



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2025-0010667  
(43) 공개일자 2025년01월21일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C04B 35/48 (2006.01) A61C 13/083 (2006.01)<br/>A61C 5/70 (2017.01) C04B 35/626 (2006.01)<br/>C04B 35/645 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C04B 35/48 (2013.01)<br/>A61C 13/083 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7041468</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년06월01일<br/>심사청구일자 2024년12월13일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년12월13일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/020511</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/234398<br/>국제공개일자 2023년12월07일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2022-089660 2022년06월01일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>쿠라레 노리타케 덴탈 가부시카이가이사<br/>일본 오카야마켄 구라시끼시 사카즈 1621</p> <p>(72) 발명자<br/>니와 다카히로<br/>일본 아이치켄 미요시시 미요시쵸 히가시야마 30<br/>0반치 쿠라레 노리타케 덴탈 가부시카이가이사 나이<br/>나카노 기리히로<br/>일본 아이치켄 미요시시 미요시쵸 히가시야마 30<br/>0반치 쿠라레 노리타케 덴탈 가부시카이가이사 나이<br/>가토 신이치로<br/>일본 아이치켄 미요시시 미요시쵸 히가시야마 30<br/>0반치 쿠라레 노리타케 덴탈 가부시카이가이사 나이</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인코리아나</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **지르코니아 복합 소결체 및 그 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은, 치과용으로서 적합한 강도와 투광성을 갖고, 또한 기계 가공성이 우수한, 지르코니아 복합 소결체를 제공한다.

본 발명은, ZrO<sub>2</sub> 와, HfO<sub>2</sub> 와, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제와, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및/또는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 를 포함하고,

ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, 상기 안정화제, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 100 mol% 에 있어서,

ZrO<sub>2</sub> 및 HfO<sub>2</sub> 의 합계 함유율이 78 ~ 97.5 mol% 이고,

상기 안정화제의 함유율이 1 ~ 12 mol% 이고,

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 함유율이 1 ~ 9 mol% 이고,

추가로 제 I 족 원소를 포함하는, 지르코니아 복합 소결체에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

**A61C 5/70** (2020.05)

**C04B 35/62625** (2013.01)

**C04B 35/6455** (2013.01)

**C04B 2235/3217** (2013.01)

**C04B 2235/3225** (2013.01)

**C04B 2235/3232** (2013.01)

**C04B 2235/3244** (2018.01)

**C04B 2235/3246** (2013.01)

**C04B 2235/3253** (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

ZrO<sub>2</sub> 와, HfO<sub>2</sub> 와, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제와, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및/또는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 를 포함하고,  
 ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, 상기 안정화제, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 100 mol% 에 있어서,  
 ZrO<sub>2</sub> 및 HfO<sub>2</sub> 의 합계 함유율이 78 ~ 97.5 mol% 이고,  
 상기 안정화제의 함유율이 1 ~ 12 mol% 이고,  
 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 함유율이 1 ~ 9 mol% 이고,  
 추가로 제 I 족 원소를 포함하는, 지르코니아 복합 소결체.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
 상기 제 I 족 원소의 함유율이, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, 상기 안정화제, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 100 mol% 에 대해, 0 mol% 초과 3 mol% 이하인, 지르코니아 복합 소결체.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,  
 상기 제 I 족 원소가, Li, Na 및 K 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 원소를 포함하는, 지르코니아 복합 소결체.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 안정화제의 함유율을 A mol% 로 하고, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 함유율을 B mol% 로 할 때,  
 A/B 가 0.9 이상 3 이하인, 지르코니아 복합 소결체.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 안정화제가 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및/또는 CeO<sub>2</sub> 를 포함하는, 지르코니아 복합 소결체.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 추가로 지르코니아 강화제를 포함하고, 상기 지르코니아 강화제의 함유율이, ZrO<sub>2</sub> 와, HfO<sub>2</sub> 와, 상기 안정화제와, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 100 질량% 에 대해, 0 질량% 초과 5.0 질량% 이하인, 지르코니아 복합 소결체.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,  
 상기 지르코니아 강화제가 TiO<sub>2</sub> 및/또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 을 포함하는, 지르코니아 복합 소결체.

#### 청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 지르코니아 강화제가  $TiO_2$  를 포함하고,  $TiO_2$  의 함유율이 0.6 ~ 3.7 질량% 인, 지르코니아 복합 소결체.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 지르코니아 복합 소결체의 평균 결정 입경이 0.5 ~ 5.0  $\mu m$  인, 지르코니아 복합 소결체.

#### 청구항 10

$ZrO_2$  와,  $HfO_2$  와, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제와,  $Nb_2O_5$  및/또는  $Ta_2O_5$  를 포함하고,

$ZrO_2$ ,  $HfO_2$ , 상기 안정화제,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 100 mol% 에 있어서,

$ZrO_2$  및  $HfO_2$  의 합계 함유율이 78 ~ 97.5 mol% 이고,

상기 안정화제의 함유율이 1 ~ 12 mol% 이고,

$Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 함유율이 1 ~ 9 mol% 이고,

추가로 제 I 족 원소의 원료 화합물을 포함하는, 원료 조성물을 사용하여 성형체를 제작하는 공정과,

상기 성형체를 소결하는 공정을 포함하는, 제 1 항에 기재된 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 원료 조성물에 포함되는 상기 제 I 족 원소의 원료 화합물이, 상기 제 I 족 원소의 수산화물 및/또는 염이고,

상기 원료 조성물의 각 원료를, 물을 포함하는 용매 중에서 습식 혼합하여 원료 조성물을 얻는 공정을 추가로 포함하는, 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법.

#### 청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

상기 원료 조성물에 있어서, 상기 안정화제가  $ZrO_2$  및  $HfO_2$  에 대하여 고용되어 있지 않은 안정화제를 포함하는, 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법.

#### 청구항 13

제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성형체를 소결하는 공정에 있어서,

1300 ~ 1680  $^{\circ}C$  에서 소결하는 공정과,

1200  $^{\circ}C$  이상에서 HIP 처리하는 공정을 포함하는, 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 HIP 처리하는 공정 후에, 1400  $^{\circ}C$  이하에서 대기 중 또는 산소 과잉 분위기에서 열처리하는 공정을 포함하는, 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 지르코니아 복합 소결체 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 강도 및 투광성이 우수하고, 또한 소결체의 상태에서 가공성이 우수한 지르코니아 복합 소결체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 금속 산화물로 이루어지는 세라믹스는, 공업적으로 폭넓게 이용되어 왔다. 그 중에서도 지르코니아 소결체는, 그 높은 강도와 심미성으로부터, 치과용 보철물 등의 치과 재료 용도로 사용되고 있다.

[0003] 지르코니아 소결체는 강도가 우수하기 때문에, 보철물 등의 치과 재료 용도로 사용된 경우, 파손 등의 문제는 거의 일어나지 않는다. 또한, 지르코니아 소결체는, 투광성도 높고, 구강 내에서 착색되기 어렵기 때문에, 심미성도 우수하다. 한편, 완전히 소결된 상태의 소결체로 한 후에는 높은 경도를 갖기 때문에, 치과용 가공기로는 거의 가공할 수 없다. 예를 들면, 입방체의 형상을 갖는 지르코니아 소결체를, 환자의 치아의 형상에 맞는 형상을 갖는 지르코니아 소결체를 얻기 위해 기계 가공하면, 금속제 가공용 공구의 소모가 매우 커지는 데다가, 불과 1 개의 치과용 보철물을 제조하는 경우에도 방대한 시간을 필요로 한다.

[0004] 이러한 사정에서, 지르코니아 소결체를 치과 재료 용도로 사용할 때에는, 통상, 완전히 소결된 소결체가 아니라, 가공하기 쉬운 반소결 상태인 가스체를 원하는 치과용 보철물의 형상으로 가공한 후, 다시 소결시킴으로써, 목적하는 치과용 보철물의 형상으로 가공된 소결체로서 제조된다. 그 후, 치과용 보철물의 형상을 갖는 소결체를 치과 의원에서 환자의 구강 내에 장착했을 때에 위화감 없이 적합하도록, 소결체에 대해서 미량의 조정 가공이 행해지고 있다.

[0005] 또한, 최근, 가스체를 원하는 치과용 보철물의 형상으로 가공할 때에는, 환자의 치료 부위의 치아에 맞춘 형상을 얻을 수 있는 CAD/CAM 시스템에 의한 기계 가공이 사용되어, CAD/CAM 시스템용의 가스체 (밀 블랭크) 가 많이 사용되고 있다.

[0006] 상기와 같이 지르코니아 소결체를 치과 재료 용도로 사용하는 경우, 지르코니아의 소결에 있어서의 특유의 문제에서 기인하여, 소결체로 한 후에 커다란 기계 가공을 실시하는 것을 회피하고, 소결체에 대한 가공은 치과 의원에서 환자의 구강 내에 장착했을 때에 미세 조정을 위해 실시하는 정도에 머무르고 있다. 바꾸어 말하면, 지르코니아의 소결에 의한 단계적인 물성 변화에 따른, 치과 재료 용도에 있어서의 대응이 이루어지고 있다.

[0007] 또한, 치과 치료에 있어서는, 상기한 지르코니아 소결체의 물성에서 기인하는 특유의 사정을 고려하여, 치열 정보 등의 환자의 구강 내 형상의 정보를 취득하는 공정, 취득한 정보에 기초하여 CAD/CAM 시스템에 의해 가스체 (밀 블랭크) 를 원하는 치과용 보철물의 형상으로 기계 가공하는 공정, 원하는 치과용 보철물의 형상을 갖는 가스체를 소결하여 소결체를 얻는 공정, 및 치과 의원에서 환자의 구강 내에 장착했을 때에 위화감 없이 적합하도록 소결체에 대해서 미량의 조정 가공을 하는 공정, 이라고 하는 많은 공정을 거친 치료가 일반적으로 실시된다.

[0008] 이와 같이, 지르코니아 소결체의 치과용 보철물을 사용한 치과 치료에 있어서, 1 회의 통원으로는 상기한 모든 공정을 완결하는 것은 곤란하다. 그 때문에, 1 개의 치아의 치료여도 치과 의원에 대한 통원이 복수 회가 되어, 치료 개시부터 치료 완료까지의 치료 기간도 1 개월 이상을 필요로 하는 경우가 많다.

[0009] 한편, 환자로서는, 치료 후의 새로운 인공 치아가 장착되기까지의 시간을 줄이는 점, 통원 부담을 경감하는 점에서, 가능한 한 통원 횟수가 적은 것이 바람직하고, 단시간에 치료를 끝내고 싶다는 요구는 해마다 높아지고 있다.

[0010] 가령, 지르코니아 소결체의 상태에 있어서 대폭적인 기계 가공이 가능한 경우, 한번 가스체의 상태로 기계 가공하고, 그 후, 소결에 의해 소결체를 제조하는 공정이 불필요해져, 환자의 구강 내 형상의 정보를 취득한 후에, 당해 정보에 기초하여 CAD/CAM 시스템에 의해 미가공의 소결체를 원하는 치과용 보철물의 형상으로 기계 가공하고, 환자의 구강 내에 장착하여 미세 조정의 가공을 실시하여, 하루에 치과 치료를 끝내는 것도 가능해진다.

[0011] 또한, 치과용 보철물을 사용하는 경우에 하루만에 끝내는 치과 치료는, 지르코니아 이외의 이규산리튬 유리 세라믹, 장석계 유리 세라믹 등의 재료를 사용한 경우에는 가능하게 되어 있지만, 지르코니아 소결체의 경우, 지르코니아 소결체의 물성에서 기인하는 특유의 사정이 있어, 실현에는 높은 곤란성이 있다.

[0012] 상기한 바와 같이 지르코니아에는 강도 및 심미성의 면에서 수요도 높기 때문에, 치료 기간의 단축에 대한 니즈의 고조에 수반하여, 소결체의 상태에서 기계 가공성이 우수하고, 각기둥 형상 또는 원반 형상의 밀 블랭크로부터

터 원하는 치과용 보철물의 형상으로 가공할 수 있는 지르코니아 소결체도 제안되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1, 2).

[0013] 예를 들면, 특허문헌 1 에는, 79.8 ~ 92 mol% 의  $ZrO_2$  및 4.5 ~ 10.2 mol% 의  $Y_2O_3$  과, 3.5 ~ 7.5 mol% 의  $Nb_2O_5$  또는 5.5 ~ 10.0 mol% 의  $Ta_2O_5$  를 포함하는 정방정 지르코니아 복합 분말과, 상기 지르코니아 복합 분말에 대한 질량비가 0 질량% 초과 2.5 질량% 이하인  $TiO_2$  나노 분말을 포함하도록 형성된 소결체인 가공성 지르코니아 및 그 제조 방법이 개시되어 있다.

[0014] 또한, 특허문헌 2 에는, 78 ~ 95 mol% 의  $ZrO_2$  와 2.5 ~ 10 mol% 의  $Y_2O_3$  과, 2 ~ 8 mol% 의  $Nb_2O_5$  및/또는 3 ~ 10 mol% 의  $Ta_2O_5$  를 포함하고, 또한  $ZrO_2$  의 주된 결정상이 단사정인 원료를 사용하는 기계 가공성을 갖는 지르코니아 조성물 및 그 제조 방법이 개시되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2015-127294호  
(특허문헌 0002) 국제 공개 제2021/132644호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0016] 특허문헌 1 및 2 에 개시된 지르코니아 소결체는, 소결 상태에서도 기계 가공 가능하다. 그러나, 치과용 보철물을 잘라내는 가공 시간이 길어져, 치료 시간의 단축이라고 하는 관점에서는 개선의 여지가 있었다.

[0017] 또한, 특허문헌 1 및 2 에 개시된 지르코니아 소결체에서는, 기계 가공 가능하지만, 1 개의 가공용 공구를 사용한 연속적인 가공에 의해 얻어지는 치과용 보철물의 개수가 적고, 가공용 공구의 소모가 빠르기 때문에, 가공용 공구를 교환하는 빈도가 높아지고, 공구의 교환 시간이 증가하여, 생산성 및 경제성이 저하된다는 문제가 있었다.

[0018] 또, 기계 가공성을 향상시키기 위해서 재료의 경도를 낮추면, 재료의 강도가 저하되어 버린다는 문제가 있었다.

[0019] 본 발명은 치과용으로서 적합한 강도와 투광성을 갖고, 또한 기계 가공성이 우수한, 지르코니아 복합 소결체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0020] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과,  $ZrO_2$  와,  $HfO_2$  와, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제와,  $Nb_2O_5$  및/또는  $Ta_2O_5$  를 소정의 비율로 포함하는 지르코니아 복합 소결체에 있어서, 추가로 제 I 족 원소를 포함함으로써 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내고, 이 지견에 기초하여 더욱 연구를 진행하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0021] 즉, 본 발명은 이하의 발명을 포함한다.

[0022] [1]  $ZrO_2$  와,  $HfO_2$  와, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제와,  $Nb_2O_5$  및/또는  $Ta_2O_5$  를 포함하고,

[0023]  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ , 상기 안정화제,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 100 mol% 에 있어서,

[0024]  $ZrO_2$  및  $HfO_2$  의 합계 함유율이 78 ~ 97.5 mol% 이고,

[0025] 상기 안정화제의 함유율이 1 ~ 12 mol% 이고,

[0026]  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 함유율이 1 ~ 9 mol% 이고,

- [0027] 추가로 제 I 족 원소를 포함하는, 지르코니아 복합 소결체.
- [0028] [2] 상기 제 I 족 원소의 함유율이,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ , 상기 안정화제,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 100 mol% 에 대해, 0 mol% 초과 3 mol% 이하인, [1] 에 기재된 지르코니아 복합 소결체.
- [0029] [3] 상기 제 I 족 원소가, Li, Na 및 K 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 원소를 포함하는, [1] 또는 [2] 에 기재된 지르코니아 복합 소결체.
- [0030] [4] 상기 안정화제의 함유율을 A mol% 로 하고,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 함유율을 B mol% 로 할 때,
- [0031] A/B 가 0.9 이상 3 이하인, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 복합 소결체.
- [0032] [5] 상기 안정화제가  $Y_2O_3$  및/또는  $CeO_2$  를 포함하는, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 복합 소결체.
- [0033] [6] 추가로 지르코니아 강화제를 포함하고, 상기 지르코니아 강화제의 함유율이,  $ZrO_2$  와,  $HfO_2$  와, 상기 안정화제와,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 100 질량% 에 대해, 0 질량% 초과 5.0 질량% 이하인, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 복합 소결체.
- [0034] [7] 상기 지르코니아 강화제가  $TiO_2$  및/또는  $Al_2O_3$  을 포함하는, [6] 에 기재된 지르코니아 복합 소결체.
- [0035] [8] 상기 지르코니아 강화제가  $TiO_2$  를 포함하고,  $TiO_2$  의 함유율이 0.6 ~ 3.7 질량% 인, [6] 에 기재된 지르코니아 복합 소결체.
- [0036] [9] 상기 지르코니아 복합 소결체의 평균 결정 입경이 0.5 ~ 5.0  $\mu m$  인, [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 복합 소결체.
- [0037] [10]  $ZrO_2$  와,  $HfO_2$  와, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제와,  $Nb_2O_5$  및/또는  $Ta_2O_5$  를 포함하고,
- [0038]  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ , 상기 안정화제,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 100 mol% 에 있어서,
- [0039]  $ZrO_2$  및  $HfO_2$  의 합계 함유율이 78 ~ 97.5 mol% 이고,
- [0040] 상기 안정화제의 함유율이 1 ~ 12 mol% 이고,
- [0041]  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 함유율이 1 ~ 9 mol% 이고,
- [0042] 추가로 제 I 족 원소의 원료 화합물을 포함하는, 원료 조성물을 사용하여 성형체를 제작하는 공정과,
- [0043] 상기 성형체를 소결하는 공정을 포함하는,
- [0044] [1] 에 기재된 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법.
- [0045] [11] 상기 원료 조성물에 포함되는 상기 제 I 족 원소의 원료 화합물이, 상기 제 I 족 원소의 수산화물 및/또는 염이고,
- [0046] 상기 원료 조성물의 각 원료를, 물을 포함하는 용매 중에서 습식 혼합하여 원료 조성물을 얻는 공정을 추가로 포함하는,
- [0047] [10] 에 기재된 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법.
- [0048] [12] 상기 원료 조성물에 있어서, 상기 안정화제가  $ZrO_2$  및  $HfO_2$  에 대하여 고용되어 있지 않은 안정화제를 포함하는, [10] 또는 [11] 에 기재된 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법.
- [0049] [13] 상기 성형체를 소결하는 공정에 있어서,
- [0050] 1300 ~ 1680  $^{\circ}C$  에서 소결하는 공정과,
- [0051] 1200  $^{\circ}C$  이상에서 HIP 처리하는 공정을 포함하는,
- [0052] [10] ~ [12] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법.

[0053] [14] 상기 HIP 처리하는 공정 후에, 1400 °C 이하에서 대기 중 또는 산소 과잉 분위기에서 열처리하는 공정을 포함하는,

[0054] [13] 에 기재된 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법.

**발명의 효과**

[0055] 본 발명에 의하면, 치과용으로서 적합한 강도와 투광성을 갖고, 또한 기계 가공성이 우수한, 지르코니아 복합 소결체를 제공할 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명에 의하면, 소결체의 상태로 기계 가공할 수 있어, 기계 가공에 의한 가공 시간이 짧으며, 또한 가공용 공구의 소모를 억제할 수 있어, 1 개의 가공용 공구를 사용한 연속적인 가공 (이하, 간단히 「연속 가공」이라고도 부른다) 에 의해 깎아낼 수 있는 치과용 보철물의 개수가 많아, 생산성 및 경제성이 우수한 지르코니아 복합 소결체를 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0057] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체는, ZrO<sub>2</sub> 와, HfO<sub>2</sub> 와, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제 (이하, 단순히 「안정화제」라고도 부른다) 와, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및/또는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 를 포함하고,

[0058] ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, 상기 안정화제, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 100 mol% 에 있어서,

[0059] ZrO<sub>2</sub> 및 HfO<sub>2</sub> 의 합계 함유율이 78 ~ 97.5 mol% 이고,

[0060] 상기 안정화제의 함유율이 1 ~ 12 mol% 이고,

[0061] Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 함유율이 1 ~ 9 mol% 이고,

[0062] 추가로 제 I 족 원소를 포함한다.

[0063] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체는, ZrO<sub>2</sub> 입자 (분말) 가 완전히 소결되어 있는 상태 (소결 상태) 인 것을 의미한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 수치 범위 (각 성분의 함유율, 각 성분으로부터 산출되는 비율, 값 및 각 물성 등) 의 상한값 및 하한값은 적절히 조합 가능하다.

[0064] 본 명세서에 있어서, 기계 가공은 절삭 가공 및 연삭 가공을 포함한다.

[0065] 또한, 기계 가공은 습식 가공, 건식 가공 중 어느 것이어도 되고, 특별히 한정되지 않는다.

[0066] 본 명세서에 있어서, 지르코니아 복합 소결체에 있어서의 각 성분의 함유율은, 원료의 주입량으로부터 산출할 수 있다.

[0067] 또한, 지르코니아 복합 소결체에 있어서의, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, 안정화제, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 각 성분의 함유율은, 예를 들면, 유도 결합 플라즈마 (ICP ; Inductively Coupled Plasma) 발광 분광 분석, 형광 X 선 분석 등에 의해 측정할 수도 있다.

[0068] 제 I 족 원소의 함유율 (mol%) 은, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, 상기 안정화제, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 100 mol% 에 대한 외부 첨가율이다. 그 때문에, 지르코니아 복합 소결체에 있어서의 제 I 족 원소의 함유율은, 첨가할 때의 원료의 주입량 (질량) 을 mol% 로 환산하여 산출할 수 있다.

[0069] 또한, 지르코니아 강화제의 함유율 (질량%) 은, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, 상기 안정화제, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 100 질량% 에 대한 외부 첨가율이다. 그 때문에, 지르코니아 복합 소결체에 있어서의 지르코니아 강화제의 함유율은, 첨가할 때의 원료의 주입량 (질량) 으로부터 산출할 수 있다.

[0070] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체가, 치과용으로서 적합한 강도와 투광성을 가지며, 또한 높은 기계 가공성을 갖기 때문에, 소결체의 상태로 기계 가공할 수 있는 이유는 확실하지는 않지만, 이하와 같이 추측된다.

[0071] ZrO<sub>2</sub> 와, HfO<sub>2</sub> 와, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제와, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및/또는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 가 포함되는 지르코니아 복합 소결체에 있어서, 지르코니아 입자의 계면 (이하, 「입계」라고도 부른다) 에 제 I 족 원소가 존재함으로써, 제 I 족 원소가 입계 강도를 저하시키고 입자끼리 박리하기 쉬운 방향으로 작용하여, 깎기 쉬워져, 기계 가

공성이 향상되었다고 추측된다.

- [0072] 또한, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및/또는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 는, 지르코니아 복합 소결체에 있어서, 미세 구조를 조대화하고, 경도를 저하시키는 방향으로 작용하기 때문에, 제 I 족 원소와, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및/또는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 가 일체가 되어, 기계 가공성을 개선하는 방향으로 작용한다. 즉, 제 I 족 원소와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및/또는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 가 일체가 되어 작용하여, 인공 치아로서 필요하게 되는 강도를 가지면서, 우수한 쾌삭성을 부여할 수 있기 때문에, 기계 가공에 의한 가공 시간을 짧게 할 수 있는 것에 추가하여, 가공용 공구의 소모를 억제할 수 있어, 1 개의 가공용 공구를 사용한 연속적인 가공에 의해 얻어지는 치과용 보철물의 개수를 증가시킬 수 있어, 소결체의 연속 가공에 있어서의 특유의 문제도 해결할 수 있는 것으로 추측된다.
- [0073] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체에 있어서, 제 I 족 원소는, 상기와 같이 쾌삭성 부여제로서 작용하고, 또한 강도 및 투광성을 크게 손상시키지 않는 것이다.
- [0074] 어느 바람직한 실시형태에 있어서, 본 발명의 지르코니아 복합 소결체에 포함되는 제 I 족 원소의 함유율로는, 0 mol% 초과 3 mol% 이하인 것이 바람직하고, 기계 가공성이 보다 우수하고, 1 개의 가공용 공구로 연속해서 가공할 수 있는 치과용 보철물의 개수를 보다 증가시킬 수 있는 점에서, 0.05 mol% 이상 3 mol% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.06 mol% 이상 2.5 mol% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.07 mol% 이상 1.0 mol% 이하인 것이 특히 바람직하고, 0.08 mol% 이상 0.34 mol% 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0075] 상기한 함유율은, 제 I 족 원소인 한, 사용할 수 있다.
- [0076] 한편, Li 에 비해, Na, K, Rb, Cs 및 Fr 은 원자량이 높고, 원자량이 높아짐에 따라, 입자끼리 박리하기 쉬운 방향으로 작용하는 힘이 높아져, 본 발명의 효과를 발휘하기 위해 필요한 함유율은 낮아지는 경향이 있다. 그 때문에, 상기한 함유율은, 제 I 족 원소가 K, Rb, Cs 및 Fr 인 경우에 특히 적합하다.
- [0077] 다른 어느 바람직한 실시형태에 있어서, 본 발명의 지르코니아 복합 소결체에 포함되는 제 I 족 원소의 함유율로는, 0 mol% 초과 4.2 mol% 이하인 것이 바람직하고, 기계 가공성이 보다 우수하고, 1 개의 가공용 공구로 연속해서 가공할 수 있는 치과용 보철물의 개수를 보다 증가시킬 수 있는 점에서, 0.05 mol% 이상 4.0 mol% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.06 mol% 이상 3.8 mol% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.07 mol% 이상 3.6 mol% 이하인 것이 특히 바람직하고, 0.08 mol% 이상 3.5 mol% 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0078] 상기한 함유율은, 제 I 족 원소인 한, 사용할 수 있다.
- [0079] 예를 들어, 제 I 족 원소가 Li 및/또는 Na 인 경우, 본 발명의 지르코니아 복합 소결체에 포함되는 제 I 족 원소의 함유율로는, 상기한 함유율로 해도 된다.
- [0080] 모든 실시형태에 있어서의 제 I 족 원소의 함유율은, 다른 성분의 함유율 등을 고려하여, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 적절히 사용할 수 있다.
- [0081] 또 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 본 발명의 지르코니아 복합 소결체에 포함되는 제 I 족 원소의 함유율로는, 본 발명의 효과를 발휘하는 한, 3 mol% 초과 4.2 mol% 이하로 해도 된다.
- [0082] 제 I 족 원소로는, Li, Na, K, Rb, Cs 및 Fr 을 들 수 있다. 제 I 족 원소는, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용하여 사용해도 된다.
- [0083] 어느 실시형태로는, 제 I 족 원소가, Li, Na 및 K 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개의 원소를 포함하는, 지르코니아 복합 소결체를 들 수 있다.
- [0084] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체에 있어서, ZrO<sub>2</sub> 및 HfO<sub>2</sub> 의 합계 함유율은, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, 상기 안정화제, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 100 mol% 에 있어서 78 ~ 97.5 mol% 이고, 투광성 및 강도가 보다 우수한 점에서, 79 mol% 이상 96 mol% 이하인 것이 바람직하고, 80 mol% 이상 94 mol% 이하인 것이 보다 바람직하고, 81 mol% 이상 93 mol% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0085] 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제로는, 예를 들면, 산화칼슘 (CaO), 산화마그네슘 (MgO), 산화이트륨 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 산화세륨 (CeO<sub>2</sub>), 산화스칸듐 (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 산화란탄 (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 산화에르븀 (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 산화프라세오디뮴 (Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>), 산화사마륨 (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 산화유로퓸 (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 산화툴륨 (Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 산화갈륨 (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 산화인듐 (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 및 산화이테르븀 (Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 등의 산화물을 들 수 있으며, 본 발명의 효과가 보다 우수하고, 특히 심미성이 우수한

점에서,  $Y_2O_3$  (이트리아) 및/또는  $CeO_2$  가 바람직하다. 상기 안정화제는, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용하여 사용해도 된다.

[0086] 상기한 바와 같이, 제 I 족 원소와  $Nb_2O_5$  및/또는  $Ta_2O_5$  가 일체가 되어 작용하기 때문에, 상기 안정화제의 효과를 손상시키는 일이 없으므로, 상기 안정화제는 특별히 한정되지 않고, 본 발명의 효과를 나타낸다.

[0087] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체에 있어서, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제의 함유율은,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ , 상기 안정화제,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 100 mol% 에 있어서 1 ~ 12 mol% 이고, 2 mol% 이상 10 mol% 이하인 것이 바람직하고, 투광성 및 강도가 보다 우수한 점에서 3 mol% 이상 8 mol% 이하인 것이 보다 바람직하며, 3.5 mol% 이상 7.5 mol% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 안정화제의 함유율이 12 mol% 를 초과하는 경우, 충분한 기계 가공성을 얻기 어렵다.

[0088] 어느 바람직한 실시형태로는, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제가  $Y_2O_3$  및/또는  $CeO_2$  를 포함하고,  $Y_2O_3$  및  $CeO_2$  의 합계 함유율이 2 mol% 이상 10 mol% 이하인, 지르코니아 복합 소결체를 들 수 있다.

[0089] 다른 어느 바람직한 실시형태로는, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제가  $Y_2O_3$  을 포함하고,  $Y_2O_3$  의 함유율이 2 mol% 이상 10 mol% 이하인, 지르코니아 복합 소결체를 들 수 있다.

[0090] 상기한 어느 실시형태에 있어서도,  $Y_2O_3$  및  $CeO_2$  의 함유율은 본 명세서에 기재된 범위 내이면 적절히 변경할 수 있으며, 예를 들어, 투광성 및 강도가 보다 우수한 점에서,  $Y_2O_3$  및  $CeO_2$  의 합계 함유율이 2.5 mol% 이상 10 mol% 이하여도 되고, 3 mol% 이상 9 mol% 이하여도 된다.

[0091] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체에 있어서,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 함유율은,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ , 상기 안정화제,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 100 mol% 에 있어서 1 ~ 9 mol% 이며, 1.5 mol% 이상 8.5 mol% 이하인 것이 바람직하고, 제 I 족 원소와 일체적으로 작용하여, 보다 우수한 기계 가공성을 갖는 점에서 2.5 mol% 이상 8 mol% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3 mol% 이상 7 mol% 이하인 것이 더욱 바람직하다.  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 함유율이 1 mol% 미만인 경우, 충분한 기계 가공성을 얻기 어렵다. 또한,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 함유율이 9 mol% 를 초과하는 경우, 얻어지는 지르코니아 복합 소결체에 치핑 등이 발생하여, 충분한 물성을 얻기 어렵다.

[0092]  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  는, 상기와 같이, 미세 구조를 조대화하고, 경도를 저하시키는 방향으로 작용하며, 제 I 족 원소와 일체가 되어 작용하여 우수한 쾌삭성을 부여할 수 있는 것에 추가하여, 지르코니아 복합 소결체에 첨가되는 다른 성분 (예를 들어,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) 과의 상호 작용 및 HIP 의 적용에 의해 소결 밀도를 최대화하고, 천연 치아의 심미성을 확보할 수 있다.

[0093] 상기한  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ , 안정화제,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 각 성분의 함유율은,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ , 안정화제,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 100 mol% 에 있어서의 비율이고,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ , 안정화제,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계는 100 mol% 를 초과하지 않는다. 예를 들면, 원료 조성물이  $Nb_2O_5$  를 포함하고,  $Ta_2O_5$  를 포함하지 않는 경우,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ , 안정화제 및  $Nb_2O_5$  의 각 성분의 함유량은,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ , 안정화제 및  $Nb_2O_5$  의 합계 100 mol% 에 대한 함유 비율을 의미한다.

[0094] 또, 안정화제의 함유율을 A mol% 로 하고,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 함유율을 B mol% 로 할 때, A/B 의 비율은, 기계 가공성의 점에서 0.9 이상 3 이하인 것이 바람직하고, 0.95 이상 2 이하인 것이 보다 바람직하고, 제 I 족 원소와  $Nb_2O_5$  및/또는  $Ta_2O_5$  가 일체가 되어 작용하는 효과가 높아져, 보다 우수한 쾌삭성을 부여할 수 있고, 가공용 공구의 소모를 억제할 수 있어, 1 개의 가공용 공구를 사용한 연속적인 가공에 의해 얻어지는 초과용 보철물의 개수를 보다 증가시킬 수 있는 점에서, 1 이상 1.6 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0095] 본 발명의 어느 바람직한 실시형태로는,  $ZrO_2$  와,  $HfO_2$  와, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제와,  $Nb_2O_5$  및/또는  $Ta_2O_5$  를 포함하고,

- [0096] ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, 상기 안정화제, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 100 mol% 에 있어서,
- [0097] ZrO<sub>2</sub> 및 HfO<sub>2</sub> 의 합계 함유율이 78 ~ 97.5 mol% 이고,
- [0098] 상기 안정화제의 함유율이 1 ~ 12 mol% 이고,
- [0099] Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 함유율이 1 ~ 9 mol% 이고,
- [0100] 추가로 제 I 족 원소를 포함하고,
- [0101] 상기 안정화제가 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및/또는 CeO<sub>2</sub> 를 포함하고,
- [0102] 상기 제 I 족 원소의 함유율이, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, 상기 안정화제, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 100 mol% 에 대해 0 mol% 초과 3 mol% 이하이고,
- [0103] 상기 안정화제의 함유율을 A mol% 로 하고, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 함유율을 B mol% 로 할 때, A/B 가 0.9 이상 3 이하인, 지르코니아 복합 소결체를 들 수 있다.
- [0104] 본 발명의 일 실시형태로는, ZrO<sub>2</sub>와, HfO<sub>2</sub>와, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제와, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및/또는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 와, 제 I 족 원소에 더하여, 추가로 지르코니아 강화제를 포함하는, 지르코니아 복합 소결체를 들 수 있다.
- [0105] 지르코니아 강화제는, ZrO<sub>2</sub> 와, HfO<sub>2</sub>와, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제와, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및/또는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 가 포함되는 지르코니아 복합 소결체에 있어서, 제 I 족 원소와 일체적으로 작용하여, 소결체에 있어서의 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0106] 지르코니아 강화제를 포함하는 지르코니아 복합 소결체에 있어서도, 상기한 바와 같이, ZrO<sub>2</sub> 및 HfO<sub>2</sub> 의 합계 함유율, 안정화제의 종류 및 함유율, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 함유율, 제 I 족 원소의 종류 및 함유율, A/B 의 비율을 적절히 변경할 수 있다.
- [0107] 지르코니아 강화제를 포함하는 지르코니아 복합 소결체에 있어서, 지르코니아 강화제의 함유율은, ZrO<sub>2</sub> 와, HfO<sub>2</sub> 와, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제와, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 100 질량% 에 대해, 0 질량% 초과 5.0 질량% 이하인 것이 바람직하고, 제 I 족 원소와 조합했을 때에 일체가 되어 작용하고, 강도가 보다 우수한 점에서, 0.01 질량% 이상 4.5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.5 질량% 이상 4.0 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0108] 지르코니아 강화제로는, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 들 수 있다. 상기 지르코니아 강화제는, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용하여 사용해도 된다.
- [0109] 어느 바람직한 실시형태로는, 지르코니아 강화제가 TiO<sub>2</sub> 를 포함하고, TiO<sub>2</sub> 의 함유율이 0.6 ~ 3.7 질량%인, 지르코니아 복합 소결체를 들 수 있다.
- [0110] 어느 바람직한 실시형태로는, ZrO<sub>2</sub> 와, HfO<sub>2</sub> 와, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제와, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및/또는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 를 포함하고,
- [0111] ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, 상기 안정화제, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 100 mol% 에 있어서,
- [0112] ZrO<sub>2</sub> 및 HfO<sub>2</sub> 의 합계 함유율이 78 ~ 97.5 mol% 이고,
- [0113] 상기 안정화제의 함유율이 1 ~ 12 mol% 이고,
- [0114] Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 함유율이 1 ~ 9 mol% 이고,
- [0115] 추가로 제 I 족 원소를 포함하고,
- [0116] 상기 안정화제가 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및/또는 CeO<sub>2</sub> 를 포함하고,

- [0117] 상기 지르코니아 강화제가  $TiO_2$  를 포함하고,  $TiO_2$  의 함유율이 0.6 ~ 3.7 질량% 이고,
- [0118] 상기 제 I 족 원소의 함유율이,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ , 상기 안정화제,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 100 mol% 에 대해 0 mol% 초과 3 mol% 이하이고,
- [0119] 상기 안정화제의 함유율을 A mol% 로 하고,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 함유율을 B mol% 로 할 때, A/B 가 0.9 이상 3 이하인, 지르코니아 복합 소결체를 들 수 있다.
- [0120] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체의 평균 결정 입경은, 0.5 ~ 5.0  $\mu m$  인 것이 바람직하고, 기계 가공성, 강도 및 투광성이 보다 우수한 점에서, 0.5 ~ 4.5  $\mu m$  인 것이 보다 바람직하고, 1.0 ~ 4.0  $\mu m$  인 것이 더욱 바람직하다. 평균 결정 입경의 측정 방법은, 후기하는 실시예에 기재된 바와 같다.
- [0121] 평균 결정 입경은, 실시예에 기재된 방법에 있어서, 1 시야분의 SEM 사진 상에 포함되는 입자의 수가 50 개 또는 100 개 정도가 되도록, 입자의 수를 조정하여 측정할 수 있다.
- [0122] 지르코니아 복합 소결체의 밀도는, 고밀도일수록 내부의 공극이 적고, 광산란하기 어려워지며, 투광성이 향상되는 점 및 강도가 향상되는 점에서, 5.5  $g/cm^3$  이상인 것이 바람직하고, 5.7  $g/cm^3$  이상인 것이 보다 바람직하고, 5.9  $g/cm^3$  이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0123] 지르코니아 복합 소결체는, 실질적으로는 공극이 함유되어 있지 않은 것이 특히 바람직하다.
- [0124] 복합 소결체의 밀도는, (소결체의 질량)/(소결체의 체적) 으로 산출할 수 있다.
- [0125] 본 발명의 다른 실시형태로는,  $ZrO_2$ 와,  $HfO_2$  와, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제와,  $Nb_2O_5$  및/또는  $Ta_2O_5$  를 포함하고,
- [0126]  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ , 상기 안정화제,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 100 mol% 에 있어서,
- [0127]  $ZrO_2$  및  $HfO_2$  의 합계 함유율이 78 ~ 97.5 mol% 이고,
- [0128] 상기 안정화제의 함유율이 1 ~ 12 mol% 이고,
- [0129]  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  의 합계 함유율이 1 ~ 9 mol% 이고,
- [0130] 추가로 제 I 족 원소의 원료 화합물을 포함하는, 원료 조성물을 사용하여 성형체를 제작하는 공정과,
- [0131] 상기 성형체를 소결하는 공정을 포함하는, 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법을 들 수 있다.
- [0132] 지르코니아 복합 소결체의 제조에 사용하는 원료 조성물은,  $ZrO_2$  와,  $HfO_2$  와, 지르코니아의 상전이를 억제 가능한 안정화제와,  $Nb_2O_5$  및/또는  $Ta_2O_5$  와, 제 I 족 원소의 원료 화합물을 포함한다. 지르코니아 복합 소결체의 제조에 사용하는 원료 조성물은, 건조된 상태여도 되고, 액체를 포함하는 상태 또는 액체에 포함되는 상태여도 된다. 원료 조성물은, 예를 들어, 분말, 과립 또는 조립물, 페이스트, 슬러리 등의 형태여도 된다.
- [0133] 얻어지는 지르코니아 복합 소결체가 제 I 족 원소를 포함하도록, 원료 조성물은, 제 I 족 원소의 원료 화합물을 포함한다. 제 I 족 원소의 원료 화합물로는, 예를 들어, 제 I 족 원소의 수산화물 및/또는 염 등을 들 수 있다.
- [0134] 제 I 족 원소의 수산화물로는, 예를 들어, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화루비듐, 수산화세슘, 수산화프랑슘 등을 들 수 있다.
- [0135] 제 I 족 원소의 염으로는, 예를 들어, 탄산염, 탄산수소염을 들 수 있다.
- [0136] 제 I 족 원소의 탄산염으로는, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산루비듐, 탄산프랑슘, 탄산세슘 등을 들 수 있다.
- [0137] 제 I 족 원소의 탄산수소염으로는, 탄산수소리튬, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소루비듐, 탄산수소프랑슘, 탄산수소세슘을 들 수 있다.
- [0138] 제 I 족 원소의 수산화물 및 염은, 각각 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용하여 사용해도 된다.

- [0139] ZrO<sub>2</sub> 와 HfO<sub>2</sub> 에 대해서는, 시판되고 있는 지르코니아 분말을 사용할 수 있다. 시판품으로는, 예를 들어, 지르코니아 분말 (상품명 「Zpex (등록상표)」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 3 mol%), 「Zpex (등록상표) 4」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 4 mol%), 「Zpex (등록상표) 4 Smile (등록상표)」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 5.5 mol%), 「TZ-3Y」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 3 mol%), 「TZ-3YS」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 3 mol%), 「TZ-4YS」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 4 mol%), 「TZ-6Y」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 6 mol%), 「TZ-6YS」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 6 mol%), 「TZ-8YS」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 8 mol%), 「TZ-10YS」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 10 mol%), 「TZ-3Y-E」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 3 mol%), 「TZ-3YS-E」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 3 mol%), 「TZ-3YB-E」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 3 mol%), 「TZ-3YSB-E」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 3 mol%), 「TZ-3YB」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 3 mol%), 「TZ-3YSB」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 3 mol%), 「TZ-3Y20AB」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 3 mol%), 「TZ-8YSB」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 8 mol%), 「TZ-0」 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 0 mol%) ; 이상, 토소 주식회사 제조) 등을 들 수 있다. 상기 시판되고 있는 지르코니아 분말에는, HfO<sub>2</sub> 도 포함되어 있다. 시판품으로는, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 도 포함되어 있는 것을 사용할 수도 있다. 지르코니아 분말로는, 본 발명의 원료 조성물에는, 상기 시판품의 TZ 시리즈 (상품명의 일부에 「TZ」 를 포함한다) 와 같이, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 을 균일하게 분산 고용시킨 지르코니아 분말을 사용할 수도 있다.
- [0140] 지르코니아 분말의 제조 방법에 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 조립자를 분쇄하여 미분화하는 브레이크 다운 프로세스, 원자 또는 이온으로부터 핵 형성 및 성장 과정에 의해 합성하는 빌딩업 프로세스 등의 공지된 방법을 채용할 수 있다.
- [0141] 상기 원료 조성물에 있어서의 지르코니아 분말의 종류는 특별히 한정되지 않고, 지르코니아 분말이, ZrO<sub>2</sub> 와, HfO<sub>2</sub> 를 포함하고, 안정화제를 포함하지 않는 경우 또는 필요에 따라서 안정화제의 함유율을 증가시키는 경우, 별도 안정화제의 입자를 첨가할 수 있다. 안정화제의 입자는, 지르코니아 복합 소결체에 포함되는 안정화제의 함유율이 상기한 소정의 범위로 조정할 수 있으면 되고, 특별히 한정되지 않는다.
- [0142] 안정화제의 입자는, 예를 들어 시판품을 사용해도 되고, 시판품의 분말을 공지된 분쇄 혼합 장치 (볼 밀 등) 로 분쇄하고 나서 사용해도 된다.
- [0143] 어느 바람직한 실시형태에 있어서는, 상기 원료 조성물에 있어서, 목적으로 하는 지르코니아 복합 소결체가 용이하게 얻어지는 한 요인이 되는 점에서, 안정화제 (적합하게는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 가 ZrO<sub>2</sub> 및 HfO<sub>2</sub> 에 대하여 고용되어 있지 않은 안정화제를 포함하는 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법을 들 수 있다. 안정화제가 지르코니아에 고용되지 않은 것을 포함하는 것은, 예를 들면 X 선 회절 (XRD ; X-Ray Diffraction) 패턴에 의해 확인할 수 있다.
- [0144] 원료 조성물 또는 성형체의 XRD 패턴에 있어서, 안정화제에서 유래하는 피크가 확인된 경우에는, 원료 조성물 또는 성형체 중에 있어서 ZrO<sub>2</sub> 및 HfO<sub>2</sub> 에 고용되어 있지 않은 안정화제가 존재하고 있는 것이 된다.
- [0145] 안정화제의 전량이 ZrO<sub>2</sub> 및 HfO<sub>2</sub> 에 고용되어 있는 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 ZrO<sub>2</sub> 및 HfO<sub>2</sub> 에 고용되어 있지 않은 경우도 있을 수 있다.
- [0146] 안정화제가 ZrO<sub>2</sub> 및 HfO<sub>2</sub> 에 대하여 고용되어 있지 않은 안정화제를 포함하는 경우에 관해, 안정화제가 이트리아인 것을 예로 하여 이하에 설명한다.
- [0147] 본 발명의 원료 조성물 또는 성형체에 있어서, ZrO<sub>2</sub> 및 HfO<sub>2</sub> 에 고용되어 있지 않은 이트리아 (이하에 있어서 「미고용 이트리아」 라고 하는 경우가 있다) 의 존재율 f<sub>y</sub> 는, 이하의 수학적 식 (1) 에 기초하여 산출할 수 있다.
- [0148] 
$$f_y = I_{29}/(I_{28} + I_{29} + I_{30}) \times 100$$
- [0149] (식 중, f<sub>y</sub> 는 미고용 이트리아의 비율 (%) 을 나타내고, XRD 측정에 있어서, I<sub>28</sub> 은 단사정계의 메인 피크가 나타나는 2θ = 28° 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I<sub>29</sub> 는 이트리아의 메인 피크가 나타나는 2θ = 29° 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I<sub>30</sub> 은 정방정계 또는 입방정계의 메인 피크가 나타나는 2θ = 30° 부근의

피크의 면적 강도를 나타낸다.)

- [0150] 또, 이트리아 이외의 안정화제를 함께 사용하는 경우,  $I_{2\theta}$  대신에 다른 안정화제의 피크를 대입함으로써, 이트리아 이외의 안정화제의 미고용 존재율의 산출에도 적용할 수 있다.
- [0151] 미고용 이트리아의 존재율  $f_y$  는, 목적으로 하는 지르코니아 복합 소결체가 용이하게 얻어지기 쉽다는 등의 관점에서, 0 % 보다 큰 것이 바람직하고, 1 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 2 % 이상인 것이 더욱 바람직하고, 3 % 이상인 것이 특히 바람직하다. 미고용 이트리아의 존재율  $f_y$  의 상한은, 예를 들면 25 % 이하여도 되지만, 바람직하게는 원료 조성물 또는 성형체에 있어서의 이트리아의 함유율에 의존한다.
- [0152] 예를 들면, 본 발명의 원료 조성물 또는 성형체에 있어서의 이트리아의 함유율이 3 mol% 이상 8 mol% 이하인 경우, 이하와 같다.
- [0153] 이트리아의 함유율이 3 mol% 이상 4.5 mol% 미만일 때,  $f_y$  는 15 % 이하로 할 수 있다. 이트리아의 함유율이 4.5 mol% 이상 5.8 mol% 미만일 때,  $f_y$  는 20 % 이하로 할 수 있다. 이트리아의 함유율이 5.8 mol% 이상 8 mol% 이하일 때,  $f_y$  는 25 % 이하로 할 수 있다.
- [0154] 예를 들어, 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.
- [0155] 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.
- [0156] 이트리아의 함유율이 5.8 mol% 이상 8 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.
- [0157] 본 발명의 원료 조성물 또는 성형체에 있어서는, 그 안정화제의 전부가  $ZrO_2$  및  $HfO_2$  에 고용되어 있지 않아도 된다. 한편, 본 발명에 있어서 안정화제가 고용된다는 것은, 예를 들면, 안정화제에 포함되는 원소(원자)가  $ZrO_2$  및  $HfO_2$  에 고용되는 것을 말한다.
- [0158] 본 발명의 원료 조성물에 첨가하는  $Nb_2O_5$  및/또는  $Ta_2O_5$  는, 지르코니아 복합 소결체에 포함되는  $Nb_2O_5$  및/또는  $Ta_2O_5$  의 함유율이 상기한 소정의 범위로 조정할 수 있으면 되고, 특별히 한정되지 않는다.  $Nb_2O_5$  및/또는  $Ta_2O_5$  는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 시판품을 사용해도 되고, 시판품인 분말을 공지된 분쇄 혼합 장치(볼 밀 등)로 분쇄한 후에 사용해도 된다.
- [0159] 원료 조성물을 제작하는 공정으로는, 예를 들면, 상기 원료 조성물의 각 원료( $ZrO_2$  와,  $HfO_2$  와, 안정화제와,  $Nb_2O_5$  및/또는  $Ta_2O_5$  와, 제 I 족 원소의 원료 화합물(예를 들면, 제 I 족 원소의 수산화물 및/또는 염)과, 추가로 필요에 따라서 지르코니아 강화제를, 물을 포함하는 용매 중에서 습식 혼합하여 원료 조성물을 얻는 방법 등을 들 수 있다.
- [0160] 상기 각 원료를, 물을 포함하는 용매 중에서 습식 혼합하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 각 원료를 공지된 분쇄 혼합 장치(볼 밀 등)로 습식 분쇄 혼합하여 슬러리를 형성하고, 그 후, 슬러리를 건조시켜 조립하고, 과립상의 원료 조성물을 제조해도 된다.
- [0161] 습식 혼합 공정에 있어서, 바인더, 가소제, 분산제, 유화제, 소포제, pH 조정제, 윤활제 등의 첨가제를 추가로 포함하고 있어도 된다. 첨가제는, 각각 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0162] 상기 바인더는,  $ZrO_2$  와,  $HfO_2$  와,  $Y_2O_3$  과,  $Nb_2O_5$  및/또는  $Ta_2O_5$  와, 제 I 족 원소의 수산화물 및/또는 염의 혼합물로 이루어지는 1 차 분말을 물에 첨가하여 슬러리로 한 후에, 분쇄한 그 슬러리에 나중에 첨가해도 된다.
- [0163] 상기 바인더는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 것을 사용할 수 있다. 바인더로는, 예를 들어, 폴리비닐알코올계 바인더, 아크릴계 바인더, 왁스계 바인더(파라핀 왁스 등), 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴

리비닐부티랄, 폴리메타크릴산메틸, 에틸셀룰로오스, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌아세트산비닐 공중합체, 폴리스티렌, 어택틱 폴리프로필렌, 메타크릴 수지 등을 들 수 있다.

- [0164] 가소제로는, 예를 들어, 폴리에틸렌글리콜, 글리세린, 프로필렌글리콜, 디부틸프탈산 등을 들 수 있다.
- [0165] 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, 스테아르산 등을 들 수 있다.
- [0166] 유화제로는, 예를 들어, 알킬에테르, 페닐에테르, 소르비탄 유도체 등을 들 수 있다.
- [0167] 소포제로는, 예를 들어, 알코올, 폴리에테르, 실리콘, 왁스 등을 들 수 있다.
- [0168] pH 조정제로는, 예를 들어, 암모니아, 암모늄염 (수산화테트라메틸암모늄 등의 수산화암모늄을 포함한다) 등을 들 수 있다.
- [0169] 윤활제로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 왁스 등을 들 수 있다.
- [0170] 습식 혼합에 사용하는 용매로는, 물을 포함하는 한 특별히 한정되지 않고, 유기 용매를 사용하고, 물과 유기 용매의 혼합 용매를 사용해도 되고, 물만을 사용해도 된다. 유기 용매로는, 예를 들어, 아세톤, 에틸메틸케톤 등의 케톤 용매 ; 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 2-메틸-2-프로판올, 글리세린, 디글리세린, 폴리글리세린, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 1,2-펜타디올, 1,2-헥사디올, 1,2-옥타디올 등의 알코올 용매 등을 들 수 있다.
- [0171] 본 발명에 있어서 사용되는 지르코니아 복합 소결체의 원료 조성물은, 본 발명의 효과를 발휘하는 한,  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ , 제 I 족 원소의 수산화물 및/또는 염, 추가로 필요에 따라서 지르코니아 강화제 이외의 다른 성분을 함유해도 된다. 그 다른 성분으로는, 예를 들어, 착색제 (안료 및 복합 안료), 형광제,  $SiO_2$  등을 들 수 있다. 다른 성분은, 각각 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합해도 된다.
- [0172] 상기 안료로는, 예를 들어, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Y, Zr, Sn, Sb, Bi, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb 및 Er 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 원소의 산화물 (구체적으로는,  $NiO$ ,  $Cr_2O_3$  등) 을 들 수 있고, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Y, Zr, Sn, Sb, Bi, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, 및 Tb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 원소의 산화물이 바람직하고, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Y, Zr, Sn, Sb, Bi, Ce, Sm, Eu, Gd, 및 Tb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 원소의 산화물이 보다 바람직하다. 단, 안료로부터  $Y_2O_3$  및  $CeO_2$  를 제외시켜도 된다.
- [0173] 상기 복합 안료로는, 예를 들어,  $(Zr,V)O_2$ ,  $Fe(Fe,Cr)_2O_4$ ,  $(Ni,Co,Fe)(Fe,Cr)_2O_4 \cdot ZrSiO_4$ ,  $(Co,Zn)Al_2O_4$  등을 들 수 있다.
- [0174] 상기 형광제로는, 예를 들어,  $Y_2SiO_5:Ce$ ,  $Y_2SiO_5:Tb$ ,  $(Y,Gd,Eu)BO_3$ ,  $Y_2O_3:Eu$ ,  $YAG:Ce$ ,  $ZnGa_2O_4:Zn$ ,  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$  등을 들 수 있다.
- [0175] 다음으로, 얻어진 원료 조성물을 성형하여, 성형체를 제조한다. 성형 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법 (예를 들면, 프레스 성형 등) 을 사용할 수 있다.
- [0176] 원료 조성물을 프레스 성형하는 공정을 갖는 방법에 의해 지르코니아 성형체를 제조하는 경우에 있어서, 프레스 성형의 구체적인 방법에 특별히 제한은 없고, 공지된 프레스 성형기를 사용하여 실시할 수 있다. 프레스 성형의 구체적인 방법으로는, 예를 들어 1 축 프레스 등을 들 수 있다.
- [0177] 프레스압은, 목적으로 하는 성형체의 사이즈, 개 (開) 기공률, 2 축 굽힘 강도, 원료 분말의 입자경에 따라 적절히 최적의 값이 설정되고, 통상적으로는 5 MPa 이상 1000 MPa 이하이다. 상기 제조 방법에 있어서의 성형 시의 프레스압을 높게 함으로써, 얻어지는 성형체의 기공이 보다 메워져, 개기공률을 낮게 설정할 수 있어, 성형체의 밀도를 높일 수 있다. 또, 얻어지는 지르코니아 성형체의 밀도를 높이기 위해, 1 축 프레스한 후에 냉간 등방압 가압 (CIP) 처리를 추가로 실시해도 된다.
- [0178] 다음으로, 얻어진 성형체를 소결한다.

- [0179] 「성형체」란, 반소결 상태 (가스 상태), 소결 상태 중 어느 것에도 이르지 않은 것을 의미한다. 즉, 성형체는, 성형에 의해 성형체로 한 후에 미소성인 점에서, 가스체 및 소결체와는 구별된다.
- [0180] 지르코니아 복합 소결체를 얻기 위한 소결 온도 (최고 소결 온도) 는, 예를 들어, 1300 °C 이상이 바람직하고, 1350 °C 이상이 보다 바람직하고, 1400 °C 이상이 더욱 바람직하고, 1450 °C 이상이 보다 더 바람직하고, 1500 °C 이상이 특히 바람직하다. 또, 그 소결 온도는, 예를 들어, 1680 °C 이하가 바람직하고, 1650 °C 이하가 보다 바람직하고, 1600 °C 이하가 더욱 바람직하다. 본 발명의 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법으로는, 성형체를 최고 소결 온도 1300 ~ 1680 °C 에서 소성하는 것이 바람직하다. 상기 최고 소결 온도는, 대기 중에서의 온도인 것이 바람직하다.
- [0181] 최고 소결 온도에 있어서의 유지 시간 (계류 시간) 은, 온도에 따라서도 다르지만, 30 시간 이하가 바람직하고, 20 시간 이하가 보다 바람직하고, 10 시간 이하가 더욱 바람직하고, 5 시간 이하가 보다 더 바람직하고, 3 시간 이하가 특히 바람직하고, 2 시간 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, 안정화제의 함유율에 따라서, 굽힘 강도, 투광성 및 기계 가공성에 있어서 우수한 지르코니아 복합 소결체를 제작할 수 있다. 또한, 본 발명의 효과를 얻을 수 있는 한, 소결 시간을 단축해도 된다. 소결 시간을 단축함으로써, 생산 효율을 높임과 함께, 에너지 비용을 저감시킬 수 있다.
- [0182] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법에 있어서, 상기 성형체를 소결할 때, 승온 속도는 특별히 한정되지 않고, 0.1 °C/분 이상인 것이 바람직하고, 0.2 °C/분 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.5 °C/분 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 승온 속도는, 50 °C/분 이하인 것이 바람직하고, 30 °C/분 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 °C/분 이하인 것이 더욱 바람직하다. 승온 속도가 상기 하한 이상임으로써 생산성이 향상된다.
- [0183] 상기 성형체를 소결하는 공정에는, 일반적인 치과 지르코니아용 소성로를 사용할 수 있다. 치과 지르코니아용 소성로로는, 시판품을 사용해도 된다. 시판품으로는, 노리타케 카타나 (등록상표) F-1, F-1N, F-2 (이상, SK 메디컬 전자 주식회사) 등을 들 수 있다.
- [0184] 또한, 성형체를 소결하는 공정은, 상기한 최고 소결 온도에 있어서의 소결 이외에, 열간 정수압 프레스 (Hot Isostatic Pressing ; HIP) 처리하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. HIP 처리에 의해, 지르코니아 복합 소결체의 투광성 및 강도를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0185] 이하에 있어서, 상기한 최고 소결 온도에 있어서의 소결에 의해 얻어지는 소결체를 「1 차 소결체」라고 부르고, HIP 처리 후의 소결체를 「HIP 처리 소결체」라고 부른다.
- [0186] HIP 처리는, 공지된 열간 정수압 프레스 (HIP) 장치를 사용하여 실시할 수 있다.
- [0187] HIP 처리의 온도는 특별히 한정되지 않지만, 강도가 높은 치밀한 지르코니아 복합 소결체를 얻을 수 있는 점 등에서, HIP 온도는 1200 °C 이상인 것이 바람직하고, 1300 °C 이상인 것이 보다 바람직하고, 1400 °C 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, HIP 온도는, 1700 °C 이하인 것이 바람직하고, 1650 °C 이하인 것이 보다 바람직하고, 1600 °C 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0188] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법에 있어서, 상기 1 차 소결체를 HIP 처리할 때, HIP 압력은 특별히 한정되지 않고, 강도가 높은 치밀한 소결체를 얻을 수 있는 점 등에서, HIP 압력은 100 MPa 이상인 것이 바람직하고, 125 MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 130 MPa 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, HIP 압력의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 400 MPa 이하, 300 MPa 이하, 나아가서는 200 MPa 이하로 할 수 있다.
- [0189] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법에 있어서, 상기 1 차 소결체를 HIP 처리할 때, 승온 속도는 특별히 한정되지 않고, 0.1 °C/분 이상인 것이 바람직하고, 0.2 °C/분 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.5 °C/분 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 승온 속도는, 50 °C/분 이하인 것이 바람직하고, 30 °C/분 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 °C/분 이하인 것이 더욱 바람직하다. 승온 속도가 상기 하한 이상임으로써 생산성이 향상된다.
- [0190] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법에 있어서, 상기 1 차 소결체를 HIP 처리할 때, HIP 시간은 특별히 한정되지 않고, 강도가 높은 치밀한 지르코니아 복합 소결체를 얻을 수 있는 점 등에서, HIP 처리의 시간은

5 분 이상인 것이 바람직하고, 10 분 이상인 것이 보다 바람직하고, 30 분 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, HIP 처리의 시간은, 10 시간 이하인 것이 바람직하고, 6 시간 이하인 것이 보다 바람직하고, 3 시간 이하인 것이 더욱 바람직하다.

- [0191] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법에 있어서, 상기 1 차 소결체를 HIP 처리할 때, 압력 매체는 특별히 한정되지 않고, 지르코니아에 대한 영향이 낮은 관점에서, 압력 매체는 산소, 3 % 수소를 포함하는 산소, 공기 및 불활성 가스 (예를 들어 질소, 아르곤 등) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 선택할 수 있다.
- [0192] 산소 혼합 가스 분위기하에서 상기 1 차 소결체를 HIP 처리하는 경우, 산소 농도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 0 % 초과 20 % 이하로 할 수 있다.
- [0193] 산소 혼합 가스를 사용하는 경우에 있어서의 산소 이외의 가스로는, 불활성 가스 (예를 들어 질소, 아르곤 등) 중 적어도 1 종을 선택할 수 있다.
- [0194] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법에 있어서, 상기 HIP 처리시에 불활성 가스를 사용하는 등 환원 분위기에서 실시하면, 산소 결합에 의해 흑변이 발생하는 경우가 있다. 그 경우, 흑변을 제거하기 위해서, 상기 HIP 처리하는 공정 후에, 1650 °C 이하에서 대기 중 또는 산소 과잉 분위기에서 열처리하는 공정 (이하, 「템퍼링 처리」라고도 부른다) 을 포함하는 것이 바람직하고, 효율적으로 열처리를 실시하는 관점에서, 산소 과잉 분위기에서 실시하는 것이 보다 바람직하다. 산소 과잉 분위기는, 산소 농도가 대기 중보다 많은 것을 의미한다. 산소 과잉 분위기는, 산소 농도 21 % 초과 100 % 이하이면 특별히 한정되지 않고, 이 범위로 부터 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 산소 농도 100 % 로 해도 된다.
- [0195] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체는, 본 발명의 효과를 발휘하는 한 특별히 한정되지 않고, 1 차 소결체여도 되고, HIP 처리 소결체여도 되고, 템퍼링 처리 후의 소결체여도 된다.
- [0196] 어느 바람직한 실시형태로는, 템퍼링 처리 후의 소결체인 지르코니아 복합 소결체를 들 수 있다.
- [0197] 지르코니아 복합 소결체의 심미성 (예를 들면, 치과용 보철물의 웨이드) 에 따라서, 대기 중 또는 산소 과잉 분위기에 있어서의 열처리의 온도는 적절히 변경할 수 있다.
- [0198] 어느 바람직한 실시형태에 있어서는, 대기 중 또는 산소 과잉 분위기에 있어서의 열처리의 온도는, 지르코니아 복합 소결체의 심미성의 점에서, 1650 °C 이하인 것이 바람직하고, 1600 °C 이하인 것이 보다 바람직하고, 1550 °C 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0199] 다른 바람직한 실시형태에 있어서는, 대기 중 또는 산소 과잉 분위기에 있어서의 열처리의 온도는, 지르코니아 복합 소결체의 심미성의 점에서, 1400 °C 이하인 것이 바람직하고, 1300 °C 이하인 것이 보다 바람직하고, 1200 °C 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0200] 또한, 어느 실시형태에 있어서도, 그 열처리의 온도는 500 °C 이상인 것이 바람직하고, 600 °C 이상인 것이 보다 바람직하고, 700 °C 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0201] 상기 템퍼링 처리에는, 일반적인 치과 지르코니아용 소성로를 사용할 수 있다. 치과 지르코니아용 소성로로는, 시판품을 사용해도 된다. 시판품으로는, 노리타케 카타나 (등록상표) F-1, F-1N, F-2 (이상, SK 메디컬 전자 주식회사) 등을 들 수 있다.
- [0202] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체는, 소결체임에도 불구하고 기계 가공성이 우수하기 때문에, 반소결 상태의 가소체인 밀 블랭크 상태에서 기계 가공한 후, 소결시켜 소결체로 할 필요가 없다.
- [0203] 한편, 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법으로는, 상기 원료 조성물을 사용하여 얻어지는 성형체를 가소하여 반소결 상태의 가소체로 제조하고, 미가공 가소체를 기계 가공하고 나서, 소결체로 하는 제조 방법으로 해도 된다.
- [0204] 어느 다른 실시형태로는, 상기 원료 조성물을 사용하여 성형체를 제작하는 공정과, 얻어진 성형체를 가소하여, 지르코니아 가소체를 얻는 공정 (가소 공정) 과, 지르코니아 가소체를 소결하는 공정을 포함하는, 지르코니아 복합 소결체의 제조 방법을 들 수 있다.
- [0205] 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.

- [0206] 또, 가소 온도는, 예를 들어 1200 °C 이하가 바람직하고, 1150 °C 이하가 보다 바람직하고, 1100 °C 이하가 더욱 바람직하다. 가소 온도로는, 예를 들어 800 °C ~ 1200 °C 인 것이 바람직하다. 이러한 가소 온도이면, 가소 공정에 있어서 안정화제의 고용은 크게 진행되지 않는다고 생각된다.
- [0207] 본 발명의 지르코니아 가소체는, ZrO<sub>2</sub> 입자끼리가 네킹 (고착) 되어 있어, ZrO<sub>2</sub> 입자 (분말) 가 완전하게는 소결 되어 있지 않은 상태 (반소결 상태) 인 것을 의미한다.
- [0208] 지르코니아 가소체의 밀도는 2.7 g/cm<sup>3</sup> 이상이 바람직하다. 또, 지르코니아 가소체의 밀도는 4.0 g/cm<sup>3</sup> 이하가 바람직하고, 3.8 g/cm<sup>3</sup> 이하가 보다 바람직하고, 3.6 g/cm<sup>3</sup> 이하가 더욱 바람직하다. 이 밀도 범위에 있는 경우, 가공을 용이하게 실시할 수 있다. 가소체의 밀도는, 예를 들어, (가소체의 질량)/(가소체의 체적)으로서 산출할 수 있다.
- [0209] 또, 지르코니아 가소체의 3 점 굽힘 강도는, 15 ~ 70 MPa 가 바람직하고, 18 ~ 60 MPa 가 보다 바람직하고, 20 ~ 50 MPa 가 더욱 바람직하다.
- [0210] 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, 스패는 30 mm, 크로스 헤드 스피드는 1.0 mm/분으로 한다.
- [0211] 지르코니아 가소체를 소결하는 공정은, 상기한 성형체를 소결하는 공정과 동일한 방법 및 조건 (온도, 압력 등) 으로 실시할 수 있다. 그 때문에, 지르코니아 가소체를 사용하는 제조 방법의 실시형태에 있어서는, 「성형체」를 「가소체」로 바꿔 읽을 수도 있다.
- [0212] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체는 강도가 우수하다. 본 발명의 지르코니아 복합 소결체의 2 축 굽힘 강도는, 300 MPa 이상인 것이 바람직하고, 350 MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 400 MPa 이상인 것이 더욱 바람직하고, 450 MPa 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 500 MPa 이상인 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 지르코니아 복합 소결체가 이와 같은 2 축 굽힘 강도를 가짐으로써, 예를 들어 치과용 보철물로서 사용했을 때에 구강 내에서의 파절 등을 억제할 수 있다. 당해 2 축 굽힘 강도의 상한에 특별히 제한은 없지만, 당해 2 축 굽힘 강도는, 예를 들어 1200 MPa 이하, 나아가서는 1000 MPa 이하로 할 수 있다. 한편, 지르코니아 복합 소결체의 2 축 굽힘 강도는, ISO 6872 : 2015 에 준거하여 측정할 수 있다.
- [0213] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체는 높은 투광성을 갖고 있는 것이 바람직하다. 투광성은, ΔL\* 로 평가할 수 있다. 투광성에 관해서, 구체적으로는 본 발명의 지르코니아 복합 소결체는, 직경 15 mm, 두께 1.2 mm 에 있어서의 ΔL\* 가 10 이상인 것이 바람직하고, 12 이상인 것이 보다 바람직하고, 13 이상인 것이 더욱 바람직하고, 14 이상인 것이 특히 바람직하다. 당해 ΔL\* 가 상기와 같은 범위 내임으로써, 투광성이 높은 지르코니아 복합 소결체가 얻어진다.
- [0214] ΔL\* 는, 동일한 시료에 있어서의 백색 배경에서의 명도 (제 1 L\* 값) 와, 흑색 배경에서의 명도 (제 2 L\* 값) 의 차를 의미한다. 구체적으로는, 백색 배경에서의 L\* 값 (JIS Z 8781-4 : 2013 측색-제 4 부 : CIE 1976 L\*a\*b\* 색 공간) 과, 흑색 배경에서의 L\* 값의 차를 의미한다. 백색 배경이란, JIS K 5600-4-1 : 1999 제 4 부 제 1 절에 기재된 은폐율 시험지의 백색부를 의미하고, 흑색 배경이란, 상기 은폐율 시험지의 흑색부를 의미한다.
- [0215] ΔL\* 의 상한에 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 25 이하, 심미성의 점에서, 나아가서는 20 이하로 할 수 있다.
- [0216] 또한, 지르코니아 복합 소결체의 직경 15 mm, 두께 1.2 mm 에 있어서의 ΔL\* 는 분광 측색계를 사용하여 측정할 수 있고, 예를 들어, 치과용 측색 장치 (「크리스탈아이 CE100-CE/JP」, 7band LED 광원, 해석 소프트웨어 「크리스탈아이」 (올림푸스 주식회사 제조)) 를 사용하여, 측정할 수 있다.
- [0217] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체로 제조되는 치과용 보철물로는, 예를 들어, 인레이, 온레이, 베니어, 크라운, 코어 일체형 크라운, 브리지 등의 치관 수복물 외에, 지대치, 치과용 포스트, 의치, 의치상 (義齒床), 임플란트 부재 (픽스처, 어버트먼트) 등을 들 수 있다. 또, 기계 가공은, 예를 들어 시판되는 치과용 CAD/CAM 시스템을 사용하여 실시하는 것이 바람직하다. 이러한 CAD/CAM 시스템의 예로는, 덴즈플라이 시로

나 덴탈 시스템즈 주식회사 제조의 CEREC 시스템, 쿠라레 노리타케 덴탈 주식회사 제조의 「카타나 (등록상표) 시스템」을 들 수 있다.

- [0218] 또, 본 발명의 지르코니아 복합 소결체는, 치과 용도 이외의 용도로도 사용할 수 있으며, 특히 이형상 내지 복잡 형상과 강도를 필요로 하는 지르코니아 부재에 바람직하게 사용된다.
- [0219] 기존의 제조 방법 (사출 성형, CIP, 주입 (鑄入) 성형, 또는 3D 프린팅 등) 만으로 제조한 소결체에 비해, 본 발명의 지르코니아 복합 소결체는 소결체를 그대로 가공 가능하다. 그 때문에, 예를 들면, 단시간에 원하는 지르코니아 부재가 얻어지는 경우는 경제적이며, 종래의 제조 방법으로 제조하기 어려운 복잡 형상 부품의 경우에는 복수의 부재를 기계적 끼워맞춤으로 얻어 나갈 필요가 없어지기 때문에 높은 강도를 유지한 지르코니아 부재를 얻는 것이 가능하다.
- [0220] 또한, 소결체를 그대로 가공 가능한 점에서, 치수 정밀도가 필요한 경우에는 소결 공정이 불필요해져, 불균일한 소성 수축이 없어지기 때문에 지르코니아 부재가 높은 정밀도로 얻어진다. 구체적으로는, 보석 장식 용도, 항공기, 자동차 등의 모빌리티의 엔진 부재 및 내장 부재, 표시 패널의 프레임재, 건축용 부재, 전화 (電化) 제품 부재, 가정용품 부재, 완구류의 부품을 제조하는 방법으로도 사용할 수 있다.
- [0221] 또한, 본 지르코니아 부재와 이종 재료를 끼워맞춰 복합 부재로서 사용해도 된다.
- [0222] 본 발명은, 본 발명의 효과를 발휘하는 한, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에 있어서, 상기한 구성의 전부 또는 일부를 여러 가지로 조합한 실시형태를 포함한다.
- [0223] **실시예**
- [0224] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 조금도 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 많은 변형이 당분야에 있어서 통상의 지식을 가진 자에 의해 가능하다. 또한, 하기 실시예 및 비교예에 있어서, 평균 입자경이란 평균 1 차 입자경이며, 레이저 회절 산란법에 의해 구할 수 있다. 구체적으로는 레이저 회절식 입자경 분포 측정 장치 (SALD-2300 : 주식회사 시마즈 제작소 제조) 에 의해 0.2 % 헥사메타인산나트륨 수용액을 분산매에 사용하여 체적 기준으로 측정할 수 있다.
- [0225] [실시예 1 ~ 34 및 비교예 1 ~ 8]
- [0226] 각 실시예 및 비교예의 측정 샘플은, 과립상의 원료 조성물의 제작, 성형체의 제작, 소결체의 제작 (1 차 소결체의 제작, HIP 처리, 및 템퍼링 처리) 의 공정을 거쳐 제작하였다.
- [0227] [과립상의 원료 조성물의 제작]
- [0228] 각 실시예 및 비교예의 과립상의 원료 조성물을 제작하기 위해, 시판되는 ZrO<sub>2</sub> 분말, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말, 제 I 족 원소의 원료 화합물, 추가로 필요에 따라서 TiO<sub>2</sub> 분말 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 표 1 ~ 표 3 에 기재된 조성이 되도록 혼합하고, 물을 첨가하여 슬러리를 제작하고, 평균 입자경 0.13 μm 이하가 될 때까지 볼 밀로 습식 분쇄 혼합하였다. 분쇄 후의 슬러리에 바인더를 첨가한 후, 스프레이 드라이어로 건조시켜, 과립상의 원료 조성물 (이하, 간단히 「원료 조성물」이라고도 부른다) 을 제조하여, 후술하는 성형체의 제조에 사용하였다. 상기 평균 입자경은, 레이저 회절식 입자경 분포 측정 장치 (SALD-2300 : 주식회사 시마즈 제작소 제조) 에 의해 0.2 % 헥사메타인산나트륨 수용액을 분산매에 사용하여 체적 기준으로 측정된 값이다.
- [0229] 또한, 실시예 5 에 있어서는, TZ-3Y (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 3 mol%) : TZ-6Y (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 : 6 mol%) = 18.7 : 81.3 으로 혼합하고, 각 성분의 비율이 표 1 에 기재된 배합 비율이 되도록 조정하였다.
- [0230] [성형체의 제작]
- [0231] 각 실시예 및 비교예에 대해, 투광성 및 강도 평가용과 가공성 평가용의 소결체 샘플이 얻어지도록, 펠릿 형상의 성형체와, 블록 형상의 성형체를 이하와 같이 제작하였다.
- [0232] 펠릿 형상의 성형체에서는, 직경 19 mm 의 원기둥상 금형을 사용하여, 소결 후의 지르코니아 복합 소결체의 두께가 1.2 mm 가 되도록 상기 원료 조성물을 금형에 넣었다.
- [0233] 다음으로, 원료 조성물을 1 축 프레스 성형기에 의해, 면압 200 MPa 로 프레스 성형하여, 펠릿 형상의 성형체를 제작하였다.

- [0234] 또한, 블록 형상의 성형체에서는, 내부 치수 19 mm×18 mm 의 금형에, 소결 후의 지르코니아 복합 소결체의 높이가 14.5 mm 가 되도록 상기 원료 조성물을 넣었다.
- [0235] 다음으로, 원료 조성물을 1 축 프레스 성형기에 의해, 면압 200 MPa 로 프레스 성형하여, 블록 형상의 성형체를 제작하였다.
- [0236] [1 차 소결체의 제작]
- [0237] 얻어진 펠릿 형상 및 블록 형상의 성형체에 대해, SK 메디칼 전자 주식회사 제조의 소성로 「노리타케 카타나 (등록상표) F-1」을 사용하여, 대기 중에서 표 1 ~ 표 3 에 기재된 최고 소결 온도에서 2 시간 계류함으로써, 펠릿 형상 및 블록 형상의 지르코니아 복합 소결체 (1 차 소결체) 의 시료를 얻었다.
- [0238] [HIP 처리 소결체의 제작]
- [0239] 얻어진 펠릿 형상 및 블록 형상의 지르코니아 복합 소결체 (1 차 소결체) 에 대하여, 주식회사 고베 제강소 제조 HIP 장치 「O<sub>2</sub>-Dr.HIP」를 사용하여, 150 MPa 로 표 1 ~ 표 3 에 기재된 HIP 온도에서 2 시간 계류함으로써, 펠릿 형상 및 블록 형상의 지르코니아 복합 소결체 (HIP 처리 소결체) 의 시료를 얻었다.
- [0240] [지르코니아 복합 소결체 (템퍼링 처리 후의 소결체) 의 제작]
- [0241] 얻어진 펠릿 형상 및 블록 형상의 지르코니아 복합 소결체 (HIP 처리 소결체) 에 대해, SK 메디칼 전자 주식회사 제조의 소성로 「노리타케 카타나 (등록상표) F-1」을 사용하여, 700 °C 에서 60 시간 계류함으로써, 펠릿 형상 및 블록 형상의 지르코니아 복합 소결체 (템퍼링 처리 후의 소결체) 의 시료를 얻었다. 얻어진 시료의 사이즈에 대해, 펠릿 형상은 직경 15 mm×두께 1.2 mm 이고, 블록 형상은 폭 15.7 mm×길이 16.5 mm×높이 14.5 mm 였다.
- [0242] 또한, 표 1 ~ 표 3 에 있어서의 소결체의 각 성분의 함유율은, 원료의 주입량으로부터 산출한 값이다.
- [0243] 표 1 ~ 표 3 에 있어서의 제 I 족 원소의 함유율 (mol%) 은, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, 상기 안정화제, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 100 mol% 에 대한 외부 첨가율이다.
- [0244] 표 1 ~ 표 3 에 있어서의 ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, 상기 안정화제, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 각각의 함유율 (mol%) 은, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, 상기 안정화제, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 100 mol% 에 있어서의 각 성분의 함유율이다. ZrO<sub>2</sub> 및 HfO<sub>2</sub> 에 대해서만, ZrO<sub>2</sub> 및 HfO<sub>2</sub> 의 합계 함유율로서 나타낸다.
- [0245] 표 1 ~ 표 3 에 있어서의 TiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율 (질량%) 은, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, 상기 안정화제, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 100 질량% 에 대한 외부 첨가율이다.
- [0246] 표 1 ~ 표 3 에 있어서의 A/B 는, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함유율을 A mol% 로 하고, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 합계 함유율을 B mol% 로 했을 때의 B 에 대한 A 의 비율을 나타낸다.
- [0247] [지르코니아 복합 소결체의 투광성 평가]
- [0248] 각 실시예 및 비교예의 펠릿 형상의 지르코니아 복합 소결체 (템퍼링 처리 후의 소결체) 의 시료 (직경 약 15 mm×두께 1.2 mm) 를 그대로 사용하여, 투광성을 이하의 방법에 의해 평가하였다 (n = 3). 측정 장치로서, 올림푸스 주식회사 제조 치과용 측색 장치 「크리스탈아이」 (7band LED 광원) 를 사용하여, 먼저, 시료의 배경 (언더레이) 을 백색으로 하고 (시료에 대하여 측정 장치와 반대측을 백색으로 하고) L\*a\*b\* 표색계 (JIS Z 8781-4 : 2013 측색-제 4 부: CIE 1976 L\*a\*b\* 색 공간) 의 L\* 값을 측정하여, 제 1 L\* 값으로 하였다. 다음으로, 제 1 L\* 값을 측정한 동일한 시료에 대해, 시료의 배경 (언더레이) 을 흑색으로 하고 (시료에 대해 측정 장치와 반대측을 흑색으로 하고) L\*a\*b\* 표색계의 L\* 값을 측정하여, 제 2 L\* 값으로 하였다.
- [0249] 본 발명에 있어서는, 제 1 L\* 값과 제 2 L\* 값의 차 (제 1 L\* 값으로부터 제 2 L\* 값을 공제한 값) 를 투광성으로 하고, ΔL\* 로 표기하였다. ΔL\* 가 높으면 투광성이 높고, ΔL\* 가 낮으면 투광성이 낮다는 것을 나타낸다. 색도 측정시에 배경 (언더레이) 으로 하는 흑색 및 백색은, JIS K 5600-4-1 : 1999 에 기재되는 도료에 관한 측정에 사용하는 은폐율 시험지를 사용할 수 있다. 각 시료의 ΔL\* 의 평균값을 결과로서 표 1 ~ 표 3 에 나타낸다.
- [0250] ΔL\* 로는, 10 이상을 합격으로 하였다.

- [0251] [지르코니아 복합 소결체의 강도 평가]
- [0252] 각 실시예 및 비교예의 펠릿 형상의 지르코니아 복합 소결체 (템퍼링 처리 후의 소결체) 의 시료를 그대로 사용하여, 2 축 굽힘 강도를, 만능 시험기 「AGS-X」 (주식회사 시마즈 제작소 제조) 를 이용해서, 크로스헤드 스피드를 1.0 mm/min 로 설정하고, ISO6872 : 2015 에 따라 측정하였다 (n = 5). 평균값을 측정 결과로서 표 1 ~ 표 3 에 나타낸다. 강도로는, 300 MPa 이상을 합격으로 하였다.
- [0253] [소결체 중의 평균 결정 입경의 측정 방법]
- [0254] 각 실시예 및 비교예의 펠릿 형상의 지르코니아 복합 소결체 (템퍼링 처리 후의 소결체) 에 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.
- [0255] 평균 결정 입경의 계측에는 화상 해석 소프트웨어 (상품명 「Image-Pro Plus」, 하쿠토 주식회사 제조) 를 사용하여, 포착한 SEM 이미지를 2 치화하여, 입계가 선명해지도록 휘도 범위를 조절하고, 시야 (영역) 로부터 입자를 인식시켰다. Image-Pro Plus 에서 얻어지는 결정 입경이란, 결정 입자의 외형선으로부터 구해지는 무게 중심을 통과하는 외형선끼리를 연결한 선분의 길이를, 무게 중심을 중심으로 하여 2 도 간격으로 측정하여 평균화한 것으로, 각 실시예 및 비교예의 SEM 사진 이미지 (3 시야) 에 있어서, 화상단에 걸쳐 있지 않은 입자 전부의 결정 입경의 평균치를, 소결체 중의 평균 결정 입경 (개수 기준) 으로 하였다.
- [0256] 「화상단에 걸쳐 있지 않은 입자」란, SEM 사진 이미지의 화면 내에, 외형선이 다 들어가지 못하는 입자 (상하 좌우의 경계선 상에서 외형선이 도중에 끊기는 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.
- [0257] 실시예 1 의 지르코니아 복합 소결체에 있어서의 결정 입자의 평균 결정 입경은 2.7  $\mu\text{m}$  이고, 실시예 13 의 지르코니아 복합 소결체에 있어서의 결정 입자의 평균 결정 입경은 2.2  $\mu\text{m}$  였다.
- [0258] [지르코니아 복합 소결체의 가공성 평가]
- [0259] 각 실시예 및 비교예의 블록 형상의 지르코니아 복합 소결체 (템퍼링 처리 후의 소결체) 의 시료에 대해, 폭 약 15.7 mm×높이 14.5 mm 의 면에 금속제의 지그를 접착한 시료를 30 개 준비하고, CEREC 시스템 「MC-XL」 (Dentsply Sirona 사 제조) 을 사용하여 일반적인 앞니의 치관 형상으로 가공하였다. 가공 프로그램은 소프트웨어 「inLab (등록상표) CAM version 20.0.1.203841」 을 사용하여, Manufacture : IVOCLAR VIVADENT, Material name : IPS e.max CAD, Production Method : Grinding, Block size : C16 을 선택하였으며, 가공용 공구는 Step Bur 12, Cylinder Pointed Bur 12S 를 사용하였다.
- [0260] [가공 시간]
- [0261] 표 1 ~ 표 3 에 나타낸 가공 시간은, 신품의 가공용 공구를 사용하여, 상기의 [지르코니아 복합 소결체의 가공성 평가]에 기재된 조건으로 시료의 가공을 개시하고, 첫 번째의 시료 1 개를 가공 완료할 때까지 필요한 시간이다.
- [0262] 또, 가공시의 부하 등에 의해 에러가 일어나, CEREC 시스템 「MC-XL」 이 가공 도중에 정지한 경우에는, 신품의 가공용 공구로 바꿔 장착하고, 가공을 재개하였다. 시료 1 개를 가공 완료할 때까지, 이 조작을 반복하여, 필요로 한 시간을 가공 시간으로 하였다.
- [0263] [가공 개수]
- [0264] 표 1 ~ 표 3 에 나타낸 가공 개수란, 신품인 1 세트의 가공용 공구를 사용하여, 상기의 [지르코니아 복합 소결체의 가공성 평가]에 기재된 조건으로 시료의 가공을 개시하고, 가공용 공구를 한번도 교환하지 않고 앞니의 치관 형상으로 가공할 수 있었던 시료수이다. 시험에 사용하는 시료는 최대 30 개로 하고, 30 개까지 1 개의 가공용 공구로 가공을 완료할 수 있었던 경우에는, 추가 가공 시험은 실시하지 않고, 일률적으로 「30 개 이상」으로 하였다.
- [0265] 또, 1 개체의 시료의 가공을 완료하기 전에, 가공시의 부하 등에 의해 에러가 일어나, MC-XL 이 가공 도중에 정지한 경우에는 신품의 가공용 공구로 바꿔 장착하고, 가공을 재개한다. 시료 1 개를 가공 완료할 때까지, 이 조작을 반복하여, 사용한 가공용 공구의 수의 역수를 가공 개수로 하였다. 예를 들어, 표 3 의 비교예 1 의 「0.2 개」는, 5 개의 가공용 공구를 사용하여, 1 개의 앞니의 치관 형상으로 가공된 시료가 얻어진 것을 의

미한다. 결과를 하기 표 1 ~ 표 3 에 나타낸다.

표 1

원료		제조 조건			각 성분의 함유율							활성지						
					단위 [mol%]										임의 성분 (TiO2 또는 Al2O3) [질량%]	A/B	기계 가공성	
					① ZrO2 및 HfO2	② Y2O3 (A)	③ Nb2O5 (B)	④ Ta2O5 (B)	⑤~⑧ 합계	제 1 속 원소 [mol%]	가공 시간						가공 개수	투광성 $\frac{1}{L} \cdot I^*$ [MPa]
실시예 1	ZrO2, 안정화제(Y2O3), Nb2O5 또는 Ta2O5	NaOH	TiO2	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.18	3.00	1.2	19분43초	30개 이상	15.5	604		
실시예 2	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	NaOH	TiO2	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.18	3.50	1.2	19분37초	30개 이상	15.3	594		
실시예 3	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	NaOH	TiO2	1450	90.40	5.20	4.40	0.00	100.00	0.18	2.73	1.2	19분23초	30개 이상	15.2	615		
실시예 4	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	NaOH	TiO2	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	2.86	2.74	1.2	17분30초	30개 이상	15.1	440		
실시예 5	TZ-3Y※, TZ-6Y※, Nb2O5	NaOH	TiO2	1450	90.40	5.20	4.40	0.00	100.00	0.21	2.73	1.2	21분13초	30개 이상	15.2	598		
실시예 6	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	Nb2CO3	TiO2	1450	90.00	5.40	4.60	0.00	100.00	0.19	2.80	1.2	24분5초	30개 이상	14.7	587		
실시예 7	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	NaHCO3	TiO2	1450	90.30	5.10	4.60	0.00	100.00	0.19	2.73	1.1	19분34초	30개 이상	15.4	554		
실시예 8	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	LiOH	TiO2	1450	90.70	5.20	4.10	0.00	100.00	0.15	2.80	1.3	24분56초	30개 이상	14.6	602		
실시예 9	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	KOH	TiO2	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.18	2.67	1.3	24분56초	30개 이상	14.7	587		
실시예 10	ZrO2, Y2O3, Ta2O5	NaOH	TiO2	1450	90.40	5.20	0.00	4.40	100.00	0.22	2.73	1.2	18분30초	30개 이상	13.2	550		
실시예 11	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	NaOH	없음	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.18	0.00	1.2	19분36초	30개 이상	14.5	304		
실시예 12	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	NaOH	TiO2	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.18	4.61	1.2	21분15초	30개 이상	16.0	380		
실시예 13	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	NaOH	TiO2	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.04	3.50	1.2	45분50초	2개	15.2	612		
실시예 14	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	NaOH	TiO2	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.06	3.50	1.2	28분44초	10개	15.1	602		
실시예 15	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	NaOH	TiO2	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.10	3.50	1.2	25분50초	16개	15.4	614		
실시예 16	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	NaOH	TiO2	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.50	3.50	1.2	18분17초	30개 이상	15.8	578		
실시예 17	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	NaOH	TiO2	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	1.00	3.50	1.2	16분28초	30개 이상	16.1	517		
실시예 18	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	NaOH	TiO2	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	2.00	3.50	1.2	16분5초	30개 이상	16.7	437		

※ 토스 주석형사 제조의 이트리아 고용계 원료를 나타낸다.

표 2

원료	제조 조건		각 성분의 함유율						물상지							
	제 1 종 원소의 함유물	임의 성분	최고 소결 온도 [°C]	HIP 처리 온도 [°C]	단위[mol%]			임의 성분 (TiO2 또는 Al2O3) [질량%]	기계 가공성		투광성 지*	2 종 압력 강도 [MPa]				
					① ZrO2 및 HfO2	② Y2O3 (A)	③ Nb2O5 (B)		④ Ta2O5 (B)	⑤~⑧ 합계			제 1 종 원소 [mol%]	A/B	가공 시간	가공 개수
실시예19	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	TiO2	1550	1450	91.40	5.36	3.24	0.00	100.00	0.18	3.50	1.7	36분23초	3개	14.2	563
실시예20	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	TiO2	1550	1450	92.40	4.00	3.60	0.00	100.00	0.18	3.50	1.1	24분48초	30개 이상	14.8	553
실시예21	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	TiO2	1550	1450	88.50	6.00	5.50	0.00	100.00	0.18	3.50	1.1	19분40초	30개 이상	14.1	427
실시예22	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	TiO2	1550	1450	86.50	7.00	6.50	0.00	100.00	0.18	3.50	1.1	18분56초	30개 이상	15.4	411
실시예23	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	Al2O3	1550	1450	90.40	5.20	4.40	0.00	100.00	0.18	0.01	1.2	19분35초	30개 이상	14.2	603
실시예24	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	TiO2	1550	1450	90.70	5.20	4.10	0.00	100.00	0.67	2.80	1.3	23분25초	30개 이상	14.9	602
실시예25	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	TiO2	1550	1450	90.70	5.20	4.10	0.00	100.00	1.33	2.80	1.3	20분40초	30개 이상	15.0	535
실시예26	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	TiO2	1550	1450	90.70	5.20	4.10	0.00	100.00	4.00	2.80	1.3	17분32초	30개 이상	15.5	434
실시예27	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	TiO2	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.05	2.67	1.3	27분28초	13개	14.8	623
실시예28	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	TiO2	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.10	2.67	1.3	24분46초	30개 이상	15.1	612
실시예29	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	TiO2	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.50	2.67	1.3	18분10초	30개 이상	15.4	511
실시예30	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	TiO2	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.10	2.67	1.3	22분45초	30개 이상	15.5	593
실시예31	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	TiO2	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.05	2.67	1.3	25분47초	18개	15.2	613
실시예32	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	TiO2	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.10	2.67	1.3	21분23초	30개 이상	15.6	490
실시예33	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	TiO2	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.05	2.67	1.3	23분14초	30개 이상	15.3	581
실시예34	ZrO2, Y2O3, Nb2O5	TiO2	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.02	2.67	1.3	47분52초	2개	14.8	612

[0267]

표 3

비교예	원료		제조 조건		지르코니아 복합 소결체						물성지					
	ZrO <sub>2</sub> , 안정화제(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 또는 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	제 1 쪽 원소의 함량 화합물	최고 소결 온도 [°C]	HIP 처리 온도 [°C]	각 성분의 함유율						A/B	기계 가공성		투광성 % <sup>*</sup>		
					단위 [mol%]							임의 성분 (TiO <sub>2</sub> 또는 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) [질량%]	가공 시간		가공 개수	
					① ZrO <sub>2</sub> 및 HfO <sub>2</sub>	② Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A)	③ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (B)	④ Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (B)	①~④ 합계	제 1 쪽 원소 [mol%]						
비교예1	ZrO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	없음	1550	1450	90.40	5.20	4.40	0.00	100.00	0.00	2.73	1.2	98분	0.2개	15.2	603
비교예2	ZrO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NaOH	1550	1450	85.60	5.20	9.20	0.00	100.00	0.18	3.00	0.6	-	-	-	-
비교예3	ZrO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NaOH	1550	1450	93.90	5.20	0.90	0.00	100.00	0.18	3.00	5.8	220분	0.1개	13.1	685
비교예4	ZrO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NaOH	1550	1450	80.70	14.90	4.40	0.00	100.00	0.18	3.00	3.4	179분	0.13개	16.9	422
비교예5	ZrO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NaOH	1550	1450	94.90	0.70	4.40	0.00	100.00	0.18	3.00	0.2	-	-	-	-
비교예6	ZrO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	없음	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.00	0.00	1.2	87분	0.33개	14.8	316
비교예7	ZrO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO <sup>*</sup>	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.18 <sup>*</sup>	3.00	1.2	101분	0.17개	3.8	587
비교예8	ZrO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup>	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.18 <sup>*</sup>	3.00	1.2	95분	0.2개	2.6	575

\* 비교예 7 및 8에 있어서의 NiO 및 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은, 제 1 쪽 원소에는 상당히 하지 않지만, 편의상, 당해欄에 기재하였다.

[0268]

[0269]

상기 결과로부터, 본 발명의 지르코니아 복합 소결체는, 치과용으로서 바람직한 강도와 투광성을 갖고, 또한 기계 가공성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1 ~ 34 에서는, 가공용 공구의 소모를 억제할 수 있어, 1 개의 가공용 공구로 연속해서 가공할 수 있는 치과용 보철물의 개수를 종래 기술에 비해 증가시킬 수 있었다.

[0270]

한편, 제 1 쪽 원소를 포함하지 않는 비교예 1 및 6 에서는, 가공 시간의 단축이 충분하지 않았다.

[0271]

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함유율이 지나치게 적은 비교예 3 에서는, 가공 시간의 단축이 충분하지 않았다.

[0272]

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유율이 지나치게 많은 비교예 4 에서는, 가공 시간의 단축이 충분하지 않았다.

[0273]

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함유율이 지나치게 많은 비교예 2 및 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유율이 지나치게 적은 비교예 5 에서는, 시료에 치핑 또

는 박리가 발생하여, 물성을 측정할 수 없었다.

[0274] 제 I 족 원소에 포함되지 않는 금속 원소인 2 개의 금속 원소를 포함하는 비교예 7 에서는, 가공 시간의 단축이 충분하지 않았다.

[0275] 제 I 족 원소에 포함되지 않는 금속 원소인 3 개의 금속 원소를 포함하는 비교예 8 에서는, 가공 시간의 단축이 충분하지 않았다.

[0276] 또한,  $TiO_2$  는, 특허문헌 1 에서는 첨가량을 증가시키면, 첨가량에 비례하여 강도가 저하되는 것이 개시되어 있지만 (도 7), 본 발명의 지르코니아 복합 소결체에 있어서,  $Nb_2O_5$  및/또는  $Ta_2O_5$  가 성분으로서 포함되는 경우에, 추가로 제 I 족 원소를 포함함으로써  $TiO_2$  는 일체적으로 작용하여, 지르코니아 복합 소결체의 강도를 향상시킬 수 있음이 확인되었다.

[0277] **산업상 이용가능성**

[0278] 본 발명의 지르코니아 복합 소결체는, 바람직한 강도와 투광성을 갖고, 또한 기계 가공성이 우수하다. 특히, 치과 치료 용도를 목적으로 한 치과용 보철물 등의 치과 재료로서 유용하다.