점에서도 유리하다.
- [0022] 본 발명에 따른 유리 세라믹은 특히 67.0 내지 89.0 중량%, 바람직하게는 68.0 내지 82.0 중량%, 특히 바람직하게는 70.0 내지 81.0 중량%의 SiO₂를 포함한다.
- [0023] 본 발명에 따른 유리 세라믹이 7.0 내지 22.0 중량%, 바람직하게는 13.0 내지 19.0 중량%, 특히 바람직하게는 14.0 내지 17.0 중량%의 Li₂O를 포함하는 것도 바람직하다. Li₂O은 또한 유리 매트릭스의 점도를 낮추어 원하는 결정상의 결정화를 촉진한다고 추정된다.
- [0024] 추가 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 유리 세라믹은 SnO로서 계산된 0.002 내지 1.5 중량%, 특히 0.05 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.8 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.6 중량%의 주석을 포함한다.
- [0025] 주석은 특히 SnO 또는 SnO₂의 형태로 유리 세라믹의 제조 동안, 예를 들어, 이 목적을 사용된 출발 물질에 존재

하는 경우 유리 세라믹에서 구리 양이온에 대한 환원제로서 작용하고 원소 구리의 형성을 촉진하는 것으로 추정된다.

[0026] 유리 세라믹은 K_2O , Na_2O , Rb_2O , Cs_2O 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된 1가 원소 산화물 Me^I_2O 를 1.0 내지 11.0 중량%, 바람직하게는 1.5 내지 7.0 중량%로 포함하는 것도 바람직하다.

[0027] 특히 바람직하게는, 유리 세라믹은 하기 표시된 양으로 하기 1가 원소 산화물 Me^I_2O 중 적어도 하나, 특히 전부를 포함한다:

성분	중량%
K_2O	0 내지 11.0
Na_2O	0 내지 5.0
Rb_2O	0 내지 8.0
Cs_2O	0 내지 6.0

[0028] 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 유리 세라믹은 0.5 내지 6.0 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 4.5 중량%, 특히 바람직하게는 1.5 내지 4.0 중량%의 K_2O 를 포함한다.

[0030] 나아가, 유리 세라믹은 CaO , MgO , SrO , ZnO 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된 2가 원소 산화물 $Me^{II}O$ 을 0 내지 10.0 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 9.0 중량%, 특히 바람직하게는 2.0 내지 7.0 중량%로 포함하는 것이 바람직하다.

[0031] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 유리 세라믹은 2.0 중량% 미만의 BaO 을 포함한다. 특히, 유리 세라믹은 BaO 을 실질적으로 포함하지 않는다.

[0032] 바람직하게는, 유리 세라믹은 하기 표시된 양으로 하기 2가 원소 산화물 $Me^{II}O$ 중 적어도 하나, 특히 전부를 포함한다:

성분	중량%
CaO	0 내지 9.0, 특히 1.0 내지 9.0
MgO	0 내지 5.0, 특히 0.5 내지 5.0
SrO	0 내지 10.0, 특히 1.0 내지 10.0
ZnO	0 내지 7.0, 특히 0.5 내지 6.0

[0033] 추가로, Al_2O_3 , B_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된 3가 원소 산화물 $Me^{III}_2O_3$ 을 0.1 내지 12.0 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 9.0 중량%, 가장 바람직하게는 2.0 내지 8.0 중량%로 포함하는 유리 세라믹이 바람직하다.

[0034] 특히 바람직하게는, 유리 세라믹은 하기 표시된 양으로 하기 3가 원소 산화물 $Me^{III}_2O_3$ 중 적어도 하나, 특히 전부를 포함한다:

성분	중량%
Al_2O_3	0.1 내지 6.0
B_2O_3	0 내지 3.0
Y_2O_3	0 내지 9.0
La_2O_3	0 내지 12.0
Ga_2O_3	0 내지 3.0
In_2O_3	0 내지 5.0

[0035] 특히 바람직한 실시양태에서, 유리 세라믹은 0.1 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 4.0 중량%, 보다 바람직하게는 0.9 내지 3.0 중량%의 Al_2O_3 을 포함한다.

[0038] 나아가, ZrO_2 , TiO_2 , GeO_2 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된 4가 원소 산화물 $Me^{IV}O_2$ 을 0 내지 10.0 중량%, 특히 바람직하게는 0 내지 8.0 중량%로 포함하는 유리 세라믹이 바람직하다.

[0039] 특히 바람직하게는, 유리 세라믹은 하기 표시된 양으로 하기 4가 원소 산화물 $Me^{IV}O_2$ 중 적어도 하나, 특히 전부를 포함한다:

성분	중량%
ZrO_2	0 내지 6.0
TiO_2	0 내지 6.0
GeO_2	0 내지 9.0

[0041] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 유리 세라믹은 P_2O_5 , Ta_2O_5 및 Nb_2O_5 , 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 5가 원소 산화물 $Me^V_2O_5$ 을 0 내지 10.0 중량%, 바람직하게는 0 내지 8.0 중량%로 포함한다.

[0042] 특히 바람직하게는, 유리 세라믹은 하기 표시된 양으로 하기 5가 원소 산화물 $Me^V_2O_5$ 중 적어도 하나, 특히 전부를 포함한다:

성분	중량%
P_2O_5	0 내지 8.0
Ta_2O_5	0 내지 8.0
Nb_2O_5	0 내지 7.0

[0044] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 유리 세라믹은 7.5 중량% 미만, 특히 3.5 중량% 미만, 바람직하게는 1.5 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 P_2O_5 을 포함하고, 특히 바람직하게는 유리 세라믹은 P_2O_5 을 실질적으로 포함하지 않는다.

[0045] 또 다른 실시양태에서, 유리 세라믹은 WO_3 , MoO_3 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 6가 원소 산화물 $Me^{VI}O_3$ 을 0 내지 6.0 중량%, 바람직하게는 0 내지 5.0 중량%로 포함한다.

[0046] 특히 바람직하게는, 유리 세라믹은 하기 표시된 양으로 하기 산화물 $Me^{VI}O_3$ 중 적어도 하나, 특히 전부를 포함한다:

성분	중량%
WO_3	0 내지 5.0
MoO_3	0 내지 6.0

[0048] 추가 실시양태에서, 본 발명에 따른 유리 세라믹은 0 내지 1.0 중량%, 특히 0 내지 0.5 중량%의 불소를 포함한다.

[0049] 하기 표시된 양으로 하기 성분들 중 적어도 하나, 바람직하게는 전부를 포함하는 유리 세라믹이 특히 바람직하다:

<u>성분</u>	<u>중량%</u>
SiO ₂	67.0 내지 89.0
Li ₂ O	7.0 내지 22.0
CuO 로서 계산된 구리	0.001 내지 1.0
SnO 으로서 계산된 주석	0.002 내지 1.5
Me ^I ₂ O	1.0 내지 11.0
Me ^{II} O	0 내지 10.0
Me ^{III} ₂ O ₃	0.1 내지 12.0
Me ^{IV} O ₂	0 내지 10.0
Me ^V ₂ O ₅	0 내지 10.0
Me ^{VI} O ₃	0 내지 6.0
불소	0 내지 1.0

[0050]

[0051] 상기 표에서, Me^I₂O, Me^{II}O, Me^{III}₂O₃, Me^{IV}O₂, Me^V₂O₅ 및 Me^{VI}O₃은 상기 제공된 의미를 가진다.

[0052] 또 다른 특히 바람직한 실시양태에서, 유리 세라믹은 하기 표시된 양으로 하기 성분들 중 적어도 하나, 바람직하게는 전부를 포함한다:

<u>성분</u>	<u>중량%</u>
SiO ₂	68.0 내지 82.0
Li ₂ O	13.0 내지 19.0
CuO 로서 계산된 구리	0.05 내지 0.7
SnO 으로서 계산된 주석	0.05 내지 1.0
K ₂ O	0 내지 11.0
Na ₂ O	0 내지 5.0
Rb ₂ O	0 내지 8.0
Cs ₂ O	0 내지 6.0
CaO	0 내지 9.0
MgO	0 내지 5.0
SrO	0 내지 10.0
ZnO	0 내지 7.0
Al ₂ O ₃	0.1 내지 6.0
B ₂ O ₃	0 내지 3.0
Y ₂ O ₃	0 내지 9.0
La ₂ O ₃	0 내지 12.0
Ga ₂ O ₃	0 내지 3.0
In ₂ O ₃	0 내지 5.0
ZrO ₂	0 내지 6.0
TiO ₂	0 내지 6.0
GeO ₂	0 내지 9.0
P ₂ O ₅	0 내지 8.0
Ta ₂ O ₅	0 내지 8.0
Nb ₂ O ₅	0 내지 7.0
WO ₃	0 내지 5.0
MoO ₃	0 내지 6.0
불소	0 내지 0.5

[0053]

[0054] 상기 성분들 중 일부는 착색제 및/또는 형광제로서 작용할 수 있다. 본 발명에 따른 유리 세라믹은 추가 착색제 및/또는 형광제를 추가로 포함할 수 있다. 이들은 특히 추가 무기 안료 및/또는 d 및 f 원소의 산화물, 예컨대,

Mn, Fe, Co, Pr, Nd, Tb, Er, Dy, Eu 및 Yb의 산화물로부터 선택될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, Ag, Ag 산화물 또는 Ag 할로겐화물, 예컨대, AgCl, AgBr 또는 AgI이 사용된다. 이러한 착색제 및 형광제를 사용하여, 유리 세라믹을 쉽게 착색하여 특히 천연 치아 재료의 원하는 광학 성질을 모방할 수 있다.

- [0055] 유리 세라믹의 바람직한 실시양태에서, Li₂O에 대한 SiO₂의 몰 비는 1.5 내지 6.0, 바람직하게는 1.7 내지 5.5, 특히 바람직하게는 2.0 내지 4.0의 범위 내에 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 유리 세라믹은 주결정상으로서 이규산리튬 또는 메타규산리튬을 포함하는 것도 바람직하다.
- [0057] 용어 "주결정상"은 유리 세라믹에 존재하는 모든 결정상들 중 가장 높은 중량 비율을 가진 결정상을 지칭한다. 결정상의 양은 특히 리트펠트(Rietveld) 방법에 의해 측정된다. 리트펠트 방법에 의한 결정상의 정량 분석을 위한 적합한 절차는 예를 들어, 논문[M. Dittmer "Glaser und Glaskeramiken im System MgO-Al₂O₃-SiO₂ mit ZrO₂als Keimbildner", University of Jena 2011]에 기재되어 있다.
- [0058] 본 발명에 따른 유리 세라믹은 적어도 10 중량%, 바람직하게는 적어도 15 중량%, 특히 바람직하게는 적어도 20 중량%의 메타규산리튬 결정을 포함하는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는, 본 발명에 따른 유리 세라믹은 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 15 내지 45 중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 40 중량%의 메타규산리튬 결정을 포함한다.
- [0059] 또 다른 실시양태에서, 본 발명에 따른 유리 세라믹은 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 55 중량%, 특히 바람직하게는 적어도 60 중량%의 이규산리튬 결정을 포함하는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는, 본 발명에 따른 유리 세라믹은 50 내지 85 중량%, 바람직하게는 55 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 60 내지 78 중량%의 이규산리튬 결정을 포함한다.
- [0060] 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 유리 세라믹에서 이규산리튬 결정은 10 내지 3000 nm의 범위, 특히 50 내지 2000 nm의 범위, 특히 바람직하게는 100 내지 1200 nm의 범위 내의 평균 크기를 가진다.
- [0061] 이규산리튬 결정의 평균 크기는 SEM 영상으로부터 측정될 수 있다. 이를 위해, 각각의 유리 세라믹의 표면을 연마하고(< 0.5 μm) 적어도 30초 동안 40% HF 증기로 에칭한 다음, Au-Pd 층으로 스퍼터링한다. Supra 40VP(Zeiss, Oberkochen, 독일)와 같은 주사 전자 현미경을 이용하여 전처리된 표면으로부터 SEM 영상을 기록한다. 그 다음, 일반적인 영상 처리 프로그램을 사용하여 결정과 유리상 사이의 대비를 개선하도록 SEM 영상을 처리한다. 예를 들어, 올림푸스 스트림 모션(Olympus Stream Motion) 2.4 영상 분석 소프트웨어(Olympus Corporation, 일본 도쿄)를 사용하여 이 영상으로부터 평균 크기를 측정할 수 있다.
- [0062] 본 발명에 따른 유리 세라믹은 특히 우수한 기계적 및 광학적 성질을 특징으로 하며, 상응하는 출발 유리, 또는 핵을 가진 상응하는 출발 유리의 열처리에 의해 형성될 수 있다. 따라서, 이 물질들은 본 발명에 따른 유리 세라믹에 대한 전구체로서의 역할을 할 수 있다.
- [0063] 형성된 결정상의 유형 및 특히 양은 출발 유리의 조성에 의해 제어될 수 있을 뿐만 아니라, 출발 유리로부터 유리 세라믹을 생성하기 위해 적용된 열처리에 의해서도 제어될 수 있다. 실시에는 출발 유리의 조성 및 적용된 열처리를 변화시킴으로써 이를 예증한다.
- [0064] 유리 세라믹은 바람직하게는 적어도 200 MPa, 특히 바람직하게는 적어도 300 MPa의 높은 이축 파괴 강도를 가진다. 이축 파괴 강도는 ISO 6872(2008)(피스톤-온-쓰리-볼(piston-on-three-balls) 시험)에 따라 측정되었다.
- [0065] 유리 세라믹은 또한 바람직하게는 적어도 1.5 MPa·m^{0.5}, 특히 바람직하게는 적어도 2.0 MPa·m^{0.5}, 가장 바람직하게는 적어도 2.5 MPa·m^{0.5}의 높은 파괴 인성을 가진다. 파괴 인성은 ISO 6872(2015)(SEVNB 방법)에 따라 측정되었다.
- [0066] 유리 세라믹은 특히 적어도 50, 바람직하게는 적어도 55, 특히 바람직하게는 적어도 60의 반투명도를 가진다. 반투명도는 영국 표준 BS 5612에 따라 대비 값(CR 값)의 형태로 측정되었다.
- [0067] 추가로, 유리 세라믹은 ISO 6872(2015)에 따라 산 용해도로써 측정된, 바람직하게는 100 g/cm² 미만의 높은 화학적 안정성을 가진다.
- [0068] 본 발명에 따른 유리 세라믹에 존재하는 성질의 특정 조합은 이 유리 세라믹이 치아 재료, 특히 치아 수복재의 제조를 위한 재료로서 사용될 수 있게 한다.

- [0069] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 유리 세라믹이 열처리에 의해 제조될 수 있게 하는 상응하는 조성의 전구체에 관한 것이다. 이 전구체는 상응하게 구성된 출발 유리, 및 핵을 가진 상응하게 구성된 출발 유리이다. 용어 "상응하는 조성"은 이 전구체가 유리 세라믹과 동일한 양으로 동일한 성분을 포함함을 의미하고, 이때 불소를 제외한 성분은 유리 및 유리 세라믹에 대해 일반적인 바와 같이 산화물로서 계산된다.
- [0070] 따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 유리 세라믹의 성분을 포함하는 출발 유리에 관한 것이다.
- [0071] 그러므로, 본 발명에 따른 출발 유리는 특히 본 발명에 따른 유리 세라믹을 형성하는 데 필요한 적절한 양의 SiO_2 , Li_2O 및 구리를 포함한다. 또한, 출발 유리는 본 발명에 따른 유리 세라믹에 대해 상기 표시된 바와 같은 다른 성분도 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 유리 세라믹의 성분에 대해 바람직한 것으로 표시되어 있는 모든 이러한 실시양태는 출발 유리의 성분에 대해서도 바람직하다.
- [0072] 특히 바람직하게는, 출발 유리는 출발 유리의 용융물을 주형에 주조함으로써 획득된 단일체형 블랭크(monolithic blank)의 형태로 존재한다.
- [0073] 본 발명은 또한 규산리튬, 특히 메타규산리튬 및/또는 이규산리튬의 결정화를 위한 핵을 포함하는 이러한 출발 유리에 관한 것이다.
- [0074] 특히, 출발 유리는 특히 약 1400°C 내지 1700°C의 온도에서 0.5시간 내지 4시간 동안 탄산염, 산화물 및 할로겐 화물과 같은 적합한 출발 물질의 혼합물을 용융시킴으로써 생성된다. 그 다음, 용융물을 물에 부어 프릿(frit)을 생성할 수 있다. 특히 높은 균질성을 달성하기 위해, 획득된 유리 프릿을 다시 용융시킨다.
- [0075] 이어서, 용융물을 주형에 부어, 소위 고체 유리 블랭크 또는 단일체형 블랭크로서 지칭되는 출발 유리의 블랭크를 생성할 수 있다.
- [0076] 구리 양이온 환원제, 특히 유기 화합물, 바람직하게는 당, 금속 분말, 바람직하게는 Al 또는 Fe 분말, 또는 주석 화합물, 바람직하게는 SnO 또는 SnO_2 을 출발 물질로서 사용하는 것이 특히 바람직하다. 출발 유리의 용융으로 시작하는 유리 세라믹의 제조 동안 이 환원제는 적어도 부분적으로 기존 구리 양이온의 환원을 야기하고 원소 구리의 바람직한 형성을 유발하는 것으로 추정된다.
- [0077] 따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 유리 세라믹의 제조 방법에 관한 것으로서, 이때 구리 양이온 환원제, 특히 유기 화합물, 바람직하게는 당, 금속 분말, 바람직하게는 Al 또는 Fe 분말, 또는 주석 화합물, 바람직하게는 SnO 또는 SnO_2 을 포함하는 출발 물질의 혼합물로부터 출발 유리를 용융시키고 출발 유리를 적어도 1회 열처리한다.
- [0078] 바람직한 실시양태에서, 출발 물질의 혼합물에서 구리에 대한 존재하는 구리 양이온 환원제의 몰 비는 0.5 내지 200, 바람직하게는 1 내지 80, 특히 바람직하게는 1 내지 30의 범위 내에 있다.
- [0079] 출발 유리의 열처리로, 핵을 가진 추가 전구체 출발 유리를 먼저 생성할 수 있다. 그 다음, 이 추가 전구체의 열처리로 본 발명에 따른 규산리튬 유리 세라믹을 생성할 수 있다. 대안적으로, 본 발명에 따른 유리 세라믹은 출발 유리의 열처리에 의해 형성될 수 있다.
- [0080] 400°C 내지 600°C, 특히 450°C 내지 550°C, 보다 바람직하게는 460°C 내지 490°C의 온도에서 바람직하게는 5분 내지 120분, 특히 10분 내지 60분의 지속시간 동안 출발 유리를 열처리하여, 규산리튬의 결정화를 위한 핵을 가진 출발 유리를 생성하는 것이 바람직하다.
- [0081] 본 발명에 따른 유리 세라믹을 제조하기 위해 500°C 내지 1050°C, 바람직하게는 650°C 내지 970°C의 온도에서 특히 5초 내지 120분, 바람직하게는 1분 내지 100분, 보다 바람직하게는 5분 내지 60분, 더욱 바람직하게는 10분 내지 30분의 지속시간 동안 출발 유리 또는 핵을 가진 출발 유리를 열처리하는 것도 바람직하다.
- [0082] 따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 유리 세라믹의 제조 방법에 관한 것으로, 이때 500°C 내지 1050°C, 바람직하게는 650°C 내지 970°C에서 특히 5초 내지 120분, 바람직하게는 1분 내지 100분, 보다 바람직하게는 5분 내지 60분, 더욱 바람직하게는 10분 내지 30분의 지속시간 동안 출발 유리 또는 핵을 가진 출발 유리를 적어도 1회 열처리한다.
- [0083] 추가 바람직한 실시양태에서, 주결정상으로서 메타규산리튬을 가진 본 발명에 따른 유리 세라믹을 제조하기 위해, 500°C 내지 800°C, 바람직하게는 550°C 내지 800°C의 온도에서 특히 5초 내지 120분, 바람직하게는 1분 내지 100분, 특히 바람직하게는 5분 내지 60분, 더욱 바람직하게는 10분 내지 30분의 지속시간 동안 출발 유리 또

는 핵을 가진 출발 유리를 먼저 열처리할 수 있다.

- [0084] 그 다음, 주결정상으로서 메타규산리튬을 가진 본 발명에 따른 유리 세라믹을 추가 열처리하여, 메타규산리튬 결정을 이규산리튬 결정으로 전환시키고, 특히 주결정상으로서 이규산리튬을 가진 본 발명에 따른 유리 세라믹을 형성할 수 있다. 바람직하게는, 800℃ 내지 1050℃, 바람직하게는 850℃ 내지 1030℃, 보다 바람직하게는 900℃ 내지 970℃의 온도에서 특히 5초 내지 120분, 바람직하게는 1분 내지 100분, 보다 바람직하게는 5분 내지 60분, 더욱 바람직하게는 5분 내지 30분, 가장 바람직하게는 5분 내지 10분의 지속시간 동안 상기 유리 세라믹을 더 열처리한다.
- [0085] 열처리의 적절한 조건은 예를 들어, 상이한 온도에서 X-선 회절 분석을 수행함으로써 주어진 유리 세라믹에 대해 결정될 수 있다.
- [0086] 본 발명에 따른 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 유리는 특히 임의의 모양과 크기의 블랭크, 예를 들어, 단일체형 블랭크, 예컨대, 소판, 직육면체 또는 원통으로서 존재한다. 이 형태에서, 이들은 예를 들어, 치아 수복재로 용이하게 더 가공될 수 있다. 이들은 치아 수복재, 예컨대, 인레이(inlay), 온레이(onlay), 크라운(crown), 베니어(veneer), 패짓(facet) 또는 지대주(abutment)의 형태로 존재할 수도 있다.
- [0087] 치아 수복재, 예컨대, 브릿지(bridge), 인레이, 온레이, 크라운, 베니어, 패짓 또는 지대주는 본 발명에 따른 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 유리로부터 제조될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 치아 수복재의 제조를 위한 이들의 용도에 관한 것이다. 유리 세라믹 또는 유리는 기계가공에 의해 원하는 치아 수복재의 모양을 갖게 되는 것이 바람직하다.
- [0088] 기계가공은 일반적으로 재료 제거 공정, 특히 절삭 및/또는 연삭에 의해 수행된다. 기계가공은 CAD/CAM 공정에서 수행되는 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 따른 출발 유리, 본 발명에 따른 핵을 가진 출발 유리 및 본 발명에 따른 유리 세라믹은 기계가공을 위해 사용될 수 있다. 바람직하게는, 주결정상으로서 메타규산리튬을 가진 본 발명에 따른 핵을 가진 출발 유리 또는 유리 세라믹이 사용된다. 본 발명에 따른 유리 및 유리 세라믹은 특히 블랭크의 형태로 사용될 수 있다.
- [0089] 본 발명에 따른 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 유리의 전술된 성질로 인해, 이들은 치과에서 사용하기에 특히 적합하다. 따라서, 본 발명에 따른 유리 세라믹 또는 본 발명에 따른 유리를 치아 재료로서 사용하는 것, 바람직하게는 치아 수복재, 예컨대, 브릿지, 인레이, 온레이, 베니어, 지대주, 부분 크라운, 크라운 또는 패짓의 제조에 사용하는 것도 본 발명의 목적이다.
- [0090] 따라서, 본 발명은 또한 치아 수복재, 특히 브릿지, 인레이, 온레이, 베니어, 지대주, 부분 크라운, 크라운 또는 패짓의 제조 방법에 관한 것으로, 이때 본 발명에 따른 유리 세라믹 또는 유리는 특히 CAD/CAM 공정에서 기계가공에 의해 원하는 치아 수복재의 모양을 갖게 된다.
- [0091] 본 발명은 비제한적 실시예에 의해 이하에서 더 상세히 설명된다.
- [0092] 실시예
- [0093] 실시예 1 내지 48 - 조성 및 결정상
- [0094] 상응하는 출발 물질들을 용융시켜 출발 유리를 생성한 후 제어된 결정화를 위해 이들을 열처리함으로써, 표 I에 나타낸 조성을 가진 총 48개의 본 발명에 따른 유리 및 유리 세라믹을 제조하였다.
- [0095] 수득된 유리 세라믹의 성질뿐만 아니라 적용된 열처리도 표 I에 제공되어 있다. 하기 의미가 적용된다:
- [0096] T_g DSC에 의해 측정된 유리 전이 온도
- [0097] T_S 및 t_S 출발 유리의 용융을 위해 적용된 온도 및 시간
- [0098] T_{kb} 및 t_{kb} 출발 유리의 핵형성을 위해 적용된 온도 및 시간
- [0099] T_{C1} 및 t_{C1} 1차 결정화를 위해 적용된 온도 및 시간
- [0100] T_{C2} 및 t_{C2} 2차 결정화를 위해 적용된 온도 및 시간
- [0101] K_{IC} ISO 6872(2015)(SEVNB 방법)에 따라 측정된 파괴 인성

- [0102] 화학적 안정성 ISO 6872(2015)에 따라 질량 손실로서 측정됨
- [0103] σ_{Biax} ISO 6872(2015)(피스톤-온-쓰리-볼 시험)에 따라 측정된 이축 파괴 강도
- [0104] 실시예에서, 표 1에 제공된 조성을 가진 출발 유리를 지속시간 t_s 동안 온도 T_s 에서 일반적인 원재료로부터 100 내지 200 g 규모로 먼저 용융시켰는데, 이때 기포 또는 줄무늬의 형성 없이 매우 우수한 용융이 가능하였다. 실시예 10, 14 및 48에서, 당 또한 환원제로서 원재료에 첨가하였다.
- [0105] 출발 유리를 물에 부어 유리 프릿을 생성한 후, 임의로 균질화를 위해 지속 시간 t_s 동안 온도 T_s 에서 다시 한번 용융시켰다. 그 다음, 생성된 출발 유리 용융물을 흑연 주형에 부어 단일체형 유리 블록을 생성하였다.
- [0106] 지속시간 t_{kb} 동안 온도 T_{kb} 에서 수득된 유리 블록의 1차 열처리하는 유리의 이완 및 핵을 가진 유리의 형성을 야기하였다. 실온에서 X-선 회절 연구에 의해 확인된 바와 같이, 이 유핵 유리를 지속시간 t_{c1} 동안 온도 T_{c1} 에서 추가 열처리로 결정화하여, 주결정상으로서 메타규산리튬 또는 이규산리튬을 가진 유리 세라믹을 형성하였다. 일부 경우, 지속시간 t_{c2} 동안 온도 T_{c2} 에서 추가 열처리를 후속 수행하여, 주결정상으로서 이규산리튬을 가진 유리 세라믹을 생성하였다.
- [0107] 결정상의 양을 X-선 회절로 측정하였다. 이를 위해, 각각의 유리 세라믹의 분말을 연삭 및 체질(< 45 μm)로 제조하고 내부 표준물인 Al_2O_3 (Alfa Aesar, 제품 번호 42571)과 80 중량% 유리 세라믹 대 20 중량% Al_2O_3 의 비로 혼합하였다. 최상의 가능한 혼합을 달성하기 위해 혼합물을 아세톤으로 슬러리화하였다. 그 다음, 혼합물을 약 80°C에서 건조시켰다. 이어서, $\text{CuK}\alpha$ 방사선 및 0.014° 2θ 의 단계 크기를 이용하여 10° 내지 100° 2θ 의 범위에서 브루커(Bruker) D8 어드밴스(Advance) 회절계를 이용하여 회절도를 기록하였다. 그 후, 리트펠트 방법을 이용하는 브루커의 TOPAS 5.0 소프트웨어를 사용하여 이 회절도를 분석하였다. 피크의 강도를 Al_2O_3 의 강도와 비교함으로써, 상 분율을 측정하였다.
- [0108] ISO 6872(2015)(피스톤-온-쓰리-볼 시험)에 따라 이축 파괴 강도를 측정하기 위해, 홀더를 이완된 유핵 유리의 블록에 결합시킨 후, CAD/CAM 연삭 유닛(Sirona InLab)을 이용하여 이 블록을 기계가공하였다. 다이아몬드 코팅된 연삭 공구를 이용하여 연삭 공정을 수행하였다. 생성된 소판을 지속시간 t_{c1} 동안 온도 T_{c1} 에서 표에 표시된 바와 같이 열처리한 후, 다이아몬드 휠을 이용하여 결정화된 소판을 1.2 ± 0.2 mm의 두께로 연마하였다. 이로써 준비된 표본에 대해 이축 파괴 강도를 측정하였다.
- [0109] 생성된 유리 세라믹에 대해 330 내지 780 MPa의 높은 이축 파괴 강도가 측정되었다.
- [0110] 파괴 인성을 ISO 6872(2015)(SEVNB 방법)에 따라 측정하였고, 생성된 유리 세라믹에 대해 2 내지 $3.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 의 높은 파괴 인성이 측정되었다.
- [0111] 화학적 안정성 시험을 ISO 6872(2015)에 따라 수행하였고, 생성된 유리 세라믹은 100 g/cm^2 미만의 산 용해도를 보였다.
- [0112] CAD/CAM 지원 기계가공으로 생성된 유리 및 유리 세라믹으로부터 치아 크라운을 제작하였고, 이 크라운을 임의로 표 I에 표시된 조건 하에 추가로 최종 결정화하였다.

[0113]

[표 1]

실시에 번호	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
조성	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%
SiO ₂	75.89	78.29	78.29	79.05	79.05	79.05	79.05	79.05	79.05	79.05
Li ₂ O	15.72	16.20	16.20	16.37	16.37	16.37	16.37	16.37	16.37	16.37
CuO	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
SnO	0.50	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
K ₂ O	4.04	1.79	1.79	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82
Al ₂ O ₃	3.55	2.91	2.91	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95
Σ	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
T _f /°C	461.5	454.2	454.2	454.2	454.2	454.2	454.2	454.2	454.2	454.2
T _i /°C	1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1650+1650	1650
t _i /분	60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60
T ₆₀ /°C	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480
t ₆₀ /분	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
T ₉₀ /°C	880	830	950	830	860	950	550	970	950	950
t ₉₀ /분	10	10	10	10	10	10	10	1	10	10
T ₉₅ /°C							950			
t ₉₅ /분							10			
주결정상 (중량%)	Li ₂ SiO ₅ (33.7)	Li ₂ SiO ₅	Li ₂ SiO ₅	Li ₂ SiO ₅ (39.2)	Li ₂ SiO ₅ (66.2)	Li ₂ SiO ₅ (75.4)	Li ₂ SiO ₅	Li ₂ SiO ₅ (73.2)	Li ₂ SiO ₅ (73.2)	Li ₂ SiO ₅ (75.1)
다른 결정상 (중량%)	Li ₂ SiO ₅ (14.9) 석영 (0.8)	Li ₂ SiO ₅ 석영 크리스토팔라이트	Li ₂ SiO ₅	Li ₂ SiO ₅ (14.4) 크리스토팔라이트 (2.6)	Li ₂ SiO ₅ (1.3) 석영 (0.7)			Li ₂ SiO ₅ (0.8)	Li ₂ SiO ₅ (0.3)	Li ₂ SiO ₅ (0.7)
K _{IC} (MPa*mm ^{0.5})	2.1 ± 0.2	2.0 ± 0.4	3.0 ± 0.1		3.2 ± 0.1	3.0 ± 0.1		3.2 ± 0.2	3.0 ± 0.1	2.9 ± 0.2
화학적 안정성 (μg/cm ²)		40	7	54		7				
σ _{break} (MPa)	381 ± 71	439 ± 69	532 ± 35	465 ± 80	780 ± 139	550 ± 40		543 ± 199	594 ± 23	756 ± 53

[0114]

실시예 번호	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
조성	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%
SiO ₂	79.83	79.42	79.56	79.56	79.56	79.56	75.80	75.45	74.70	73.11
Li ₂ O	16.53	16.45	16.48	16.48	16.48	16.48	15.70	15.63	15.48	15.14
CuO	0.31	0.15	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07
SnO	0.52	0.26	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.12	0.13	0.12
Na ₂ O							4.71			
K ₂ O	1.83		1.80	1.80	1.80	1.80	1.72	1.71	1.69	1.66
C ₅₃ O								5.17		
ZnO									6.10	
Al ₂ O ₃	0.98	3.72	1.95	1.95	1.95	1.95	1.86	1.85	1.83	1.79
Y ₂ O ₃										8.11
Σ	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
T _g /°C	452.7	462	451.7	465.4	451.7	451.7	428.3	459.5	453.1	482.8
T _{1/2} /°C	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1650	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500
t ₁ /분	60+60	60+60	60+60	60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60
T _{1/2} /°C	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480
t ₁₀ /분	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
T _{ca} /°C	970	920	950	950	550	970	900	950	950	930
t _{ca} /분	10	10	10	10	10	1	10	10	10	10
T _{ca} /°C					950					
t _{ca} /분					10					
주결정상 (중량%)	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃
다른 결정상 (중량%)		Li ₂ SiO ₃ 석영 Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·7.5SiO ₂	Li ₂ SiO ₃ (7±0)		Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃
K _{IC} (MPa·m ^{0.5})	3.0±0.1		2.8±0.2			2.8±0.3				Li ₂ SiO ₃ 석영
화학적 안정성(μg/cm ²)	31									
σ _{max} (MPa)	494 ± 52		387 ± 42			311 ± 97				

[0115]

실시에 번호	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
조성	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%
SiO ₂	70.56	75.67	73.79	73.29	74.77	75.9	75.32	76.15	79.47	79.5589
Li ₂ O	14.62	15.67	15.28	15.18	15.49	15.72	15.6	15.77	16.46	16.48
CuO	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08
SnO	0.12	0.12	0.12	0.12	0.13	0.13	0.12	0.12	0.13	0.13
K ₂ O	1.60	1.72	1.67	1.66	1.70	1.72	1.71	1.73	1.80	1.80
Al ₂ O ₃	1.73	1.86	1.81	1.80	1.84	1.86	1.85	1.87	1.95	1.95
La ₂ O ₃	11.30									
ZrO ₂					6.00	4.60				
TiO ₂										
AgCl				7.88					0.11	0.0011
Ta ₂ O ₅										
Nb ₂ O ₅		4.89								
MoO ₃							5.33			
WO ₃								4.29		
P ₂ O ₅			7.26							
Σ	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
T _g /°C	466.8	474.5	465.2	467.3	480.4	468.4	460.5	464.6	454.6	454.9
T _f /°C	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500
t _g /분	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60
T ₉₀ /°C	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480
t ₉₀ /분	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
T _{ca} /°C	920	920	950	950	910	950	950	950	950	500
t _{ca} /분	10	10	10	10	10	10	10	10	10	60
T _{cc} /°C										970
t _{cc} /분										10
주결정상 (중량%)	Li ₂ SiO ₅	Li ₂ SiO ₅	Li ₂ SiO ₅	Li ₂ SiO ₅	Li ₂ SiO ₅	Li ₂ SiO ₅	Li ₂ SiO ₅	Li ₂ SiO ₅	Li ₂ SiO ₅	Li ₂ SiO ₅
다른 결정상 (중량%)	Li ₂ SiO ₃ La ₂ Si ₂ O ₇	(Li _{0.988} Nb _{0.012})NbO ₃ 석영 Li ₂ SiO ₃	크리스토폴라이트 Li ₃ PO ₄	LiTaO ₃ 석영	TiO ₂	Li ₂ SiO ₃ 석영	Li ₂ MnO ₄ 석영 크리스토폴라이트	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃
K _{ic} (MPa·m ^{0.5})	3.1 ± 0.1		2.5 ± 0.2							
화학적 안정성 (μg/cm ²)										
σ _{max} (MPa)	331 ± 85		557 ± 58							

[0116]

실시예 번호	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
조성	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%
SiO ₂	79.54	78.69	77.87	79.32	79.35	77.52	78.73	72.51	76.94	73.36
Li ₂ O	16.47	16.31	16.13	16.43	16.44	16.07	16.30	15.02	15.94	15.2
CuO	0.08	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	0.45	0.08	0.08	0.07
SnO	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.77	0.13	0.13	0.12
K ₂ O	1.80	1.79	1.77	1.80	1.80	1.77	1.81	1.79	1.82	1.74
MgO										
CaO								8.53		
SiO										
Al ₂ O ₃	1.95	1.94	1.92	1.95	1.95	1.91	1.94	1.94	1.97	1.88
Er ₂ O ₃				0.29						
MnO ₂	0.03									
Dy ₂ O ₃		1.06								
Tb ₂ O ₃			2.11							
Pr ₂ O ₃					0.25					
Nd ₂ O ₃						2.52				
Σ	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
T _g /°C	455.8	461.7	463.7	463.5	460.3	459.8	457.9	460.6	454.9	455.6
T _{1/2} /°C	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1500
t _{1/2} /분	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60
T ₁₀₀ /°C	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480
t ₁₀₀ /분	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
T ₁₀₀ /°C	950	950	950	970	970	950	950	850	940	930
t ₁₀₀ /분	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
T ₁₀₀ /°C										
t ₁₀₀ /분										
주결정상 (중량%)	Li ₃ Si ₂ O ₆	Li ₃ Si ₂ O ₆	Li ₃ Si ₂ O ₆	Li ₃ Si ₂ O ₆	Li ₃ Si ₂ O ₆	Li ₃ Si ₂ O ₆	Li ₃ Si ₂ O ₆ (68.7)	Li ₃ Si ₂ O ₆	Li ₃ Si ₂ O ₆	Li ₃ Si ₂ O ₆
다른 결정상 (중량%)								Li ₂ SiO ₅ Li ₂ SiO ₅ Ca ₂ SiO ₅	Li ₂ SiO ₅	Li ₂ SiO ₅
K _{IC} (MPa ^{*m^{0.5})}										
화학적 안정성(μg/cm ²)										
σ _{max} (MPa)		390 ± 116								

[0117]

실시에 번호	41	42	43	44	45	46	47	48
조성	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%
SiO ₂	74.17	76.92	78.73	79.05	79.56	78.73	87.82	79.7159
Li ₂ O	21.69	15.93	16.30	16.37	16.48	16.3	7.94	16.51
CuO	0.08	0.30	0.31	0.30	0.08	0.45	0.28	0.0015
SnO	0.13	0.51	0.52	0.51*	0.13*	0.77*	0.48	0.0026
K ₂ O	1.89	1.77	1.81	1.82	1.8	1.81	1.68	1.81
Al ₂ O ₃	2.04	1.93	1.96	1.95	1.95	1.94	1.80	1.96
B ₂ O ₃		2.64						
F			0.37					
Σ	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
T _g /°C	433.6	457.9	453.6				489.3	462.9
T ₁ /°C	1500+1500	1500+1500	1500+1500	1500+1650	1650+1650	1650+1650	1650+1650	1650
t ₁ /분	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60+60	60
T ₁₆₀ /°C	450	470	480	480	480	480	520	480
t ₁₆₀ /분	10	10	10	10	10	10	10	10
T ₂₁ /°C	950	550	550	950	950	950	930	950
t ₂₁ /분	10	60	60	10	10	10	10	10
T ₂₁ /°C		900	900					
t ₂₁ /분		1	1					
주결정상 (중량%)	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅
다른 결정상 (중량%)	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅ 석영	Li ₂ SiO ₃ 석영				석영	크리스탈라이트
K _{IC} (MPa * m ^{0.5})				3.1 ± 0.1	3.0 ± 0.1			
화학적 안정성(μg/cm ²)				595 ± 100	461 ± 26			
σ _{max} (MPa)								

* SnO 을 출발 재료로서 사용하였다.