



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월16일
 (11) 등록번호 10-1648175
 (24) 등록일자 2016년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C03C 3/083 (2006.01) C03B 19/00 (2006.01)
 C03B 32/02 (2006.01) C03C 3/097 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0113633
 (22) 출원일자 2014년08월29일
 심사청구일자 2014년08월29일
 (65) 공개번호 10-2016-0027357
 (43) 공개일자 2016년03월10일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2000086289 A*
 KR1020120073710 A*
 US6420288 B2
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 주식회사 하스
 강원도 강릉시 과학단지로 77-14 (대전동)
 (72) 발명자
 김용수
 강원도 강릉시 화부산로99번길 12 102동 1203호
 (교동, 강릉교동롯데캐슬아파트)
 전현준
 부산 연제구 법원북로 거제 1차 현대홈타운 105동
 1401호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 박재완

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김은정

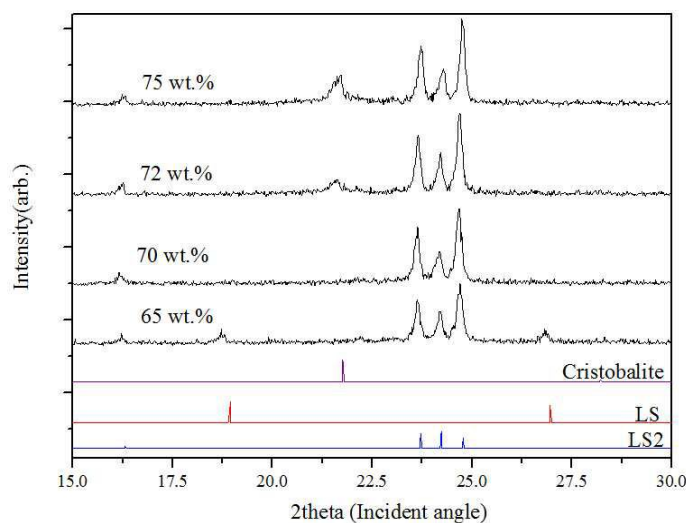
(54) 발명의 명칭 고강도와 심미성을 지닌 크리스토틸라이트 결정상 함유 리튬 디실리케이트 결정화 유리 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고강도와 심미성을 지닌 크리스토틸라이트 결정상 함유 리튬 디실리케이트 결정화 유리 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 인공치아 소재 중에 리튬 디실리케이트 결정화 유리에서 이종의 또 다른 결정상인 크리스토틸라이트를 성장시키는 고강도와 심미성을 지닌 크리스토틸라이트 결정상 함유 리튬 디실리케이트 결정화 유리 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

이를 위해 본 발명은 Li₂O 11~13중량%, SiO₂ 70.0~77.0중량%, 핵 형성제 역할을 하는 P₂O₅ 2~3중량%, 유리전이온도와 연화점을 증가시키며, 결정화 유리의 화학적 내구성을 증진시키는 Al₂O₃ 2~5중량%, ZrO₂ 1~3.0중량%, 조색제 1~4중량%의 유리 조성물을 포함함을 특징으로 하는 크리스토틸라이트 결정상을 함유하는 리튬 디실리케이트 리튬 디실리케이트 결정화 유리를 제안한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

임형봉

경기도 안산시 상록구 건건8길 3-8 B동 202호 (건건동, 청실빌라)

오경식

인천광역시 남구 인하로430번길 15 3동 203호 (관교동, 동아아파트)

하성호

경기 안산시 상록구 건건8길 10,101동 301호(건건동, 건건 이편한세상)

김철영

서울특별시 송파구 오금로32길 10 3동 802호 (송파동, 미성아파트)

김준형

경기도 안성시 공도읍 공도5로 40 304동 2002호 (만정리, 안성공도금호어울림)

홍영표

강원도 강릉시 범일로 645 104동 1104호 (내곡동, 현대아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0002743

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 지역특화산업육성(R&D) 기술개발사업

연구과제명 결정화 유리와 지르코니아가 융합된 치과용 복합소재 양산화 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)하스

연구기간 2013.09.01 ~ 2015.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

Li₂O 11~13중량%, SiO₂ 70.0~77.0중량%, 핵 형성제 역할을 하는 P₂O₅ 2~3중량%, 유리전이온도와 연화점을 증가시키며, 결정화 유리의 화학적 내구성을 증진시키는 Al₂O₃ 2~5중량%, ZrO₂ 1~3.0중량%, 조색제 1~4중량%, CaO 0.5~3중량%의 리튬디실리케이트 결정화 유리 조성물을 용융 후 결정 성장하는 단계;

350℃ ~ 400℃에서 1분~2시간 동안 1차 열처리로 핵을 형성하는 단계; 및

550℃ ~ 690℃에서 1분~2시간 동안 2차 열처리로 결정 성장하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 크리스토틸라이트 결정상을 함유하는 리튬 디실리케이트 결정화 유리 제조 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 리튬 디실리케이트 결정화 유리 조성물은,

K₂O+Na₂O 1~6중량%를 더 포함함을 특징으로 하는 크리스토틸라이트 결정상을 함유하는 리튬 디실리케이트 결정화 유리 제조 방법.

청구항 5

제 3항에 있어서, 상기 결정 성장하는 단계 이후에,

상기 결정 성장에 의해 제조된 상기 리튬 디실리케이트 결정화 유리를 지르코니아 골격에 열접합하는 단계를 포함하며,

지르코니아 골격에 열접합 하기 위해서는 SiO₂ 72.0~75.0중량%이며, 상기 유리의 열팽창 계수는 100℃ 내지 400℃의 온도 범위 내에서 $9.5\sim 9.9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 임을 특징으로 하는 크리스토틸라이트 결정상을 함유하는 리튬 디실리케이트 결정화 유리 제조 방법.

청구항 6

제 3항에 있어서, 상기 조색제는 산화티타늄(TiO₂), 적색 산화철(Fe₂O₃), 노란색을 나타내는 세리아(CeO₂), 오렌지색을 나타내는 오산화바나듐(V₂O₅), 흑색을 나타내는 삼산화바나듐(V₂O₃), Er₂O₃, La₂O₃, Tb₂O₃, Pr₂O₃, Y₂O₃, TaO₂, MnO₂ 중 어느 하나임을 특징으로 하는 크리스토틸라이트 결정상을 함유하는 리튬 디실리케이트 결정화 유리 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 3항의 열처리 단계에 있어서,

상기 1차 열처리인 핵 형성단계에 의해 유리질 성분의 비율 다른 성분의 비율에 비해 상대적으로 크며,

상기 2차 열처리인 결정성장 단계에 의해 리튬 디실리케이트 결정상의 비율이 다른 결정상의 비율보다 상대적으로 큼을 특징으로 하는 크리스토티브라이트 결정상을 함유하는 리튬 디실리케이트 결정화 유리 제조 방법.

청구항 9

제 3항에 있어서, 상기 2차 열처리를 수행한 이후에 3차 열처리를 수행하며,

상기 3차 열처리는,

상기 2차 열처리를 수행한 리튬 디실리케이트 결정화 유리를 890℃ ~ 950℃ 상에서 크라운 형상의 빈 공간으로 밀어넣는 가압주조 공정을 수행하거나,

상기 2차 열처리를 수행한 리튬 디실리케이트 결정화 유리를 캐드(CAD)/캠(CAM) 장비를 이용하여 크라운 형상으로 가공한 후 690℃ ~ 750℃ 구간에서 3차 열처리를 수행하는 절삭가공 공정을 수행함을 특징으로 하는 크리스토티브라이트 결정상을 함유하는 리튬 디실리케이트 결정화 유리 제조 방법.

청구항 10

제 3항에 있어서, 상기 1차 열처리와 2차 열처리를 수행한 리튬 디실리케이트 결정화 유리를 결합제를 이용하여 지르코니아 하부구조물에 890℃ ~ 950℃ 상에서 접착하는 단계를 포함하며,

상기 결합제는 750℃ ~ 1000℃ 상에서 1분~1시간 열처리함을 특징으로 하는 크리스토티브라이트 결정상을 함유하는 리튬 디실리케이트 결정화 유리 제조 방법.

청구항 11

청구항 제3항의 크리스토티브라이트 결정상을 함유하는 리튬 디실리케이트 결정화 유리 제조 방법에 의해 제조된 리튬 디실리케이트 결정화 유리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고강도와 심미성을 지닌 크리스토티브라이트 결정상 함유 리튬 디실리케이트 결정화 유리 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 인공치아 소재 중에 리튬 디실리케이트 결정화 유리에서 이종의 또 다른 결정상인 크리스토티브라이트를 성장시키는 고강도와 심미성을 지닌 크리스토티브라이트 결정상 함유 리튬 디실리케이트 결정화 유리 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 경제가 발전하고 국민소득이 향상되면서 외모에 대한 관심이 높아지며, 이러한 관심에 부응하여 치과 보철물의 심미성에 대한 관심 역시 높아지고 있다. 이에 따라 심미감을 갖는 많은 종류의 치과 보철 수복재가 소개되고 있으며, 그 중에서도 금속을 사용하지 않는 비금속 크라운 재료가 다양하게 개발되고 있는 상황이다.

[0003] 크라운 재료는 손상된 치아의 상아질과 법랑질에 해당하는 표면을 수복하는 보철재료를 의미하며, 적용 부위에 따라 인레이, 온레이, 비니어, 크라운 등으로 구분할 수 있다. 크라운 재료가 수복되는 위치는 치아의 겉 표면

이기 때문에 심미적 특성이 크게 요구되고, 대합치와의 마모나 칩핑(chipping)등 파절 때문에 높은 강도가 요구된다. 기존에 크라운 재료로 사용되는 소재는 루사이트 결정화 유리(leucite glass-ceramics), 강화 포세린이나 불화아파타이트(fluorapatite, $Ca_5(PO_4)_3F$) 결정화 유리가 있으며, 이들은 우수한 심미적 특성이 있지만 강도가 80~120 MPa로 낮아 파절 가능성이 높다는 단점이 있다. 이에, 현재 다양한 소재의 고강도 크라운 소재를 개발하려는 연구가 진행 중이다.

[0004] 리튬 디실리케이트 결정화 유리는 1973년 Marcus P. Borom과 Anna M. Turkalo(The Pacific Coast Regional Meeting, The American Ceramic Society, San Francisco, CA, October 31, 1973 (Glass division, No. 3-G-73P))에 의해서 소개되었다. $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-Li_2O-K_2O-B_2O_3-P_2O_5$ 계 유리를 이용해 다양한 결정핵 형성과 성장 열처리 조건별로 결정상과 강도에 대해서 연구하였다. 저온의 리튬 메타디실리케이트로부터 고온의 리튬 디실리케이트 결정상을 나타낼 때 30~35 KPS의 강도를 보였고, 이는 기지유리, 모유리, Li_2SiO_5 , Li_2SiO_3 상들의 열팽창 계수 차이에 기인한 잔류응력 때문이었다.

[0005] 리튬 디실리케이트 결정을 포함하는 결정화 유리를 이용한 치아용 고강도 결정화 유리(monolithic dental crown)는 공지되어 있다(특허문헌 1). 하지만 공지된 결정화 유리는 심미성은 우수하지만 이를 이용하여 제조한 모노리식(monolithic) 크라운은 강도가 350MPa 정도이므로 높은 하중에 노출되어 있는 구치부나 브릿지에 적용하기에는 기계적 강도가 낮다는 문제점이 있다. 따라서 이러한 우수한 심미 소재에 강도를 향상시키기 위한 다양한 연구가 진행 중이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 1. 유럽 등록특허 EP 1534169B1호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 심미성을 유지하면서 고강도를 나타내는 치과용 크리스토펠라이트 결정상을 함유하는 리튬 디실리케이트 결정화 유리(cristobalite crystal-containing lithium disilicate glass-ceramics)를 제안함에 있다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 다른 과제는 심미성을 유지하면서 고강도를 나타내는 치과용 크리스토펠라이트 결정상을 함유하는 리튬 디실리케이트 결정화 유리(cristobalite crystal-containing lithium disilicate glass or glass-ceramics)의 제조 방법을 제안함에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 이를 위해 본 발명에서는 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-Li_2O-K_2O-Na_2O-ZrO_2-CaO-P_2O_5$ -조색제를 포함하는 유리에서 유리 내에 리튬 디실리케이트 결정상과 동시에 크리스토펠라이트 결정상을 생성하는 방안을 제안하며, 특히 유리의 열팽창 계수를 조절하는 성분인 SiO_2 , Na_2O , K_2O 에 대해서 함량 변화에 따른 열팽창 계수, 강도에 대한 실험치를 제안한다.

[0010] 즉, 본 발명의 강도와 심미 투광성을 증진하기 위해서 적용 가능한 유리는 Li_2O 11~13중량%, SiO_2 70~77중량%, 핵 형성제 역할을 하는 P_2O_5 2~3중량%, 유리전이온도와 연화점을 증가시키며, 유리의 화학적 내구성을 증진시키는 Al_2O_3 2~5중량%, ZrO_2 는 1~3중량%, 유리의 열팽창율을 증가시키는 CaO 0.5~3중량%, Na_2O 0.5~3중량%, K_2O 0.5~3중량%를 보이며, 기타 조색제(colorants)는 1~4중량%를 포함한다.

[0011] 이러한 유리 또는 결정화 유리 제품을 제조하기 위해서는 유리 내에 핵형성 또는 결정성장 공정이 필요하고, 유

리 내에 크리스토티벌라이트 결정상 크기를 성장시켜 균열의 진행을 억제하기 위해서는 1단계 또는 2단계의 열처리 공정이 필요하며, 이는 350~400℃에서 1분~2시간에 걸친 핵형성 열처리 공정(1단계)과 1단계 공정을 거친 후 다시 550~690℃ 구간에서 5분~2시간에 걸친 열처리 공정(2단계)을 통해 결정상을 형성한다.

[0012] 이들 유리 또는 결정화 유리는 CAD/CAM 가공을 통해서 보철 형상을 제조시, 1단계 또는 2단계 과정을 거친 소체에 대해서 가공이 이뤄지고, 그 이후 별도의 3차 열처리인 690~750℃ 구간에서 5분~2시간 이뤄진 후 최종 결정상이 형성되면서 강도의 증가를 나타낸다.

[0013] 이들 유리 또는 결정화 유리를 가압주조를 통해서 보철 형상을 제조할 경우 1단계 또는 2단계 열처리 공정을 포함함은 물론, 열처리를 거치지 않은 상태에서도 가압주조가 가능하다. 가압주조 열처리는 890~950℃ 구간에서 5분~2시간 이뤄지며 별도의 치과용 가압주조 설비와 진공 장치에서 수행한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 유리는 결정화 열처리 시 도 1에 도시되어 있는 바와 같이 70 wt.% 이상의 SiO₂부터 유리 내에 크리스토티벌라이트 결정상이 형성되며, 이때 유리의 열팽창 계수는 크리스토티벌라이트 결정상의 열팽창 계수보다 낮게 형성되어 도 2 또는 도 3에 도시되어 있는 바와 같이 압축 응력이 인가되어 강도가 증가되는 효과를 얻을 수 있다. 또한, 도 3에서와 같이 유리의 열팽창 계수와 크리스토티벌라이트 결정상의 열팽창 계수의 차이가 증가할수록 유리 내에 압축 응력이 증가하면서 강도가 증가한다. 다만, 77 wt.% 이상의 SiO₂ 첨가에서는 유리의 열팽창 계수와 크리스토티벌라이트 결정상의 열팽창 계수의 차이가 커서 미세 균열이 발생하면서 강도가 저하되었다.

[0015] 그리고 77 wt.% 이상의 SiO₂ 첨가 결정화 유리에서는 크리스토티벌라이트 결정상이 다수 형성되어 리튬 디실리케이트와의 상계면에서의 빛의 산란으로 인해 심미성이 떨어지므로, 30% 이하의 크리스토티벌라이트 결정상을 형성시키는 것이 심미적인 면에서 유리하다.

[0016] 따라서 본 발명의 유리 또는 결정화 유리는 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-Li₂O-K₂O-Na₂O-ZrO₂-CaO-P₂O₅-조색제를 포함하며, 특히 도 4에 도시된 바와 같이 70~77 wt.%의 SiO₂를 갖는 유리조성이 강도와 투광성 면에서 심미 보철소재로 적용 가능성이 크다. 또한, 지르코니아에 접합가능하기 위해서는 지르코니아의 열팽창 계수와 matching이 되도록 9.5~9.9×10⁻⁶/℃의 열팽창 계수를 가져야 하며, 도 5에 도시된 바와 같이 72~75 wt.%의 SiO₂를 갖는 유리 또는 결정화 유리인 경우에 지르코니아에 접합 가능한 열팽창 계수를 가지며, 접합결합강도는 기존 대비하여 2 내지 3배 증가한다. 이들 유리 또는 결정화 유리는 모노리식 크라운(monolithic crown) 또는 지르코니아 위에 프레스된 결정화 유리 크라운(glass-ceramics pressed on zirconia crown)으로 적용가능하고 특히, 고강도의 물성을 요하는 교의치(bridge)에 적용가능한 장점이 있다.

[0017]

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명에서 제안하는 최종 열처리 샘플에 대한 분말 X-선 회절분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명에서 제안하는 크리스토티벌라이트 결정상을 함유한 리튬 디실리케이트 결정화 유리에서 강도 강화 메커니즘을 도시하고 있다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따른 결정화 유리에서의 잔류응력 계산 결과를 도시하고 있다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시 예에 따른 최종 열처리 후 결정화 유리에 대한 이축 강도와 투과도를 도시하고 있다.
- 도 5는 유리의 열팽창 계수를 나타내고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 이하의 실시예는 이 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자에게 본 발명이 충분히 이해되도록 제공되는 것으로서 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 기술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0020] 본 발명에서 제안하는 치아용 고강도 결정화 유리는 크리스토티벌라이트(cristobalite), 리튬 디실리케이트

(lithium disilicate) 결정과 유리질을 포함하며, 전체적으로 치아와 매우 유사한 색상을 나타내므로 심미성이 높아 치과용 재료로 사용하기에 적합하다.

- [0021] 심미성 특히 투광성은 치밀한 벌크체에서 이중 결정상의 굴절률(refractive index) 차이에 의한 빛의 산란 정도가 크게 영향을 미친다. 크리스토티벌라이트의 굴절률은 1.48로 그 함유량이 증가할수록 모유리 또는 리튬 디실리케이트 결정상과의 계면이 증가하므로 빛의 산란이 심해져 투과율이 낮아진다. 따라서 치과용의 사용가능한 투광성을 나타내기 위해서는 적절한 양의 크리스토티벌라이트 결정상만을 유리 내에 형성시켜야 한다.
- [0022] 결정화 유리의 강도는 서로 다른 열팽창 계수를 갖는 상에 형성된 응력(compressive stress)에 의해 향상될 수 있다. 크리스토티벌라이트의 열팽창 계수는 $10.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 알려져 있으며, (F. Aumento, The American Mineralogist, vol. 51, July, 1966) 리튬 디실리케이트의 열팽창 계수는 $11.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 알려져 있다. (Marcus P. Borom, Journal of The American Ceramic Society, vol. 58, no. 9-10, 1975) 따라서 유리(mother glass) 내에서 압축 응력을 유도하기 위해 크리스토티벌라이트 결정상의 열팽창 계수보다 낮은 열팽창 계수를 갖는 유리조성의 설계가 중요하다.
- [0023] 또한, 도 4에 도시되어 있는 바와 같이 기존의 리튬 디실리케이트(lithium disilicate) 결정화 유리의 강도(350 MPa정도)보다 높은 이축 강도를 가지며, 투광성 면에서도 심미보철소재로 적용이 가능하다. 이러한 유리 또는 결정화 유리는 모노리식하게 단일크라उन이나 교의치에 적용가능하며, 고강도의 보철물에 적용 시에는 지르코니아 상단에 접촉되며, 이로 인해 강도와 심미성이 동시에 구현되며, 구치부나 브릿지와 같이 높은 하중이 인가되는 부위에 적용할 수 있다. 이때 지르코니아와 리튬 디실리케이트 결정화 유리의 접합 계면을 접착강도는 기존의 porcelain fuse to metal(PFM)보다 2배 이상의 인장접착강도(tensile bond strength)를 나타내었다.
- [0024] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 치아용 유리 또는 크리스토티벌라이트 함유 리튬 디실리케이트 결정화 유리의 제조방법에 대해 알아보기로 한다.
- [0025] 본 발명에서 제안하는 치아용 고강도 결정화 유리는 리튬 디실리케이트 결정, 크리스토티벌라이트, 리튬 포스페이트 결정을 포함하는 결정화 유리로서, 결정화 유리의 주성분으로 작용하는 Li_2O 11~13중량%, SiO_2 70~77중량%, 핵 형성제 역할을 하는 P_2O_5 2~3중량%, 유리전이온도와 연화점을 증가시키며, 유리의 화학적 내구성을 증진시키는 Al_2O_3 2~5중량%, ZrO_2 1~3중량%, 유리의 열팽창율을 증가시키는 CaO 0.5~3중량%, Na_2O 0.5~3중량%, K_2O 0.5~3중량%를 보이며, 기타 조색제(colorants)는 1~4중량%를 포함한다.
- [0026] 알칼리 산화물은 K_2O 또는 Na_2O 일 수 있으며, 또한, K_2O 와 Na_2O 가 함께 포함된 것일 수도 있다.
- [0027] SiO_2 와 Li_2O 의 중량비(SiO_2 의 함량 : Li_2O 의 함량)는 결정화 유리에 함유되는 리튬 디실리케이트 결정의 함량 등을 고려하여 2:1~10:1 범위를 이루는 것이 바람직하다.
- [0028] 또한, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 치아용 고강도 결정화 유리는 열적 변성에 대한 내구성을 높이기 위한 MgO 0.001~1중량%를 더 포함할 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 치아용 고강도 결정화 유리는 상아색 또는 갈색을 나타내어 치아와의 조화도를 높이고 리튬 디실리케이트 결정의 생성온도를 낮추기 위한 MnO_2 0.001~1중량%를 더 포함할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 치아용 고강도 결정화 유리는 치아와 동일 또는 유사한 색상을 부여하기 위한 조색제 1~4중량%를 더 포함할 수 있다. 조색제는 치아와 동일 또는 유사한 색상 및 형광성을 부여하기 위한 것으로, 무기물 조색제인 백색을 나타내는 산화티타늄(TiO_2), 적색 산화철(Fe_2O_3), 노란색을 나타내는 세리아(CeO_2), 오렌지색을 나타내는 오산화바나듐(V_2O_5), 흑색을 나타내는 삼산화바나듐(V_2O_3), Er_2O_3 , La_2O_3 , Tb_2O_3 , Pr_2O_3 , Y_2O_3 , Ta_2O_5 , MnO_2 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 예컨대, 적색 산화철(Fe_2O_3), 세리아(CeO_2) 또는 오산화바나듐(V_2O_5)은 출발원료와 함께 첨가되어 용융이 이루어지면 치아의 색상과 유사한 연한 노란색(yellow)을 띠게 되며, 산화티타늄(TiO_2)은 백색을 띠어 치아의 색상과 매우 유사한 색상을 부여하게 된다.
- [0031] 상술한 출발원료들을 칭량하여 혼합하고, 이때 Li_2O 대신에 Li_2CO_3 를 첨가할 수도 있으며, Li_2CO_3 의 탄소(C) 성분인 이산화탄소(CO_2)는 유리의 용융 공정에서 가스로 배출되어 빠져나가게 된다. 또한, 알칼리 산화물에서 K_2O 및 Na_2O 대신에 각각 K_2CO_3 , Na_2CO_3 를 첨가할 수도 있으며, K_2CO_3 , Na_2CO_3 의 탄소(C) 성분인 이산화탄소(CO_2)는 유리

의 용융 공정에서 가스로 배출되어 빠져나가게 된다.

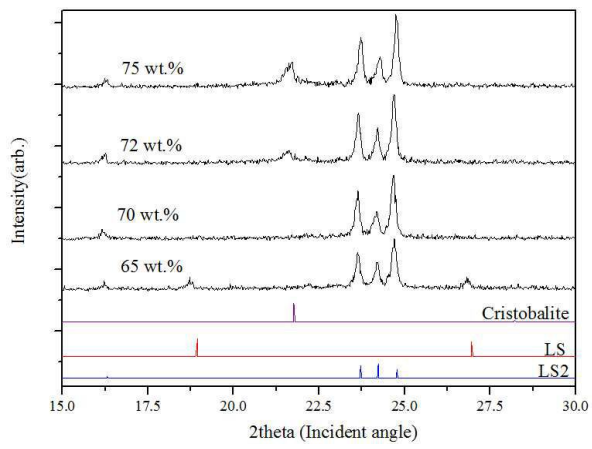
- [0032] 혼합은 건식 혼합 공정을 이용하며, 건식 혼합 공정으로는 볼 밀링(ball milling) 공정 등을 사용할 수 있다. 볼 밀링 공정에 대해 구체적으로 살펴보면, 출발원료를 볼 밀링기(ball milling machine)에 장입하고, 볼 밀링기를 일정 속도로 회전시켜 출발원료를 기계적으로 분쇄하고 균일하게 혼합한다. 볼 밀링기에 사용되는 볼은 지르코니아 또는 알루미늄과 같은 세라믹 재질로 이루어진 볼을 사용할 수 있으며, 볼의 크기는 모두 동일하거나 적어도 2가지 이상의 크기를 갖는 볼을 사용할 수 있다. 목표하는 입자의 크기를 고려하여 볼의 크기, 밀링 시간, 볼 밀링기의 분당 회전속도 등을 조절한다. 일 예로, 입자의 크기를 고려하여 볼의 크기는 1mm~30mm 정도의 범위로 설정하고, 볼 밀링기의 회전속도는 50~500rpm 정도의 범위로 설정할 수 있다. 볼 밀링은 목표하는 입자의 크기 등을 고려하여 1~48 시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 볼 밀링에 의해 출발원료는 미세한 크기의 입자로 분쇄되고, 균일한 입자 크기를 가지며 동시에 균일하게 혼합되게 된다.
- [0033] 혼합된 출발원료를 용융로에 담고, 출발원료가 담긴 용융로를 가열하여 출발원료를 용융한다. 여기서, 용융이라는 출발원료가 고체 상태가 아닌 액체 상태의 점성을 갖는 물질 상태로 변화되는 것을 의미한다. 용융로는 고융점을 가지면서 강도가 크고 용융물이 달라붙는 현상을 억제하기 위하여 접촉 각이 낮은 물질로 이루어지는 것이 바람직하며, 이를 위해 백금(Pt), DLC(diamond-like-carbon), 샤모트(chamotte)와 같은 물질로 이루어지거나 백금(Pt) 또는 DLC(diamond-like-carbon)와 같은 물질로 표면이 코팅된 용융로인 것이 바람직하다.
- [0034] 용융은 1400~2000℃에서 상압으로 1~12시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 용융 온도가 1400℃ 미만인 경우에는 출발원료가 미처 용융되지 않을 수 있으며, 상기 용융 온도가 2000℃를 초과하는 경우에는 과도한 에너지의 소모가 필요하여 경제적이지 못하므로 상술한 범위의 온도에서 용융하는 것이 바람직하다. 또한, 용융 시간이 너무 짧은 경우에는 출발원료가 충분하게 용융되지 않을 수 있고, 용융 시간이 너무 긴 경우에는 과도한 에너지의 소모가 필요하여 경제적이지 못하다. 용융로의 승온 속도는 5~50℃/min 정도인 것이 바람직하는데, 용융로의 승온 속도가 너무 느린 경우에는 시간이 오래 걸려 생산성이 떨어지고 용융로의 승온 속도가 너무 빠른 경우에는 급격한 온도 상승으로 인해 출발원료의 휘발량이 많아져서 결정화 유리의 물성이 좋지 않을 수 있으므로 상술한 범위의 승온 속도로 용융로의 온도를 올리는 것이 바람직하다. 용융은 산소(O₂), 공기(air)와 같은 산화 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0035] 용융물을 원하는 형태 및 크기의 치아용 결정화 유리를 얻기 위하여 정해진 성형몰드에 붓는다. 성형몰드는 고융점을 가지면서 강도가 크고 유리 용융물이 달라붙는 현상을 억제하기 위하여 접촉 각이 낮은 물질로 이루어진 것이 바람직하며, 이를 위해 흑연(graphite), 카본(carbon)과 같은 물질로 이루어지며, 열 충격을 방지하기 위해 200~300℃로 예열을 하고 용융물을 성형몰드에 붓는 것이 바람직하다.
- [0036] 성형몰드에 담긴 용융물이 냉각되어 60~100℃가 되면 결정화 열처리 소성로로 옮겨 유리를 핵형성, 결정 성장시킨다. 핵 형성은 350~400℃에서 상압으로 1분~2시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 이때 핵형성 빠르게 진행되면서 유리상태가 된다. 열처리 온도가 350℃ 미만인 경우에는 낮은 온도에서 유리성분의 열적 진동을 일으킬 수 없어 핵 형성이 어렵고, 400℃ 이상에서는 결정 성장이 될 수 있는 온도이다. 결정성장은 550~690℃에서 5분~2시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 이때 주 결정상은 리튬 디실리케이트 상이고, 690℃보다 높은 온도에서는 결정화도가 높아 캐드(CAD)/(캠)CAM가공이 어렵다. CAD/CAM가공은 핵형성 열처리 또는 핵형성-결정성장 열처리 후에 모두 가능하고, 최종열처리는 690~750℃에서 5분~2시간이 바람직하다. 이때 형성되는 크리스토티브라이트 결정상과 리튬 디실리케이트 결정상은 모유리의 열팽창 계수 차에 기인한 압축 응력에 의해 강도가 증가한다. 750℃ 이상에서는 다시 결정상이 유리 상으로 녹아나며 형상이 붕괴할 수 있다.
- [0037] 열처리 시간이 너무 짧은 경우에는 결정 성장이 충분하게 일어나지 않을 수 있고, 열처리 시간이 너무 긴 경우에는 과도한 에너지의 소모가 필요하여 경제적이지 못하다. 열처리 온도까지의 승온 속도는 10~60℃/min 정도인 것이 바람직하는데, 승온 속도가 너무 느린 경우에는 시간이 오래 걸려 생산성이 떨어지고 승온 속도가 너무 빠른 경우에는 급격한 온도 상승에 의해 출발 원료의 휘발량이 많아져서 결정화 유리의 물성이 좋지 않을 수 있으므로 상술한 범위의 승온 속도로 온도를 올리는 것이 바람직하다. 열처리는 산소(O₂), 공기(air)와 같은 산화 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다. 열처리에 의해 유리 구조 내 원자들의 이동이 이루어져 유리는 상변화가 있게 된다. 즉, 열처리에 의해 결정 성장이 일어나서 리튬 디실리케이트 결정을 포함하는 결정화가 일어나게 되고, 이로부터 결정화 유리를 얻을 수 있다.
- [0038] 열처리 온도에 따라 생성되는 결정의 종류와 그 결정의 함량은 달라질 수 있다. 열처리 온도에 따라 리튬 디실리케이트(lithium disilicate)(Li₂Si₂O₅), 리튬포스페이트(lithium phosphate)(Li₃PO₄), 크리스토티브라이트

(cristobalite)(SiO₂)와 같은 결정의 성장이 있게 되며, 생성되는 결정의 종류와 그 결정의 함량은 출발원료의 구성성분 및 구성성분의 함량 등에 따라서도 달라질 수 있다.

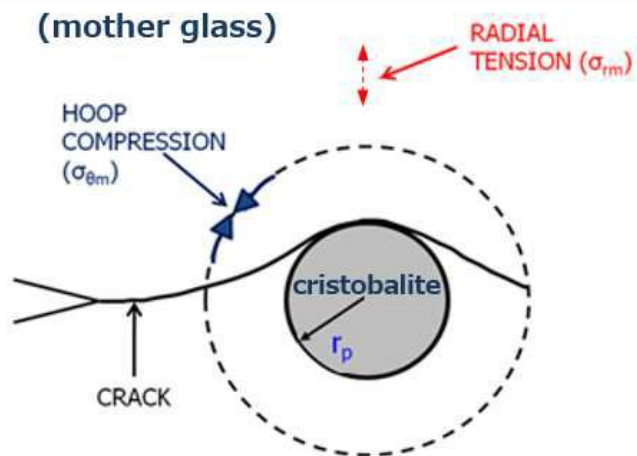
- [0039] 상술한 결정화 열처리를 통해 얻어진 블록은 가압주조와 절삭가공을 통해 크라운 형상으로 가공되거나, 가압주조 공정에서 지르코니아 하부구조물에 부착시킬 수도 있다.
- [0040] 가압주조는 유리 또는 결정화 유리 잉곳을 890℃ ~ 950℃ 구간에서 유리물의 점성을 낮추어 매몰제 안에 위치한 크라운 형상의 빈 공간으로 밀어 넣는 방식으로 진행된다. 또한, 동시에 유리상이 리튬 디실리케이트 결정상으로 상 전환되며, 리튬 디실리케이트 잉곳은 가압주조 열처리 후 그대로 리튬 디실리케이트 결정상이 되며, 결정형상이 일축 방향으로 증가하는 차이를 보인다. 절삭가공은 유리 또는 리튬 디실리케이트 결정상 블록을 CAD/CAM 장비를 이용해 크라운 형상으로 가공한 후, 690℃ ~ 750℃ 구간에서 열처리를 통해 크리스토펠라이트, 리튬 디실리케이트결정상을 나타내는 결정화 유리 크라운을 얻는다.
- [0041] 이렇게 얻어진 크라운 형상의 리튬 디실리케이트 결정화 유리를 지르코니아 하부구조물에 부착하기도 하며, 이 경우 시멘테이션, 결합제를 이용한 열처리 접합으로 리튬 디실리케이트 결정화 유리를 지르코니아 하부구조물에 부착한다. 시멘테이션은 기존의 광증합 결합제가 적용되고, 강한 접합력과 접합 계면의 안정성을 위해서는 열처리 결합이 더 바람직하다. 이때 복합 금속산화물 성분의 무기 결합제가 사용되고, 720℃ ~ 850℃ 구간에서 1분 ~ 2시간의 열처리를 하며, 결합제가 용융되면 결정화 유리와 지르코니아 하부구조물을 결합시킨다. 무기 결합제가 720℃보다 낮으면 결합력이 줄어들고, 850℃ 이상이 되면 크라운 형상의 결정화 유리가 변형될 가능성이 있다.
- [0042] 리튬 디실리케이트 유리 또는 리튬 디실리케이트 결정화 유리를 가압주조 공정에서 바로 지르코니아 하부구조물에 부착하기도 하는데, 매몰제 안에 지르코니아 하부구조물을 넣고 그 위에 유리물이 들어갈 공간을 lost wax 방법으로 제조할 수 있다. 이때 지르코니아 상단에 바로 리튬 디실리케이트 유리 또는 리튬 디실리케이트 결정화 유리를 가압주조하기도 하고, 결합력을 증가시키기 위해 먼저 지르코니아 하부구조물 위에 결합제를 도포하여 750℃ ~ 1000℃에서 1분 ~ 1시간 동안 열처리하여 지르코니아 하부구조물에 결합제를 코팅한 후, 이 위에 가압주조를 하여 리튬 디실리케이트 유리 또는 리튬 디실리케이트 결정화 유리를 올리는 것이 바람직하다. 결합제는 유리와 지르코니아의 결합력을 증가시킬 뿐만 아니라 유리의 적습(wettability)을 향상시키는 기능을 하고, 750℃ 이하에서는 무기 결합제가 녹지 않고, 1000℃ 이상에서는 점도가 낮아 표면장력이 발생함으로 지르코니아 표면을 골고루 코팅하지 못하는 단점이 있다.
- [0043] 이하에서는 리튬 디실리케이트 잉곳을 별도의 결정화 열처리를 하지 않고 유리 상태로 사용하는 방안에 대해 알아보기로 한다. 이 경우 제조 방법은 다음과 같다.
- [0044] 1400℃ ~ 2000℃로 가열 용융하여 얻어진 용융물을 급냉(queenching)하고, 유리의 균질도를 높이기 위하여 급냉에 의해 얻어진 유리(glass)를 분쇄하여 유리분말을 얻은 후, 유리분말을 1400℃ ~ 2000℃로 재가열하여 유리분말을 용융시키고 몰드에 부어 성형하는 과정을 통해 유리상태의 블록 잉곳을 얻는다.
- [0045] 유리상태의 블록 잉곳은 절단 등 성형을 위해서 서냉 공정이 필요하며, 350℃ ~ 400℃의 온도구간에서 1분 ~ 2시간 열처리하여 급냉에 의한 응력을 완화 시킨다. 이렇게 제조한 블록 잉곳을 상술한 바와 같이 가압주조 공정에서 지르코니아 상단에 직접 올리기도 하고, 지르코니아에 결합제를 코팅한 후 그 위에 가압주조 방식으로 올릴 수 있다. 상술한 과정을 통해 제조된 치아용 고강도 결정화 유리 또는 지르코니아 위에 프레싱한 결정화 유리는 비니어(veneer), 구치부, 브리지 등의 인공 치아를 선택적으로 제조될 수 있다.

도면

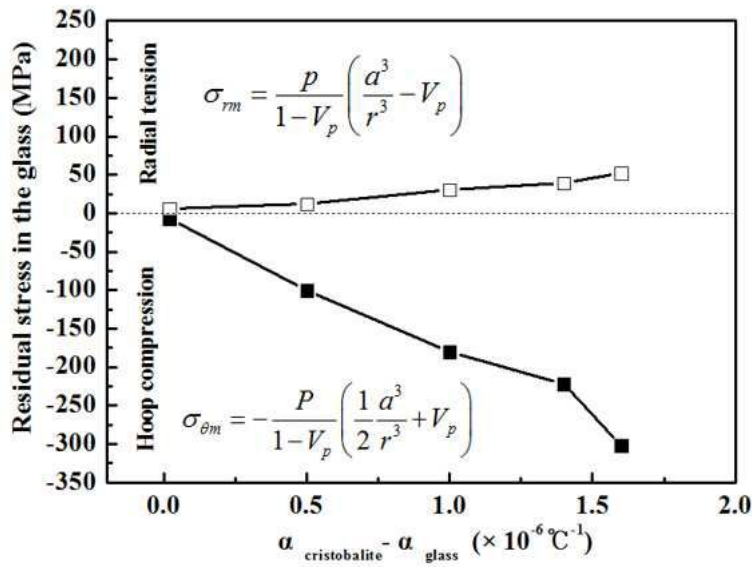
도면1



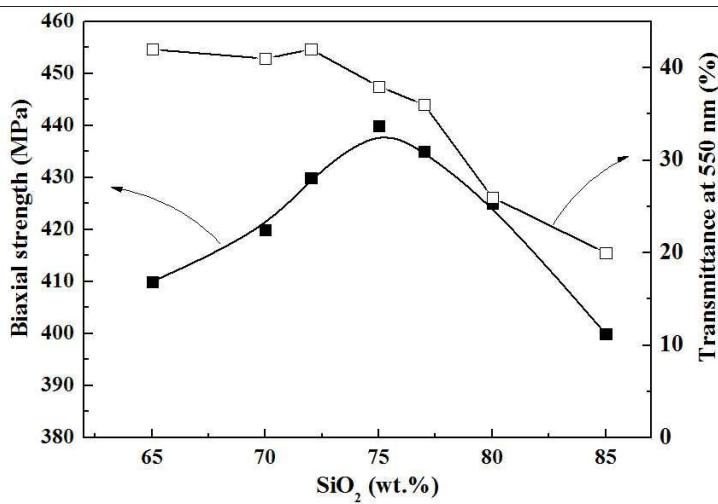
도면2



도면3



도면4



도면5

Thermal expansion coefficient						
	Cristobalite	65 wt.% SiO ₂	70wt.% SiO ₂	72 wt.% SiO ₂	75 wt.% SiO ₂	77 wt.% SiO ₂
$\alpha_{100-500}$ ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	10.9	10.8	10.5	9.9	9.5	9.3