



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0078995
 (43) 공개일자 2016년07월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 3/112 (2006.01) *A61K 6/02* (2006.01)
A61K 6/027 (2006.01) *C03C 10/00* (2006.01)
C03C 10/16 (2006.01) *C03C 4/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C03C 3/112 (2013.01)
A61K 6/0205 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7013120
- (22) 출원일자(국제) 2014년11월05일
 심사청구일자 2016년06월07일
- (85) 번역문제출일자 2016년05월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/073790
- (87) 국제공개번호 WO 2015/067643
 국제공개일자 2015년05월14일
- (30) 우선권주장
 13191689.2 2013년11월05일
 유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
이보클라 비바덴트 아게
 리히텐슈타인 산 벤데러슈트라쎄 2 (우편번호 에프엘 9494)
- (72) 발명자
램프, 마르쿠스
 스위스, 씨에이치-8853 라헨, 라트하우스플라츠 2
리츠버거, 크리스찬
 스위스, 씨에이치-9472 그랩스, 스피탈스트라쎄 60
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
권혁록, 이정순

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **전이 금속 산화물을 포함하는 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹**

(57) 요약

본 발명은 전이 금속 산화물을 함유하는 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹에 관한 것이다. 상기 유리-세라믹은 높은 내약품성(chemical resistance)을 특징으로 하며 그의 반투명은 필요에 따라 조정될 수 있다. 따라서, 이들은, 특히, 치과 진료에서 복원 재료로서 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

A61K 6/0273 (2013.01)

A61K 6/0276 (2013.01)

C03C 10/0027 (2013.01)

C03C 10/16 (2013.01)

C03C 4/0021 (2013.01)

Y02P 40/50 (2015.11)

(72) 발명자

슈바이거, 마르셀

스위스, 씨에이치-7000 쿠르, 쿠티스트라쎄 16

홀란드, 울프람

리히텐슈타인, 에프엘-9494 산, 임 에셀르 26

명세서

청구범위

청구항 1

주 결정상으로서 리튬 디실리케이트 및 추가 결정상으로서 애퍼타이트를 포함하고, CaO, SrO 및 그의 혼합물의 균으로부터 선택된 2가 산화물 및 39 내지 79의 원자 번호를 갖는 전이 금속의 산화물 및 그의 혼합물의 균으로부터 선택된 전이 금속 산화물을 포함하고, 여기서 전이 금속 산화물에 대한 2가 산화물의 몰비는 1.0 내지 20.0, 특히 1.0 내지 17.0, 바람직하게는 1.5 내지 16.5의 범위인 것인 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹.

청구항 2

제1항에 있어서, 52.0 내지 75.0 wt.-%, 특히 54.0 내지 73.0 wt.-%의 SiO₂를 포함하는 유리 세라믹.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 10.0 내지 20.0 wt.-%, 특히 12.0 내지 20.0 wt.-%의 Li₂O를 포함하는 유리 세라믹.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 4.0 내지 8.0 wt.-%의 P₂O₅를 포함하는 유리 세라믹.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 2.0 내지 9.0 wt.-%, 특히 3.0 내지 8.0 wt.-%의 2가 산화물을 포함하는 유리 세라믹.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 2.5 내지 8.5 wt.-%, 특히 3.0 내지 8.0 wt.-%의 CaO를 포함하는 유리 세라믹.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 1.0 내지 6.5 wt.-%, 특히 1.0 내지 6.0 wt.-%의 SrO를 포함하는 유리 세라믹.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 0.1 내지 1.5 wt.-%, 특히 0.3 내지 1.0 wt.-%의 F를 포함하는 유리 세라믹.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 0 내지 4.0 wt.-%, 특히 1.0 내지 4.0 wt.-%, 바람직하게는 1.5 내지 4.0 wt.-%의 Al₂O₃를 포함하는 유리 세라믹.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 0.5 내지 8.5 wt.-%, 특히 1.0 내지 8.0 wt.-%, 바람직하게는 2.0 내지 7.5 wt.-%의 전이 금속 산화물을 포함하는 유리 세라믹.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 전이 금속 산화물이 La₂O₃, Y₂O₃, Er₂O₃, ZrO₂, CeO₂, Tb₄O₇, V₂O₅,

Ta₂O₅, Nb₂O₅ 및 그의 혼합물의 군으로부터 선택되는 것인 유리 세라믹.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 전이 금속 산화물이 화학식 Me₂O₃에 따라 0 내지 5.0 wt.-%, 특히 2.5 내지 4.0 wt.-%의 양으로, 화학식 MeO₂에 따라 0 내지 6.5 wt.-%, 특히 1.0 내지 6.0 wt.-%의 양으로, 화학식 Me₄O₇에 따라 0 내지 1.0 wt.-%, 특히 0.4 내지 1.0 wt.-%의 양으로 및/또는 화학식 Me₂O₅에 따라 0 내지 5.0 wt.-%, 특히 0.1 내지 4.0 wt.-%의 양으로 존재하는 것인 유리 세라믹.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O 및 그의 혼합물의 군으로부터 선택된 1가 산화물을 0 내지 12.0 wt.-%, 특히 2.0 내지 12.0 wt.-%, 바람직하게는 3.0 내지 11.5 wt.-%의 양으로 포함하는 유리 세라믹.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 애퍼타이트로서 플루오로애퍼타이트를 포함하는 유리 세라믹.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 애퍼타이트 결정상이 유리 세라믹의 0.5 내지 10 wt.-%, 특히 1 내지 10 wt.-%, 바람직하게는 2 내지 8 wt.-%를 이루고/거나 애퍼타이트 결정이 5 내지 500 nm, 특히 10 내지 300 nm, 바람직하게는 20 내지 200 nm의 평균 크기를 갖는 것인 유리 세라믹.

청구항 16

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 유리 세라믹의 성분을 포함하는 출발 유리.

청구항 17

제16항에 있어서, 리튬 메타실리케이트, 리튬 디실리케이트 및/또는 애퍼타이트의 결정화를 위한 핵을 포함하는 출발 유리.

청구항 18

특히 주 결정상으로서 리튬 메타실리케이트, 및 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 유리 세라믹의 성분을 포함하는, 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹.

청구항 19

유리 세라믹, 출발 유리 및 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹이 분말, 입상물, 블랭크 또는 치아 복원물의 형태로 존재하는 것인, 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 유리 세라믹, 제16항 또는 제17항에 따른 출발 유리 또는 제18항에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹.

청구항 20

제16항 또는 제17항에 따른 출발 유리 또는 제18항에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹을 450 내지 1000℃의 범위로 적어도 하나의 열 처리에 적용하는, 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 유리 세라믹의 제조 방법.

청구항 21

제20항에 있어서,
(a) 출발 유리를 450 내지 600℃의 온도에서 열 처리에 적용하여 핵을 갖는 출발 유리를 형성시키도록 하고,

(b) 핵을 갖는 출발 유리를 700 내지 1000℃의 온도에서 열 처리에 적용하여 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹을 형성시키도록 하는 방법.

청구항 22

치과용 재료로서, 특히 치아 복원물을 코팅하기 위한, 바람직하게는 치아 복원물의 제조를 위한 제1항 내지 제15항 및 제19항 중 어느 한 항에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹, 제16항, 제17항 또는 제19항에 따른 출발 유리 또는 제18항 또는 제19항에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹의 용도.

청구항 23

제22항에 있어서, 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹, 출발 유리 또는 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹을 가압성형 또는 기계처리하여 치아 복원물, 특히 브릿지, 인레이, 온레이, 베니어, 지대치, 부분 크라운, 크라운 또는 패킷의 형상을 제공하는 것인 치아 복원물의 제조를 위한 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전이 금속 산화물을 포함하며 특히 치과 진료(dentistry)에서 사용하기에, 바람직하게는 치아 복원물(dental restoration)의 제조에 적합한 리튬 디실리케이트-애퍼타이트(apatite) 유리 세라믹(glass ceramic)뿐만 아니라, 그의 제조를 위한 전구체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 디실리케이트 및 애퍼타이트 결정상(crystal phase)을 갖는 유리 세라믹은 관련 기술분야에서 공지되어 있다.

[0003] 문헌 [Cent. Eur. J. Chem, 7(2), 228-233 (2009)]에서, 엠 팔로우(M. Palou) 등은 순수한 리튬 디실리케이트 유리와 플루오로애퍼타이트 유리의 혼합물의 결정화에 대해 보고한다. 제조된 유리 세라믹은 높은 양의 14 wt.-%의 P₂O₅를 갖고 모의 체액에서 시험관내 시험 동안 생체활성(bioactivity)을 나타낸다.

[0004] 문헌 [the Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 78(1), 73-82 (2004)]에서, 에스 씨 모쥬다르(S.C. Mojumdar) 등은 상이한 양의 P₂O₅를 갖는 Li₂O-CaO-CaF₂-P₂O₅-SiO₂ 시스템으로부터 유리의 결정화에 대한 연구를 기재한다. 15 wt.-%의 양의 P₂O₅를 갖는 유리의 결정화 후, X-선 회절에 의하여 리튬 디실리케이트 결정상 이외에도 플루오로애퍼타이트가 검출되었다.

[0005] 그러나, 본 기술분야에서 공지된 애퍼타이트 결정상을 갖는 리튬 실리케이트 유리 세라믹은 생체활성 제품이고 복원 치과 진료(restorative dentistry)에 적합한 화학적으로 내성이 있는 물질이 아니다. 체액 또는 모의 체액에서, 생체활성 제품은, 예를 들어 내부보철 임플란트(endoprosthetic implant)의 경우에, 뼈와 단단한 접착(solid bond)을 초래하기 위해, 표면 상에 애퍼타이트 결정을 형성한다.

[0006] 따라서, 공지된 유리 세라믹은 이들이 구강에서 다종다양한 액(fluid)과 접촉하는 치과용 재료(dental material)에 필요한 화학 안정성을 보유하지 않는다는 심각한 단점을 갖는다.

발명의 내용

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 매우 양호한 화학 안정성을 갖고 따라서 복원 치과용 재료로서 사용될 수 있는 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹을 이용할 수 있도록 하는 것이다. 또한, 유리 세라믹은 치아 복원물로 용이하게 가공가능하여야 하며, 그로부터 제조된 복원물은 또한 매우 양호한 화학 안정성 이외에도 매우 양호한 기계적 및 광학 특성을 가져야 한다.

[0008] 이러한 목적은 청구항 1 내지 청구항 15 및 청구항 19에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹에 의해 달성된다. 또한, 본 발명의 대상은 청구항 16, 청구항 17, 또는 청구항 19에 따른 출발 유리(starting glass), 청구항 18 또는 청구항 19에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹, 청구항 20 및 청구항 21에 따른

방법뿐만 아니라 청구항 22 및 청구항 23에 따른 용도이다.

[0009] 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-에퍼타이트 유리 세라믹은 주 결정상으로서 리튬 디실리케이트 및 추가 결정상으로서 에퍼타이트를 포함하고, CaO, SrO 및 그의 혼합물의 균으로부터 선택된 2가 산화물 및 39 내지 79의 원자 번호를 갖는 전이 금속의 산화물 및 그의 혼합물의 균으로부터 선택된 전이 금속 산화물을 포함하고, 여기서 전이 금속 산화물에 대한 2가 산화물의 몰비는 1.0 내지 20.0, 특히 1.0 내지 17.0, 바람직하게는 1.5 내지 16.5의 범위인 것을 특징으로 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 용어 "주 결정상"은 다른 결정상과 비교하여 최고의 부피 비율을 갖는 결정상을 지칭한다.
- [0011] 놀랍게도, 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-에퍼타이트 유리 세라믹은 매우 높은 화학 안정성을 특징으로 한다. 화학 안정성을 측정하기 위해, 수성 아세트산에서 보관 동안에 질량 손실을 측정함으로써 유리 세라믹을 ISO 표준 6872 (2008)에 따라 시험하였다. 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-에퍼타이트 유리 세라믹은 특히, 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 미만, 바람직하게는 90 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 미만, 특히 바람직하게는 80 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 미만, 매우 특히 바람직하게는 50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 미만의 질량 손실을 나타냈다.
- [0012] 더욱이, 전이 금속 산화물에 대한 2가 산화물의 몰비에 대해 주어진 범위 내에, 놀랍게도 제어된 방식으로 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-에퍼타이트 유리 세라믹의 반투명(translucence)을 조정하는 것이 가능하다. 전이 금속 산화물을 혼입하는 것은 반투명의 증가를 야기하지만, 에퍼타이트의 결정화는 본 발명에 따른 유리 세라믹의 반투명을 감소시킨다. 따라서 이들 두 대립되는 효과에 의해 원하는 바와 같이 반투명을 조정할 수 있다. 이는, 치과용 재료에 특별히 이례적일 정도로 우수한 이점인데, 그 이유는 그의 의도된 용도에 따라, 상이한 양의 광 투과가 요구되기 때문이다. 유리 세라믹에 존재하는 전이 금속 산화물은 입체적으로 비교적 큰 성분이고, 그 결과 그의 혼입이 구조에 상당한 변화를 야기할 수 있다. 따라서 전이 금속 산화물의 혼입에도 불구하고, 리튬 디실리케이트 및 에퍼타이트 둘 다의 동시 결정화를 완수할 수 있다는 점은 놀라운 일이다.
- [0013] 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-에퍼타이트 유리 세라믹은 바람직하게는 52.0 내지 75.0 wt.-%, 특히 54.0 내지 73.0 wt.-%의 SiO_2 를 포함한다.
- [0014] 리튬 디실리케이트-에퍼타이트 유리 세라믹이 10.0 내지 20.0 wt.-%, 특히 12.0 내지 20.0 wt.-%의 Li_2O 를 포함하는 것이 또한 바람직하다.
- [0015] 유리 세라믹에서 Li_2O 에 대한 SiO_2 의 몰비는 바람직하게는 1.5 내지 3.0의 범위에 있다.
- [0016] 더욱이, 4.0 내지 8.0 wt.-%의 P_2O_5 를 포함하는 리튬 디실리케이트-에퍼타이트 유리 세라믹이 바람직하다.
- [0017] 본 발명에 따른 유리 세라믹은 특히 2.0 내지 9.0 wt.-%, 바람직하게는 3.0 내지 8.0 wt.-%의 2가 산화물 또는 그의 혼합물을 포함한다.
- [0018] 추가의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 유리 세라믹은 2.5 내지 8.5 wt.-%, 특히 3.0 내지 8.0 wt.-%의 CaO 및/또는 1.0 내지 6.5 wt.-%, 특히 1.0 내지 6.0 wt.-%의 SrO를 포함한다.
- [0019] 0.1 내지 1.5 wt.-%, 특히 0.3 내지 1.0 wt.-%의 F를 포함하는 리튬 디실리케이트-에퍼타이트 유리 세라믹이 또한 바람직하다.
- [0020] 플루오로에퍼타이트의 형성은 플루오린을 사용함으로써 가능하다. 본 발명에 따른 유리 세라믹은 에퍼타이트로서 플루오로에퍼타이트를 포함하는 것이 특히 바람직하다. 양이온에 따라, 플루오로에퍼타이트는 특히 Ca-플루오로에퍼타이트, Sr-플루오로에퍼타이트 또는 혼합 Ca/Sr-플루오로에퍼타이트로서 존재한다.
- [0021] 에퍼타이트 결정상이 유리 세라믹의 0.5 내지 10 wt.-%, 특히 1 내지 10 wt.-%, 바람직하게는 2 내지 8 wt.-%를 이루고/거나 에퍼타이트 결정이 5 내지 500 nm, 특히 10 내지 300 nm, 바람직하게는 20 내지 200 nm의 평균 크기를 갖는 것인 본 발명에 따른 유리 세라믹이 바람직하다.

[0022] 결정의 평균 크기는 셰리(Scherrer) 방정식을 사용하여 X-선 회절도로부터 L로서 계산되었다:

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

[0023]

[0024] K: 셰리 형상 계수(shape factor)

[0025] λ: 파장

[0026] θ: 회절각

[0027] L: 격자면에 수직인 결정자 확장 (평균 결정자 크기)

[0028] JCPDS 파일 01-074-4390을 에퍼타이트 결정의 참조 패턴으로서 사용하였다.

[0029] 바람직한 실시양태에서, 유리 세라믹은 또한 0 내지 4.0 wt.-%, 특히 1.0 내지 4.0 wt.-%, 바람직하게는 1.5 내지 4.0 wt.-%의 Al₂O₃를 포함한다.

[0030] 본 발명에 따른 유리 세라믹은 대개 0.5 내지 8.5 wt.-%, 특히 1.0 내지 8.0 wt.-%, 바람직하게는 2.0 내지 7.5 wt.-%의 전이 금속 산화물 또는 그의 혼합물을 포함한다.

[0031] 유리 세라믹에 존재하는 전이 금속 산화물은 바람직하게는 La₂O₃, Y₂O₃, Er₂O₃, ZrO₂, CeO₂, Tb₄O₇, V₂O₅, Ta₂O₅, Nb₂O₅ 및 그의 혼합물의 군으로부터 선택된다.

[0032] 전이 금속 산화물이

[0033] 화학식 Me₂O₃에 따라 0 내지 5.0 wt.-%, 특히 2.5 내지 4.0 wt.-%의 양으로,

[0034] 화학식 MeO₂에 따라 0 내지 6.5 wt.-%, 특히 1.0 내지 6.0 wt.-%의 양으로,

[0035] 화학식 Me₄O₇에 따라 0 내지 1.0 wt.-%, 특히 0.4 내지 1.0 wt.-%의 양으로 및/또는

[0036] 화학식 Me₂O₅에 따라 0 내지 5.0 wt.-%, 특히 0.1 내지 4.0 wt.-%의 양으로 존재하는 것인, 본 발명에 따른 유리 세라믹이 추가로 바람직하다.

[0037] 주어진 식에서, "Me"는 39 내지 79의 원자 번호를 갖는 각각의 전이 금속을 나타낸다.

[0038] 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-에퍼타이트 유리 세라믹은 대개 Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O 및 그의 혼합물의 군으로부터 선택된 1가 산화물을 0 내지 12.0 wt.-%, 특히 2.0 내지 12.0 wt.-%, 바람직하게는 3.0 내지 11.5 wt.-%의 양으로 포함한다.

[0039] 더욱이, 하기 성분 중 적어도 하나, 특히 모두를 포함하는 리튬 디실리케이트-에퍼타이트 유리 세라믹이 바람직하다:

[0040] 성분wt.-%

[0041] SiO₂ 52.0 내지 75.0

[0042] Li₂O 10.0 내지 20.0

[0043] P₂O₅ 4.0 내지 8.0,

[0044] 2가 산화물 2.0 내지 9.0

[0045] F 0.1 내지 1.5,

[0046] Al₂O₃ 0 내지 4.0,

[0047] 전이 금속 산화물 0.5 내지 8.5,

- [0048] 1가 산화물 0 내지 12.0.
- [0049] 또한, 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹은 특히 착색제 및 형광제로부터 선택되는 추가 성분을 포함할 수 있다. 착색제 및 형광제의 예는 d- 및 f-원소의 산화물이다.
- [0050] 추가 바람직한 실시양태에서 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹은 총 유리 세라믹에 대해, 10 vol.-% 초과, 바람직하게는 20 vol.-% 초과, 특히 바람직하게는 30 vol.-% 초과, 리튬 디실리케이트 결정상을 포함한다.
- [0051] 주 결정상으로서 리튬 디실리케이트를 갖는 본 발명에 따른 유리 세라믹은 특히 양호한 기계적 특성을 특징으로 하고, 이는 예를 들어 상응하는 출발 유리 또는 핵을 갖는 상응하는 출발 유리 또는 상응하는 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹의 열 처리에 의해 형성될 수 있다.
- [0052] 추가로 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹은 탁월한 화학 안정성을 갖고 또한 매우 양호한 기계적 및 광학 특성을 갖는 것으로 나타났다. 더욱이, 한편으로는 전이 금속 산화물의 반투명-증가 효과 그리고 다른 한편으로는 애퍼타이트의 반투명-감소 효과를 활용함으로써 전이 금속 산화물뿐만 아니라 애퍼타이트 결정상에 의해 제어된 방식으로 그의 반투명을 조정하는 것이 가능하다. 그의 선 열팽창 계수(linear coefficient of thermal expansion)를 또한 넓은 범위에 걸쳐 조정할 수 있다.
- [0053] 따라서 이는 공지된 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹보다 우수하다. 상기 세라믹은 그의 특성의 조합으로 인해 심지어 치과용 재료, 특히 치아 복원물의 제조용 재료로서도 사용가능하게 된다.
- [0054] 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹은 특히, 약 $1.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상, 특히 약 $1.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상의, K_{Ic} 값으로서 측정된 파괴 인성을 갖는다. 이 값은 빅커스(Vickers) 방법을 사용하여 측정하고 니이하라 방정식(Niihara's equation)을 사용하여 계산하였다. 더욱이, 이는 특히 약 200 이상, 바람직하게는 약 300 MPa 이상의 높은 2축 파괴 강도를 갖는다. 2축 파괴 강도는 ISO 6872 (2008)에 따라 측정하였다.
- [0055] 또한, 본 발명은 그로부터 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹이 열 처리에 의해 제조될 수 있는 상응하는 조성을 갖는 다양한 전구체에 관한 것이다. 이들 전구체는 상응하는 출발 유리, 핵을 갖는 상응하는 출발 유리 및 상응하는 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹이다.
- [0056] 따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹의 성분을 포함하는 출발 유리에 관한 것이다.
- [0057] 따라서 본 발명에 따른 출발 유리는 CaO, SrO 및 그의 혼합물의 균으로부터 선택된 2가 산화물 및 39 내지 79의 원자 번호를 갖는 전이 금속의 산화물 및 그의 혼합물의 균으로부터 선택된 전이 금속 산화물을 포함하고, 여기서 전이 금속 산화물에 대한 2가 산화물의 몰비는 1.0 내지 20.0, 특히 1.0 내지 17.0, 바람직하게는 1.5 내지 16.5의 범위이다.
- [0058] 더욱이 본 발명에 따른 출발 유리는 또한, 특히, 주 결정상으로서 리튬 디실리케이트 및 추가 결정상으로서 애퍼타이트를 갖는 본 발명에 따른 유리 세라믹을 형성시키는데 필요한 적절한 양의 추가 성분을 포함한다. 바람직하게는, 상기 출발 유리는 리튬 디실리케이트의 형성을 가능하게 하는 양으로 SiO_2 및 Li_2O 를 포함한다. 더욱이, 출발 유리는 또한, 여전히 추가 성분을 포함할 수 있으며 이는 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹에 관해 상기에서 제공된 바와 같다. 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹의 성분에 관해 바람직한 것으로서 제공된 모든 그러한 실시양태가 또한 출발 유리의 성분에 관해 바람직하다.
- [0059] 또한, 본 발명은 리튬 메타실리케이트, 리튬 디실리케이트 및/또는 애퍼타이트의 결정화를 위한 핵을 포함하는 출발 유리에 관한 것이다.
- [0060] 더욱이, 본 발명은, 특히 주 결정상으로서 리튬 메타실리케이트, 및 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹의 성분을 포함하는 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹에 관한 것이다.
- [0061] 따라서 본 발명에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹은 CaO, SrO 및 그의 혼합물의 균으로부터 선택된 2가 산화물 및 39 내지 79의 원자 번호를 갖는 전이 금속의 산화물 및 그의 혼합물의 균으로부터 선택된 전이 금속 산화물을 포함하고, 여기서 전이 금속 산화물에 대한 2가 산화물의 몰비는 1.0 내지 20.0, 특히 1.0 내지 17.0, 바람직하게는 1.5 내지 16.5의 범위이다.

- [0062] 더욱이 또한, 본 발명에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹은, 특히, 주 결정상으로서 리튬 디실리케이트 및 추가 결정상으로서 애퍼타이트를 갖는 본 발명에 따른 유리 세라믹을 형성시키는데 필요한 적합한 양의 추가 성분을 포함할 수 있다. 더욱이, 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹은 또한, 여전히 추가 성분을 포함할 수 있으며 이는 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹에 관해 상기에서 제공된 바와 같다. 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹의 성분은 관해 바람직한 것으로서 제공된 모든 그러한 실시양태가 또한 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹의 성분은 관해 바람직하다.
- [0063] 추가 실시양태에서, 본 발명에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹은 또한 추가 결정상(들)로서 애퍼타이트 및/또는 리튬 디실리케이트를 포함한다.
- [0064] 출발 유리를 열 처리함으로써, 추가의 전구체인, 핵을 갖는 출발 유리 및 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹을 먼저 제조할 수 있다. 그 다음, 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹을 이들 2개의 추가의 전구체 중 하나를 열 처리함으로써 제조할 수 있다. 핵을 갖는 출발 유리를 열 처리함으로써 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹을 직접 형성시키는 것이 바람직하다.
- [0065] 출발 유리를 5 내지 120분, 특히 10 내지 60분의 기간 동안, 450 내지 600℃, 특히 450 내지 550℃의 온도에서 열 처리에 적용하여, 리튬 메타실리케이트, 리튬 디실리케이트 및/또는 애퍼타이트의 결정화를 위해 핵을 갖는 출발 유리를 제조하도록 하는 것이 바람직하다.
- [0066] 핵을 갖는 출발 유리를 5 내지 120분, 특히 10 내지 60분의 기간 동안 600℃ 초과 온도에서 열 처리에 적용하여, 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹 또는 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹을 제조하도록 하는 것이 추가로 바람직하다. 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹을 제조하기 위해, 핵을 갖는 출발 유리의 열 처리는 5 내지 120분, 특히 10 내지 60분의 기간 동안, 특히 바람직하게는 700 내지 1000℃, 특히 750 내지 950℃에서 실시된다.
- [0067] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹의 제조 방법에 관한 것이고, 여기서 출발 유리, 핵을 갖는 출발 유리 또는 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹을 450 내지 1000℃의 범위로 적어도 하나의 열 처리에 적용한다.
- [0068] 본 발명에 따른 방법에서 수행되는 적어도 하나의 열 처리는 또한 본 발명에 따른 출발 유리, 핵을 갖는 본 발명에 따른 출발 유리 또는 본 발명에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹의 열간 가압성형(hot pressing) 또는 표면 소결(sintering-on) 동안 실시될 수 있다.
- [0069] 바람직한 실시양태에서 본 발명에 따른 방법은
- [0070] (a) 핵을 갖는 출발 유리를 형성시키기 위해 450 내지 600℃의 온도에서의 출발 유리의 열 처리, 및
- [0071] (b) 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹을 형성시키기 위해 700 내지 1000℃의 온도에서의 핵을 갖는 출발 유리의 열 처리를 포함한다.
- [0072] (a) 및 (b)에서 수행되는 열 처리의 지속시간은 특히 5 내지 120분, 바람직하게는 10 내지 60분이다.
- [0073] 출발 유리를 제조하기 위해, 절차는 특히, 적합한 출발 물질, 예컨대 탄산염, 산화물, 인산염 및 불소화물의 혼합물을 2 내지 10 h 동안 특히 1300 내지 1600℃의 온도에서 용융시키는 것이다. 특히 높은 균질성을 달성하기 위해, 수득된 유리 용융물을 물에 부어 유리 입상물(glass granulate)을 형성시키도록 하고, 그 다음, 수득된 입상물을 다시 용융시킨다.
- [0074] 그 다음, 용융물을 몰드에 부어 출발 유리의 블랭크(blank), 소위 고체 유리 블랭크(solid glass blank) 또는 일체식(monolithic) 블랭크를 제조할 수 있다.
- [0075] 용융물을 다시 물에 넣어 입상물을 제조하도록 하는 것이 또한 가능하다. 이러한 입상물을, 그라인딩(grinding) 및 임의로 추가 성분, 예컨대 착색제 및 형광제의 첨가 후, 가압성형하여, 블랭크, 소위 분말 미가공 압분체(green compact)를 형성시킬 수 있다.
- [0076] 마지막으로, 출발 유리를 또한 가공하여 과립화 후 분말을 형성시킬 수 있다.
- [0077] 그 다음, 출발 유리를, 예를 들어 고체 유리 블랭크, 분말 미가공 압분체의 형태로 또는 분말의 형태로, 적어도 하나의 열 처리에 적용한다. 제1 열 처리를 초기에 수행하여 리튬 메타실리케이트, 리튬 디실리케이트 및/또는 애퍼타이트 결정을 형성시키는데 적합한 핵을 갖는 본 발명에 따른 출발 유리를 제조하는 것이 바람직하다. 그

다음, 핵을 갖는 유리를 대개, 더 높은 온도에서 적어도 하나의 추가 온도 처리에 적용하여 리튬 메타실리케이트, 리튬 디실리케이트 및/또는 애퍼타이트의 결정화를 수행하도록 한다.

- [0078] 리튬 메타실리케이트를 결정화하기 위한 추가 열 처리는 특히 600℃ 이상의 온도에서 실시된다. 리튬 디실리케이트를 결정화하기 위해서, 추가 열 처리는 특히 700℃ 이상의 온도에서 실시된다. 애퍼타이트를 결정화하기 위해서, 추가 열 처리는 특히 750℃ 이상의 온도에서 실시된다.
- [0079] 본 발명에 따른 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 유리는 특히 임의의 형태 또는 크기의 분말, 입상물 또는 블랭크, 예를 들어 일체식 블랭크, 예컨대 판상체(platelet), 직육면체 또는 원통, 또는 분말 미가공 압분체의 형태로, 미소결된, 부분 소결된 또는 고밀도로(densely) 소결된 형태로 존재한다. 이들은 이들 형상으로 용이하게 추가로 가공될 수 있다. 그러나, 이들은 또한, 치아 복원물, 예컨대 브리지(bridge), 인레이(inlay), 온레이(onlay), 크라운(crown), 베니어(veneer), 패싯(facet) 또는 지대치(abutment)의 형태로 존재할 수 있다.
- [0080] 치아 복원물, 예컨대 브릿지, 인레이, 온레이, 크라운, 베니어, 패싯 또는 지대치는 본 발명에 따른 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 유리로부터 제조될 수 있다. 따라서 또한, 본 발명은 치아 복원물의 제조를 위한 그의 용도에 관한 것이다. 유리 세라믹 또는 유리를 가압성형 또는 기계처리하여 목적하는 치아 복원물의 형상을 제공하는 것이 바람직하다.
- [0081] 가압성형은 대개 증가된 압력 및 증가된 온도에서 실시된다. 가압성형을 700 내지 1200℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 2 내지 10 bar의 압력에서 가압성형을 수행하는 것이 추가로 바람직하다. 가압성형 동안, 목적하는 형상 변화는 사용된 물질의 점성류(viscous flow)에 의해 달성된다. 본 발명에 따른 출발 유리, 특히 핵을 갖는 본 발명에 따른 출발 유리, 본 발명에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹을 가압성형에 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 유리 및 유리 세라믹을 특히 임의의 형태 또는 크기의 블랭크, 예를 들어 고체 블랭크 또는 분말 미가공 압분체의 형태로, 예를 들어 미소결된, 부분 소결된 또는 고밀도로 소결된 형태로 사용할 수 있다.
- [0082] 기계처리는 대개, 물질 제거 공정에 의해, 특히 밀링(milling) 및/또는 그라인딩에 의해 실시된다. 기계처리를 CAD/CAM 공정의 일부로서 수행하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 따른 출발 유리, 핵을 갖는 본 발명에 따른 출발 유리, 본 발명에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹을 기계처리에 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 유리 및 유리 세라믹을 특히 블랭크, 예를 들어 고체 블랭크 또는 분말 미가공 압분체의 형태로, 예를 들어 미소결된, 부분 소결된 또는 고밀도로 소결된 형태로 사용할 수 있다. 바람직하게는 본 발명에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹 또는 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹을 기계처리에 사용한다. 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹은 또한 더 낮은 온도에서 열 처리에 의해 제조된 아직 완전히 결정화되지 않은 형태로 사용할 수 있다. 이는 더 용이한 기계처리 및 따라서 기계처리를 위한 더 간단한 장비의 사용이 가능하다는 이점을 갖는다. 이러한 부분적으로 결정화된 물질의 기계처리 후, 후자를 대개, 더 높은 온도, 특히 700 내지 1000℃, 바람직하게는 750 내지 950℃에서 열 처리에 적용하여 리튬 디실리케이트 및 애퍼타이트의 추가 결정화를 수행하도록 한다.
- [0083] 일반적으로, 예를 들어 가압성형 또는 기계처리에 의해, 목적하는 바와 같이 성형된 치아 복원물의 제조 후, 후자를 특히 다시 열 처리하여, 사용된 전구체, 예컨대 출발 유리, 핵을 갖는 출발 유리 또는 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹을, 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹으로 전환시키거나 리튬 디실리케이트 및/또는 애퍼타이트의 결정화를 증가시키거나 예를 들어 사용된 다공성 분말 미가공 압분체의 다공도를 감소시키도록 한다.
- [0084] 그러나, 본 발명에 따른 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 유리는 또한 예를 들어 세라믹, 예컨대 ZrO₂ 세라믹, 및 유리 세라믹의 코팅 물질로서 적합하다. 따라서 또한, 본 발명은 특히 세라믹 및 유리 세라믹을 코팅하기 위한 본 발명에 따른 유리 또는 본 발명에 따른 유리 세라믹의 용도에 관한 것이다. 이는 본 발명에 따른 유리 세라믹이 특히 8.0 내지 13.5 x 10⁻⁶ K⁻¹ (100 내지 500℃의 범위에서 측정됨)의 넓은 범위에 있는 선 열팽창 계수를 갖는 것이 매우 유익함을 입증한다. 따라서 목적하는 팽창 계수를 갖는 본 발명에 따른 유리 세라믹은 다중다양한 적용에 이용가능하다.
- [0085] 또한, 본 발명은 세라믹 및 유리 세라믹을 코팅하는 방법에 관한 것이고, 여기서 본 발명에 따른 유리 세라믹 또는 본 발명에 따른 유리를 세라믹 또는 유리 세라믹에 도포하고 증가된 온도에 적용한다.
- [0086] 이는 특히 표면 소결, 바람직하게는 표면 가압성형(pressing-on)에 의해 실시될 수 있다. 표면 소결을 사용하

는 경우, 유리 세라믹 또는 유리를, 예를 들어 분말로서, 통상의 방식으로, 코팅될 물질, 예컨대 세라믹 또는 유리 세라믹에 도포한 다음, 증가된 온도에서 소결시킨다. 바람직한 표면 가압성형을 사용하는 경우, 본 발명에 따른 유리 세라믹 또는 본 발명에 따른 유리를, 예를 들어 700 내지 1200°C의 증가된 온도, 및 인가 압력, 예를 들어 2 내지 10 bar에서, 예를 들어 분말 미가공 압분체 또는 일체식 블랭크의 형태로 표면 가압성형한다. EP 231 773에 기재된 방법 및 거기에 개시된 프레스 퍼니스(press furnace)를 특히 이를 위해 사용할 수 있다. 적합한 퍼니스는 예를 들어 이보클라 비바덴트 아게((Ivoclar Vivadent AG), 리히텐슈타인)로부터의 프로그라마트(Programat) EP 5000이다.

[0087] 코팅 공정의 종결 후, 본 발명에 따른 유리 세라믹이 주 결정상으로서 리튬 디실리케이트 및 추가 결정상으로서 애퍼타이트와 함께 존재하는 것이 바람직한데, 그 이유는 이러한 유리 세라믹이 특히 양호한 특성을 갖기 때문이다.

[0088] 본 발명에 따른 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 유리의 상기-기재된 특성 때문에, 이들은 특히 치과 진료에서 사용하기에 적합하다.

[0089] 따라서 또한, 본 발명의 대상은 치과용 재료로서, 특히 치아 복원물의 제조를 위한 또는 치아 복원물, 예컨대 크라운, 브릿지 및 지대치를 위한 코팅 물질로서 본 발명에 따른 유리 세라믹 또는 본 발명에 따른 유리의 용도이다.

[0090] 본 발명은 비제한적 실시예를 참고로 하여 하기에 더 상세히 설명된다.

[0091] 실시예

[0092] 실시예 1 내지 20 - 조성 및 결정상

[0093] 이하에 표에 제공된 조성을 갖는 본 발명에 따른 총 20개의 유리 및 유리 세라믹을, 상응하는 출발 유리를 용융시킨 후에 제어된 핵형성 및 결정화를 위해 열 처리함으로써 제조하였다.

[0094] 또한, 유리의 T_g 값뿐만 아니라 제어된 핵형성 및 제어된 결정화를 위해 사용된 열 처리를 표에 제공하였다. 하기 의미가 적용된다:

[0095] T_N 및 t_N 핵형성에 사용된 온도 및 시간

[0096] T_{k1} 및 t_{k1} 1차 결정화에 사용된 온도 및 시간

[0097] T_{k2} 및 t_{k2} 2차 결정화에 사용된 온도 및 시간

[0098] 이를 위해, 100 내지 200 g 배치(batch)에서의 출발 유리를 맨 먼저 1400 내지 1500°C에서 통상의 원료로부터 용융시키고, 여기서 용융은 버블 또는 스트리크(streak)의 형성 없이 매우 용이하게 가능하였다. 출발 유리를 물에 붓는 것에 의해, 유리 프릿(frit)을 제조한 다음, 이를 1 내지 3 h 동안 1450 내지 1550°C에서 재차 용융시켜 균질화하였다.

[0099] 460 내지 540°C의 온도에서 출발 유리의 열 처리로 인해 핵을 갖는 리튬 실리케이트 유리가 형성되었다.

[0100] 적어도 하나의 추가 열 처리의 결과로서, 이들 핵-함유 유리는 결정화되어, X-선 회절 시험에 의해 규명된 바와 같이, 주 결정상으로서 리튬 메타실리케이트를 갖는 유리 세라믹 또는 주 결정상으로서 리튬 디실리케이트 및 추가 결정상으로서 애퍼타이트를 갖는 유리 세라믹을 형성하였다. 애퍼타이트는 Ca-플루오로애퍼타이트, Sr-플루오로애퍼타이트 또는 Ca/Sr-플루오로애퍼타이트로서 존재하였다.

[0101] 실시예 1 내지 4, 7, 9, 10, 및 15에서, 핵-함유 출발 유리의 1차 추가 열처리 T_{k1} 는 주 결정상으로서 리튬 메타실리케이트를 갖는 유리 세라믹을 야기하였고 수득된 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹을 2차 추가 열처리 T_{k2} 에 의해 주 결정상으로서 리튬 디실리케이트 및 추가 결정상으로서 애퍼타이트를 갖는 유리 세라믹으로 전환시켰다.

[0102] 실시예 13, 14, 16, 17, 19 및 20에서, 핵-함유 출발 유리를 단지 하나의 추가 열 처리에 의해 주 결정상으로서 리튬 디실리케이트 및 추가 결정상으로서 애퍼타이트를 갖는 유리 세라믹으로 전환시키고, 실시예 18의 경우에는 주 결정상으로서 리튬 메타실리케이트 및 추가 결정상으로서 애퍼타이트를 갖는 유리 세라믹으로 전환시켰다.

- [0103] 실시예 8, 11 및 12에서, 주 결정상으로서 리튬 메타실리케이트를 갖는 유리 세라믹이 또한 2차 추가 열 처리 후에 존재하였다.
- [0104] 마지막으로, 실시예 5 및 6은 심지어 1차 추가 열 처리 및 2차 추가 열 처리에 의한 그의 추가 결정화 후에도 주 결정상으로서 리튬 디실리케이트를 갖는 유리 세라믹의 제조를 나타낸다.
- [0105] 따라서 실시예는 총괄하여 출발 유리의 조성 및 그의 열 처리를 변경함으로써 본 발명에 따른 상이한 유리 세라믹을 제조할 수 있는 방법을 나타낸다.
- [0106] 본 발명에 따른 수득된 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹은 ISO 시험 6872 (2008)에 따르면 탁월한 화학 안정성을 나타냈다. 수성 아세트산 중에 보관 동안에 질량 손실은 $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 미만, 특히 $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 미만이었다.
- [0107] 이와 대조적으로, 통상적인 생체활성 유리 세라믹은 매우 높은 질량 손실 및 따라서 매우 낮은 화학 안정성을 나타냈다. 이들은 구강에서 대부분 다양한 조성의 액과 반복적으로 접촉하는 복원 치과용 재료로서 사용하기에 적합하지 않다.
- [0108] 또한, 제조된 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹은 390 MPa 초과 및 특히 약 640 MPa 이하의 매우 높은 2축 강도 σ_B 를 가졌다. 이 강도는 시험 편에 대해 초과 표준 ISO 6872 (2008)에 따라 측정하였다. 1차 결정화 (T_{K1}) 및 후속 2차 결정화 (T_{K2}) 후에 수득된 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹을 기계처리하여 각각의 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹을 형성시킴으로써 시험 편을 제조하였다. 세렉(CEREC)®-인랩(InLab) 기계 (시로나(Sirona), 벤스하임)를 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹의 기계처리에 사용하였다.
- [0109] 제조된 리튬 디실리케이트-애퍼타이트 유리 세라믹 및 전구체로서 제조된 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹은 CAD/CAM 공정으로 기계처리하거나 열간 가압성형함으로써 매우 만족스럽게 다양한 치아 복원물의 형태로 될 수 있었고, 이들 복원물은 또한 필요에 따라 베니어와 함께 제공되었다. 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹은 그의 기계적 특성으로 인해 기계처리에 의한 성형에 특히 적합한 것으로 입증되었다.
- [0110] 유리 세라믹은 또한, 특히 치아 복원물 상으로, 예를 들어 목적하는 바와 같이 치아 복원물을 베니어링하도록, 열간 가압성형에 의해 코팅물로서 도포되는 것이 가능하였다.
- [0111] 마지막으로, 유리 세라믹은 8.6 내지 $11.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (100 내지 500°C 의 범위에서 측정됨)의 넓은 범위로 선 열 팽창 계수 (CTE)를 가졌다. 구체적으로, $10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 미만의 CTE를 갖는 물질은 예를 들어 ZrO_2 세라믹을 베니어링하는데 특히 적절하다.
- [0112] 하기 표에서, 몰비의 명시에서의 "TMO"은 전이 금속 산화물을 나타낸다.
- [0113] "RT-XRD"는 실온에서의 X-선 회절 시험을 나타낸다.

[0114] "CTE"는 선 열팽창 계수를 나타낸다.

실시예	1	2	3	4	5	6
SiO_2	65,3	64,1	65,3	63,3	62,1	72,7
GeO_2	-	-	-	-	2,9	-
Li_2O	13,5	15,0	13,5	13,3	13,5	12,1
P_2O_5	5,7	4,5	5,7	5,2	4,3	4,3
Al_2O_3	3,2	3,2	3,2	2,4	3,6	1,9
K_2O	3,7	3,7	3,7	-	3,7	3,0
Rb_2O	-	-	-	7,7	-	-
Cs_2O	-	-	-	-	-	-
CaO	4,1	5,0	4,1	4,1	4,0	3,0
SrO	-	-	-	-	1,4	-
F	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5
ZrO_2	-	-	-	-	-	-
CeO_2	-	-	-	-	-	-
La_2O_3	-	-	4,0	-	4,0	2,5
Y_2O_3	-	-	-	3,6	-	-
V_2O_5	-	-	-	-	-	-
Ta_2O_5	-	4,0	-	-	-	-
Nb_2O_5	4,0	-	-	-	-	-
Tb_4O_7	-	-	-	-	-	-
Er_2O_3	-	-	-	-	-	-
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
TMO에 대한 (CaO+SrO) 몰비	4,7	10,0	6,0	5,4	7,0	7,5

[0115]

실시예	1	2	3	4	5	6
$T_E / ^\circ\text{C}$	467	453	458	469	453	456
$T_N / ^\circ\text{C}$	520	480	500	490	540	460
$t_N / \text{분.}$	20	40	10	40	10	30
$T_{K1} / ^\circ\text{C}$	670	650	640	620	680	600
$t_{K1} / \text{분.}$	10	20	40	30	40	30
T_{K1} 후 RT-XRD						
주 결정상	Li_2SiO_3	Li_2SiO_3	Li_2SiO_3	Li_2SiO_3	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
추가 결정상	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_3PO_4	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Li_3PO_4	-	Li_2SiO_3 , Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Li_2SiO_3
$T_{K2} / ^\circ\text{C}$	800	800	760	800	820	810
$t_{K2} / \text{분.}$	10	15	60	30	10	20
T_{K2} 후 RT-XRD						
주 결정상	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
추가 결정상	Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Li_2SiO_3 , Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Li_2SiO_3 , Li_3PO_4 , $\text{Ca}_{9.37}\text{Sr}_{0.63}(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, SiO_2
$\text{WAK}_{100-500^\circ\text{C}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	10,3	11,2	10,5	10,5	11,1	
σ_B / MPa	442	637	385	562	548	

[0116]

실시예	7	8	9	10	11	12
SiO_2	65,3	54,9	61,5	65,3	61,8	59,9
GeO_2	-	-	-	-	-	-
Li_2O	13,5	18,2	12,4	13,5	17,1	18,7
P_2O_5	5,7	4,8	4,3	5,7	4,4	4,4
Al_2O_3	3,2	3,5	3,2	3,2	3,5	3,5
K_2O	3,7	4,6	-	3,7	3,9	3,9
Rb_2O	-	-	-	-	-	-
Cs_2O	-	-	11,1	-	-	-
CaO	4,1	-	4,5	4,1	4,0	4,0
SrO	-	6,0	-	-	-	-
F	0,5	0,8	0,5	0,5	0,5	0,5
ZrO_2	-	-	-	-	-	-
CeO_2	-	1,8	-	-	1,7	1,9
La_2O_3	-	-	-	-	-	-
Y_2O_3	-	4,8	-	4,0	-	2,5
V_2O_5	-	-	-	-	0,1	0,1
Ta_2O_5	4,0	-	2,5	-	-	-
Nb_2O_5	-	-	-	-	2,5	-
Tb_4O_7	-	0,5	-	-	0,4	0,4
Er_2O_3	-	0,1	-	-	0,1	0,2
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
TMO에 대한 (CaO+SrO) 몰비	8,4	1,8	16,3	4,7	3,5	3,3

[0117]

실시예	7	8	9	10	11	12
$T_g / ^\circ\text{C}$	465	441	466	461	447	443
$T_N / ^\circ\text{C}$	490	470	500	470	500	520
$t_N / \text{분.}$	60	60	10	120	10	10
$T_{K1} / ^\circ\text{C}$	600	700	630	580	650	620
$t_{K1} / \text{분.}$	30	20	30	60	20	30
T_{K1} 후 RT-XRD						
주 결정상	Li_2SiO_3	Li_2SiO_3	Li_2SiO_3	Li_2SiO_3	Li_2SiO_3	Li_2SiO_3
추가 결정상	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_3PO_4	-	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Li_3PO_4	Li_3PO_4	-
$T_{K2} / ^\circ\text{C}$	770	840	840	790	800	800
$t_{K2} / \text{분.}$	30	10	10	20	30	20
T_{K2} 후 RT-XRD						
주 결정상	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Li_2SiO_3	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Li_2SiO_3	Li_2SiO_3
추가 결정상	Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Li_3PO_4 , $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$\text{Cs}_{0.809}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12})$, Li_2SiO_3 , Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
$\text{WAK}_{100-500^\circ\text{C}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	10,2			10,4		
σ_B / MPa	419			392		

[0118]

실시예	13	14	15	16	17	18
SiO_2	68,5	67,3	65,3	64,0	64,8	59,2
GeO_2	-	-	-	-	-	-
Li_2O	14,5	14,0	13,5	13,1	13,5	19,6
P_2O_5	4,4	5,9	5,7	5,6	5,7	5,7
Al_2O_3	3,5	3,3	3,2	3,2	3,2	3,2
K_2O	-	3,8	3,7	3,6	3,7	3,7
Rb_2O	-	-	-	-	-	-
Cs_2O	-	-	-	-	-	-
CaO	4,0	4,2	4,1	8,0	4,1	4,1
SrO	-	-	-	-	-	-
F	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5
ZrO_2	-	1,0	4,0	2,0	4,0	4,0
CeO_2	1,6	-	-	-	-	-
La_2O_3	-	-	-	-	-	-
Y_2O_3	2,5	-	-	-	-	-
V_2O_5	-	-	-	-	-	-
Ta_2O_5	0,5	-	-	-	-	-
Nb_2O_5	-	-	-	-	-	-
Tb_4O_7	-	-	-	-	-	-
Er_2O_3	-	-	-	-	-	-
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
TMO에 대한 (CaO+SrO) 몰비	3,5	8,4	2,3	8,8	2,3	2,3

[0119]

실시예	13	14	15	16	17	18
$T_g / ^\circ\text{C}$	443	457	471	463	464	442
$T_N / ^\circ\text{C}$	480	480	490	490	480	460
$t_N / \text{분}$	10	10	10	10	10	10
$T_{K1} / ^\circ\text{C}$	890	-	650	-	-	-
$t_{K1} / \text{분}$	10	-	40	-	-	-
T_{K1} 후 RT-XRD						
주 결정상	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$		Li_2SiO_3			
추가 결정상	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{SiO}_2$, Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, SiO_2		Li_3PO_4			
$T_{K2} / ^\circ\text{C}$	-	790	780	810	780	820
$t_{K2} / \text{분}$	-	60	60	60	60	60
T_{K2} 후 RT-XRD						
주 결정상	-	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Li_2SiO_3
추가 결정상	-	Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Li_2SiO_3 , Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
$\text{WAK}_{100-500^\circ\text{C}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$			8.6			
σ_B / MPa						

[0120]

실시예	19	20
SiO_2	63,4	66,2
GeO_2	-	-
Li_2O	13,4	13,6
P_2O_5	8,0	5,8
Al_2O_3	3,1	-
K_2O	3,6	3,7
Rb_2O	-	-
Cs_2O	-	-
CaO	4,0	4,2
SrO	-	-
F	0,5	0,5
ZrO_2	4,0	6,0
CeO_2	-	-
La_2O_3	-	-
Y_2O_3	-	-
V_2O_5	-	-
Ta_2O_5	-	-
Nb_2O_5	-	-
Tb_4O_7	-	-
Er_2O_3	-	-
Σ	100,0	100,0
TMO에 대한 (CaO+SrO) 몰비	2,1	1,6

[0121]

실시예	19	20
$T_B / ^\circ\text{C}$	484	473
$T_N / ^\circ\text{C}$	500	490
$t_N / \text{분.}$	10	10
$T_{K1} / ^\circ\text{C}$	-	-
$t_{K1} / \text{분.}$	-	-
T_{K1} 후 RT-XRD 주 결정상		
추가 결정상		
$T_{K2} / ^\circ\text{C}$	800	830
$t_{K2} / \text{분.}$	40	60
T_{K2} 후 RT-XRD 주 결정상	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
추가 결정상	Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Li_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{KLi}_3\text{Zr}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$, SiO_2
$\text{WAK}_{100-500^\circ\text{C}} / 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$		
σ_B / MPa		

[0122]