



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0116794
(43) 공개일자 2024년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/48 (2006.01) A61C 13/083 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/48 (2013.01)
A61C 13/083 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7021927
(22) 출원일자(국제) 2022년12월26일
심사청구일자 2024년07월01일
(85) 번역문제출일자 2024년07월01일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/047900
(87) 국제공개번호 WO 2023/127792
국제공개일자 2023년07월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-213268 2021년12월27일 일본(JP)

(71) 출원인
쿠라레 노리타케 덴탈 가부시키키가이샤
일본 오카야마쎄 구라시끼시 사카즈 1621
(72) 발명자
마츠우라 아츠시
일본 아이치켄 미요시시 미요시쵸 히가시야마 30
0반치 쿠라레 노리타케 덴탈 가부시키키가이샤 나이
가토 신이치로
일본 아이치켄 미요시시 미요시쵸 히가시야마 30
0반치 쿠라레 노리타케 덴탈 가부시키키가이샤 나이
나카노 기리히로
일본 아이치켄 미요시시 미요시쵸 히가시야마 30
0반치 쿠라레 노리타케 덴탈 가부시키키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

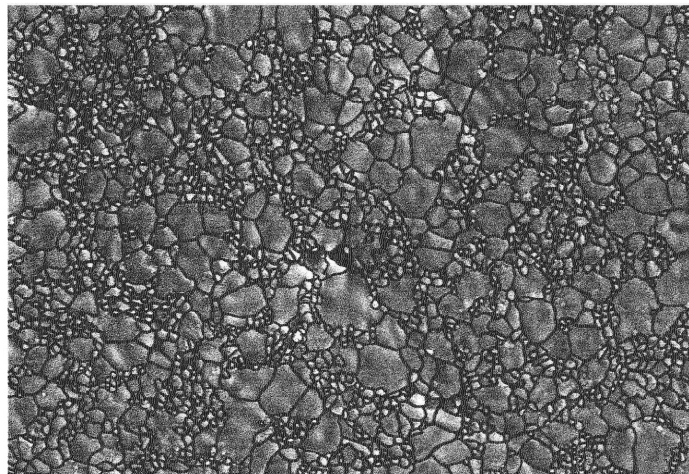
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **지르코니아 소결체 및 그 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, 이트리아의 함유율에 따라, 굽힘 강도, 파괴 인성, 및 투광성에 있어서 우수한 지르코니아 소결체 및 그 제조 방법을 제공한다. 본 발명은, 지르코니아 입자를 포함하고, $A_{15}/A_{50} < 0.60$ (A_{15} 는, 지르코니아 소결체의 SEM 사진에 있어서, 각 지르코니아 입자의 면적을 산출하고, 면적이 작은 입자에서부터 순서대로 누계하였을 때의, 누계 면적이 총 면적의 15 % 에 도달하였을 때의 입자경을 나타내고, A_{50} 은, 누계 면적이 총 면적의 50 % 에 도달하였을 때의 입자경을 나타낸다. 상기 총 면적은, SEM 사진에 있어서의 지르코니아 입자의 면적의 합계 면적을 나타낸다.) 을 만족하는, 지르코니아 소결체에 관한 것이다.

대표도 - 도1



2.0 μm

(52) CPC특허분류

C04B 2235/3225 (2013.01)

C04B 2235/3246 (2013.01)

C04B 2235/5454 (2013.01)

C04B 2235/5463 (2013.01)

C04B 2235/6567 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

지르코니아 입자를 포함하고, $A15/A50 < 0.60$ 을 만족하는, 지르코니아 소결체.

(A15 는, 지르코니아 소결체의 SEM 사진에 있어서, 각 지르코니아 입자의 면적을 산출하고, 면적이 작은 입자에서부터 순서대로 누계하였을 때의, 누계 면적이 총 면적의 15 % 에 도달하였을 때의 입자경을 나타내고, A50 은, 누계 면적이 총 면적의 50 % 에 도달하였을 때의 입자경을 나타낸다. 상기 총 면적은, SEM 사진에 있어서의 지르코니아 입자의 면적의 합계 면적을 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

$0.20 < A15/A50 < 0.60$ 을 만족하는, 지르코니아 소결체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로 지르코니아의 상 전이를 억제 가능한 안정화제를 포함하는, 지르코니아 소결체.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 안정화제가 이트리아인, 지르코니아 소결체.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 이트리아의 함유율이, 상기 지르코니아와 이트리아의 합계 mol 에 대하여, 3.0 ~ 7.5 mol% 인, 지르코니아 소결체.

청구항 6

지르코니아 원료를 포함하는 원료 분말을 성형하여, 지르코니아 성형체를 얻는 공정, 및

상기 지르코니아 성형체를, 또는 상기 지르코니아 성형체를 가소하여 얻은 지르코니아 가소체를, 소성하여 지르코니아 소결체를 얻는 공정을 포함하고,

상기 지르코니아 원료가, 적어도 2 종의 평균 입자경을 갖는 지르코니아 원료인, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 지르코니아 소결체의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 지르코니아 원료가, 2 종의 평균 입자경을 갖는 지르코니아 원료인, 지르코니아 소결체의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 2 종의 평균 입자경을 각각 P1, P2 로 한 경우, P1 및 P2 가 이하의 식을 만족하는, 지르코니아 소결체의 제조 방법.

$50 \text{ nm} \leq P1 < 500 \text{ nm}$

5 nm < P2 < 50 nm

청구항 9

지르코니아 원료를 포함하는 원료 분말을 성형하여, 지르코니아 성형체를 얻는 공정, 및

상기 지르코니아 성형체를, 또는 상기 지르코니아 성형체를 가소하여 얻은 지르코니아 가소체를, 소성하여 지르코니아 소결체를 얻는 공정을 포함하고,

상기 지르코니아 원료가, 1 종의 평균 입자경을 갖는 지르코니아 원료인, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 지르코니아 소결체의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 지르코니아 원료가, 50 nm 이상 500 nm 이하의 평균 입자경을 갖는 지르코니아 분말인, 지르코니아 소결체의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 평균 입자경이, 60 nm 이상 400 nm 이하인, 지르코니아 소결체의 제조 방법.

청구항 12

제 6 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 원료 분말이, 지르코니아의 상 전이를 억제 가능한 안정화제의 원료를 포함하는, 지르코니아 소결체의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 안정화제가 이트리아인, 지르코니아 소결체의 제조 방법.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

상기 안정화제의 적어도 일부는 지르코니아에 고용되어 있지 않은, 지르코니아 소결체의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 원료 분말에 있어서, 이하의 식으로 산출되는 지르코니아에 고용되어 있지 않은 상기 안정화제의 비율 f_y 가, 1 % 이상인, 지르코니아 소결체의 제조 방법.

$$f_y = I_{29}/(I_{28} + I_{29} + I_{30}) \times 100$$

(식 중, f_y 는 지르코니아에 고용되어 있지 않은 이트리아의 비율 (%) 을 나타내고, XRD 측정에 있어서, I_{28} 은 단사정계의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 28^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{29} 는 이트리아의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 29^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{30} 은 정방정계 또는 입방정계의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 30^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타낸다.)

청구항 16

제 6 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 지르코니아 원료에 있어서, 이하의 식으로 산출되는 단사정계의 비율 f_m 이 55 % 이상인, 지르코니아 소결체의 제조 방법.

$$f_m = I_{28}/(I_{28} + I_{30}) \times 100$$

(식 중, f_m 은 단사정계의 비율 (%) 을 나타내고, XRD 측정에 있어서, I_{28} 은 단사정계의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 28^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{30} 은 정방정계 또는 입방정계의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 30^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타낸다.)

청구항 17

제 6 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 소성에 있어서, 승온 개시에서부터 최고 소성 온도에서의 계류 완료까지의 시간이 90 분 이하인, 지르코니아 소결체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 지르코니아 소결체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 세라믹의 소결이란, 일반적으로, 계의 자유 에너지가 감소하는 방향의 물질 이동 현상이며, 세라믹스 분말을 고상 소결하는 경우, 분말에 포함되는 1 차 입자는, 그 입자경과 소성 온도에 의존하여, 소성 시간과 함께, 표면적 및 계면이 감소하면서 입자 성장한다. 입자 성장은 분말에 포함되는 입자경이 작고, 또한 물질 이동처의 입경과의 차가 클수록 일어나기 쉬운 것이 알려져 있다.

[0003] 또, 세라믹스 소결체는, 일반적으로, 소결체에 포함되는 입경이 작을수록 입계 면적이 증가하고 고강도 및 고인성이 되는 경향이 있는 것이 알려져 있다. 또한, 세라믹스 소결체는, 소결체에 포함되는 입경으로서 가시광선의 파장보다 충분히 큰 입자가 많이 포함될수록, 입자에 의한 광의 산란이 억제되고, 소결체의 투광성이 높아지는 경향이 있는 것도 알려져 있다. 따라서, 세라믹스의 강도와 투광성의 양립에는, 소결체에 포함되는 입경이 작은 것과, 충분히 큰 입자가 존재하고 있을 것이 요구되고 있다.

[0004] 세라믹스로서, 예를 들어, 지르코니아는, 고강도, 또한 고인성을 갖기 때문에, 안정화제로서 이트리아 (산화이트륨 ; Y_2O_3) 를 소량 고용시킨 지르코니아 소결체 (이하, 「부분 안정화 지르코니아 소결체」 라고 칭하는 경우도 있다) 가 사용되고 있다.

[0005] 부분 안정화 지르코니아 소결체를 치과 재료로서 사용하는 경우, 고강도, 및 고인성이라는 기계적 특성의 관점에서 뿐만 아니라, 심미적 관점에서, 투광성, 색조 등의 광학적 특성도 요구되고 있다. 지금까지, 부분 안정화 지르코니아 소결체에 있어서, 소결체의 강도 및 인성이 높고, 천연치의 모방을 목적으로 한 투광성을 가진 지르코니아 소결체에 관한 검토가 이루어져 왔다.

[0006] 예를 들어, 특허문헌 1, 2 를 들 수 있다. 특허문헌 1 에서는, 지르코니아 소결체의 단면 사진에 있어서, 각 지르코니아 입자의 단면적을 산출하고, 그 단면적으로부터, 각 지르코니아 입자가 원형인 것으로 가정한 경우의 각 지르코니아 입자의 환산 입경을 산출하고, 지르코니아 입자경을 0.4 μm 미만, 0.4 μm 이상 0.76 μm 미만, 및 0.76 μm 이상의 3 클래스로 분류하고, 환산 입경이 0.4 μm 미만인 지르코니아 입자의 단면적 비율이 4 % 이상 35 % 이하, 환산 입경이 0.4 μm 이상 0.76 μm 미만인 지르코니아 입자의 단면적 비율이 24 % 이상 57 % 이하, 환산 입경이 0.76 μm 이상인 지르코니아 입자의 단면적 비율이 16 % 이상 62 % 이하인 지르코니아 소결체가 개시되어 있다. 또한, 상기 지르코니아 소결체는, 높은 굽힘 강도 및 파괴 인성을 갖고, 적당한 투명도를 갖는 것이 개시되어 있다.

[0007] 또, 특허문헌 2 에서는, 높은 강도와 높은 투광성을 양립시키기 위해, 열간 정수압 프레스 (HIP) 처리에 의해 얻어진 투광성 이트리아 함유 지르코니아 소결체 및 그 제조 방법이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 국제공개 2014/142080호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2008-222450호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 최근의 치과 업계에 있어서, 치과 치료의 환자의 니즈의 종류에 따라, 심미성이 보다 우수한 치과용 보철물에 대한 요구가 높아지고 있다.
- [0010] 그러한 요구에 대응하기 위해, 높은 강도, 높은 파괴 인성 및 높은 투광성을 겸비할 필요가 있다. 또, 절치(중절치, 측절치, 견치)의 치과용 보철물(특히, 중절치용 보철물)에 대해서는, 천연치의 절연부(切緣部)가 높은 반투명성을 갖는 점에서, 지르코니아를 사용하여, 천연치의 절연부와 같이 높은 투광성을 갖는 치과용 보철물의 요구가 높아지고 있다.
- [0011] 한편, 지르코니아 소결체에 있어서의 이트리아의 함유율의 증량에 의해 투광성은 높아지지만, 이트리아의 함유율의 증량에 따라 강도는 대폭 저하되어 가는 경향이 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 에서는, 지르코니아와 이트리아의 합계 mol 에 대하여, 이트리아의 함유율이 4 mol% 에 대해서는, 실시예에 나타내는 바와 같이, 높은 굽힘 강도, 높은 파괴 인성 및 높은 투광성을 겸비하고 있어, 이트리아의 함유율이 4 mol% 로 절치의 치과용 보철물도 커버되고 있지만, 환자에 따라서는, 특히 중절치용 보철물에 대해, 보다 높은 투광성을 갖는 치과용 보철물이 우선하여 선택되는 경우도 있고, 특히 이트리아의 함유율이 4 mol% 를 초과하는 경우에 대해서는, 상정되는 치아의 종류, 및 치과 치료의 환자의 니즈의 종류에 따른 치과용 보철물의 제공이라는 점에서는, 추가로 개선의 여지가 있는 경우가 있었다. 또한, 지르코니아 소결체에 있어서, 특허문헌 1 에 개시되는 바와 같이, 굽힘 강도와 파괴 인성이 트레이드 오프의 관계에 있는 것에 추가하여, 이트리아의 함유율의 증량에 의해 투광성이 향상되고 강도가 대폭 저하된다는 투광성과 굽힘 강도에 있어서도 트레이드 오프의 관계에 있기 때문에, 이트리아의 함유율을 증량시킨 경우, 높은 굽힘 강도, 높은 파괴 인성 및 높은 투광성을 겸비한 지르코니아 소결체를 얻는 것은 더욱 곤란하였다.
- [0012] 또, 특허문헌 2 에서는, 열간 정수압 프레스(HIP) 처리에 사용되는 HIP 장치는 고압 가스 제조 기기로 분류되는 특수한 장치이기 때문에, 간편하게 지르코니아 소결체가 얻어진다고는 하기 어렵다.
- [0013] 본 발명은, 이트리아의 함유율에 따라, 굽힘 강도, 파괴 인성, 및 투광성에 있어서 우수한 지르코니아 소결체 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 사용하는 원재료의 입경 및 소성 조건을 검토하고, 소결체에서의 입자 사이즈와 그 분포 상태를 정밀 조사하고, 지르코니아 소결체에 있어서의 입자를 $A15/A50 < 0.60$ ($A15$ 는, 지르코니아 소결체의 SEM 사진에 있어서, 각 지르코니아 입자의 면적을 산출하고, 면적이 작은 입자에서부터 차례대로 누계해 갔을 때의, 누계 면적이 총 면적의 15 % 에 도달하였을 때의 입자경을 나타내고, $A50$ 은, 누계 면적이 총 면적의 50 % 에 도달하였을 때의 입자경을 나타낸다.) 으로 함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 추가로 검토를 거듭하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0015] 즉, 본 발명은 이하의 발명을 포함한다.
- [0016] [1] 지르코니아 입자를 포함하고, $A15/A50 < 0.60$ 을 만족하는, 지르코니아 소결체.
- [0017] ($A15$ 는, 지르코니아 소결체의 SEM 사진에 있어서, 각 지르코니아 입자의 면적을 산출하고, 면적이 작은 입자에서부터 순서대로 누계하였을 때의, 누계 면적이 총 면적의 15 % 에 도달하였을 때의 입자경을 나타내고, $A50$ 은, 누계 면적이 총 면적의 50 % 에 도달하였을 때의 입자경을 나타낸다. 상기 총 면적은, SEM 사진에 있어서의 지르코니아 입자의 면적의 합계 면적을 나타낸다.)
- [0018] [2] $0.20 < A15/A50 < 0.60$ 을 만족하는, [1] 에 기재된 지르코니아 소결체.

- [0019] [3] 추가로 지르코니아의 상 전이를 억제 가능한 안정화제를 포함하는, [1] 또는 [2] 에 기재된 지르코니아 소결체.
- [0020] [4] 상기 안정화제가 이트리아인, [3] 에 기재된 지르코니아 소결체.
- [0021] [5] 상기 이트리아의 함유율이, 상기 지르코니아와 이트리아의 합계 mol 에 대하여, 3.0 ~ 7.5 mol% 인, [4] 에 기재된 지르코니아 소결체.
- [0022] [6] 지르코니아 원료를 포함하는 원료 분말을 성형하여, 지르코니아 성형체를 얻는 공정, 및
- [0023] 상기 지르코니아 성형체를, 또는 상기 지르코니아 성형체를 가소(假燒) 하여 얻은 지르코니아 가소체를, 소성하여 지르코니아 소결체를 얻는 공정을 포함하고,
- [0024] 상기 지르코니아 원료가, 적어도 2 종의 평균 입자경을 갖는 지르코니아 원료인, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 소결체의 제조 방법.
- [0025] [7] 상기 지르코니아 원료가, 2 종의 평균 입자경을 갖는 지르코니아 원료인, [6] 에 기재된 지르코니아 소결체의 제조 방법.
- [0026] [8] 상기 2 종의 평균 입자경을 각각 P1, P2 로 한 경우, P1 및 P2 가 이하의 식을 만족하는, [6] 또는 [7] 에 기재된 지르코니아 소결체의 제조 방법.
- [0027] $50 \text{ nm} \leq P1 < 500 \text{ nm}$
- [0028] $5 \text{ nm} < P2 < 50 \text{ nm}$
- [0029] [9] 지르코니아 원료를 포함하는 원료 분말을 성형하여, 지르코니아 성형체를 얻는 공정, 및
- [0030] 상기 지르코니아 성형체를, 또는 상기 지르코니아 성형체를 가소하여 얻은 지르코니아 가소체를, 소성하여 지르코니아 소결체를 얻는 공정을 포함하고,
- [0031] 상기 지르코니아 원료가, 1 종의 평균 입자경을 갖는 지르코니아 원료인, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 소결체의 제조 방법.
- [0032] [10] 상기 지르코니아 원료가, 50 nm 이상 500 nm 이하의 평균 입자경을 갖는 지르코니아 분말인, [9] 에 기재된 지르코니아 소결체의 제조 방법.
- [0033] [11] 상기 평균 입자경이, 60 nm 이상 400 nm 이하인, [10] 에 기재된 지르코니아 소결체의 제조 방법.
- [0034] [12] 상기 원료 분말이, 지르코니아의 상 전이를 억제 가능한 안정화제의 원료를 포함하는, [6] ~ [11] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 소결체의 제조 방법.
- [0035] [13] 상기 안정화제가 이트리아인, [12] 에 기재된 지르코니아 소결체의 제조 방법.
- [0036] [14] 상기 안정화제의 적어도 일부는 지르코니아에 고용되어 있지 않은, [12] 또는 [13] 에 기재된 지르코니아 소결체의 제조 방법.
- [0037] [15] 상기 원료 분말에 있어서, 이하의 식으로 산출되는 지르코니아에 고용되어 있지 않은 상기 안정화제의 비율 f_y 가, 1 % 이상인, [14] 에 기재된 지르코니아 소결체의 제조 방법.
- [0038] $f_y = I_{29}/(I_{28} + I_{29} + I_{30}) \times 100$
- [0039] (식 중, f_y 는 지르코니아에 고용되어 있지 않은 이트리아의 비율 (%) 을 나타내고, XRD 측정에 있어서, I_{28} 은 단사정계의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 28^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{29} 는 이트리아의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 29^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{30} 은 정방정계 또는 입방정계의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 30^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타낸다.)
- [0040] [16] 상기 지르코니아 원료에 있어서, 이하의 식으로 산출되는 단사정계의 비율 f_m 이 55 % 이상인, [6] ~ [15] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 소결체의 제조 방법.
- [0041] $f_m = I_{28}/(I_{28} + I_{30}) \times 100$

[0042] (식 중, f_m 은 단사정계의 비율 (%) 을 나타내고, XRD 측정에 있어서, I_{28} 은 단사정계의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 28^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{30} 은 정방정계 또는 입방정계의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 30^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타낸다.)

[0043] [17] 상기 소성에 있어서, 승온 개시에서부터 최고 소성 온도에서의 계류 완료까지의 시간이 90 분 이하인, [6] ~ [16] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 소결체의 제조 방법.

발명의 효과

[0044] 본 발명에 의하면, 이트리아의 함유율에 따라, 굽힘 강도, 파괴 인성, 및 투광성에 있어서 우수한 지르코니아 소결체 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다. 그 때문에, 강도를 보다 우선하는 경우에는 이트리아의 함유율을 3 ~ 4 mol% 정도로 할 수 있고, 투광성을 보다 우선하는 경우에는 이트리아의 함유율을 5 ~ 6 mol% 정도로 할 수 있다. 이와 같은 경우라도, 굽힘 강도, 파괴 인성, 및 투광성의 밸런스가 우수한 지르코니아 소결체 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다. 또, 본 발명의 지르코니아 소결체는, 이트리아의 함유율이, 지르코니아와 이트리아의 합계 mol 에 대하여, 5 mol% 를 초과하는 경우에 있어서도, 굽힘 강도, 파괴 인성, 및 투광성에 있어서 우수하기 때문에, 구치(臼齒), 견치, 절치 등의 사용되는 치아의 종류가 한정되지 않고, 널리 사용할 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명의 지르코니아 소결체는, 단시간의 소성의 경우라도, 굽힘 강도, 파괴 인성, 및 투광성에 있어서 우수하다. 또, 본 발명의 지르코니아 소결체는, 열간 정수압 프레스(HIP) 장치 등의 특수한 장치를 사용하지 않고, 단시간의 소성이어도, 굽힘 강도, 파괴 인성, 및 투광성에 있어서 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1 은 본 발명의 실시예 1 에 관련된 지르코니아 소결체의 5000 배에서의 SEM 화상에 입계를 기재한 것이다.
 도 2 는 본 발명의 실시예 4 에 관련된 지르코니아 소결체의 5000 배에서의 SEM 화상에 입계를 기재한 것이다.
 도 3 은 본 발명의 비교예 2 에 관련된 지르코니아 소결체의 5000 배에서의 SEM 화상에 입계를 기재한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] <지르코니아 소결체>

[0048] 본 발명의 지르코니아 소결체는, 지르코니아 입자를 포함하고, $A15/A50 < 0.60$ 을 만족한다.

[0049] (A15 는, 지르코니아 소결체의 SEM 사진에 있어서, 각 지르코니아 입자의 면적을 산출하고, 면적이 작은 입자에서부터 순서대로 누계하였을 때의, 누계 면적이 총 면적의 15 % 에 도달하였을 때의 입자경을 나타내고, A50 은, 누계 면적이 총 면적의 50 % 에 도달하였을 때의 입자경을 나타낸다. 상기 총 면적은, SEM 사진에 있어서의 지르코니아 입자의 면적의 합계 면적을 나타낸다.)

[0050] 지르코니아 소결체란, 완전히 소결되어 있는 상태의 것을 의미한다.

[0051] 또한, 본 명세서에 있어서, 수치 범위 (각 성분의 함유율, 비율, 각 성분으로부터 산출되는 값 및 각 물성 등) 의 상한값 및 하한값은 적절히 조합 가능하다.

[0052] 세라믹스 소결체는, 소결체에 포함되는 입경이 작을수록 강도 및 인성이 높아지는 경향이 있고, 소결체에 포함되는 입경이 큰 입자가 많이 포함될수록, 소결체의 투광성은 높아지는 경향이 있는 것이 알려져 있지만, 그것들을 전부 만족하려면, 작은 입자의 면적과 큰 입자의 면적의 밸런스가 중요해진다. 본 발명자들이, 지르코니아 소결체에 있어서의 입자 면적에 따른 각 물성값에 대한 영향을 정밀 조사한 결과, 매우 작은 입자와, 가시광 파장보다 충분히 큰 입자가 각 물성값에 양호한 영향을 주고 있는 것이 판명되어, 지르코니아 소결체에 있어서의 작은 입자의 면적과 큰 입자의 면적의 밸런스를 잡고, $A15/A50 < 0.60$ 을 만족함으로써, 이트리아의 함유율이 낮은 경우라도, 이트리아의 함유율이 높은 경우라도, 이트리아의 함유율에 따라, 굽힘 강도, 파괴 인성, 및 투광성에 있어서 우수한 지르코니아 소결체 및 그 제조 방법을 제공할 수 있었던 것으로 생각된다.

[0053] 본 발명의 지르코니아 소결체에 있어서의 $A15/A50$ 은, 지르코니아 소결체의 SEM 사진에 있어서, 각 지르코니아 입자의 면적을 산출하고, 면적이 작은 입자에서부터 순서대로 누계하였을 때의, 누계 면적이 총 면적의 50 % 에 도달하였을 때의 입자경에 대한, 누계 면적이 총 면적의 15 % 에 도달하였을 때의 입자경의 비율을 나타낸

다.

- [0054] A15/A50 의 평가에 사용하는 지르코니아 소결체의 SEM 사진은, 시판되는 주사 전자 현미경 (예를 들어, 상품명 「VE-9800」, 주식회사 키엔스 제조 등) 을 사용하여 촬영한 사진을 사용할 수 있다. SEM 에 의한 촬영 부위는, 특별히 한정되지 않으며, 지르코니아 소결체의 표면이어도 되고, 지르코니아 소결체의 단면이어도 된다.
- [0055] A15/A50 은, 지르코니아 소결체의 SEM 사진의 화상 데이터에 각 결정 입자의 입계를 기재한 후, 화상 해석 소프트웨어를 사용해서 산출하여 얻어진다. 화상 해석 소프트웨어로는, 시판품 (예를 들어, 상품명 「Image-Pro Plus」, 하쿠토 주식회사 제조 등) 을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 도입된 화상 (SEM 이미지) 을 2 치화하여, 입계가 선명해지도록 휘도 범위를 조절하고, 시야 (영역) 로부터 입자를 인식시켜, 산출할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 지르코니아 소결체는, 굽힘 강도, 파괴 인성, 및 투광성의 밸런스가 보다 우수한 점에서, $0.20 < A15/A50 < 0.60$ 을 만족하는 것이 바람직하다.
- [0057] 지르코니아 소결체는, $0.25 < A15/A50$ 을 만족하는 것이 보다 바람직하고, $0.28 < A15/A50$ 을 만족하는 것이 더욱 바람직하고, $0.30 < A15/A50$ 을 만족하는 것이 특히 바람직하다. 또, 지르코니아 소결체는, $A15/A50 < 0.59$ 를 만족하는 것이 보다 바람직하고, $A15/A50 \leq 0.58$ 을 만족하는 것이 더욱 바람직하고, $A15/A50 \leq 0.57$ 을 만족하는 것이 특히 바람직하다.
- [0058] 본 발명의 지르코니아 소결체는, 추가로 지르코니아의 상 전이를 억제 가능한 안정화제 (이하, 간단히 「안정화제」 라고도 한다) 를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 안정화제는, 부분 안정화 지르코니아를 형성 가능한 것이 바람직하다. 그 안정화제로는, 예를 들어, 산화칼슘 (CaO), 산화마그네슘 (MgO), 이트리아, 산화세륨 (CeO₂), 산화스칸듐 (Sc₂O₃), 산화니오브 (Nb₂O₅), 산화란탄 (La₂O₃), 산화에르븀 (Er₂O₃), 산화프라세오디뮴 (Pr₆O₁₁, Pr₂O₃), 산화사마륨 (Sm₂O₃), 산화유로퓸 (Eu₂O₃) 및 산화툴륨 (Tm₂O₃) 등의 산화물을 들 수 있고, 지르코니아 소결체가 투광성이 우수한 점에서, 이트리아가 바람직하다.
- [0059] 본 발명의 지르코니아 소결체에 있어서의 안정화제 (바람직하게는 이트리아) 의 함유율은, 지르코니아 소결체가 투광성이 우수한 점에서, 지르코니아 (산화지르코늄 (IV) ; ZrO₂) 와 안정화제의 합계 mol 에 대하여, 3.0 mol % 이상인 것이 바람직하고, 3.5 mol% 이상인 것이 보다 바람직하고, 4.0 mol% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 3.0 mol% 이상인 경우, 소결체가 내포하는 결정형에 입방정계가 많아지고, 지르코니아 소결체의 투광성을 향상시킬 수 있다. 또, 상기 안정화제의 함유율은, 7.5 mol% 이하인 것이 바람직하고, 7.0 mol% 이하인 것이 보다 바람직하고, 6.5 mol% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 7.5 mol% 이하인 경우, 지르코니아 소결체의 강도의 저하를 억제할 수 있다. 이들 어느 조합에 의한 범위로 해도 된다. 예를 들어, 상기 안정화제 (바람직하게는 이트리아) 의 함유율은, 3.0 ~ 7.5 mol% 인 것이 바람직하고, 3.5 ~ 7.0 mol% 인 것이 보다 바람직하고, 4.0 ~ 6.5 mol% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0060] 어느 바람직한 실시형태로는, 상기 안정화제 (바람직하게는 이트리아) 의 함유율이 4.0 mol% 초과 6.5 mol% 이하인, 지르코니아 소결체를 들 수 있다.
- [0061] 본 발명의 지르코니아 소결체에 있어서의 안정화제의 함유율은, 일반적인 분석 방법에 의해 정량할 수 있다. 예를 들어, 유도 결합 플라즈마 (ICP) 발광 분광 분석, 형광 X 선 분석 (XRF), 주사 전자 현미경에 부수시킨 에너지 분산형 또는 파장 분산형의 X 선 분석 (SEM-EDX 또는 SEM-WDX) 등을 들 수 있다.
- [0062] 본 발명의 지르코니아 소결체에 있어서의 결정 입자의 평균 결정 입경은, 투광성이 우수한 점에서, 700 nm 이하인 것이 바람직하고, 500 nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 400 nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 지르코니아 소결체에 있어서의 결정 입자의 평균 결정 입경의 측정 방법은, 주사 전자 현미경 (상품명 「VE-9800」, 주식회사 키엔스 제조) 으로 표면의 활상을 취득하고, 얻어진 이미지에 각 결정 입자의 입계를 기재한 후, 화상 해석 소프트웨어 (상품명 「Image-Pro Plus」, 하쿠토 주식회사 제조) 로 평균 결정 입경을 산출할 수 있다. Image-Pro Plus 로 얻어지는 결정 입경이란, 결정 입자의 외형선으로부터 구해지는 무게 중심을 통과하는 외형선끼리를 연결한 선분의 길이를, 무게 중심을 중심으로 하여 2 도 간격으로 측정하여 평균화한 것이다. 본 발명에서의 평균 결정 입경이란, SEM 사진 이미지 (3 시야) 에 있어서, 화상단 (端) 에 걸려 있지 않은 입자 전부의 상기 결정 입경의 산술 평균값이다.
- [0063] 지르코니아 소결체의 밀도는, 고밀도일수록 내부의 공극이 적고, 광 산란되기 어려워지고, 투광성이 향상되는 점에서, 5.80 g/cm³ 이상인 것이 바람직하고, 5.82 g/cm³ 이상인 것이 보다 바람직하고, 5.87 g/cm³ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 지르코니아 소결체는, 실질적으로는 공극이 함유되어 있지 않으면 특히 바람직하다.

- [0064] 소결체의 밀도는, (소결체의 질량)/(소결체의 체적) 으로 산출할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 지르코니아 소결체는, 180 °C 열수 중에 5 시간 침지시킨 후의 정방정계 및 입방정계에 대한 단사정계의 비율이 5 % 이하인 것이 바람직하고, 3 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 1 % 이하인 것이 더욱 바람직하다. 당해 비율이 상기 범위 내임으로써, 지르코니아 소결체를 예를 들어 치과용 보철물로서 사용하는 경우, 체적의 경년 변화를 억제할 수 있어 파괴를 방지할 수 있다. 당해 비율은, 지르코니아 소결체의 표면을 경면 가공하고, 이것을 180 °C 의 열수 중에 5 시간 침지시킨 후, 상기 부분에 대해, X 선 회절 (XRD) 측정을 실시하고, 이하의 식에 의해 구할 수 있다.
- [0066] $f_m = I_{28}/(I_{28} + I_{30}) \times 100$
- [0067] (식 중, f_m 은 단사정계의 비율 (%) 을 나타내고, XRD 측정에 있어서, I_{28} 은 단사정계의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 28^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{30} 은 정방정계 또는 입방정계의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 30^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타낸다.)
- [0068] 본 발명의 지르코니아 소결체는, 치과용 제품에 바람직하게 사용할 수 있다. 치과용 제품으로는, 예를 들어, 코핑, 프레임워크, 크라운, 크라운 브릿지, 어버트먼트, 임플란트, 임플란트 스크루, 임플란트 픽스처, 임플란트 브릿지, 임플란트 버, 브래킷, 의치상 (義齒床), 인레이, 온레이, 교정용 와이어, 라미네이트 베니어 등을 들 수 있다.
- [0069] <지르코니아 소결체의 제조 방법>
- [0070] 본 발명의 지르코니아 소결체의 제조 방법으로는, (i) 지르코니아 원료를 포함하는 원료 분말을 성형하여, 지르코니아 성형체를 얻는 공정, 추가로 필요에 따라 지르코니아 성형체를 가소하여 지르코니아 가소체를 얻는 공정, 및 상기 지르코니아 성형체 또는 지르코니아 가소체를 소성하여 지르코니아 소결체를 얻는 공정을 포함하고, 상기 지르코니아 원료가, 적어도 2 종의 평균 입자경을 갖는 지르코니아 원료인, 지르코니아 소결체의 제조 방법 (이하, 「제 1 실시형태」라고도 한다) ; (ii) 지르코니아 원료를 포함하는 원료 분말을 성형하여, 지르코니아 성형체를 얻는 공정, 추가로 필요에 따라 지르코니아 성형체를 가소하여 지르코니아 가소체를 얻는 공정, 및 상기 지르코니아 성형체 또는 지르코니아 가소체를 소성하여 지르코니아 소결체를 얻는 공정을 포함하고, 상기 지르코니아 원료가, 1 종의 평균 입자경을 갖는 지르코니아 원료인, 지르코니아 소결체의 제조 방법 (이하, 「제 2 실시형태」라고도 한다) 등을 들 수 있다.
- [0071] 제 1 실시형태의 제조 방법에 있어서, 지르코니아 원료는, 적어도 2 종의 평균 입자경을 갖는 지르코니아 원료이고, 3 종 이상의 평균 입자경을 갖는 지르코니아 원료여도 되지만, 2 종의 평균 입자경을 갖는 지르코니아 원료 (분말) 인 것이 바람직하다. 상기 2 종의 평균 입자경을 각각 P1, P2 로 한 경우, P1 및 P2 는, 이하의 식을 만족하는 것이 바람직하다.
- [0072] $50 \text{ nm} \leq P1 < 500 \text{ nm}$
- [0073] $5 \text{ nm} < P2 < 50 \text{ nm}$
- [0074] P1 (대입자) 의 평균 입자경으로는, 본 발명의 효과 (세라믹스 소결체의 굽힘 강도, 파괴 인성, 및 투광성의 밸런스) 가 보다 우수한 점에서, 50 nm 이상인 것이 바람직하고, 60 nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 70 nm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 80 nm 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, P1 의 평균 입자경으로는, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 500 nm 미만인 것이 바람직하고, 400 nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 350 nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 300 nm 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0075] P2 (소입자) 의 평균 입자경으로는, 본 발명의 효과 (세라믹스 소결체의 굽힘 강도, 파괴 인성, 및 투광성의 밸런스) 가 보다 우수한 점에서, 5 nm 이상인 것이 바람직하고, 6 nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 7 nm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 8 nm 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, P2 의 평균 입자경으로는, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 50 nm 미만인 것이 바람직하고, 48 nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 45 nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 40 nm 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0076] 지르코니아 원료의 평균 입자경은, 예를 들어, 주식회사 호리바 제작소 제조의 레이저 회절/산란식 입자경 분포 측정 장치 (상품명 「Partica LA-950」) 를 사용하여, 물로 희석시킨 슬러리를 30 분간 초음파 조사하고, 그 후, 초음파를 맞히면서 체적 기준으로 측정할 수 있다. 평균 입자경은, 예를 들어, 이후에 기재하는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

- [0077] P1 (대입자) 과 P2 (소입자) 의 배합비 (질량비) 로는, 특별히 한정되지 않으며, 1 : 9 ~ 9 : 1 인 것이 바람직하고, 얻어지는 세라믹스 소결체가 굽힘 강도, 파괴 인성, 및 투광성의 밸런스가 보다 우수한 점에서, 2 : 8 ~ 8 : 2 인 것이 보다 바람직하고, 3 : 7 ~ 7 : 3 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0078] 상기 원료 분말은, 지르코니아의 상 전이를 억제 가능한 안정화제 (바람직하게는, 이트리아) 의 원료를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0079] 상기 원료 분말에 있어서, 목적으로 하는 지르코니아 소결체가 용이하게 얻어지는 한 요인이 되는 점에서, 상기 안정화제 (바람직하게는, 이트리아) 는, 그 적어도 일부가 지르코니아에 고용되어 있지 않은 것이 바람직하다. 즉, 지르코니아의 결정 중 적어도 일부가 단상정계이도록 존재하고 있는 것이 바람직하다.
- [0080] 안정화제 (바람직하게는, 이트리아) 의 일부가 지르코니아에 고용되어 있지 않은 것은, 예를 들어, X 선 회절 (XRD ; X-Ray Diffraction) 패턴에 의해 확인할 수 있다. 원료 분말의 XRD 패턴에 있어서, 안정화제에서 유래하는 피크가 확인된 경우에는, 원료 분말 중에 있어서 지르코니아에 고용되어 있지 않은 안정화제가 존재하고 있는 것이 된다. 안정화제의 전체량이 고용된 경우에는, 기본적으로, XRD 패턴에 있어서 안정화제에서 유래하는 피크는 확인되지 않는다. 단, 안정화제의 결정 상태 등의 조건에 따라서는, XRD 패턴에 안정화제의 피크가 존재하고 있지 않은 경우라도, 안정화제가 지르코니아에 고용되어 있지 않은 경우도 있을 수 있다. 지르코니아의 주된 결정계가 정방정계 및/또는 입방정계이고, XRD 패턴에 안정화제의 피크가 존재하고 있지 않은 경우에는, 안정화제의 대부분, 기본적으로 전부는 지르코니아에 고용되어 있는 것으로 생각된다. 본 발명의 원료 분말에 있어서는, 그 안정화제의 전부가 지르코니아에 고용되어 있지 않아도 된다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「안정화제가 고용된다」 는 것은, 예를 들어, 안정화제에 포함되는 원소 (원자) 가 지르코니아에 고용되는 것을 말한다.
- [0081] 안정화제는, 그 적어도 일부가 지르코니아에 고용되어 있지 않은 경우에 대해, 안정화제가 이트리아인 경우를 예로 하여, 이하에 설명한다.
- [0082] 지르코니아에 고용되어 있지 않은 이트리아 (이하, 「미고용 이트리아」 라고 하는 경우가 있다) 의 비율 f_y 는, 0 % 보다 큰 것이 바람직하고, 목적으로 하는 굽힘 강도, 파괴 인성, 및 투광성의 밸런스가 우수한 지르코니아 소결체가 용이하게 얻어지는 등의 관점에서, 1 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 2 % 이상인 것이 더욱 바람직하고, 3 % 이상인 것이 특히 바람직하다. 미고용 이트리아의 비율 f_y 의 상한은, 지르코니아 성형체에 있어서의 이트리아의 함유율에 의존한다.
- [0083] 이트리아의 함유율이 지르코니아와 이트리아의 합계 mol 에 대하여 7.5 mol% 이하일 때, f_y 는 25 % 이하로 할 수 있다.
- [0084] 예를 들어, 이트리아의 함유율이 3.0 mol% 이상 4.5 mol% 미만일 때, f_y 는 15 % 이하로 할 수 있으며, 14 % 이하로 해도 되고, 13 % 이하로 해도 된다.
- [0085] 이트리아의 함유율이 4.5 mol% 이상 5.8 mol% 미만일 때, f_y 는 20 % 이하로 할 수 있으며, 18 % 이하로 해도 되고, 17 % 이하로 해도 된다.
- [0086] 이트리아의 함유율이 5.8 mol% 이상 7.5 mol% 이하일 때, f_y 는 23 % 이하로 할 수 있으며, 21 % 이하로 해도 되고, 20 % 이하로 해도 된다.
- [0087] 이트리아의 함유율이 3.0 mol% 이상 4.5 mol% 미만일 때, f_y 는 2 % 이상인 것이 바람직하고, 3 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 4 % 이상인 것이 더욱 바람직하고, 5 % 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0088] 이트리아의 함유율이 4.5 mol% 이상 5.8 mol% 미만일 때, f_y 는 3 % 이상인 것이 바람직하고, 4 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 5 % 이상인 것이 더욱 바람직하고, 6 % 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 7 % 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0089] 이트리아의 함유율이 5.8 mol% 이상 7.5 mol% 이하일 때, f_y 는 4 % 이상인 것이 바람직하고, 5 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 6 % 이상인 것이 더욱 바람직하고, 7 % 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 8 % 이상인 것이 특히 바람직하다.

- [0090] 상기 원료 분말에 있어서, 미고용 이트리아의 존재율 f_y 는, 이하의 식에 기초하여 산출할 수 있다.
- [0091] $f_y = I_{29}/(I_{28} + I_{29} + I_{30}) \times 100$
- [0092] (식 중, f_y 는 미고용 이트리아의 비율 (%) 을 나타내고, XRD 측정에 있어서, I_{28} 은 단사정계의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 28^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{29} 는 이트리아의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 29^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{30} 은 정방정계 또는 입방정계의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 30^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타낸다.)
- [0093] 또, 이트리아 이외의 안정화제를 함께 사용하는 경우, I_{29} 대신에 다른 안정화제의 피크를 대입함으로써, 이트리아 이외의 안정화제의 미고용 존재율의 산출에도 적용할 수 있다.
- [0094] 또, 상기 원료 분말에 있어서, 이하의 식으로 산출되는 단사정계의 비율 f_m 이 55 % 이상인 것이 바람직하다.
단사정계의 비율 f_m 은, 단사정계, 정방정계 및 입방정계의 총량에 대한 단사정계의 비율을 의미한다.
- [0095] $f_m = I_{28}/(I_{28} + I_{30}) \times 100$
- [0096] (식 중, f_m 은 단사정계의 비율 (%) 을 나타내고, XRD 측정에 있어서, I_{28} 은 단사정계의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 28^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{30} 은 정방정계 또는 입방정계의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 30^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타낸다.)
- [0097] 단사정계의 비율 f_m 은, 목적으로 하는 지르코니아 소결체가 보다 용이하게 얻어지는 등의 점에서, 60 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 70 % 이상인 것이 더욱 바람직하고, 80 % 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 90 % 이상인 것이 특히 바람직하고, 95 % 이상인 것이 가장 바람직하다.
- [0098] 상기 원료 분말의 제조 방법에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 조 (粗) 입자를 분쇄하여 미분화하는 브레이크다운 프로세스, 원자 또는 이온으로부터 핵 형성 및 성장 과정에 의해 합성하는 빌딩업 프로세스 등을 채용할 수 있다.
- [0099] 상기 원료 분말에 포함되는 지르코니아 입자 (분말) 로는, 지르코니아의 주된 결정계가 단사정계인 지르코니아 입자 (분말) 를 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 「주된 결정계가 단사정계이다」 라는 것은, 지르코니아 중의 모든 결정계 (단사정계, 정방정계 및 입방정계) 의 총량에 대하여 상기 식으로 산출되는 지르코니아 중의 단사정계의 비율 f_m 이 50 % 이상의 비율을 차지하는 것을 의미한다. 지르코니아의 주된 결정계가 단사정계인 지르코니아 입자는 시판품을 사용해도 된다.
- [0100] 상기 지르코니아 원료 (분말) 는, 특별히 한정되지 않고, 원하는 평균 입자경을 갖도록, 지르코니아 분말을 공지된 분쇄 혼합 장치 (볼 밀 등) 로 습식 분쇄하는 공정 (분쇄 공정), 분쇄물을 스프레이 드라이어 등에 의한 분무 건조로 건조시키는 공정을 포함하는, 제조 방법으로 제조할 수 있다.
- [0101] 추가로, 필요에 따라, 얻어진 분말을 분급함으로써, 상기 분쇄물과 상이한 평균 입자경을 갖는 지르코니아 입자 (분말) 를 얻을 수 있다. 이로써, 상기 식을 만족하는 P1 및 P2 의 평균 입자경을 갖는 지르코니아 원료가 얻어진다. 분급에는, 공지된 방법 및 장치를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 다공질막 (50 nm 의 공경을 갖는 멤브레인 필터 등), 분급 장치 (습식 분급 장치, 건식 분급 장치) 등을 들 수 있다.
- [0102] 이트리아 원료 (분말) 는, 특별히 한정되지 않고, 원하는 평균 입자경을 갖도록, 이트리아 분말을 공지된 분쇄 혼합 장치 (볼 밀 등) 로 습식 분쇄하는 공정 (분쇄 공정), 분쇄물을 스프레이 드라이어 등에 의한 분무 건조로 건조시키는 공정을 포함하는, 제조 방법으로 제조할 수 있다.
- [0103] 상기 원료 분말은, 상이한 평균 입자경을 갖는 지르코니아 원료끼리, 추가로 필요에 따라 이트리아 원료를 혼합함으로써 얻어진다. 이트리아 원료는, 지르코니아 소결체가 목적으로 하는 이트리아의 함유율을 갖도록, 소정의 배합비로, 첨가할 수 있다. 상기 원료 분말은, 분말, 과립 또는 조립물, 페이스트, 슬러리 등의 형태를 취할 수 있다.
- [0104] 분쇄 공정에 있어서, 또는 분쇄 공정 후 또한 분무 건조 전에 있어서, 바인더, 가소제, 분산제, 유화제, 소포제, pH 조정제, 윤활제, 수지 등의 첨가제를 추가로 포함하고 있어도 된다. 첨가제는, 1 종 단독으로

사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

- [0105] 바인더로는, 예를 들어, 폴리비닐알코올, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 아크릴계 바인더, 왁스계 바인더, 폴리비닐부티랄, 폴리메타크릴산메틸, 에틸셀룰로오스 등을 들 수 있다.
- [0106] 가소제로는, 예를 들어, 폴리에틸렌글리콜, 글리세린, 프로필렌글리콜, 디부틸프탈산 등을 들 수 있다.
- [0107] 분산제로는, 예를 들어, 폴리카르복실산암모늄 (시트르산삼암모늄 등), 폴리아크릴산암모늄, 아크릴 공중합체 수지, 아크릴산에스테르 공중합체, 폴리아크릴산, 벤토나이트, 카르복시메틸셀룰로오스, 아니온계 계면 활성제 (예를 들어, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르인산에스테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산에스테르 등), 비이온계 계면 활성제, 올레인글리세리드, 아민염형 계면 활성제, 올리고당알코올 등을 들 수 있다.
- [0108] 유화제로는, 예를 들어, 알킬에테르, 페닐에테르, 소르비탄 유도체, 암모늄염 등을 들 수 있다.
- [0109] 소포제로는, 예를 들어, 알코올, 폴리에테르, 폴리에틸렌글리콜, 실리콘, 왁스 등을 들 수 있다.
- [0110] pH 조정제로는, 예를 들어, 암모니아, 암모늄염 (수산화테트라메틸암모늄 등의 수산화암모늄을 포함한다), 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 등을 들 수 있다.
- [0111] 윤활제로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌알킬레이트에테르, 왁스 등을 들 수 있다.
- [0112] 수지의 종류에 특별히 제한은 없으며 바인더로서 기능하는 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 당해 수지의 구체예로는, 예를 들어, 파라핀 왁스, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌아세트산비닐 공중합체, 폴리스티렌, 어택틱 폴리프로필렌, 메타크릴 수지, 스테아르산 등의 지방산 등을 들 수 있다.
- [0113] 지르코니아 원료를 포함하는 원료 분말을 성형하여, 지르코니아 성형체를 얻는 공정으로는, 특별히 한정되지 않고, 적어도 2 종의 평균 입자경을 갖는 지르코니아 원료 (분말) 를 포함하는 원료 분말을 사용하여, 공지된 방법 (예를 들어, 프레스 성형 등) 을 사용하여 제조할 수 있다.
- [0114] 지르코니아 성형체는, 지르코니아계 입자를 포함하는 분말에 외력을 가하여 성형된 것이며, 소성 전의 것이기 때문에, 네킹 (고착) 되어 있지 않은 것을 의미한다.
- [0115] 지르코니아 입자를 포함하는 분말을 프레스 성형하는 공정을 갖는 방법에 의해 지르코니아 성형체를 제조하는 경우에 있어서, 프레스 성형의 구체적인 방법에 특별히 제한은 없으며, 공지된 프레스 성형기를 사용하여 실시할 수 있다. 프레스 성형의 구체적인 방법으로는, 예를 들어, 1 축 프레스 등을 들 수 있다. 프레스압은, 목적으로 하는 성형체의 사이즈, 개 (開) 기공률, 흡수율, 2 축 굽힘 강도, 원료 분말의 입자경에 따라 적절히 최적의 값이 설정되고, 통상적으로는 10 MPa 이상 1000 MPa 이하이다. 상기 제조 방법에 있어서의 성형시의 프레스압을 높게 함으로써, 얻어지는 성형체의 기공이 보다 메워져, 개기공률을 낮게 설정할 수 있다. 또, 얻어지는 지르코니아 성형체의 밀도를 높이기 위해, 1 축 프레스한 후에 냉간 등방압 가압 (CIP) 처리를 추가로 실시해도 된다.
- [0116] 프레스 성형에 사용되는 상기 원료 분말은, 상기한 첨가제를 추가로 포함하고 있어도 된다. 이들 성분은 원료 분말을 조제할 때에 배합되어도 된다.
- [0117] 제 1 실시형태의 제조 방법은, 상기 지르코니아 성형체를, 또는 상기 지르코니아 성형체를 가소하여 얻은 지르코니아 가소체를, 소성하여 지르코니아 소결체를 얻는 공정을 포함한다.
- [0118] 지르코니아 성형체를 가소하여, 지르코니아 가소체를 얻는 공정 (가소 공정) 에 대해, 이하에 설명한다.
- [0119] 지르코니아 가소체는, 지르코니아 소결체의 전구체 (중간 제품) 가 될 수 있는 것이다. 본 명세서에 있어서, 지르코니아 가소체란, 지르코니아 입자끼리가 네킹 (고착) 되고, 완전히는 소결되어 있지 않은 상태의 것을 의미한다.
- [0120] 지르코니아 가소체의 형상은, 특별히 한정되지 않고, 블록상, 원반상 등을 들 수 있다. 또, 지르코니아 가소체에는, 성형 가공한 것도 포함된다. 지르코니아 가소체는, 예를 들어, 가소한 지르코니아 디스크를 CAD/CAM (Computer-Aided Design/Computer-Aided Manufacturing) 시스템으로 가공한 치과용 제품 (예를 들어 치관 형상의 보철물) 의 소결 전 전구체도 포함한다.
- [0121] 가소 공정에 있어서의 소성 온도 (가소 온도) 는, 블록화를 확실하게 하기 위해, 예를 들어, 800 °C 이상이 바람직하고, 900 °C 이상이 보다 바람직하고, 950 °C 이상이 더욱 바람직하다. 또, 소성 온도는, 예를 들어, 1200 °C 이하가 바람직하고, 1150 °C 이하가 보다 바람직하고, 1100 °C 이하가 더욱 바람직하다. 예를

들어, 본 발명의 지르코니아 가소체의 제조 방법으로서, 800 °C ~ 1200 °C 인 것이 바람직하다. 이와 같은 소성 온도이면, 가소 공정에 있어서 안정화제의 고용은 진행되지 않는 것으로 생각된다.

- [0122] 본 발명의 지르코니아 가소체는, 지르코니아를 주성분으로 하고, 지르코니아 입자 (분말) 가 완전히는 소결되어 있지 않은 상태에서 블록화한 것을 의미한다. 본 발명에 관련된 지르코니아 가소체에 있어서의 지르코니아의 함유율은, 60 질량% 이상이 바람직하고, 70 질량% 이상이 보다 바람직하고, 80 질량% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0123] 지르코니아 가소체의 밀도는 2.7 g/cm³ 이상이 바람직하다. 또, 지르코니아 가소체의 밀도는 4.0 g/cm³ 이하가 바람직하고, 3.8 g/cm³ 이하가 보다 바람직하고, 3.6 g/cm³ 이하가 더욱 바람직하다. 이 밀도 범위에 있는 경우, 성형 가공을 용이하게 실시할 수 있다. 가소체의 밀도는, 예를 들어, (가소체의 질량)/(가소체의 체적) 으로서 산출할 수 있다.
- [0124] 또, 지르코니아 가소체의 3 점 굽힘 강도는, 15 ~ 70 MPa 가 바람직하고, 18 ~ 60 MPa 가 보다 바람직하고, 20 ~ 50 MPa 가 더욱 바람직하다. 상기 굽힘 강도는, 두께 5 mm × 폭 10 mm × 길이 50 mm 의 시험편을 사용하고, 시험편의 사이즈 이외에는 ISO 6872 : 2015 에 준거하여 측정할 수 있다. 그 시험편의 면 및 C 면 (시험편의 모서리를 45° 의 각도로 모따기한 면) 은, 600 번의 샌드페이퍼로 길이 방향으로 면 마무리한다. 그 시험편은, 가장 넓은 면이 연직 방향 (하중 방향) 을 향하도록 배치한다. 굽힘 시험 측정에 있어서, 스펀은 30 mm, 크로스 헤드 스피드는 0.5 mm/분으로 한다.
- [0125] 또, 제 1 실시형태의 제조 방법은, 예를 들어, 지르코니아 성형체 또는 지르코니아 가소체를 절삭 가공하는 공정을 포함해도 된다. 지르코니아 성형체 또는 지르코니아 가소체를 절삭 가공한 후에 소결함으로써, 치과용 제품을 얻을 수 있다. 또한, 그 절삭 가공에 있어서 CAD/CAM 시스템을 사용하는 것이 바람직하다. 절삭 가공된 지르코니아 성형체 또는 지르코니아 가소체는, 치과용 보철물 등의 형상을 갖는 것이 바람직하다.
- [0126] 제 1 실시형태의 제조 방법은, 상기 지르코니아 성형체를, 또는 상기한 바와 같이 가소하여 얻은 지르코니아 가소체를 소성하여 지르코니아 소결체를 얻는 공정을 포함한다.
- [0127] 지르코니아 소결체를 얻기 위한 소성 온도 (최고 소성 온도) 는, 예를 들어, 1400 °C 이상이 바람직하고, 1450 °C 이상이 보다 바람직하다. 또, 그 소성 온도는, 예를 들어, 1650 °C 이하가 바람직하고, 1600 °C 이하가 보다 바람직하다. 본 발명의 지르코니아 소결체의 제조 방법으로는, 지르코니아 가소체를 최고 소성 온도 1400 °C ~ 1650 °C 에서 소성하는 것이 바람직하다.
- [0128] 최고 소성 온도에 있어서의 유지 시간 (계류 시간) 은, 통상적으로 180 분 이하이고, 120 분 이하가 바람직하고, 90 분 이하가 보다 바람직하고, 75 분 이하가 더욱 바람직하고, 60 분 이하가 보다 더 바람직하고, 45 분 이하가 특히 바람직하고, 30 분 이하가 가장 바람직하다. 또한, 그 유지 시간은 25 분 이하, 20 분 이하, 또는 15 분 이하로 할 수도 있다. 또, 그 유지 시간은 1 분 이상이 바람직하고, 5 분 이상이 보다 바람직하고, 10 분 이상이 더욱 바람직하다. 본 발명의 제조 방법에 의하면, 짧은 소성 시간이어도, 이트리아의 함유율에 따라, 굽힘 강도, 파괴 인성, 및 투광성에 있어서 우수한 지르코니아 소결체를 제조할 수 있다. 또, 소성 시간을 단축시킴으로써, 생산 효율을 높임과 함께, 에너지 비용을 저감시킬 수 있다.
- [0129] 최고 소성 온도까지의 승온 속도는, 5 °C/분 이상이 바람직하고, 8 °C/분 이상이 보다 바람직하고, 10 °C/분 이상이 더욱 바람직하다. 또, 최고 소성 온도까지의 승온 속도는, 500 °C/분 이하가 바람직하고, 400 °C/분 이하가 보다 바람직하고, 300 °C/분 이하가 더욱 바람직하다. 단시간 소성으로 하는 경우, 최고 소성 온도까지의 승온 속도는, 150 °C/분 이상이 바람직하고, 200 °C/분 이상이 보다 바람직하고, 250 °C/분 이상이 더욱 바람직하다. 또, 단시간 소성으로 하는 경우, 최고 소성 온도까지의 승온 속도는, 500 °C/분 이하가 바람직하고, 400 °C/분 이하가 보다 바람직하고, 300 °C/분 이하가 더욱 바람직하다.
- [0130] 최고 소성 온도로부터의 300 °C 까지의 강온 속도는, -5 °C/분 이상이 바람직하고, -8 °C/분 이상이 보다 바람직하고, -10 °C/분 이상이 더욱 바람직하다. 또, 최고 소성 온도로부터의 300 °C 까지의 강온 속도는, -400 °C/분 이하가 바람직하고, -300 °C/분 이하가 보다 바람직하고, -200 °C/분 이하가 더욱 바람직하다. 강온 속도는, 소결체에 크랙 등의 결함이 발생하지 않는 속도를 설정하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 가열 종료 후, 소결체를 실온에서 방랭시킬 수 있다.
- [0131] 제 1 실시형태의 제조 방법에 있어서, 승온 개시에서부터 최고 소성 온도에서의 계류 완료까지의 시간은, 단시간 소성의 경우, 90 분 이하인 것이 바람직하고, 75 분 이하인 것이 보다 바람직하고, 60 분 이하가 더욱 바람직하고, 치과 의원에서 간편하게 제조하는 점을 중시하는 경우, 45 분 이하가 보다 더 바람직하고, 30 분 이하

가 특히 바람직하다. 또한, 25 분 이하, 20 분 이하, 또는 15 분 이하로 할 수도 있다.

[0132] 제 2 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 지르코니아 원료를 1 종류로 하고, 최고 소성 온도에 있어서의 유지 시간 (계류 시간) 을 변경하는 것 이외에는, 제 1 실시형태의 제조 방법과 동일한 것을 들 수 있다.

[0133] 제 2 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 지르코니아 원료가, 50 nm 이상 500 nm 이하의 평균 입자경을 갖는 지르코니아 분말인 것이 바람직하다. 상기 지르코니아 분말의 평균 입자경 P3 으로 한 경우, P3 은, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 50 nm 이상인 것이 바람직하고, 60 nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 70 nm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 80 nm 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, P3 의 평균 입자경으로는, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 500 nm 이하인 것이 바람직하고, 400 nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 350 nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 300 nm 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0134] 제 2 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 최고 소성 온도에 있어서의 유지 시간 (계류 시간) 은, 90 분 이하가 바람직하고, 75 분 이하가 보다 바람직하고, 60 분 이하가 더욱 바람직하고, 45 분 이하가 특히 바람직하고, 30 분 이하가 가장 바람직하다. 또한, 25 분 이하, 20 분 이하, 또는 15 분 이하로 할 수도 있다. 또, 당해 유지 시간은 1 분 이상이 바람직하고, 5 분 이상이 보다 바람직하고, 10 분 이상이 더욱 바람직하다. 본 발명의 제조 방법에 의하면, 이와 같은 짧은 소성 시간이어도, 이트리아의 함유율에 따라, 굽힘 강도, 파괴 인성, 및 투광성에 있어서 우수한 지르코니아 소결체를 제조할 수 있다. 또, 소성 시간을 단축시킴으로써, 생산 효율을 높임과 함께, 에너지 비용을 저감시킬 수 있다.

[0135] 본 발명은, 본 발명의 효과를 발휘하는 한, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에 있어서, 상기 구성을 다양하게 조합한 실시형태를 포함한다.

[0136] 실시에

[0137] 다음으로, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 많은 변형이 당 분야에 있어서 통상의 지식을 가진 자에 의해 가능하다.

[0138] 지르코니아 원료, 및 이트리아 원료로는, 이하의 원료 1 ~ 3 을 사용하였다.

[0139] 원료 1 (지르코니아 원료) 은, 산화지르코늄을 수중에서 습식 분쇄 후, 분무 건조시켜 건분 (乾粉) 을 얻었다. 단사정계가 99 % 이상으로서, 평균 1 차 입자경이 100 nm 였다.

[0140] 원료 2 (지르코니아 원료) 는, 지르코니아의 습식 분쇄와 분급에 의해 얻었다. 산화지르코늄을 수중에서 습식 분쇄 중에, 폴리아크릴산을 2 질량% 첨가하고, 분무 건조시켜 건분을 얻었다. 단사정계가 99 % 이상으로서, 평균 1 차 입자경이 40 nm 였다.

[0141] 원료 3 (이트리아 원료) 은, 이트리아를 수중에서 습식 분쇄 후, 분무 건조시켜 건분을 얻었다. 평균 1 차 입자경은 200 nm, BET 비표면적은 6.5 m²/g 이었다.

[0142] 원료 1 ~ 3 에 대해, 평균 1 차 입자경은, 주식회사 호리바 제작소 제조의 레이저 회절/산란식 입자경 분포 측정 장치 (상품명 「Partica LA-950」) 를 사용하여, 물로 희석시킨 슬러리를 30 분간 초음파 조사하고, 그 후, 초음파를 맞히면서 체적 기준으로 측정하였다.

[0143] [실시에 1 ~ 11 및 비교예 1 ~ 2]

[0144] 별개로 준비한 지르코니아 원료 (원료 1, 2) 와 이트리아 원료 (원료 3) 를 물에 투입하였다. 이것과 지르코니아제 비드를 회전형의 용기에 넣고, 불 밀 분쇄에 의해, 원료를 혼합, 분쇄 처리하였다. 불 밀 처리 시간이 약 20 시간에서 원하는 슬러리를 얻었다. 다음으로, 얻어진 슬러리에 유기 바인더를 첨가하고, 회전 날개로 교반하였다. 교반 후의 슬러리를, 스프레이 드라이어로 건조 조립하여 분말을 얻었다. 분말의 평균 입자경은 40 μm 였다. 이 분말을, 기둥상의 금형에 흘려넣고, 200 MPa 의 압력으로 1 축 가압 프레스하여 성형체를 얻었다. 성형체를 전기로에 넣고, 실온에서부터 10 °C/분으로 승온시켜 500 °C 에서 2 시간 계류하여 유기 성분을 탈지하고, 1000 °C 에서 2 시간 유지하고, -0.4 °C/분으로 서랭시켜 가소체를 얻었다. 얻어진 가소체를 하기 표 1 에 기재된 소성 조건 1 ~ 4 에서 소성하여, 각 실시예의 지르코니아 소결체를 얻었다.

[0145] <가소체 중의 미고용 이트리아의 비율의 측정 방법>

[0146] 각 실시예 및 비교예의 지르코니아 가소체에 대해, CuK α 선을 사용하여 XRD 패턴을 측정하고, 하기 식에 기초하여, f_y 를 산출하였다.

[0147] $f_y = I_{29}/(I_{28} + I_{29} + I_{30}) \times 100$

[0148] (식 중, f_y 는 미고용 이트리아의 비율 (%) 을 나타내고, XRD 측정에 있어서, I_{28} 은 단사정계의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 28^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{29} 는 이트리아의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 29^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{30} 은 정방정계 또는 입방정계의 메인 피크가 나타나는 $2\theta = 30^\circ$ 부근의 피크의 면적 강도를 나타낸다.)

표 1

소성 조건	승온 속도 및 강온 속도 (°C/분)	계류 온도 (°C)	계류 시간 (분)
1	300	1550	10
	-150	300	0
2	250	1550	20
	-150	300	0
3	35	1550	30
	-45	300	0
4	10	1550	120
	-10	300	0

(표 중, 각 소성 조건에 있어서, 승온 개시 온도는, 실온 (25°C) 으로 하였다.

계류 온도 (소성 조건 「1」 에서는, 1550°C) 는, 최고 소성 온도를 나타낸다. 또, 강온 속도는, 최고 소성 온도로부터의 강온 처리시의 강온 속도를 나타낸다.

강온 처리시의 「계류 온도」 는, 강온시의 강온 도달 온도를 나타낸다.)

[0149]

[참고예]

[0150]

[0151] 참고예로서, 소성 조건 4 로 하는 것 이외에는, 특허문헌 1 의 실시예 1 과 동일한 방법으로, 지르코니아 소결체를 얻었다.

[0152] <소결체 중의 평균 결정 입경의 측정 방법>

[0153] 각 실시예, 또는 비교예에서 얻어진 소결체에 있어서, 주사 전자 현미경 (상품명 「VE-9800」, 주식회사 키엔스 제조) 으로 표면의 활상을 얻었다. 얻어진 이미지에 각 결정 입자의 입계를 기재한 후, 화상 해석으로 평균 결정 입경을 산출하였다. 평균 결정 입경의 계측에는 화상 해석 소프트웨어 (상품명 「Image-Pro Plus」, 하쿠토 주식회사 제조) 를 사용하고, 도입된 SEM 이미지를 2 치화하여, 입계가 선명해지도록 휘도 범위를 조절하고, 시야 (영역) 로부터 입자를 인식시켰다. Image-Pro Plus 로 얻어지는 결정 입경이란, 결정 입자의 외형선으로부터 구해지는 무게 중심을 통과하는 외형선끼리를 연결한 선분의 길이를, 무게 중심을 중심으로 하여 2도 간격으로 측정하여 평균화한 것이다. 각 실시예 및 비교예의 SEM 사진 이미지 (3 시야) 에 있어서, 화상단에 걸쳐 있지 않은 입자 전부의 상기 결정 입경의 산술 평균값을, 소결체 중의 평균 결정 입경 (개수 기준) 으로 하였다. 「화상단에 걸쳐 있지 않은 입자」란, SEM 사진 이미지의 화면 내에, 외형선이 다 들어가지 않는 입자 (상하 좌우의 경계선 상에서 외형선이 도중에 끊어지는 입자) 를 제외한 입자를 의미한다. 화상단에 걸쳐 있지 않은 입자 전부의 결정 입경은, Image-Pro Plus 에 있어서, 모든 경계선 상의 입자를 제외하는 옵션으로 선택하였다.

[0154] 실시예 1 의 지르코니아 소결체에 있어서의 결정 입자의 평균 결정 입경은 297 nm 이고, 실시예 5 의 지르코니아 소결체에 있어서의 결정 입자의 평균 결정 입경은 263 nm 였다.

[0155] <소결체의 입자경의 비율 (A15/A50) 의 평가 방법>

[0156] 각 실시예, 비교예, 또는 참고예에서 얻어진 소결체에 있어서, 주사 전자 현미경 (상품명 「VE-9800」, 주식회사

키엔스 제조) 으로 표면의 활상을 얻었다. 얻어진 이미지에 각 결정 입자의 입계를 기재한 후, 화상 해석 소프트웨어 (상품명 「Image-Pro Plus」, 하쿠토 주식회사 제조) 로, 각 지르코니아 입자의 면적을 산출하고, 면적이 작은 입자에서부터 면적 기준으로 순서대로 누계하였을 때의, 누계 면적이 총 면적의 15 % 에 도달하였을 때의 입자경을 A15 로 하고, 누계 면적이 총 면적의 50 % 에 도달하였을 때의 입자경을 A50 으로 하여, A15/A50 을 산출하였다 (n = 3). 화상 해석 소프트웨어에 사용한 화상을 도 1 ~ 도 3 에 나타낸다. 또한, 각 실시예 및 비교예의 SEM 사진 이미지 (3 시야) 에 있어서, 모든 화상단에 걸쳐 있지 않은 입자를 누계 면적의 산출 대상으로 하였다. 「화상단에 걸쳐 있지 않은 입자」란, SEM 사진 이미지의 화면 내에, 외형선이 다 들어가지 않는 입자 (상하 좌우의 경계선 상에서 외형선이 도중에 끊어지는 입자) 를 제외한 입자를 의미한다. 화상단에 걸쳐 있지 않은 입자 전부의 결정 입경은, Image-Pro Plus 에 있어서, 모든 경계선 상의 입자를 제외하는 옵션으로 선택하였다.

[0157] <소결체의 2 축 굽힘 강도의 측정 방법>

[0158] 각 실시예, 비교예, 또는 참고예의 제조 방법으로, 금형의 사이즈를 변경하여, 직경 15 mm, 두께 1.2 mm 의 소결체를 얻었다. 얻어진 소결체를, JIS T 6526 : 2012 에 준거하여, 주식회사 시마즈 제작소 제조의 만능 정밀 시험기 오토그래프 (상품명 「AG-I 100kN」) 를 사용하여, 크로스 헤드 스피드 0.5 mm/분으로, 2 축 굽힘 강도를 측정하였다 (n = 5). 측정값의 평균값을 표 3 에 나타낸다.

[0159] <소결체의 투광성 평가>

[0160] 각 실시예, 또는 비교예에서 얻어진 소결체에 대해, 두께 1.20 mm 의 평판 시료로 연마 가공하고, 분광 측색계 (상품명 「크리스탈아이」, 올림푸스 주식회사 제조) 를 사용하여, 측정 모드 : 7 band 스펙트럼 추정 방식, 광원 : 7 band LED 광원으로, 백색 배경에서 색도를 측정한 경우의 명도 (L_w^*) 와, 동일한 시험편으로, 동일한 측정 장치, 측정 모드, 광원으로 흑색 배경에서 색도를 측정한 경우의 명도 (L_b^*) 를 측정하고, 양자의 차 ($\Delta L^* = (L_w^*) - (L_b^*)$) 를 투광성 ($\Delta L^*(W-B)$) 으로 하였다 (n = 3). 측정값의 평균값을 표 3 에 나타낸다.

[0161] <파괴 인성값의 측정 방법>

[0162] 각 실시예, 비교예, 또는 참고예에서 얻어진 소결체에 대해, 파괴 인성값은, 마이크로/매크로 비커스 경도 시험기 (상품명 「FALCON 509FA」, 주식회사 이노바테스트·재원 제조) 를 사용하여, JIS R 1607 : 2015 에 준거하여 측정하였다 (n = 3). 측정값의 평균값을 표 3 에 나타낸다.

[0163] <이트리아의 함유율에 따른 각 특성의 합격 기준>

[0164] 이하의 모든 기준을 만족하는 것을 합격으로 하였다.

표 2

이트리아의 함유율	2 축 굽힘 강도 (MPa)	투광성	파괴 인성값 (MPa · m ^{1/2})
3. 0m o 1% 이상 4. 5m o 1% 미만	1 2 0 0 이상	1 2. 00 이상	4. 60 이상
4. 5m o 1% 이상 5. 8m o 1% 미만	7 5 00 이상	1 4. 00 이상	3. 00 이상
5. 8m o 1% 이상 7. 5m o 1% 이하	5 5 00 이상	1 6. 00 이상	2. 00 이상

(이트리아의 함유율은, 지르코니아와 이트리아의 합계 m o 1 에 대한 함유율을 나타낸다.)

[0165]

표 3

실시예/비교예	원료 함량 (%)			지르코니아 조성		지르코니아 소결체				
	원료 1 함량 (%)	원료 2 함량 (%)	원료 3 함량 (%)	미고용 이트리아의 비율 (%) ¹⁾	소성 조건 ²⁾	A15/A50	이트리아의 함유율 ³⁾ (mol%)	2축 굽힘 강도 (MPa)	ΔL^* (W-B)	파괴 인성값 (MPa·m ^{1/2})
실시예 1	45.18	45.18	9.64	12.7	1	0.40	5.5	793	14.9	4.3
실시예 2	45.18	45.18	9.64	12.7	2	0.46	5.5	798	14.9	4.4
실시예 3	45.18	45.18	9.64	12.7	3	0.48	5.5	752	14.8	3.8
실시예 4	45.18	45.18	9.64	12.7	4	0.51	5.5	787	14.9	3.5
실시예 5	18.07	72.29	9.64	12.3	1	0.32	5.5	770	14.2	3.3
실시예 6	18.07	72.29	9.64	12.3	4	0.41	5.5	770	14.7	3.3
실시예 7	90.36	0	9.64	13.3	1	0.55	5.5	752	14.7	3.3
실시예 8	90.36	0	9.64	13.3	2	0.57	5.5	759	14.8	3.5
실시예 9	90.36	0	9.64	13.3	3	0.58	5.5	757	14.5	3.4
실시예 10	92.91	0	7.09	9.8	1	0.52	4.0	1244	12.5	4.7
실시예 11	46.455	46.455	7.09	9.5	1	0.49	4.0	1251	12.7	4.6
비교예 1	90.36	0	9.64	13.3	4	0.61	5.5	568	15.7	3.0
비교예 2	93.25	0	6.75	9.4	4	0.62	3.8	1239	11.4	4.3
참고예	불분명	불분명	불분명	불분명	4	0.64	4.0	1231	불분명	4.3

1) 미고용 이트리아의 비율 (%)은, 명세서에 기재된 $f_y = I_{29} / (I_{28} + I_{29} + I_{30}) \times 100$ 의 식으로의 산출 결과를 나타낸다.

2) 소성 조건은, 표 1 의 소성 조건을 의미한다.

3) 이트리아의 함유율은, 지르코니아와 이트리아의 합계 mol 에 대한 함유율을 나타낸다.

[0166]

[0167]

[0168]

[0169]

[0170]

[0171]

(또한, 참고예에 있어서, 원료의 분말을 지르코니아와 이트리아 분말로 구분하고 있지 않고, 원료 1 ~ 3 을 사용한 것은 아니기 때문에, 「불분명」으로 나타내었다.)

표 3 에 나타내는 바와 같이, 참고예의 A15/A50 = 0.64 가 되는 지르코니아 소결체 (특허문헌 1 의 실시예 1) 는, A15/A50 = 0.52 가 되는 지르코니아 소결체 (실시예 10) 와 비교하여, 이트리아의 함유율이 동일함에도 불구하고, 매우 작은 입자가 적고, 또한 큰 입자가 많기 때문에, 지르코니아 소결체의 물성이 본 발명에 비해 뒤떨어졌다.

실시예 1 ~ 11 로부터, 본 발명의 지르코니아 소결체는, 이트리아의 함유율에 따라, 굽힘 강도, 파괴 인성, 및 투광성에 있어서 우수한 것이 확인되었다.

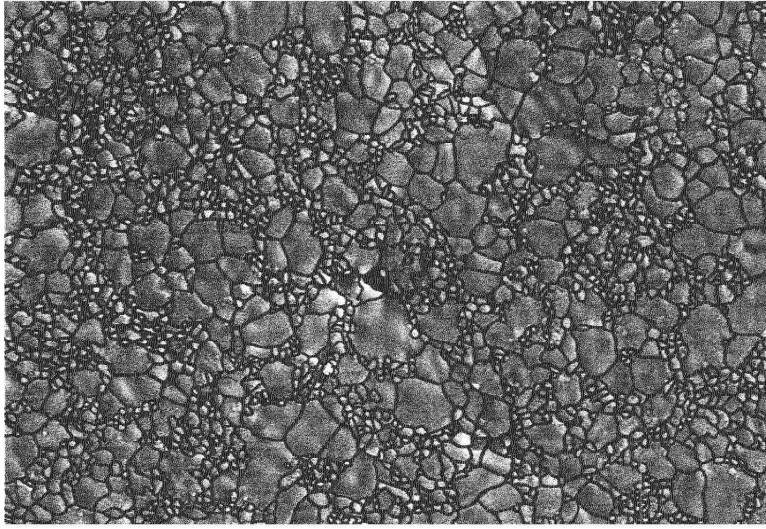
산업상 이용가능성

본 발명의 지르코니아 소결체는, 치과용 제품에 바람직하게 사용할 수 있다. 치과용 제품으로는, 예를

들어, 코핑, 프레임워크, 크라운, 크라운 브릿지, 어버트먼트, 임플란트, 임플란트 스크루, 임플란트 픽스처, 임플란트 브릿지, 임플란트 버, 브래킷, 의치상, 인레이, 온레이, 교정용 와이어, 라미네이트 베니어 등을 들 수 있다.

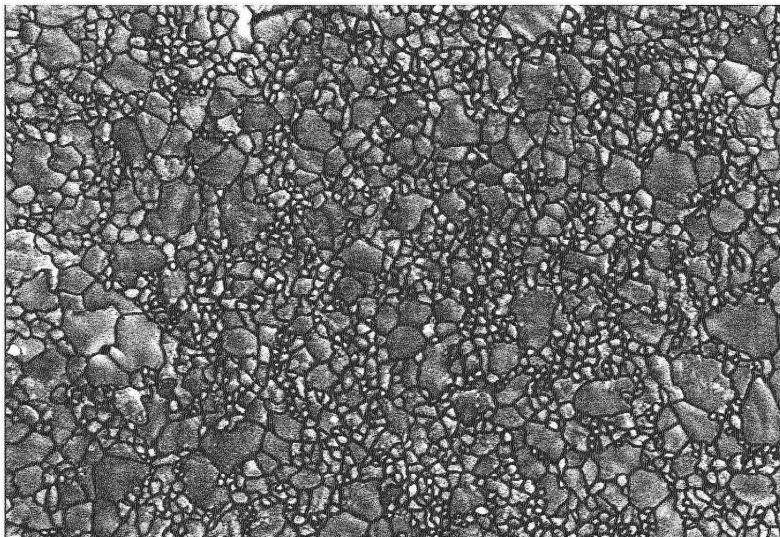
도면

도면1



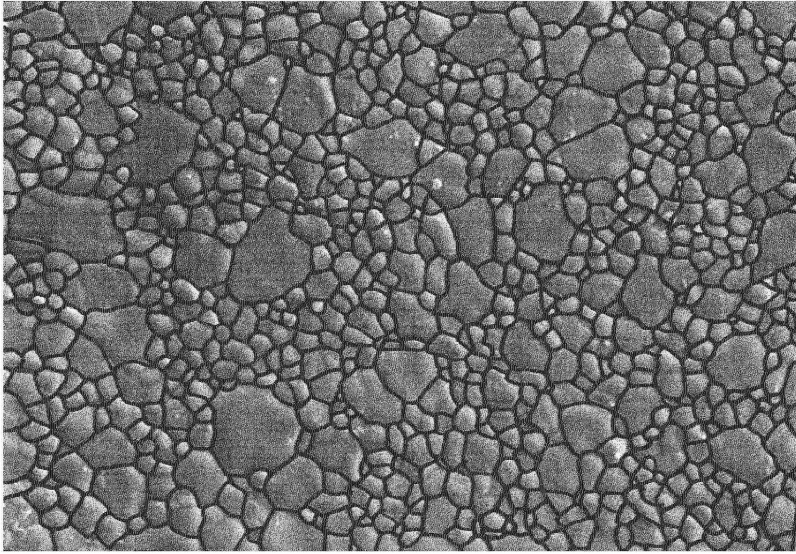
2.0 μ m

도면2



2.0 μ m

도면3



2.0 μ m