



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월17일
(11) 등록번호 10-1799026
(24) 등록일자 2017년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61C 13/08 (2006.01) C03C 3/087 (2006.01)
C03C 3/095 (2006.01) C03C 4/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61C 13/08 (2013.01)
A61C 13/082 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0113190
(22) 출원일자 2016년09월02일
심사청구일자 2016년09월02일
(56) 선행기술조사문헌
KR101616947 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
순천향대학교 산학협력단
충청남도 아산시 신창면 순천향로 22, 순천향대학교내
(72) 발명자
방재철
서울특별시 서초구 명달로11길 20, 5차 602호
송영주
서울특별시 광진구 긴고랑로1길 55, 6동 606호
(74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 양성연

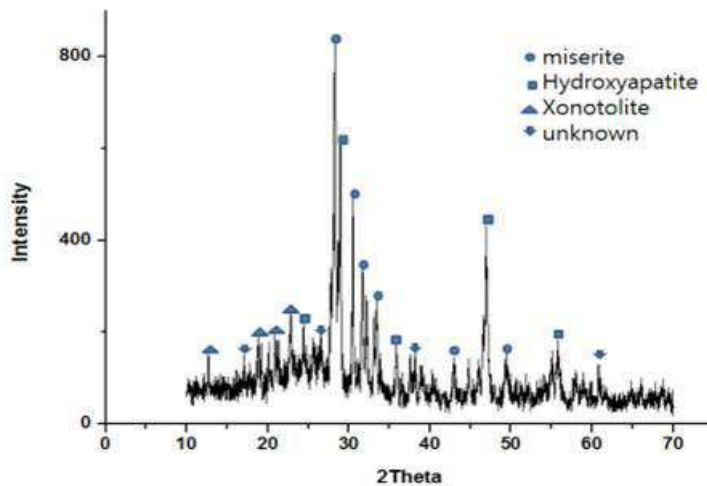
(54) 발명의 명칭 **인공치아용 미저라이트계 결정화 유리 및 이의 착색 방법**

(57) 요약

결정화 유리의 제조시 소량의 착색 첨가제 분말을 단순히 첨가하는 것에 의해 물성을 저하시키지 않으면서 균일한 색상을 구현할 수 있는 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리 및 이의 착색 방법에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리는 치아색상 기준표인 비타셰이드 가이드(Vita shade guide)의 A, B, C, D 계열의 색상 중 어느 하나로 착색이 이루어진 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리로서, 미저라이트(miserite) 결정상이 주상이고, 추가적인 상으로 하이드록시에퍼타이트(hydroxyapatite) 결정상 및 소노토라이트(xonotolite) 결정상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도6



- (52) CPC특허분류
C03C 3/087 (2013.01)
C03C 3/095 (2013.01)
C03C 4/02 (2013.01)

박승범

충청남도 천안시 서북구 불당17길 14, 102동 402호

- (72) 발명자
성시원
인천광역시 부평구 부영로 196, 1동 104호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	C0331692
부처명	중소기업청
연구관리전문기관	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	산학협력기술개발사업
연구과제명	인공치아용 고기능/고심미성 글라스 세라믹의 신조성 및 공정개발
기여율	1/1
주관기관	순천향대학교 산학협력단
연구기간	2015.09.01 ~ 2016.08.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

(a) SiO₂, CaO, CaF₂ 및 K₂O를 포함하는 유리원료 분말 및 착색 첨가제 분말을 건조한 후, 칭량하여 불밀링을 실시하는 단계;

(b) 상기 불밀링을 마친 유리원료 분말 및 착색 첨가제 분말을 도가니에 투입한 후, 950 ~ 1050℃에서 1 ~ 3시간 동안 하소한 후, 상온까지 노냉 방식으로 냉각하는 단계;

(c) 상기 하소 분말을 용융시켜 유리를 형성하는 단계;

(d) 상기 유리를 450 ~ 550℃로 예열된 몰드에 부은 후, 450 ~ 550℃에서 1 ~ 3시간 동안 열응력 제거 열처리를 실시한 후, 상온까지 냉각하는 단계; 및

(e) 상기 유리를 결정화 열처리를 실시한 후, 상온까지 냉각하여 결정화 유리를 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 (c) 단계에서, 상기 용융은 8 ~ 12℃/min의 속도로 1300 ~ 1400℃까지 승온시킨 후, 상기 1300 ~ 1400℃에서 10 ~ 60분 동안 실시하고,

상기 (e) 단계에서, 상기 결정화 열처리는 580 ~ 630℃에서 30분 ~ 120분 동안 열처리하는 핵생성 열처리와, 780 ~ 860℃에서 3 ~ 7 시간 동안 열처리하는 1차 결정화 열처리와, 1000 ~ 1080℃에서 3 ~ 7 시간 동안 열처리하는 2차 결정화 열처리를 포함하는 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리의 착색 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서,

상기 유리원료 분말은

SiO₂ : 50 ~ 55 중량%, CaO : 24 ~ 30 중량%, CaF₂ : 10 ~ 15 중량% 및 K₂O : 5 ~ 10 중량%의 조성으로 칭량하는 것을 특징으로 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리의 착색 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서,

상기 착색 첨가제 분말은

Er₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Mn₂O₃, V₂O₅, CuO 및 CeO₂ 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리의 착색 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서,

상기 착색 첨가제 분말은

상기 유리원료 분말 100 중량부에 대하여, 0.001 ~ 5 중량부로 첨가하는 것을 특징으로 하는 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리의 착색 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리의 착색 방법으로 제조되어, 치아색상 기준표인 비타셰이드 가이드(Vita shade guide)의 A, B, C, D 계열의 색상 중 어느 하나로 착색이 이루어진 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리로서,

미저라이트(miserite) 결정상이 주상이고, 추가적인 상으로 하이드록시에퍼타이트(hydroxyapatite) 결정상 및 소노토라이트(xonotolite) 결정상을 포함하는 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 결정화 유리는

비커스경도 6.5 ~ 7.2GPa, 파괴인성 2.5 ~ 3.2MPa·m⁻², 굴곡강도 300 ~ 360MPa 및 1mm 두께 기준 가시광 투과율 30 ~ 40%를 갖는 것을 특징으로 하는 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리 및 이의 착색 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 결정화 유리의 제조시 소량의 착색 첨가제 분말을 단순히 첨가하는 것에 의해 물성을 저하시키지 않으면서 균일한 색상을 구현할 수 있는 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리 및 이의 착색 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자연치 색은 인종이나 나이에 따라 상당히 다양하기 때문에 환자별 기준 자연치에 정확하게 색조화를 달성하는 것은 매우 중요한 사항이다. 현재, 인공치아로 널리 상용화되어 있는 안정화 지르코니아는 투광도가 거의 없어 심미성이 떨어지고, 또한 자체 고유의 색이 있어 색상구현이 어려운 문제가 있다.

[0003] 한편, 결정화 유리의 특성상 적당한 가시광선 투광도가 있기에 심미성이 우수하고, 기계적 물성이 우수하여 최근에 사용이 증가되고 있는 리튬디실리케이트계(lithium disilicate) 결정화 유리의 경우에는 고유의 색상이 있기 때문에 역시 색상 구현과 조절에 어려움이 있다.

[0004] 따라서, 최근에는 인공치아용 결정화 유리로 리튬디실리케이트계에 거의 한정되어 있는 상황에서 새로운 종류의 인공치아용 결정화 유리를 연구하고자 하는 노력이 활발히 진행되고 있다.

[0005] 관련 선행문헌으로는 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0063526호(2014.05.27. 공개)가 있으며, 상기 문헌에는 세라믹, 글라스 세라믹, 또는 글라스의 도핑 또는 착색 방법이 기재되어 있다.

[0006] 상술한 선행문헌의 경우에는 착색 원소가 함유된 용액을 제조(상응하는 금속염을 상응하는 용매에 용해하여 제조)하여 분무하는 방식도 있으나, 이 경우 제조 공정이 한 단계 더 추가되는 단점이 있으며, 색상이 불균일하게

구현될 가능성이 높다는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 인공치아로 사용되기에 필요한 기계적 물성을 충족시키는 동시에 결정화되었을 때, 밝은 흰색 이기에 색상 구현과 조절이 용이한 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리 및 이의 착색 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리의 착색 방법은 (a) SiO_2 , CaO , CaF_2 및 K_2O 를 포함하는 유리원료 분말 및 착색 첨가제 분말을 건조한 후, 칭량하여 불밀링을 실시하는 단계; (b) 상기 불밀링을 마친 유리원료 분말 및 착색 첨가제 분말을 도가니에 투입한 후, 950 ~ 1050℃에서 1 ~ 3시간 동안 하소한 후, 상온까지 냉각하는 단계; (c) 상기 하소 분말을 용융시켜 유리를 형성하는 단계; (d) 상기 유리를 450 ~ 550℃로 예열된 몰드에 부은 후, 450 ~ 550℃에서 1 ~ 3시간 동안 열응력 제거 열처리를 실시한 후, 상온까지 냉각하는 단계; 및 (e) 상기 유리를 결정화 열처리를 실시한 후, 상온까지 냉각하여 결정화 유리를 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리는 치아색상 기준표인 비타셰이드 가이드(Vita shade guide)의 A, B, C, D 계열의 색상 중 어느 하나로 착색이 이루어진 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리로서, 미저라이트(miserite) 결정상이 주상이고, 추가적인 상으로 하이드록시에피타이트(hydroxyapatite) 결정상 및 소노토라이트(xonotolite) 결정상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리 및 이의 착색 방법은 인공치아용 결정화 유리의 제조 시 유리원료 분말에 소량의 착색 첨가제 분말을 단순히 첨가하는 방식으로 착색이 이루어지므로, 인공치아용 결정화 유리 본연의 물성을 저하시키지 않으면서 균일한 색상을 구현할 수 있으므로, 인공치아의 코핑, 크라운 등의 소재로 활용하기에 적합하다.

[0011] 이 결과, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리는 치아색상 기준표인 비타셰이드 가이드(Vita shade guide)의 A, B, C, D 계열의 색상 중 어느 하나로 착색이 이루어지며, 미저라이트(miserite) 결정상이 주상이고, 추가적인 상으로 하이드록시에피타이트(hydroxyapatite) 결정상 및 소노토라이트(xonotolite) 결정상을 포함한다.

[0012] 또한, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리는 비커스경도 6.5 ~ 7.2GPa, 파괴인성 2.5 ~ 3.2MPa·m⁻², 굴곡강도 300 ~ 360MPa 및 1mm 두께 기준 가시광 투과율 30 ~ 40%을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1는 본 발명의 실시예에 따른 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리의 착색 방법을 나타낸 공정 순서도.

도 2는 치아색상 기준표인 비타셰이드 가이드를 나타낸 도면.

도 3은 실시예 1 ~ 9에 따른 시편의 결정화 열처리 전과 후를 나타낸 도면.

도 4는 실시예 10 ~ 18에 따른 시편의 결정화 열처리 전과 후를 나타낸 도면.

도 5는 실시예 19 ~ 26에 따른 시편의 결정화 열처리 전과 후를 나타낸 도면.

도 6은 실시예 1에 따른 시편의 XRD 측정 결과를 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0015] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리 및 이의 착색 방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0016] 도 1는 본 발명의 실시예에 따른 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리의 착색 방법을 나타낸 공정 순서도이다.
- [0017] 도 1를 참조하면, 도시된 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리의 착색 방법은 건조 및 불밀링 단계(S110), 하소 단계(S120), 용융 단계(S130), 열응력 제거 열처리 단계(S140) 및 결정화 열처리 단계(S150)를 포함한다.
- [0018] 건조 및 불밀링
- [0019] 건조 및 불밀링 단계(S110)에서는 SiO₂, CaO, CaF₂ 및 K₂O를 포함하는 유리원료 분말 및 착색 첨가제 분말을 건조한 후, 칭량하여 불밀링을 실시한다.
- [0020] 이때, 건조는 유리원료 분말 및 착색 첨가제 분말의 수분을 제거하기 위한 목적으로 실시되는 것으로, 100 ~ 150℃에서 30 ~ 120분 동안 실시하는 것이 바람직하다.
- [0021] 이러한 유리원료 분말은 화학조성식이 [KCa₅(Si₂O₇)(Si₆O₁₅)(OH)F]인 미저라이트 결정상이 주상을 갖는 결정화 유리를 제조하기 위해, SiO₂, CaO, CaF₂ 및 K₂O를 포함하는 혼합 분말을 이용하였다.
- [0022] 보다 구체적으로, 유리원료 분말은 SiO₂ : 50 ~ 55 중량%, CaO : 24 ~ 30 중량%, CaF₂ : 10 ~ 15 중량% 및 K₂O : 5 ~ 10 중량%의 조성으로 칭량하는 것이 바람직하다.
- [0023] SiO₂는 유리 망상 구조를 형성하는 역할을 하며, 미저라이트 결정상의 주성분 이다. 이러한 SiO₂는 유리원료 분말 전체 중량의 50 ~ 55 중량%의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다. SiO₂의 첨가량이 50 중량% 미만일 경우, 미저라이트 결정상이 형성되기 어려우며, 과도한 결정화로 유리의 광 투과율이 저하될 수 있다. 반대로, SiO₂의 첨가량이 55 중량%를 초과하는 경우, 결정화가 잘 진행되지 않으며, 특히 미저라이트 결정상은 형성되기 어렵고, 강도 및 인성이 불충분할 수 있다.
- [0024] CaO는 미저라이트 결정상의 주성분으로써, 유리원료 분말 전체 중량의 24 ~ 30 중량%의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다. CaO의 첨가량이 24 중량% 미만일 경우에는 미저라이트 결정상이 형성되기 어렵다. 반대로, CaO의 첨가량이 30 중량%를 초과할 경우에는 강도 확보에 어려움이 따를 수 있다.
- [0025] CaF₂는 미저라이트 결정상의 주성분이며, 또한 치아 우식증 예방 및 미생물 번식 억제 효과를 발휘하기 위한 목적으로 첨가된다. 이러한 CaF₂는 유리원료 분말 전체 중량의 10 ~ 15 중량%의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다. CaF₂의 첨가량이 10 중량% 미만일 경우에는 미저라이트 결정상이 형성되기 어렵고, 치아 우식증 예방 및 미생물 번식 억제 효과를 제대로 발휘하는데 어려움이 따를 수 있다. 반대로, CaF₂의 첨가량이 15 중량%를 초과할 경우에는 제조 비용만을 상승시키는 요인으로 작용할 수 있으므로, 경제적이지 못하다.
- [0026] K₂O는 유리 형성을 위한 용융시 용융성을 향상시키고, 미저라이트 결정상의 형성을 촉진하는 역할을 한다. 이러한 K₂O는 유리원료 분말 전체 중량의 5 ~ 10 중량%의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다. K₂O의 첨가량이 5 중량% 미만일 경우에는 그 첨가량이 미미하여 용융성 향상 효과가 거의 나타나지 않고, 미저라이트 결정상이 형성

되기 어렵다. 반대로, K₂O의 첨가량이 10 중량%를 초과할 경우에는 강도를 저하시키는 요인으로 작용할 수 있다.

- [0027] 도 2는 치아색상 기준표인 비타셰이드 가이드를 나타낸 도면이다.
- [0028] 도 2를 참조하면, 착색 첨가제 분말은 치아색상 기준표인 비타셰이드 가이드(Vita shade guide)의 A, B, C, D 계열의 색상을 구현할 수 있도록 물성을 저하시키지 않는 범위 내에서 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0029] 이때, 본 발명에서는 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리의 제조시 출발 물질인 유리원료 분말만으로 결정화 열처리를 실시하여 결정화되었을 시에는 밝은 흰색을 나타내기 때문에, 유리원료 분말에 소량의 착색 첨가제 분말을 단순히 첨가하는 방식으로 착색을 실시하게 되면 인공치아용 결정화 유리 본연의 물성을 저하시키지 않으면서 균일한 색상 구현이 용이하면서 우수한 심미성을 발휘할 수 있다.
- [0030] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리의 착색 방법은 유리원료 분말에 착색 첨가제 분말을 직접 혼합하여 용융시키는 방식으로 착색이 이루어지므로, 분무 코팅과 같은 별도의 공정이 생략될 수 있을 뿐만 아니라, 균일한 색상을 구현하는 것이 가능해질 수 있다.
- [0031] 이러한 착색 첨가제 분말로는 Er, Fe, Cr, Mn, V, Cu, Ce 등에서 선택된 1종 이상의 산화물을 이용될 수 있으며, 보다 구체적으로는 Er₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Mn₂O₃, V₂O₅, CuO 및 CeO₂ 중 1종 이상이 이용될 수 있다.
- [0032] 이때, 착색 첨가제 분말은 유리원료 분말 100 중량부에 대하여, 0.001 ~ 5 중량부로 첨가하는 것이 바람직하다. 착색 첨가제 분말의 첨가량이 유리원료 분말 100 중량부에 대하여, 0.001 중량부 미만일 경우에는 그 첨가량이 미미하여 착색 효과를 제대로 발휘하는데 어려움이 따를 수 있다. 반대로, 착색 첨가제 분말의 첨가량이 유리원료 분말 100 중량부에 대하여, 5 중량부를 초과할 경우에는 더 이상의 효과 상승 없이 제조 비용만을 상승시키는 요인으로 작용할 수 있으며, 결정화 유리의 기계적 물성을 저하시키는 문제를 야기할 수 있다.
- [0033] 하소
- [0034] 하소 단계(S120)에서는 볼밀링을 마친 유리원료 분말 및 착색 첨가제 분말을 도가니에 투입한 후, 950 ~ 1050℃에서 1 ~ 3시간 동안 하소한 후, 상온까지 냉각한다.
- [0035] 이와 같이, 950 ~ 1050℃에서 1 ~ 3시간 동안 하소하게 되면, 불순물인 유기물 성분이 태워져서 외부로 배출될 수 있고, 이산화탄소 가스도 발생하여 외부로 배출될 수 있게 된다.
- [0036] 만일, 하소 온도가 950℃ 미만이거나, 하소 시간이 1 시간 미만일 경우에는 유기물 성분 및 이산화탄소가 완벽하게 제거되지 않고 잔류하게 되는데 기인하여, 후속으로 실시되는 결정화 열처리시 결정화 유리의 물성을 저하시키는 요인으로 작용할 수 있다. 반대로, 하소 온도가 1050℃를 초과하거나, 하소 시간이 3시간을 초과할 경우에는 더 이상의 효과 상승 없이 생산 수율을 저해하는 요인으로 작용할 수 있으므로, 바람직하지 못하다.
- [0037] 이때, 냉각은 노냉(cooling in furnace) 방식으로 수행되는 것이 바람직하다. 공냉 또는 수냉을 적용할 경우 유리에 내부응력이 심하게 형성되어 경우에 따라서는 크랙이 발생할 수 있는 바, 유리의 냉각은 노냉이 바람직하다. 여기서, 상온은 1 ~ 40℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 용융
- [0039] 용융 단계(S130)에서는 하소 분말을 용융시켜 유리를 형성한다.
- [0040] 이때, 용융은 하소가 끝난 유리를 용융로에 투입하여 8 ~ 12℃/min의 속도로 1300 ~ 1400℃까지 승온시킨 후, 1300 ~ 1400℃에서 10 ~ 60분 동안 실시하는 것이 바람직하다.
- [0041] 본 단계에서, 승온 속도가 8℃/min 미만으로 너무 느린 경우에는 시간이 오래 걸려 생산성이 떨어진다. 반대로, 승온 속도가 12℃/min를 초과하여 너무 빠른 경우에는 유리원료 분말 및 착색 첨가제 분말의 휘발량이 많아져서 결정화 유리의 물성을 저하시키는 요인으로 작용할 수 있으므로, 바람직하지 못하다.
- [0042] 이때, 용융 온도가 1300℃ 미만이거나, 용융 시간이 10분 미만일 경우에는 유리원료 분말 및 착색 첨가제 분말

이 완벽하게 용융되지 못하여 성형성을 저하시키는 문제가 있다. 반대로, 용융 온도가 1400℃를 초과하거나, 용융 시간이 60분을 초과할 경우에는 과도한 에너지 및 시간이 필요하므로 경제적이지 못하다.

[0043] 열응력 제거 열처리

[0044] 열응력 제거 열처리 단계(S140)에서는 유리를 450 ~ 550℃로 예열된 몰드에 부은 후, 450 ~ 550℃에서 1 ~ 3시간 동안 열응력 제거 열처리를 실시한 후, 상온까지 냉각한다.

[0045] 이때, 열응력 제거 열처리 온도가 450℃ 미만이거나, 열응력 제거 열처리 시간이 1시간 미만일 경우에는 유리의 열응력을 완벽하게 제거하는데 어려움이 따를 수 있다. 반대로, 열응력 제거 열처리 온도가 550℃를 초과하거나, 열응력 제거 열처리 시간이 3시간을 초과할 경우에는 과도한 에너지 및 시간이 소요되므로 경제적이지 못하며, 원하지 않는 결정상의 형성을 초래할 수 있다.

[0046] 결정화 열처리

[0047] 결정화 열처리 단계(S150)에서는 유리에 대하여 결정화 열처리를 실시한 후, 상온까지 냉각하여 결정화 유리를 형성한다.

[0048] 이때, 결정화 열처리는 580 ~ 630℃에서 30분 ~ 120분 동안 열처리하는 핵생성 열처리 과정과, 780 ~ 860℃에서 3 ~ 7 시간 동안 열처리하는 1차 결정화 열처리 과정과, 1000 ~ 1080℃에서 3 ~ 7 시간 동안 열처리하는 2차 결정화 열처리 과정으로 세분화될 수 있다.

[0049] 이와 같이, 핵생성 열처리 과정, 1차 결정화 열처리 과정 및 2차 결정화 열처리 과정의 3단계의 다단 열처리를 수행할 경우, 1단 열처리에 비하여 보다 안정적으로 결정화 유리를 제조하는 것이 가능해질 수 있다.

[0050] 이때, 2차 결정화 열처리 온도가 1000℃ 미만이거나, 2차 결정화 열처리 시간이 3시간 미만일 경우에는 불완전한 열처리로 인하여 결정화가 불충분할 수 있다. 반대로, 2차 결정화 열처리 온도가 1080℃를 초과하거나, 2차 결정화 열처리 시간이 7시간을 초과할 경우에는 과도한 열처리로 인한 입자 성장으로 인해 기계적 물성이 저하되는 문제를 야기할 수 있다.

[0051] 지금까지 살펴본 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리의 착색 방법은 인공치아용 결정화 유리의 제조 시 유리원료 분말에 소량의 착색 첨가제 분말을 단순히 첨가하는 방식으로 착색이 이루어지므로, 인공치아용 결정화 유리 본연의 물성을 저하시키지 않으면서 균일한 색상을 구현할 수 있으므로, 인공치아의 코핑, 크라운 등의 소재로 활용하기에 적합하다.

[0052] 이 결과, 본 발명의 실시예에 따른 방법으로 제조된 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리는 치아색상 지표인 비타셰이드 가이드(Vita shade guide)의 A, B, C, D 계열의 색상 중 어느 하나로 착색이 이루어지며, 미저라이트(miserite) 결정상이 주상이고, 추가적인 상으로 하이드록시에피타이트(hydroxyapatite) 결정상 및 소노토틀라이트(xonotolite) 결정상을 포함한다.

[0053] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 방법으로 제조된 인공치아용 미저라이트계 결정화 유리는 비커스경도 6.5 ~ 7.2GPa, 파괴인성 2.5 ~ 3.2MPa·m⁻², 굴곡강도 300 ~ 360MPa 및 1mm 두께 기준 가시광 투과율 30 ~ 40%을 나타낸다.

[0054] 실시예

[0055] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 설명한다. 하지만 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허 청구 범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0056] 1. 시편 제조

- [0057] 표 1의 조성 및 공정 조건으로 실시예 1 ~ 26에 따른 인공치아용 결정화 유리의 착색 시편을 제조하였다.
- [0058] 이때, 실시예 1 ~ 26에 따른 시편은 수분 제거를 위해 유리원료 분말 및 착색 첨가제 분말을 건조기에 투입한 후, 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다.
- [0059] 이후, 건조된 유리원료 분말 및 착색 첨가제 분말을 표 1의 조성에 맞게 칭량한 후, 24시간 동안 건식 볼밀링을 실시하였다.
- [0060] 볼밀링이 끝난 유리원료 분말 및 착색 첨가제 분말을 체에 걸러낸 후, 백금 도가니에 담았다.
- [0061] 다음으로, 하소를 위해 백금 도가니를 전기로에 투입하여 10℃/min의 승온 속도로 1000℃까지 승온시킨 후, 1000℃에서 1시간 30분 동안 유지시킨 다음, 상온(15℃)까지 노냉을 실시하여 유리를 형성하였다.
- [0062] 하소가 끝난 유리를 용융로에 투입하여 10℃/min의 승온 속도로 1360℃까지 승온시킨 후, 1360℃에서 30분 동안 유지시켜 용융시켰다.
- [0063] 다음으로, 용융시킨 유리를 500℃로 예열된 그래파이트 몰드(graphite mold)에 부은 후, 그래파이트 몰드를 500℃에서 2시간 동안 유지시켜 열응력 제거 열처리를 진행한 다음, 상온까지 노냉을 실시하였다.
- [0064] 이후, 유리에 대하여 결정화 열처리를 실시한 후, 상온까지 노냉을 실시하여 인공치아용 결정화 유리 착색 시편을 제조하였다.
- [0065] 이러한 결정화 열처리시, 실시예 1 ~ 13에 따른 시편에 대해서는 610℃의 핵생성 온도에서 1시간, 800℃의 1차 결정화온도에서 5시간 및 1010℃의 2차 열처리 온도에서 5시간 동안 열처리하는 3단 열처리를 실시하였다.
- [0066] 그리고, 실시예 14 ~ 26에 따른 시편에 대해서는 610℃의 핵생성 온도에서 1시간, 850℃의 1차 결정화온도에서 5시간 및 1060℃의 2차 열처리 온도에서 5시간 동안 열처리하는 3단 열처리를 실시하였다.

[0067] [표 1]

구 분	유리원료 분말 (wt%)	착색 첨가제 분말		결정화 열처리 온도 (℃)		
		종류	첨가량 (wt%)	핵생성 온도	1차 결정화온도	2차 결정화온도
실시예 1	SiO ₂ -CaO-CaF ₂ -K ₂ O (53,01-26,29-12,91-7,79)	Er ₂ O ₃	0,1	610	800	1010
실시예 2		Er ₂ O ₃	0,5			
실시예 3		Er ₂ O ₃	0,8			
실시예 4		Fe ₂ O ₃	0,1			
실시예 5		Fe ₂ O ₃	0,3			
실시예 6		Fe ₂ O ₃	0,5			
실시예 7		CeO ₂	2			
실시예 8		CeO ₂	3			
실시예 9		Cr ₂ O ₃	0,01			
실시예 10		Cr ₂ O ₃	0,02			
실시예 11		V ₂ O ₅	0,1			
실시예 12		V ₂ O ₅	0,3			
실시예 13		V ₂ O ₅	0,5			
실시예 14	SiO ₂ -CaO-CaF ₂ -K ₂ O (53,01-26,29-12,91-7,79)	Er ₂ O ₃	0,1	610	850	1060
실시예 15		Er ₂ O ₃	0,5			
실시예 16		Er ₂ O ₃	0,8			
실시예 17		Fe ₂ O ₃	0,1			
실시예 18		Fe ₂ O ₃	0,3			
실시예 19		Fe ₂ O ₃	0,5			
실시예 20		CeO ₂	2			
실시예 21		CeO ₂	3			
실시예 22		Cr ₂ O ₃	0,01			
실시예 23		Cr ₂ O ₃	0,02			
실시예 24		V ₂ O ₅	0,1			
실시예 25		V ₂ O ₅	0,3			
실시예 26		V ₂ O ₅	0,5			

[0068]

[0069] 2. 물성 평가

[0070] 표 2는 실시예 1 ~ 26에 따른 인공치아용 결정화 유리 착색 시편에 대한 기계적 물성 및 광학적 물성을 측정된 결과를 나타낸 것이다.

[0071] [표 2]

구 분	비커스 경도 (GPa)	파괴인성 (MPa·m ⁻²)	굴곡강도 (MPa)	가시광투광도 (% , 1mm 두께 시편)
실시예 1	6.7	2.8	321	37
실시예 2	6.7	2.9	324	36
실시예 3	6.8	2.7	320	37
실시예 4	6.7	2.8	319	37
실시예 5	6.8	2.9	322	36
실시예 6	6.9	2.7	321	36
실시예 7	6.7	2.8	320	37
실시예 8	6.8	2.7	322	35
실시예 9	6.8	2.8	321	37
실시예 10	6.7	2.9	322	36
실시예 11	6.8	2.8	321	37
실시예 12	6.7	2.7	320	37
실시예 13	6.8	2.8	319	36
실시예 14	7.0	2.9	326	33
실시예 15	7.1	2.9	327	32
실시예 16	7.0	3.0	325	35
실시예 17	7.1	2.8	326	34
실시예 18	6.9	2.9	327	33
실시예 19	7.0	3.0	328	34
실시예 20	7.0	3.0	326	32
실시예 21	7.1	2.9	325	33
실시예 22	7.0	3.0	324	34
실시예 23	6.9	3.0	326	34
실시예 24	7.0	2.8	327	35
실시예 25	7.1	2.9	325	32
실시예 26	7.0	3.0	324	33

[0072]

[0073] 표 1 및 표 2를 참조하면, 실시예 1 ~ 26에 따른 시편들의 경우, 목표 값에 해당하는 비커스경도 6.5 ~ 7.2GPa, 파괴인성 2.5 ~ 3.2MPa·m⁻², 굴곡강도 300 ~ 360MPa 및 1mm 두께 기준 가시광 투과율 30 ~ 40%을 모두 만족하는 것을 확인할 수 있다.

[0074] 도 3은 실시예 1 ~ 9에 따른 시편의 결정화 열처리 전과 후를 나타낸 도면이고, 도 4는 실시예 10 ~ 18에 따른 시편의 결정화 열처리 전과 후를 나타낸 도면이며, 도 5는 실시예 19 ~ 26에 따른 시편의 결정화 열처리 전과 후를 나타낸 도면이다.

[0075] 도 3 내지 도 5에 도시된 바와 같이, 실시예 1 ~ 26에 따른 시편들의 경우, 착색 첨가제 분말의 종류 및 함량에 따라 다양한 색상으로 착색이 이루어진 것을 확인할 수 있다.

[0076] 따라서, 치아색상 기준표인 비타셰이드 가이드(Vita shade guide)의 A, B, C, D 계열의 색상을 구현할 수 있도록 소량의 착색 첨가제 분말을 직접 첨가할 경우, 인공치아용 결정화 유리 본연의 물성을 저하시키지 않으면서 균일한 색상 구현이 가능하다는 것을 알 수 있다.

[0077] 이때, 실시예 1 ~ 13 및 실시예 14 ~ 26의 경우, 색상이 미세하게 변화된 것을 확인할 수 있는데, 이는 결정화

열처리 조건, 즉 1차 및 2차 결정화 열처리 온도 조건을 변화시킨 데 기인한 것으로 판단된다.

[0078] 한편, 도 6은 실시예 1에 따른 시편의 XRD 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

[0079] 도 6에 도시된 바와 같이, X-선 회절 상분석 결과, 실시예 1에 따른 시편의 경우, 미저라이트(miserite) 결정 피크가 다수 관찰되었고, 하이드록시에피타이트(hydroxyapatite) 결정 피크 및 소노토라이트(xonotolite) 결정 피크가 일부 관찰되었다.

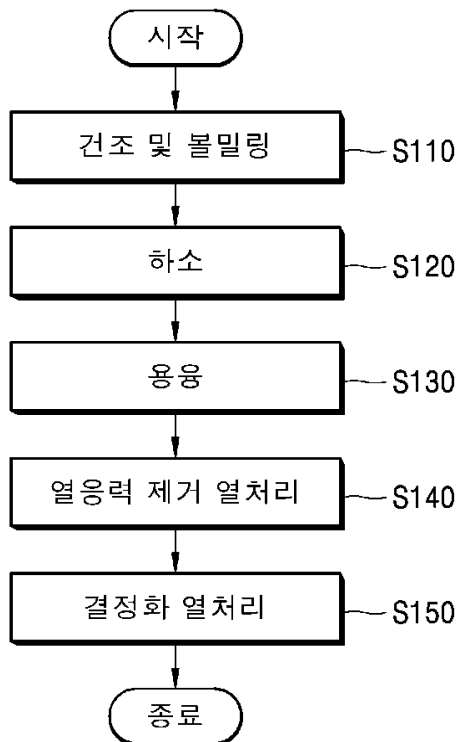
[0080] 이상에서는 본 발명의 실시예를 중심으로 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 기술자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 이러한 변경과 변형은 본 발명이 제공하는 기술 사상의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다. 따라서 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구 범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

부호의 설명

- [0081] S110 : 건조 및 볼밀링 단계
- S120 : 하소 단계
- S130 : 용융 단계
- S140 : 열응력 제거 열처리 단계
- S150 : 결정화 열처리 단계

도면

도면1



도면2



도면3

실시예 1		실시예 2		실시예 3	
결정화 열처리 전	결정화 열처리 후	결정화 열처리 전	결정화 열처리 후	결정화 열처리 전	결정화 열처리 후
실시예 4		실시예 5		실시예 6	
결정화 열처리 전	결정화 열처리 후	결정화 열처리 전	결정화 열처리 후	결정화 열처리 전	결정화 열처리 후
실시예 7		실시예 8		실시예 9	
결정화 열처리 전	결정화 열처리 후	결정화 열처리 전	결정화 열처리 후	결정화 열처리 전	결정화 열처리 후

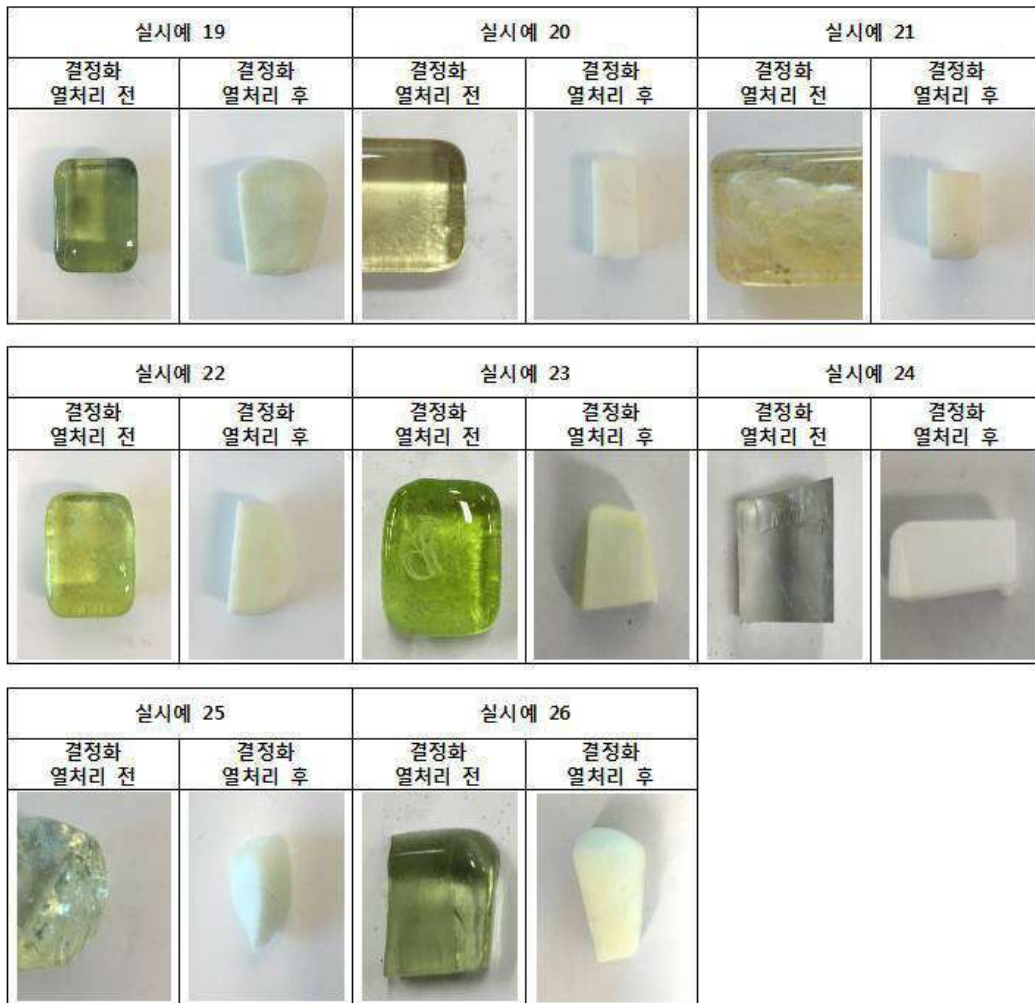
도면4

실시에 10		실시에 11		실시에 12	
결정화 열처리 전	결정화 열처리 후	결정화 열처리 전	결정화 열처리 후	결정화 열처리 전	결정화 열처리 후
					

실시에 13		실시에 14		실시에 15	
결정화 열처리 전	결정화 열처리 후	결정화 열처리 전	결정화 열처리 후	결정화 열처리 전	결정화 열처리 후
					

실시에 16		실시에 17		실시에 18	
결정화 열처리 전	결정화 열처리 후	결정화 열처리 전	결정화 열처리 후	결정화 열처리 전	결정화 열처리 후
					

도면5



도면6

