



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0021240
(43) 공개일자 2017년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/48 (2006.01) A61C 13/083 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/48 (2013.01)
A61C 13/083 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7033962
(22) 출원일자(국제) 2015년06월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년12월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/067845
(87) 국제공개번호 WO 2015/199018
국제공개일자 2015년12월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-128263 2014년06월23일 일본(JP)

(71) 출원인
토소가부시키가이샤
일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4560
(72) 발명자
후지사키 히로유키
일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4560 토소가부시키가이샤 난요컴플렉스 내
카와무라 키요타카
일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4560 토소가부시키가이샤 난요컴플렉스 내
(74) 대리인
특허법인아주김장리

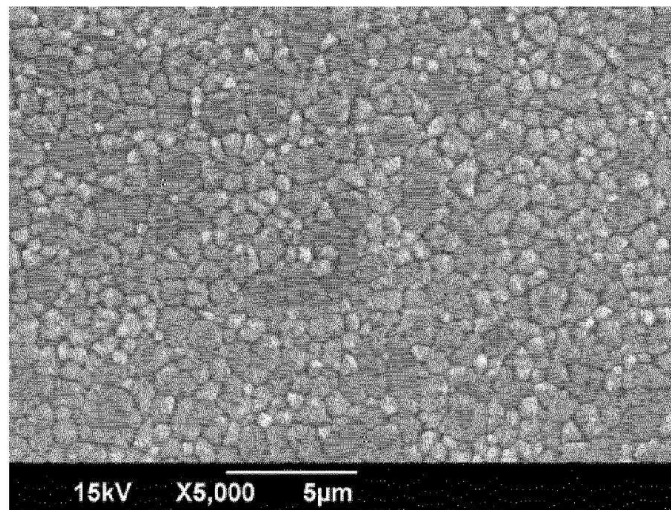
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **착색 투광성 지르코니아 소결체와 분말 및 그 용도**

(57) 요약

본 발명은, 천연의 앞니와 동등한 심미성 및 강도를 지니는 앞니용 의치로서 적합한 지르코니아 소결체를 제공하는 것을 목적으로 한다. 나아가, 본 발명은 각종의 자연 치아의 색조건본과 동등한 색조를 보이고, 또한, 천연의 앞니와 마찬가지로 심미성을 지니는 지르코니아 소결체를 제공하는 것을 목적으로 한다. 이트리아를 4.0mol% 초과 6.5mol% 이하, 어비아를 0.25mol% 미만, 산화철을 Fe₂O₃ 환산으로 2000ppm 미만, 산화코발트를 CoO 환산으로 0.01중량% 미만 그리고 알루미늄을 0.1중량% 미만 함유하는 지르코니아를 포함하되, 상대밀도가 99.90% 이상이고, 시료 두께 1.0mm에 있어서의 600nm 파장의 광에 대한 전광선투과율이 25% 이상 40% 미만이며, 또한 강도가 500MPa 이상인 것을 특징으로 하는 착색 투광성 지르코니아 소결체를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 35/64 (2013.01)

C04B 2235/3224 (2013.01)

C04B 2235/3225 (2013.01)

C04B 2235/3246 (2013.01)

C04B 2235/3272 (2013.01)

C04B 2235/3275 (2013.01)

C04B 2235/76 (2013.01)

C04B 2235/77 (2013.01)

C04B 2235/9646 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

착색 투광성 지르코니아 소결체로서,

이트리아를 4.0mol% 초과 6.5mol% 이하, 어비아(erbium)를 0.25mol% 미만, 산화철을 Fe_2O_3 환산으로 2000ppm 미만, 산화코발트를 CoO 환산으로 0.01중량% 미만, 그리고 알루미늄을 0.1중량% 미만 함유하는 지르코니아를 포함하되,

상대밀도가 99.90% 이상이고, 시료 두께 1.0mm에 있어서의 600nm 파장의 광에 대한 전광선투과율이 25% 이상 40% 미만이며, 또한, 강도가 500MPa 이상인 것을 특징으로 하는, 착색 투광성 지르코니아 소결체.

청구항 2

제1항에 있어서, 평균 결정 입경이 0.3 내지 $5.0\mu m$ 인, 착색 투광성 지르코니아 소결체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, $L^*a^*b^*$ 표색계에 있어서의 명도(L^*)가 43 이상 60 이하인, 착색 투광성 지르코니아 소결체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, $140^\circ C$ 열수 중에 24시간 침지시킨 후의 단사정상의 전이 깊이가 $5\mu m$ 이하인, 착색 투광성 지르코니아 소결체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, $140^\circ C$ 열수 중에 72시간 침지시킨 후의 단사정상률이 5% 이하인, 착색 투광성 지르코니아 소결체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 결정상에 정방정 및 입방정을 포함하는, 착색 투광성 지르코니아 소결체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 착색 투광성 지르코니아 소결체의 제조 방법으로서,

이트리아를 4.0mol% 초과 6.5mol% 이하, 어비아를 0.25mol% 미만, 알루미늄 화합물을 Al_2O_3 환산으로 0.1중량% 미만, 철 화합물을 Fe_2O_3 환산으로 2000ppm 미만, 그리고 코발트 화합물을 CoO 환산으로 0.01중량% 미만 함유하는 지르코니아 분말 조성물을 성형하여 성형체를 얻는 성형 공정; 및

상기 성형체를 상압 하에서 1400 내지 $1600^\circ C$ 에서 소결하는 소결 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 투광성 지르코니아 소결체의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 지르코니아 분말 조성물이, 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말, Al_2O_3 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물 및 Fe_2O_3 환산으로 2000ppm 이상 3000ppm 이하의 철 화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말, Al_2O_3 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물 및 CoO 환산으로 0.03중량% 이상 0.05중량% 이하의 코발트

화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말, 및 Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물을 함유하고, 잔부가 2mol% 초과 5mol% 이하의 어비아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말로 이루어진 군 중 적어도 2종을 포함하는, 착색 투광성 지르코니아 소결체의 제조 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 철 화합물이 산화수산화철 또는 산화철 중 적어도 어느 하나인 착색 투광성 지르코니아 소결체의 제조 방법.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알루미늄 화합물이 알루미늄인 착색 투광성 지르코니아 소결체의 제조 방법.

청구항 11

이트리아를 4.0mol% 초과 6.5mol% 이하, 어비아를 0.25mol% 미만, 철 화합물을 Fe₂O₃ 환산으로 2000ppm 미만, 코발트 화합물을 CoO 환산으로 0.01중량% 미만, 그리고 알루미늄을 0.1중량% 미만 함유하고, BET 비표면적이 7 내지 13m²/g인 것을 특징으로 하는 지르코니아 분말 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말, Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물 및 Fe₂O₃ 환산으로 2000ppm 이상 3000ppm 이하의 철 화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말, Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물 및 CoO 환산으로 0.03중량% 이상 0.05중량% 이하의 코발트 화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말, 및 Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물을 함유하고, 잔부가 2mol% 초과 5mol% 이하의 어비아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말로 이루어진 군 중 적어도 2종을 포함하는 지르코니아 분말 조성물.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 분무조립분말과립인 지르코니아 분말 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 착색 투광성 지르코니아 소결체를 포함하는 치과재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 천연의 치아에 지극히 가까운 심미성 및 강도를 지니는 착색 투광성 지르코니아 소결체에 관한 것이다. 본 발명의 소결체는, 치과 용도, 특히 앞니용 의치나, 앞니용 의치재료의 밀 블랭크(mill blank)로서 사용할 수 있다.

배경 기술

[0002] 안정화제로서 이트리아(yttria)를 고용(固溶)하는 지르코니아 소결체는, 그 표면에 도재(陶材) 등을 적층하여, 색조를 천연의 치아(이하, 「자연치」라고도 함)와 동등한 색조로 함으로써, 의치 등의 치과재료로서 이용되고 있다. 한편, 도재 등을 적층하지 않고, 그대로 치과재료로서 사용할 수 있는 지르코니아 소결체의 요구가 높아지고 있다. 치과재료로서 지르코니아 소결체를 사용할 경우, 강도 및 인성이라고 하는 기계적 특성이 필요로 되는 것에 부가하여, 심미적 관점에서, 자연치와 동등한 투광성(Translucency) 및 색조 등의 광학적 특성이 요구된다.

- [0003] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 2 내지 4mol%의 이트리아를 함유하고, 알루미늄 함유량이 0.2중량% 이하이고, 1mm 두께의 전광선투과율이 35% 이상인 지르코니아 소결체가 개시되어 있다. 실시예에 개시되어 있는 전광선투과율 41%(두께 1.0mm에 있어서의 600nm 파장의 광에 대한 전광선투과율 36%)인 소결체는, 어금니용 의치에 적합한 투광성과 강도를 지닌다. 그러나, 해당 소결체의 색조는 백색이기 때문에, 단체(單體)로 앞니용 의치로서 사용할 수는 없었다.
- [0004] 또한, 특허문헌 2에는, Fe의 첨가에 의해서, 황색으로 착색된 투광성 지르코니아 소결체가 개시되어 있다. Fe를 함유하지 않는 지르코니아 소결체와 비교하면, 해당 소결체는 자연치에 가까운 색조를 보인다. 그러나, 해당 소결체는 여전히 자연치와는 다른 색조를 보이는 것이었다. 이와 같이 자연치와의 색조차가 크기 때문에, 해당 소결체만으로는 의치로서 사용할 수 없었다.
- [0005] 특허문헌 3에는, 이트리아를 1.5 내지 5mol% 함유하고, 기공률이 0.6% 이하인 지르코니아 소결체가 개시되어 있다. 그러나, 해당 소결체는 열간 정수압 프레스(이하, 「HIP」라고도 함)를 이용한 가압소결에 의해 얻어진 지르코니아 소결체였다. 또한, 특허문헌 4에는, 4mol% 초과 7mol% 이하의 이트리아를 함유하고, 1mm 두께에 있어서의 파장 600nm의 광에 대한 전광선투과율이 40% 이상인 지르코니아 소결체가 개시되어 있다. 해당 소결체도 가압소결에 의해 얻어진 지르코니아 소결체였다. 또한, 비특허문헌 1에는 3mol%의 이트리아와 8mol%의 이트리아를 함유하는 지르코니아 분말을 스파크 플라즈마 소결(spark plasma sintering; 이하, 「SPS」라고 함)해서 얻어진, 투명성(Transparency)이 있는 지르코니아 소결체가 개시되어 있다.
- [0006] 이들 가압소결이나 SPS 등의 특수한 소결 방법은, 지르코니아 소결체의 제조 비용을 높인다. 그 때문에, 이들 지르코니아 소결체는 한정된 용도로밖에 이용할 수 없다. 이에 더하여, 특허문헌 4나 비특허문헌 1에 개시된 지르코니아 소결체는 투명성이 지나치게 높다. 그 때문에, 이들 소결체는, 앞니용 의치로서 부자연스러운 인상을 주는 것이었다.
- [0007] 또한, 투광성이 있는 지르코니아 소결체로 의치를 제작하기 위해서는, 통상, 지르코니아 분말을 성형한 후, 지르코니아의 소결온도 이하의 온도에서 가소결하여, 의치의 형상으로 가공한 후, 지르코니아의 소결온도에서 소결시키는 방법이 이용되고 있다. 그 때문에, 단시간의 상압 소결로 밀도가 높은 지르코니아 소결체가 얻어지는 지르코니아 분말이 요망되고 있다.
- [0008] 종래에는 자연치와 같은 심미성으로 하기 위하여, 지르코니아 소결체의 표면에 도재 등을 적층하고, 이것에 의해 색조를 조정해서 치과재료로 하고 있다(예를 들면, 특허문헌 5 참조). 해당 치과재료는, 지르코니아와는 강도가 다른 유리 재료와, 지르코니아로 이루어진 복합 재료이다. 이러한 복합 재료는, 치과재료로서 강도가 충분하지 않았다.
- [0009] 그 때문에, 도재 등을 적층하지 않고, 강도를 유지한 채 심미성을 향상시킨 치과재료용의 지르코니아 소결체가 검토되고 있다.
- [0010] 예를 들면, 자연치와 마찬가지로의 투광성을 지니는 지르코니아 소결체가 보고되어 있다(특허문헌 6). 특허문헌 6에서 개시된 소결체는, 그대로 치과재료로서 사용한다. 이들 지르코니아 소결체는 자연치와 마찬가지로의 투광성을 지닌다. 다른 한편으로, 이들 소결체는 자연치와는 다른 색조, 즉 지르코니아 본래의 밝은 백색의 색조를 보이는 것이었다.
- [0011] 한편, 착색제로서 산화물을 함유시킨 치과재료용의 착색 지르코니아 소결체가 보고되어 있다(예를 들면, 특허문헌 7). 그러나, 해당 소결체는, 분말혼합에 의해서, 안정화제로서 작용하는 희토류 산화물을, 베이스 조성물의 원료인 지르코니아에 첨가해서 얻어진 것이었다. 그 때문에, 이러한 착색 지르코니아 소결체는 지극히 강도가 낮았다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) W02009/125793
- (특허문헌 0002) W02013/018728
- (특허문헌 0003) JPS62-153163 A
- (특허문헌 0004) JP 2008-222450 A

(특허문헌 0005) JP 2009-207743 A

(특허문헌 0006) JP 2008-50247 A

(특허문헌 0007) JP 2010-501465 A

비특허문헌

[0013] (비특허문헌 0001) Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 3267-3273

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은, 종래의 결점을 해소하고, 나이가 천연의 앞니와 동등한 심미성 및 강도를 지니는 앞니용 의치로서 적합한 지르코니아 소결체를 제공하는 것을 목적으로 한다. 나이가, 본 발명은 각종 자연치의 색조견본과 동등한 색조를 나타내고, 또한, 천연의 앞니와 마찬가지로 심미성을 지니는 지르코니아 소결체를 제공하는 것을 또 하나의 목적으로 한다. 또, 이러한 지르코니아 소결체를, 가압소결 등의 특수한 소결 방법을 필요로 하지 않고, 간단한 프로세스로 제조할 수 있는 지르코니아 분말을 제공하는 것을 다른 하나의 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명자들은, 앞니용 의치로서 사용되는 지르코니아 소결체에 대해서 검토하였다. 그 결과, 특정한 착색제를 함유하는 지르코니아 소결체가, 코팅 등의 부가적인 적층 처리를 실시하는 일 없이, 실용적인 앞니용 의치로서 사용할 수 있는 심미성 및 강도를 지닌다는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성하였다.

[0016] 또한, 상압소결에 의해 앞니용 의치에 적합한 지르코니아 소결체를 얻기 위해서는, 지르코니아 분말의 조성이나 물성을 제어하는 것, 특히, 특정한 지르코니아 함유 분말을 조합시키는 것이 필요함을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0017] 즉, 본 발명의 요지는 이하와 같다.

[0018] [1] 이트리아를 4.0mol% 초과 6.5mol% 이하, 어비아(erbium)를 0.25mol% 미만, 산화철을 Fe₂O₃ 환산으로 2000ppm 미만, 산화코발트를 CoO 환산으로 0.01중량% 미만, 그리고 알루미늄을 0.1중량% 미만 함유하는 지르코니아를 포함 하되, 상대밀도가 99.90% 이상이고, 시료 두께 1.0mm에 있어서의 600nm 파장의 광에 대한 전광선 투과율이 25% 이상 40% 미만이며, 또한, 강도가 500MPa 이상인 것을 특징으로 하는, 착색 투광성 지르코니아 소결체.

[0019] [2] 평균 결정 입경이 0.3 내지 5.0 μ m인 상기 [1]에 기재된 착색 투광성 지르코니아 소결체.

[0020] [3] L*a*b* 표색계에 있어서의 명도(L*)가 43 이상 60 이하인 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 착색 투광성 지르코니아 소결체.

[0021] [4] 140℃ 열수 중에 24시간 침지시킨 후의 단사정상상의 전위 깊이가 5 μ m 이하인 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 착색 투광성 지르코니아 소결체.

[0022] [5] 140℃ 열수 중에 72시간 침지시킨 후의 단사정상상이 5% 이하인 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 착색 투광성 지르코니아 소결체.

[0023] [6] 결정상에 정방정 및 입방정을 포함하는 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 착색 투광성 지르코니아 소결체.

[0024] [7] 이트리아를 4.0mol% 초과 6.5mol% 이하, 어비아를 0.25mol% 미만, 알루미늄 화합물을 Al₂O₃ 환산으로 0.1중량% 미만, 철 화합물을 Fe₂O₃ 환산으로 2000ppm 미만, 그리고 코발트 화합물을 CoO 환산으로 0.01중량% 미만 함유하는 지르코니아 분말 조성물을 성형하여 성형체를 얻는 성형 공정, 및 상기 성형체를 상압 하에서 1400 내지 1600℃에서 소결하는 소결 공정을 지니는 것을 특징으로 하는 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 착색 투광성 지르코니아 소결체의 제조 방법.

- [0025] [8] 상기 지르코니아 분말 조성물이, 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말, Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물 및 Fe₂O₃ 환산으로 2000ppm 이상 3000ppm 이하의 철 화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말, Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물 및 CoO 환산으로 0.03중량% 이상 0.05중량% 이하의 코발트 화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말, 및 Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물을 함유하고, 잔부가 2mol% 초과 5mol% 이하의 어비아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말로 이루어진 군 중 적어도 2종을 포함하는, 상기 [7]에 기재된 제조 방법.
- [0026] [9] 철 화합물이 산화 수산화철 또는 산화철 중 적어도 어느 하나인 상기 [7] 또는 [8]에 기재된 제조 방법.
- [0027] [10] 알루미늄 화합물이 알루미늄인 청구항 7 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.
- [0028] [11] 이트리아를 4.0mol% 초과 6.5mol% 이하, 어비아를 0.25mol% 미만, 철 화합물을 Fe₂O₃ 환산으로 2000ppm 미만, 코발트 화합물을 CoO 환산으로 0.01중량% 미만, 그리고 알루미늄을 0.1중량% 미만 함유하고, BET 비표면적이 7 내지 13m²/g인 것을 특징으로 하는 지르코니아 분말 조성물.
- [0029] [12] Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말, Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물 및 Fe₂O₃ 환산으로 2000ppm 이상 3000ppm 이하의 철 화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말, Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물 및 CoO 환산으로 0.03중량% 이상 0.05중량% 이하의 코발트 화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말, 및 Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물을 함유하고, 잔부가 2mol% 초과 5mol% 이하의 어비아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말로 이루어진 군 중 적어도 2종을 포함하는, 상기 [11]에 기재된 분말 조성물.
- [0030] [13] 분무조립분말과립인 상기 [11] 또는 [12]에 기재된 지르코니아 분말 조성물.
- [0031] [14] 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 착색 투광성 지르코니아 소결체를 포함하는 치과재료.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 의해, 천연의 앞니와 동등한 투광성 및 강도를 지니는 앞니용 의치로서 적합한 지르코니아 소결체를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은 각종 자연치의 색조 견본과 동등한 색조를 지니는 지르코니아 소결체를 제공할 수 있다. 그리고, 본 발명에 의해 이러한 지르코니아 소결체를, 가압소결 등의 비용이 높은 소결 방법을 필요로 하지 않는 간단한 프로세스로 제조할 수 있는 지르코니아 분말을 제공할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 착색 투광성 지르코니아 소결체는, 앞니용 의치, 앞니용 크라운, 앞니용 브리지, 및 앞니용 의치용 밀 크라운 등의 앞니용 치과재료로서 특히 적합하다. 또한, 본 발명의 착색 투광성 지르코니아 소결체는, 의치 재료, 치열 교정 브래킷 등의 치과재료로서 적합하다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 실시예 4의 SEM 관찰도;
 도 2는 실시예 4의 착색 투광성 지르코니아 소결체의 XRD 패턴.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명에 있어서의 「안정화제 농도」란, 안정화제/(ZrO₂+안정화제)의 비율을 mol%로서 나타낸 값을 지칭한다. 본 발명에 있어서, 안정화제는 지르코니아의 결정상을 안정화시키는 기능을 지니는 원소이다. 안정화제로서 이트륨(Y), 에르븀(Er), 마그네슘(Mg), 세륨(Ce)을 들 수 있고, 상기 식에 있어서는 안정화제를 산화물 환산한 경우의 비율이다.

- [0036] 「첨가물 함유량」이란, 첨가물/(ZrO₂+안정화제+첨가물)의 비율을 중량%로서 나타낸 값을 지칭한다. 본 발명에 있어서, 첨가물은 지르코니아 및 안정화제 이외의 원소이다. 첨가물로서 철, 코발트나 알루미늄을 들 수 있고, 상기 식에 있어서는 첨가물을 산화물 환산한 경우의 비율이다.
- [0037] 「상대밀도」란, 이론밀도(ρ_0)에 대한 실측밀도(ρ)의 비율이며, 이하의 식에 의해 구한 값이다.
- [0038] 상대밀도(%) = $(\rho / \rho_0) \times 100$
- [0039] 상기 식에 있어서, 실측밀도(ρ)는 아르키메데스법에 의해 측정되는 값이다.
- [0040] 여기서, 첨가제를 함유하고, 잔부가 이트리아를 함유하는 지르코니아로 이루어진 소결체의 이론밀도(ρ_0)는 이하의 (1)식에 의해 구할 수 있다.
- [0041] $\rho_0 = 100 / [(A / \rho_A) + (100 - A) / \rho_X]$ (1)
- [0042] (1)식에 있어서, ρ_0 은 이론밀도(g/cm³), A는 산화물 환산한 경우의 첨가물의 함유량(중량%), ρ_A 는 산화물 환산한 경우의 첨가물의 이론밀도(g/cm³), 및 ρ_X 는 Xmol% 이트리아 함유 지르코니아 소결체의 이론밀도(g/cm³)이다.
- [0043] (1)식에 있어서의 ρ_X 는 지르코니아 소결체의 결정상에 따라 다른 값을 나타낸다. 본 명세서에 있어서, 이론밀도(ρ_X)는, 문헌[J. Am. Ceram. Soc., 69 [4] 325-32(1986)(이하, 「참고문헌」이라고도 함)]에 기재된 식으로부터 계산한 값을 사용하면 된다.
- [0044] 참고문헌으로부터, 5.5mol% 이트리아 함유 지르코니아 소결체의 이론밀도는 정방정상의 경우에 6.0484g/cm³, 그리고 입방정상의 경우에 6.0563g/cm³가 된다. 본 발명에 있어서, 5.5mol% 이트리아 함유 지르코니아 소결체는 정방정상과 입방정상이 50%씩 존재하는 것으로 하였다. 그 때문에, 그의 이론밀도(ρ_X)는 6.0524g/cm³로 하였다.
- [0045] 그리고, (1)식에 있어서의 이트리아 함유 지르코니아 소결체의 대표적인 이론밀도(ρ_X)는 이하와 같다.
- [0046] 이트리아 함유량 3.0mol% : $\rho_X = 6.095 \text{g/cm}^3$
- [0047] 이트리아 함유량 3.5mol% : $\rho_X = 6.086 \text{g/cm}^3$
- [0048] 이트리아 함유량 4.0mol% : $\rho_X = 6.080 \text{g/cm}^3$
- [0049] 이트리아 함유량 4.1mol% : $\rho_X = 6.080 \text{g/cm}^3$
- [0050] 이트리아 함유량 4.5mol% : $\rho_X = 6.072 \text{g/cm}^3$
- [0051] 이트리아 함유량 5.0mol% : $\rho_X = 6.062 \text{g/cm}^3$
- [0052] 이트리아 함유량 5.5mol% : $\rho_X = 6.052 \text{g/cm}^3$
- [0053] 이트리아 함유량 6.0mol% : $\rho_X = 6.043 \text{g/cm}^3$
- [0054] 이트리아 함유량 6.5mol% : $\rho_X = 6.033 \text{g/cm}^3$
- [0055] 이트리아 함유량 7.4mol% : $\rho_X = 6.019 \text{g/cm}^3$
- [0056] 소결체가 복수의 첨가물을 함유할 경우, (1)식을 이하의 식으로 간주해서 이론밀도를 구하면 된다.
- [0057] $\rho_0 = 100 / \{ (A1 / \rho_{A1}) + (A2 / \rho_{A2}) + \dots + (An / \rho_{An}) \}$
- [0058] $+ \{ 100 - (A1 + A2 + \dots + An) \} / \rho_X \} \dots$ (1)'
- [0059] (1)'식에 있어서 A1, A2 및 An은 각각 첨가물 함유량(중량%), ρ_{A1} , ρ_{A2} 및 ρ_{An} 은 각각 산화물 환산한 경우의 첨가물 A1, A2 및 An의 이론밀도(g/cm³), 그리고 ρ_X 는 Xmol% 이트리아 함유 지르코니아 소결체의 이론밀도(g/cm³)이다.

- [0060] 본 명세서에 있어서, ρ_A 는, 첨가물이 알루미늄일 경우에는 Al_2O_3 의 이론밀도($3.99g/cm^3$), 첨가물이 철일 경우에는 Fe_2O_3 의 이론밀도($5.24g/cm^3$), 그리고 첨가물이 코발트일 경우에는 CoO 의 이론밀도($6.40g/cm^3$)를 사용하면 된다.
- [0061] 「결정자 직경」이란, 분말 X선 회절(이하, 「XRD」라고 함) 측정에 있어서의 정방정의 (111)면 및 입방정의 (111)면의 XRD 피크(이하, 「메인 XRD 피크」라고도 함)로부터, (2)식을 이용해서 구한 값이다.
- [0062] 결정자 직경 = $\kappa \lambda / \beta \cos \theta$ (2)
- [0063] (2)식에 있어서, κ 는 셰러(Scherrer) 정수($\kappa=1$), λ 는 측정 X선의 파장($CuK\alpha$ 선을 선원(線源)으로 할 경우, $\lambda=1.541862\text{\AA}$), β 는 메인 XRD 피크의 반값폭($^\circ$), 그리고 θ 는 메인 XRD 피크의 브래그각(Bragg angle)이다.
- [0064] 또, 메인 XRD 피크는, $CuK\alpha$ 선을 선원으로 한 XRD에 있어서 $2\theta=30.1$ 내지 30.2° 부근에 나타나는 XRD 피크이다. 해당 피크는 정방정의 (111)면과 입방정의 (111)면이 겹친 XRD 피크이다. 결정자 직경을 산출할 경우에는, 정방정 및 입방정의 피크 분리를 행하지 않고 메인 XRD 피크를 파형 처리한다. 파형 처리 후의 메인 XRD 피크의 브래그각(θ)과, 기계적 피침폭을 보정한 메인 XRD 피크의 반값폭(β)을 구하면 된다.
- [0065] 지르코니아 분말의 「평균입경」이란, 체적 기준으로 표현되는 입경 분포의 누적 곡선의 중간치인 메디안 직경, 즉, 누적 곡선의 50%에 대응하는 입경이 되는 입자와 같은 체적의 구의 직경이다. 해당 평균입경은, 레이저 회절법에 의한 입경분포 측정장치에 의해서 측정된 값이다.
- [0066] 이하, 본 발명의 착색 투광성 지르코니아 소결체(이하, 「본 발명의 소결체」라고도 함)에 대해서 설명한다.
- [0067] 본 발명은, 이트리아를 4.0mol% 초과 6.5mol% 이하, 어비아를 0.25mol% 미만, 산화철을 Fe_2O_3 환산으로 2000중량 ppm 미만, 산화코발트를 CoO 환산으로 0.01중량% 미만, 그리고 알루미늄을 0.1중량% 미만 함유하는 지르코니아로 이루어지고, 상대밀도가 99.90% 이상이며, 시료 두께 1.0mm에 있어서의 600nm 파장의 광에 대한 전광선투과율(이하, 간단히 「전광선투과율」이라고도 함)이 25% 이상 40% 미만이고, 또한, 강도가 500MPa 이상인 것을 특징으로 하는 착색 투광성 지르코니아 소결체이다.
- [0068] 본 발명의 소결체는, 이트리아를 4.0mol% 초과 6.5mol% 이하, 어비아를 0.25mol% 미만, 산화철을 Fe_2O_3 환산으로 2000중량ppm 미만, 산화코발트를 CoO 환산으로 0.01중량% 미만, 그리고 알루미늄을 0.1중량% 미만 함유한다.
- [0069] 또한, 본 발명의 소결체는, 이하의 A) 내지 B) 중 적어도 어느 하나의 지르코니아 소결체로서, 상대밀도가 99.90% 이상이고, 전광선투과율이 25% 이상 40% 미만이며, 또한, 강도가 500MPa 이상인 것이 바람직하다.
- [0070] A) 0mol% 초과 0.25mol% 미만의 어비아 또는 CoO 환산으로 0중량% 초과 0.01중량% 미만의 산화코발트 중 적어도 어느 하나와, 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아, Fe_2O_3 환산으로 0중량ppm 초과 2000중량ppm 미만의 산화철, 및 Al_2O_3 환산으로 0중량% 초과 0.1중량% 미만의 알루미늄을 함유하는, 착색 투광성 지르코니아 소결체.
- [0071] B) 0mol% 초과 0.25mol% 미만의 어비아, CoO 환산으로 0중량% 초과 0.01중량% 미만의 산화코발트, 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아, Fe_2O_3 환산으로 0중량ppm 초과 2000중량ppm 미만의 산화철, 및 Al_2O_3 환산으로 0중량% 초과 0.1중량% 미만의 알루미늄을 함유하는, 착색 투광성 지르코니아 소결체.
- [0072] 이트리아(Y_2O_3)는 안정화제로서 기능한다. 이트리아가 4.0mol% 이하에서는, 천연의 앞니와 비교하여, 투광성이 현저하게 낮아진다. 또한, 이트리아가 6.5mol%를 초과하면, 투명감이 지나치게 높아진다. 이러한 지르코니아 소결체는, 앞니용 의치로서 부자연스러운 인상을 준다. 이에 더하여, 이트리아가 6.5mol% 초과에서는 강도가 지나치게 낮아지기 때문에, 앞니용 의치로서 장기간 사용할 수 없게 된다. 특히 바람직한 이트리아 함유량으로서 4.6mol% 이상 6mol% 이하, 또한 5mol% 이상 6mol% 미만, 그리고 또한 5.1mol% 이상 5.6mol% 이하를 들 수 있다.
- [0073] 본 발명의 소결체는 착색제를 포함한다. 본 발명의 소결체는, 에르븀(Er)을 어비아(Er_2O_3)로서, 철(Fe)을 산화철(Fe_2O_3)로서, 그리고 코발트(Co)를 산화코발트(CoO)로서 함유한다. 이들은 착색제로서 기능한다.
- [0074] 자연치에 가까운 색조를 나타내는 소결체로 하기 위해서, 착색제의 합계 함유량은 0.2중량% 이상, 또는 0.5중량% 이상, 그리고 또한 0.55중량% 이상인 것이 바람직하다. 한편, 착색제의 함유량이 많아지면, 소결체의 투광성이 저하하는 경향이 있다. 천연의 앞니의 색조로 하기 위해서는, 착색제의 함유량은 합계로 3중량% 이하, 또한 2.5중량% 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 착색제의 합계 함유량으로서, 0.55중량% 이상 2.5중량% 이하,

또한 0.7중량% 이상 2.1중량% 이하를 들 수 있다. 바람직한 착색제의 합계 함유량으로서 0.7중량% 이상 2.1중량% 이하, 0.7중량% 이상 1.6중량% 이하, 0.5중량% 1.6중량% 이하, 또는 1.0중량% 이상 1.6중량% 이하를 들 수 있다.

[0075] 본 발명의 소결체는 어비아를 함유한다. 어비아는 안정화제 및 착색제로서 기능한다. 어비아(산화에르븀)를 함유함으로써 본 발명의 소결체가 붉은 기를 띤다. 어비아의 함유량은 0mol%(0중량%) 이상, 또한 0mol% 초과, 그리고 또한 0.03mol%(0.087중량%) 이상이면 된다. 또한, 어비아의 함유량은 0.25mol%(0.73중량%)미만, 또한 0.23mol%(0.67중량%) 미만, 그리고 또한 0.21mol%(0.61중량%) 이하이다. 본 발명의 소결체의 어비아 함유량으로서, 0mol% 이상 0.25mol% 미만, 또한 0mol% 이상 0.22mol%(0.64중량%) 이하, 그리고 또한 0mol% 초과 0.22mol% 이하를 들 수 있다.

[0076] 특히 바람직한 어비아 함유량은, 예를 들면, 적갈색빛이 강한 앞니의 색조의 소결체로 할 경우 0.05mol%(0.15중량%) 이상 0.25mol% 이하, 적황색빛이 강한 앞니의 색조의 소결체로 할 경우 0.03mol% 이상 0.19mol%(0.55중량%) 이하, 회색이 강한 앞니의 색조의 소결체로 할 경우 0mol% 이상 0.1mol%(0.29중량%) 이하, 그리고 적회색이 강한 앞니의 색조의 소결체로 할 경우 0mol% 초과 0.17mol%(0.49중량%) 이하인 것을 들 수 있다.

[0077] 본 발명의 소결체는 산화철을 함유한다. 산화철은 착색제로서 기능한다. 본 발명의 소결체는 산화철을 지니으로써 자연치에 가까운 색조를 부여한다. 이에 더하여, 코발트 또는 에르븀 중 적어도 어느 하나와 산화철이 상승적으로 정색(着色)하는 것에 더해, 후술하는 투광성을 겸비하는 소결체로 함으로써 천연의 앞니와 동등한 심미성을 지니는 소결체가 된다. 본 발명의 소결체는, 산화철의 함유량이 Fe_2O_3 환산으로 0중량ppm 초과이면 된다. 산화철의 함유량은, Fe_2O_3 환산으로 2000중량ppm(0.2중량%) 미만이다. Fe_2O_3 의 함유량이 2000중량ppm 미만, 또한 1500중량ppm 이하, 그리고 또한 1450중량ppm 이하이면, 소결체의 색조가 옅은 황색의 착색이 되어, 보다 자연의 앞니와 가까운 색조를 지니기 쉽다. 본 발명의 소결체는, 산화철을 함유하고 있으면 된다. 산화철의 함유량이 Fe_2O_3 환산으로 50중량ppm(0.005중량%) 이상, 또한 500중량ppm 이상, 그리고 또한 600중량ppm 이상, 그리고 또한 700중량ppm 이상, 그리고 또한 800중량ppm 초과이면, 본 발명의 소결체가, 비교적 옅은 색조의 앞니에 가까운, 자연스러운 색조가 된다.

[0078] 보다 바람직한 산화철의 함유량으로서, Fe_2O_3 환산으로 500중량ppm 이상 2000중량ppm 미만, 또한 500중량ppm 이상 1450중량ppm 이하, 그리고 또한 700중량ppm 이상 1450중량ppm 이하, 그리고 또한 800중량ppm 초과 1450중량ppm 이하를 들 수 있다.

[0079] 본 발명의 소결체는 산화코발트를 함유해도 된다. 산화코발트를 포함할 경우, 그 함유량은, CoO 환산으로 0.01중량% 미만, 또한 0.008중량% 미만, 그리고 또한 0.006중량% 이하이다. 산화코발트를 함유하는 것에 의해, 본 발명의 소결체에 검은 광이 부여된다. 산화철과 산화코발트의 정색을 겸비하는 것에 의해 자연치에 가까운 색조가 되기 쉽다. 본 발명의 소결체는 다른 착색제의 함유량에 의해, 산화코발트를 함유하지 않더라도 자연치의 색조를 나타내는 경우가 있다. 그 때문에, 코발트 함유량은 0중량% 이상이면 된다. 본 발명의 소결체가 산화코발트를 함유할 경우, 0중량% 초과, 또한 0.0003중량% 이상, 그리고 또한 0.0004중량% 이상의 산화코발트를 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명의 소결체의 산화코발트의 함유량으로서, 예를 들면, 0중량% 이상 0.006중량% 이하, 또한 0중량% 초과 0.006중량% 이하, 그리고 또한 0중량% 초과 0.0055중량% 이하, 그리고 또한 0중량% 이상 0.0055중량% 이하를 들 수 있다.

[0080] 산화코발트 함유량은, 예를 들면, 적갈색빛이 강한 치아의 색조의 소결체로 할 경우 0중량% 이상 0.003중량% 이하, 적황색빛이 강한 치아의 색조의 소결체로 할 경우 0중량% 이상 0.001중량% 이하, 회색이 강한 치아의 색조의 소결체로 할 경우 0.001중량% 이상 0.006중량% 이하, 그리고 적회색이 강한 치아의 색조의 소결체로 할 경우 0중량% 초과 0.003중량% 이하인 것을 들 수 있다.

[0081] 한편, 산화코발트는 CoO인 것이 바람직하다. 코발트의 산화물로서, 3산화코발트(Co_3O_4)가 알려져 있지만, Co_3O_4 는 CoO와는 다른 색조를 보인다. 따라서, 본 발명의 소결체는 Co_3O_4 를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 본 발명의 소결체가 실질적으로 Co_3O_4 를 함유하지 않는 것은, 분말 X선 회절(이하, 「XRD」라고도 함) 패턴에 있어서, Co_3O_4 에 해당하는 피크가 없는 것으로부터 확인할 수 있다.

[0082] 본 발명의 소결체는 어비아, 산화철 및 산화코발트 이외의 착색제를 함유하지 않더라도 천연의 앞니와 동등한 심미성을 지닌다. 그 때문에, 본 발명의 소결체가 함유하는 착색제는, 어비아, 산화철 및 산화코발트뿐인 것이

바람직하고, 이들 이외의 착색제를 함유할 필요는 없다. 그러나, 예를 들면, 앞니 이외의 치과재료, 외장 부재나 장식 부재 등, 앞니용 의치 이외의 용도로 사용할 경우, 색조의 미세한 조정을 위하여, 필요에 따라서 지르코니아에 고용하는 원소를 함유해도 된다. 지르코니아에 고용되는 원소로서는, 예를 들면, 주기율표 3a족(3족), 5a족(5족), 6a족(6족), 7a족(7족), 8족(8 내지 10족) 및 3b족(13족) 중 어느 1종 이상의 원소를 들 수 있다(괄호 안은 국제순정응용화학연합(IUPAC)에 의한 표시방법).

- [0083] 본 발명의 소결체는 알루미늄을 함유한다. 본 발명의 소결체의 알루미늄 함유량은 0중량% 이상이면 되고, 또한 0.03중량% 이상인 것이 바람직하다. 알루미늄을 함유하는 것에 의해, 보다 강도가 높아지고, 또한, 수열처리 후의 색조변화가 억제된다.
- [0084] 또한, 본 발명의 소결체는, 알루미늄의 함유량이 0.1중량% 미만, 바람직하게는 0.075중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.055중량% 이하이다. 알루미늄 함유량이 0.1중량% 이상에서는 투광성이 저하한다. 이러한 지르코니아 소결체는, 앞니용 의치로서 부자연스러운 심미성을 지닌다. 어비아 또는 산화코발트 중 적어도 어느 하나와 산화철을 함유하고, 또한, 알루미늄 함유량이 0.045중량% 이상 0.055중량% 이하인 것에 의해, 수열처리 후의 색조변화가 억제될 뿐만 아니라, 적당히 투광성이 높은 소결체가 되고, 보다 천연의 앞니에 가까운 심미성을 지니는 소결체가 된다.
- [0085] 본 발명의 소결체의 이트리아, 어비아, 산화철, 산화코발트 및 알루미늄의 각 조성을, 상기 범위로 함으로써, 본 발명의 소결체가, 개인차가 큰 자연치의 각종의 자연치의 색조와 동등한 색조가 된다. 예를 들면, 자연치의 색조조건분의 색조를 지니고, 또한, 적갈색빛이 강한 앞니의 심미성을 지니는 소결체로 할 경우, 본 발명의 소결체의 조성은, 이트리아를 4mol% 초과 6mol% 이하, 바람직하게는 5.1mol% 이상 5.5mol% 이하, 어비아를 0.05mol%(0.15중량%) 이상 0.25mol% 이하, 산화코발트를 0중량% 이상 0.003중량% 이하, 산화철을 400중량ppm 이상 1500중량ppm 이하, 그리고 알루미늄을 0.02중량% 이상 0.07중량% 이하 함유하고, 잔부가 지르코니아인 것이 바람직하다.
- [0086] 마찬가지로, 적황색빛이 강한 앞니의 심미성을 지니는 소결체로 할 경우, 본 발명의 소결체의 조성은, 이트리아를 4mol% 초과 6mol% 이하, 바람직하게는 5.2mol% 이상 5.5mol% 이하, 어비아를 0.03mol%(0.087중량%) 이상 0.19mol%(0.55중량%) 이하, 산화코발트를 0중량% 이상 0.0008중량% 이하, 산화철을 500중량ppm 이상 1200중량ppm 이하, 그리고 알루미늄을 0.02중량% 이상 0.07중량% 이하 함유하고, 잔부가 지르코니아인 것이 바람직하다.
- [0087] 마찬가지로, 회색빛이 강한 앞니의 심미성을 지니는 소결체로 할 경우, 본 발명의 소결체의 조성은, 이트리아를 4mol% 초과 6mol% 이하, 바람직하게는 5.3mol% 이상 5.6mol% 이하, 어비아를 0mol%(0중량%) 이상 0.1mol% 이하, 산화코발트를 0.0001중량% 이상 0.006중량% 이하, 산화철을 400중량ppm 이상 1500중량ppm 이하, 그리고 알루미늄을 0.02중량% 이상 0.07중량% 이하 함유하고, 잔부가 지르코니아인 것이 바람직하다.
- [0088] 마찬가지로, 적회색광이 강한 앞니의 심미성을 지니는 소결체로 할 경우, 본 발명의 소결체의 조성은, 이트리아를 4mol% 초과 6mol% 이하, 바람직하게는 5.2mol% 이상 5.5mol% 이하, 어비아를 0mol%(0중량%) 초과 0.17mol%(0.49중량%) 이하, 산화코발트를 0중량% 초과 0.003중량% 이하, 산화철을 700중량ppm 이상 1300중량ppm 이하, 그리고 알루미늄을 0.02중량% 이상 0.07중량% 이하 함유하고, 잔부가 지르코니아인 것이 바람직하다.
- [0089] 본 발명의 소결체는, 상기 조성을 만족하고, 또한, 상대밀도가 99.90% 이상, 또한 99.92% 이상, 그리고 또한 99.93% 이상, 그리고 또한 99.95% 이상이다. 이것에 의해, 본 발명의 소결체는 착색제를 함유함에도 불구하고, 적당한 투광성을 지니고, 전광선투과율이 25% 이상 40% 미만인 된다.
- [0090] 지르코니아 소결체의 실측밀도는, 첨가제나 안정화제의 종류 및 양에 따라 다르다. 본 발명의 소결체의 실측밀도로서, 예를 들면, 6.03g/cm³ 이상 6.08g/cm³ 이하, 또한 6.03g/cm³ 이상 6.07g/cm³ 이하, 그리고 또한 6.03g/cm³ 이상 6.06g/cm³ 이하, 그리고 또한 6.03g/cm³ 이상 6.05g/cm³ 이하, 그리고 또한 6.04g/cm³ 이상 6.06g/cm³ 이하를 들 수 있다. 실측밀도는 6.05g/cm³ 이상 6.07g/cm³ 이하, 또한 6.05g/cm³ 이상 6.06g/cm³ 이하인 것이 바람직하다.
- [0091] 본 발명의 소결체는, 결정상에 정방정 및 입방정을 포함한다. 이것에 의해, 보다 천연의 앞니와 동등한 심미성이 되기 쉽다. 본 발명의 소결체의 결정상에 있어서의 정방정에 대한 입방정의 중량비율은 70중량% 이상 130중량% 이하, 또한 80중량% 이상 120중량% 이하인 것이 바람직하다. 특히 입방정보다도 정방정이 많은 것이 바람직하고, 또한, 상기 비율은 80중량% 이상 100중량% 미만, 또한 80중량% 이상 90중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 소결체의 결정상 및 결정상 중의 정방정과 입방정의 중량비율은 XRD 측정에 의해 확인할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 XRD 패턴을 리트벨트(Rietveld) 해석으로 해석하여, 정방정 및 입방정에 상당하는 XRD 피크가 확인되는 것을 가지고, 그 결정상을 확인할 수 있다.
- [0092] 본 발명의 소결체는, 평균 결정 입경이 0.3 내지 5.0 μ m, 또한 0.4 내지 3.0 μ m, 그리고 또한 0.4 내지 1.0 μ m, 그

리고 또한 0.6 내지 1.0 μm 인 것이 바람직하다.

- [0093] 본 발명의 소결체는, 1 μm 이하의 정방정으로 이루어진 결정 입자와 1 내지 2 μm 의 입방정으로 이루어진 결정 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 또, 본 발명의 소결체의 결정 입자는, 입경 1 내지 3 μm 의 결정 입자(이하, 「대결정 입자」라고도 함)와 입경 0.5 μm 이하의 결정 입자(이하, 「소결정 입자」라고도 함)를 포함하는 것이 바람직하고, 대결정 입자의 개수에 대한 소결정 입자의 개수가 1.0 초과 3.0 이하, 또한 1.2 이상 2.0 이하인 것이 바람직하다. 착색제를 함유하는 소결체로서, 상이한 입경을 지니는 결정 입자를 함유하고, 또한, 소결정 입자를 많이 함유하는 미세조직임으로써, 천연의 앞니와 동등한 심미성을 가진 채 적당한 강도로 할 수 있다.
- [0094] 또한, 본 발명의 소결체는, 비정상적으로 성장한 결정 입자(이하, 「이상성장입자」라고도 함)가 존재하지 않는 것이 바람직하다. 이상성장입자란 결정 입경이 5.0 μm 이상인 입자이다. 이상성장입자는 주로 안정화제의 편석에 의해 생성되고, 소결체의 강도 저하의 원인이 된다. 이와 같이, 본 발명의 소결체는, 착색제를 포함하고 있음에도 불구하고, 안정화제나 착색제가 편석된 입자 및 이들 편석에 의해 생성된 이상성장입자를 지니지 않는다.
- [0095] 본 발명의 소결체는, 전광선투과율이 25% 이상, 또한 28% 이상, 그리고 또한 31% 이상이다. 전광선투과율이 25% 이상임에 의해, 앞니용 의치로서 적당한 투광성을 지닌다. 한편, 전광선투과율은 40% 미만, 또한 36.5% 이하, 그리고 또한 35% 이하, 그리고 또한 34.7% 이하이다. 전광선투과율이 40% 이상이면 투광성이 지나치게 높아진다.
- [0096] 본 발명의 소결체의 시료 두께 1.0mm에 있어서의 D65 광선에 대한 전광선투과율(이하, 「D65 투과율」이라고도 함)로서, 예를 들면, 30% 이상 45% 이하, 또한 32% 이상 45% 이하, 그리고 또한 32% 이상 44% 미만, 그리고 또한 32% 이상 42% 미만을 들 수 있다. 이에 의해, 천연의 앞니와 같은 정도의 심미성이 얻어지기 쉬워진다. 특히 바람직한 D65 투과율은, 본 발명의 소결체의 색조에 따라 다르지만, 예를 들면, 적갈색빛이 강한 앞니의 색조일 경우 D65 투과율이 32% 이상 45% 이하인 것, 적황색빛이 강한 앞니의 색조일 경우 D65 투과율이 37% 이상 45% 이하인 것, 회색이 강한 앞니의 색조일 경우 D65 투과율이 30% 이상 43% 이하인 것, 그리고 적회색빛이 강한 앞니의 색조일 경우 D65 투과율이 35% 이상 40% 이하인 것을 들 수 있다.
- [0097] 본 발명의 소결체는, L*a*b*표색계에 있어서의 명도(L*)(이하, 간단히 「명도(L*)」 또는 「L*」이라고도 함)가 43 이상 60 이하, 또한 45 이상 59 이하인 것이 바람직하다.
- [0098] 적당한 투광성을 지니고, 또한, 명도(L*)가 이 범위인 것에 의해, 본 발명의 소결체가 자연의 앞니와 동등한 심미성을 지닌다. 또, 본 발명의 소결체에 있어서는 명도(L*)의 값이 작아질수록, 전광선투과율은 낮아지는 경향이 있다.
- [0099] 본 발명의 소결체는, L*a*b*표색계에 있어서의 색상(a*)(이하, 간단히 「색상(a*)」 또는 「a*」이라고도 함)이 -5 이상 5 이하, 또한 -4 이상 4 이하, 그리고 또한 -3 이상 3 이하인 것이 바람직하다.
- [0100] 또, 색상(a*)이 이 범위이고, 또한, L*a*b*표색계에 있어서의 색상(b*)(이하, 간단히 「색상(b*)」 또는 「b*」이라고도 함)이 2 이상 20 이하, 또한 3 이상 19 이하, 그리고 또한 4 이상 18 이하인 것이 바람직하다.
- [0101] 본 발명의 소결체의 색조는 명도(L*), 색상(a*) 및 (b*)로 규정된다. 여기서, 명도(L*)값이 커지면 색조는 밝아지고, 반대로 (L*)값이 작아지면 색조는 어두워진다. 또한, 본 발명의 소결체에 있어서의 색조는, 소결체를 투과한 광과 소결체를 반사한 광을 집광하여 측정되는 값이다. 그 때문에, 소결체의 두께나 투광성 이 변화되면, 색조도 변화된다. 따라서, 본 발명의 소결체의 색조는, 투광성을 지니지 않는 불투명 지르코니아 소결체의 색조나, 투광성이 본 발명의 투광성보다 낮은 소결체의 색조를 지니는 소결체의 명도(L*), 색상(a*) 및 (b*)에 의해 구해지는 색조와는 다른 심미성을 부여한다. 본 발명에 있어서, 색조는 JISZ8729에 준거한 방법에 의해서 측정되는 L*a*b*표색계에 있어서의 L*a* 및 b*가면 된다.
- [0102] 또, 본 발명의 소결체는, 함수환경 하에 폭로하기 전후의 색조의 변화가 적은 것이 바람직하다. 앞니는 사람의 표정이나 인상에 큰 영향을 준다. 본 발명의 소결체가 함수환경 하에 폭로하기 전후의 색조변화가 적으므로, 이것을 앞니용 의치로서 사용했을 경우에, 심미성의 변화를 이유로 하는 의치의 재교환이 불필요해진다. 또한, 본 발명의 소결체를 앞니용 의치로서 장기간 사용한 경우이더라도, 환자의 표정이나 인상을 급격하게 변하게 할 우려가 없다. 이에 의해, 앞니용 의치를 사용하는 환자의 정신적 육체적 부담이 적어진다.
- [0103] 본 발명에 있어서, 함수환경 하에 폭로하기 전후의 색조의 변화량의 지표로서, 이하의 식으로 구해지는 색조차 (ΔE)를 이용할 수 있다.

[0104]
$$\Delta E = (\Delta L^*^2 + \Delta a^*^2 + \Delta b^*^2)^{1/2}$$

[0105] 상기 식에 있어서, ΔE는 140℃의 열수에 침지하기 전후의 소결체의 색조차이고, ΔL*, Δa* 및 Δb*는, 각각, 140℃의 열수에 침지하기 전후의 소결체의 명도(L*), 색상(a*) 및 색상(b*)의 차이이다.

[0106] 본 발명의 소결체는, ΔE가 2.0 이하, 또한 1.0 이하인 것이 바람직하다. ΔE가 2.0 이하임으로써, 육안에서의 심미성의 차이를 인식할 수 없게 된다. 또한, ΔE가 1.0 이하임으로써, 사용 전후의 소결체를 대비시킨 경우에도, 육안에서의 심미성의 변화가 인식되기 어려워진다. 본 발명의 소결체는, 보다 장기간의 사용에 있어서도 심미성의 변화가 적은 것이 바람직하고, 상기 ΔE는, 140℃의 열수에 20시간 이상 침지시킨 경우의 값인 것이 바람직하고, 140℃의 열수에 70시간 이상 침지시킨 경우의 값인 것이 보다 바람직하다. 예를 들면, 본 발명의 소결체를 140℃의 열수에 24시간 침지시킨 경우, ΔE는 0 이상 0.5 이하, 또한 0.1 이상 0.4 이하인 것을 들 수 있다. 본 발명의 소결체를 140℃의 열수에 72시간 침지시킨 경우, ΔE는 0 이상 1.0 이하, 또한 0.1 이상 0.8 이하인 것을 들 수 있다.

[0107] 본 발명의 소결체의 L*, a* 및 b*는 상기의 L*, a* 및 b*의 범위인 것이 바람직하다. L*, a* 및 b*가 상기의 범위임에 의해, 본 발명의 소결체가, 각종 자연치의 색조조건분(이하, 「셰이드 가이드」라고도 함)과 동등한 색조를 지닌다. 셰이드 가이드로서, VITA사의 셰이드 가이드 「VITAPAN(등록상표) classical」(이하, 「VITA셰이드」라고도 함)이나, 쇼후사(SHOFU INC.) 제품인 「빈티지하로 NCC 셰이드 가이드」를 예시할 수 있다. 셰이드 가이드의 종류에 따라 심미성은 다르지만, 본 발명의 소결체는 특히 VITA 셰이드와 동등한 색조를 나타내는 것이 바람직하다.

[0108] 이와 같이, 본 발명의 소결체는, 자연치의 색조에 더하여, 적당한 투광성을 겸비한다. 그 때문에, 본 발명의 소결체는 특히 천연의 앞니와 마찬가지로의 심미성을 지닌다.

[0109] 본 발명의 소결체는, 강도가 500MPa 이상, 또한 600MPa 이상, 그리고 또한 600MPa 이상 1200MPa 이하이다. 앞니용 의치로서 사용할 경우, 천연의 앞니와의 강도차가 지나치게 크면, 서로 맞물리는 자연치의 에나멜질이 손상될 우려가 있다. 그 때문에, 본 발명의 소결체의 강도는 1000MPa 이하인 것이 바람직하고, 500MPa 이상 850MPa 이하인 것이 보다 바람직하며, 650MPa 이상 850MPa 이하인 것이 더욱 바람직하고, 650MPa 이상 800MPa 이하, 또한 650MPa 이상 750MPa 이하인 것이 특히 바람직하다. 또, 본 발명에 있어서의 강도는 굽힘강도, 특히 3점 굽힘강도, 또한 JIS R 1601에 준거해서 측정된 3점 굽힘강도이다.

[0110] 지르코니아 소결체는, 수분함유환경 하에 노출되면 결정상 중에 단사정상이 생성된다. 단사정상이 생성된 경우, 심미성이 크게 변화된다. 본 발명의 소결체는, 수분함유환경 하에 노출된 경우에도, 단사정상이 생성되기 어려운 것이 바람직하다. 그 때문에, 본 발명의 소결체는, 140℃의 열수 중에 24시간 침지(이하, 「열수처리」라고도 함)시킨 후의 단사정상률(이하, 「M상률」이라고도 함)이 10% 이하, 또한 5% 이하, 그리고 또한 3% 이하, 그리고 또한 1% 이하인 것이 바람직하다. M상률은 지르코니아 소결체의 수분함유환경 하에서의 열화의 지표가 된다. M상률이 이 범위임으로써 앞니용 의치로서 보다 장기간 사용할 수 있다.

[0111] 여기서, M상률은, 소결체의 경면 부분에 대해서 XRD 측정을 행하고, 단사정상의 (111) 및 (11-1)면, 정방정상의 (111)면, 입방정상의 (111)면의 회절강도를 각각 구하여, 이하의 식에 의해 산출된 값이다.

[0112]
$$f_m = \{I_m(111)+I_m(11-1)\} / \{I_m(111)+I_m(11-1)+I_t(111)+I_c(111)\} \times 100$$

[0113] 상기 식에 있어서, f_m은 단사정상률(%), I_m(111)은 단사정상(111)면의 XRD 피크의 강도, I_m(11-1)은 단사정상(11-1)면의 XRD 피크의 강도, I_t(111)은 정방정상(111)면의 XRD 피크의 강도, 그리고 I_c(111)은 입방정상(111)면의 XRD 피크의 강도이다.

[0114] 또한, 열수처리의 처리 시간이 길수록 소결체의 수열열화는 촉진된다. 그 때문에, 본 발명의 소결체는, 140℃의 열수 중에 72시간 침지시킨 후의 M상률이 15% 이하, 또한 10% 이하, 그리고 또한 5% 이하, 그리고 또한 2% 미만, 그리고 또한 1% 이하인 것이 바람직하다. 이에 의해, 장기간, 구강내 환경 하에서 사용된 경우이더라도, 본 발명의 소결체의 심미성이 변화되기 어려워진다.

[0115] 그리고, M상률은 낮은 것이 바람직하지만, 현실적으로 수열환경 하에서 단사정상이 생성되지 않는 지르코니아 소결체는 존재하지 않는다. 그 때문에, 본 발명의 소결체의 M상률은 0% 초과로 된다.

[0116] 본 발명의 소결체는, 140℃의 열수 중에 24시간 침지시킨 후의 단사정상의 전이 깊이(이하, 간단히 「전이 깊이」라고도 함)가 5μm 이하, 또한 3μm 이하인 것이 바람직하다. 전이 깊이는, 수열환경 하에 있어서의 지르코니아

소결체의 열화의 지표로 할 수 있다. 즉, 전이 깊이가 작음으로써, 치과재료로서 장기간 사용해도 열화되기 어려운 것에 대한 지표가 된다. 전이 깊이는, 소결체의 단면을 주사형 전자현미경(SEM) 등으로 관찰할 수 있다.

- [0117] 본 발명의 소결체는, 140℃의 열수 중에 72시간 침지시킨 후의 전이 깊이가 10 μ m 이하, 또한 5 μ m 이하인 것이 바람직하다.
- [0118] 다음에, 본 발명의 소결체의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0119] 본 발명의 소결체는, 이트리아를 4.0mol% 초과 6.5mol% 이하, 어비아를 0.25mol% 미만, 알루미늄 화합물을 Al₂O₃ 환산으로 0.1중량% 미만, 철 화합물을 Fe₂O₃ 환산으로 2000중량ppm 미만, 그리고 코발트 화합물을 CoO 환산으로 0.01중량% 미만 함유하는 지르코니아 분말 조성물을 성형해서 성형체를 얻는 성형 공정, 상기 성형체를 상압 하에서 1400 내지 1600℃에서 소결하는 소결 공정을 포함하는 제조 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0120] 보다 바람직하게는, 본 발명의 소결체는, 0mol% 초과 0.25mol% 미만의 어비아 또는 CoO 환산으로 0중량% 초과 0.01중량% 미만의 코발트 화합물 중 적어도 어느 하나와, 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아, Fe₂O₃ 환산으로 0중량ppm 초2000중량ppm 미만의 철 화합물 및 Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.1중량% 미만의 알루미늄 화합물을 포함하는 지르코니아 분말 조성물을 성형해서 성형체를 얻는 성형 공정과, 해당 성형체를 상압 하에서 1400℃ 이상 1600℃ 이하로 소결하는 소결 공정을 포함하는 제조 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0121] 성형 공정에 제공되는 지르코니아 분말 조성물(이하, 간단히 「분말 조성물」이라고도 함)은, 이트리아를 4.0mol% 초과 6.5mol% 이하, 어비아를 0.25mol% 미만, 철 화합물을 Fe₂O₃ 환산으로 2000중량ppm 미만, 산화코발트를 CoO 환산으로 0.01중량% 미만, 그리고 알루미늄 화합물을 Al₂O₃ 환산으로 0.1중량% 미만 함유하는 지르코니아 분말 조성물이다.
- [0122] 바람직한 분말 조성물로서, 이하 중 어느 하나를 들 수 있다.
- [0123] A) 0mol% 초과 0.25mol% 미만의 어비아 또는 CoO 환산으로 0중량% 초과 0.01중량% 미만의 코발트 화합물 중 적어도 어느 하나와, 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아, Fe₂O₃ 환산으로 0중량ppm 초과 2000중량ppm 미만의 철 화합물 및 Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.1중량% 미만의 알루미늄 화합물을 포함하는 지르코니아 분말 조성물.
- [0124] B) 0mol% 초과 0.25mol% 미만의 어비아, CoO 환산으로 0중량% 초과 0.01중량% 미만의 코발트 화합물, 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아, Fe₂O₃ 환산으로 0중량ppm 초과 2000중량ppm 미만의 철 화합물 및 Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.1중량% 미만의 알루미늄 화합물을 포함하는 지르코니아 분말 조성물.
- [0125] 특히 바람직한 분말 조성물로서, 이하의 분말 조성물을 들 수 있다.
- [0126] C) Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말, Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물 및 Fe₂O₃ 환산으로 2000ppm 이상 3000ppm 이하의 철 화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말, Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물 및 CoO 환산으로 0.03중량% 이상 0.05중량% 이하의 코발트 화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말, 달하고, Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 화합물을 함유하고, 잔부가 2mol% 초과 5mol% 이하의 어비아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말로 이루어진 군 중 적어도 2종을 포함하는 분말 조성물. 해당 분말 조성물은, 0mol% 초과 0.25mol% 미만의 어비아 또는 CoO 환산으로 0중량% 초과 0.01중량% 미만의 코발트 중 적어도 어느 하나와, 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아, Fe₂O₃ 환산으로 0중량ppm 초과 2000중량ppm 미만의 철 및 Al₂O₃ 환산으로 0중량% 초과 0.1중량% 미만의 알루미늄을 포함하고 잔부가 지르코니아인 지르코니아 분말 조성물인 것이 바람직하다.
- [0127] 분말 조성물은 지르코니아 분말을 포함한다. 지르코니아 분말은, 안정화된 지르코니아 분말인 것이 바람직하고, 이트리아 또는 어비아 중 적어도 어느 하나로 안정화된 지르코니아 분말인 것이 보다 바람직하다. 지르코니아 분말은 0.25mol% 미만의 어비아 또는 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아 중 적어도 어느 하나로 안정화된 지르코니아 분말인 것이 특히 바람직하다.

- [0128] 얻어지는 소결체의 밀도가 높아지기 때문에, 분말 조성물 중의 지르코니아 분말은, 결정자 직경이 340 내지 420 Å, 또한 350 내지 410Å인 것이 바람직하다.
- [0129] 여기에서, 분말 조성물에 포함되는 지르코니아 분말의 바람직한 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0130] 분말 조성물에 포함되는 지르코니아 분말은, 예를 들면, 지르코늄 염수 용액의 가수분해에 의해 수화지르코니아 졸을 얻는 가수분해공정, 얻어진 수화지르코니아졸을 건조시켜 건조분말을 얻는 건조 공정 및 건조분말을 가소하여 가소분말을 얻는 가소공정을 포함하는 제조 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0131] 가수분해공정에서는, 지르코늄염을 가수분해하여 수화지르코니아졸을 얻는다. 가수분해공정에 있어서의 지르코늄염은 수용성의 지르코늄 화합물이면 된다. 바람직한 지르코늄염으로서, 옥시염화지르코늄, 질산 지르코닐, 염화지르코늄 및 황산 지르코늄으로 이루어진 군 중 적어도 1종, 및 수산화지르코늄과 산의 혼합물을 들 수 있으며, 옥시염화지르코늄인 것이 바람직하다.
- [0132] 건조 공정에서는, 얻어진 수화지르코니아졸을 건조시킨다. 어비아 또는 이트리아 중 적어도 어느 하나로 안정화된 지르코니아 분말로 할 경우, 수화지르코니아졸에, 이트륨 화합물 또는 에르븀 화합물 중 적어도 어느 하나를 혼합하고, 이것을 건조시키는 것이 바람직하다.
- [0133] 수화지르코니아졸에 혼합하는 이트륨 화합물은, 산에 용해되고, 또한, 소결 후에 이트리아가 되는 것이면 된다. 이트륨 화합물로서 염화이트륨, 질산 이트륨 및 산화이트륨으로 이루어진 군 중 적어도 1종, 또한 염화이트륨 또는 산화이트륨 중 적어도 어느 하나를 들 수 있다.
- [0134] 이트륨 화합물은, 수화지르코니아졸 중의 지르코니아(ZrO_2)에 대한 Y_2O_3 함유량으로서 4mol% 초과 6.5mol% 이하, 또한 4.6mol% 이상 6mol% 이하, 그리고 또한 5mol% 이상 6mol% 미만, 그리고 또한 5.1mol% 이상 5.5mol% 이하가 되도록, 수화지르코니아졸에 혼합하면 된다.
- [0135] 수화지르코니아졸에 혼합하는 에르븀 화합물은, 산에 용해되고, 또한, 소결 후에 어비아가 되는 것이면 된다. 에르븀 화합물로서 염화에르븀, 질산 에르븀 및 산화에르븀으로 이루어진 군 중 적어도 1종, 또한 염화이트륨 또는 산화이트륨 중 적어도 어느 하나를 들 수 있다.
- [0136] 에르븀 화합물은, 수화지르코니아졸 중의 지르코니아(ZrO_2)에 대한 Er_2O_3 함유량으로서 0mol% 이상, 또한 0mol% 초과, 그리고 또한 0.03mol% 이상이면 된다. 또한 에르븀 화합물은 Er_2O_3 함유량으로서, 0mol% 이상 0.25mol% 미만, 또한 0mol% 이상 0.22mol% 이하, 그리고 또한 0mol% 초과 0.22mol% 이하가 되도록 수화지르코니아졸에 혼합하면 된다.
- [0137] 가소 공정에서는, 건조 공정에서 얻어진 수화지르코니아졸의 건조분말을 가소시켜, 가소분말을 얻는다. 이것에 의해, 지르코니아 분말이 얻어진다. 얻어지는 지르코니아 분말의 응집성 및 입자의 입경으로부터, 가소 온도는 1050 내지 1250℃, 또한 1100 내지 1200℃, 그리고 또한 1100 내지 1180℃인 것이 바람직하다. 특히 바람직한 가소 온도는 1150℃ 초과 1180℃ 이하, 또한 1155℃ 이상 1180℃ 이하이다.
- [0138] 얻어진 지르코니아 분말은 필요에 따라서 분쇄해도 되고, 알루미늄 화합물, 철 화합물 및 코발트 화합물로 이루어진 군 중 적어도 1종(이하, 「첨가 화합물」이라고도 함)과 지르코니아 분말을 혼합한 지르코니아 혼합 분말로서 분쇄하는 것이 바람직하다. 첨가 화합물과 지르코니아 분말을 동시에 분쇄하는 것에 의해, 이들이 보다 균일하게 혼합된다. 특히, 첨가 화합물로서 물에 불용인 화합물을 사용할 경우, 첨가 화합물과 지르코니아 분말을 혼합한 후에, 분쇄하는 것이 바람직하다.
- [0139] 이트륨 화합물 또는 에르븀 화합물 중 적어도 어느 하나(이하, 「안정화제 원료」라고도 함)는, 지르코니아 분말의 분쇄 시에 혼합해도 된다. 그러나, 분쇄 시에 혼합하는 안정화제 원료는, 소결 공정에 있어서 소결체 중에 편석되기 쉽다. 그 때문에, 안정화제 원료는, 수화지르코니아졸에 혼합하고, 건조 및 가소시킴으로써, 지르코니아에 고용시키는 것이 바람직하고, 분쇄 시에 혼합하지 않는 편이 바람직하다.
- [0140] 분쇄 시간, 성형성 및 소결성의 관점에서, 분쇄 처리는, 평균입경이 0.40 내지 0.50 μm , 나아가서는 0.40 내지 0.45 μm 가 되도록 분쇄하는 것이 바람직하다.
- [0141] 분말 조성물은, 철 화합물 및 알루미늄 화합물을 함유하고, 또한, 필요에 따라서 코발트 화합물을 함유한다. 또, 이하에 있어서, 철 화합물, 코발트 화합물 및 알루미늄 화합물의 함유량은, 각각 Fe_2O_3 , CoO 또는 Al_2O_3 로서 환산해서 구한 값이다.

- [0142] 분말 조성물은 철 화합물을 Fe_2O_3 환산으로 2000ppm 미만 함유한다. 철 화합물은, 철을 함유하고, 소결 후에 산화철이 되는 것이면 된다. 철 화합물은, 염화철, 질산철, 산화철 및 산화 수산화철로 이루어진 군 중 적어도 1종, 또한 산화철 또는 산화 수산화철 중 적어도 어느 하나를 예시할 수 있다.
- [0143] 철 화합물은, 2000ppm(0.2중량%) 미만, 또한 1800ppm(0.18중량%) 이하, 그리고 또한 1600ppm(0.16중량%) 이하, 그리고 또한 1500중량ppm 이하, 그리고 또한 1000중량ppm 이하가 되도록 혼합하는 것이 바람직하다. 분말 조성물은 철 화합물을 함유하고 있으면 되고, 철 화합물의 함유량이 0중량ppm 초과이면 된다. 철 화합물의 함유량은 50중량ppm(0.005중량%) 이상, 또한 500중량ppm 이상, 그리고 또한 600중량ppm 이상, 그리고 또한 700중량ppm 이상, 그리고 또한 800중량ppm 초과를 들 수 있다.
- [0144] 보다 바람직한 철 화합물의 함유량으로서, 500중량ppm 이상 2000중량ppm 미만, 또한 500중량ppm 이상 1450중량ppm 이하, 그리고 또한 700중량ppm 이상 1450중량ppm 이하, 그리고 또한 800중량ppm 초과 1450중량ppm 이하를 들 수 있다.
- [0145] 분말 조성물은 코발트 화합물을 CoO 환산으로 0.01중량% 미만, 또한 0.008중량% 미만, 그리고 또한 0.006중량% 이하 함유한다. 코발트 함유량은 0중량% 이상이면 되지만, 본 발명의 소결체가 코발트 화합물을 포함할 경우, 0중량% 초과, 또한 0.0003중량% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 코발트 화합물의 함유량으로서, 예를 들면, 0중량% 이상 0.006중량% 이하, 또한 0중량% 초과 0.006중량% 이하, 그리고 또한 0중량% 초과 0.0055중량% 이하, 그리고 또한 0중량% 이상 0.0055중량% 이하를 들 수 있다.
- [0146] 코발트 화합물은, 코발트를 함유하고, 소결 후, 산화코발트가 되는 것이면 된다. 코발트 화합물로서, 염화코발트, 질산 코발트 및 산화코발트로 이루어진 군 중 적어도 1종, 또한 산화코발트를 들 수 있다. 코발트 화합물은, 0.01중량% 미만의 산화코발트, 또한 0중량% 초과 0.01중량% 이하의 산화코발트, 그리고 또한 0중량% 초과 0.006중량% 이하의 산화코발트인 것이 바람직하다.
- [0147] 분말 조성물은 알루미늄 화합물을 Al_2O_3 환산으로 0.1중량% 미만, 바람직하게는 0.07중량% 이하 함유한다. 알루미늄 화합물은 알루미늄을 함유하고, 소결 후에 알루미늄이 되는 것이면 된다. 알루미늄 화합물로서, 알루미늄, 수화알루미나, 알루미나졸, 수산화알루미늄, 염화알루미늄, 질산 알루미늄, 및 황산 알루미늄으로 이루어진 군 중 적어도 1종, 또한 알루미늄, 수화알루미나 및 알루미나졸의 군으로 이루어진 적어도 1종, 그리고 또한 알루미늄, 그리고 또한 α -알루미나를 들 수 있다. 분말 조성물은, 알루미늄 화합물을 0.1중량% 미만, 바람직하게는 0.07중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.055중량% 이하 함유하는 것이 보다 바람직하다. 보다 바람직한 알루미늄 화합물의 함유량으로서, 0.045중량% 이상 0.055중량% 이하를 들 수 있다.
- [0148] 분말 혼합물은, 이트리아 화합물, 지르코니아 분말, 철 화합물 및 알루미늄 화합물, 및 필요에 따라서 코발트 화합물 또는 에르븀 화합물 중 적어도 어느 하나를 혼합함으로써 얻어진다. 예를 들면, 지르코니아 분말과, 에르븀 화합물, 이트륨 화합물, 알루미늄 화합물, 코발트 화합물, 및 철 화합물과 목적으로 하는 조성물이 되도록 혼합해서 분말 조성물로 해도 된다. 또한, 이트리아 또는 어비아 중 적어도 어느 하나로 안정화된 지르코니아 분말에 필요량의 철 화합물, 코발트 화합물 및 알루미늄 화합물을 혼합해서 분말 조성물로 해도 된다. 또한, 각 착색제를 함유하는 착색 지르코니아 혼합 분말을 몇 종류 제조하고, 소망의 조성물이 되도록 해당 착색 지르코니아 혼합 분말을 혼합하여, 분말 조성물로 해도 된다.
- [0149] 보다 구체적인 분말 조성물로서, 예를 들면, 이하의 방법에 의해 얻어지는 분말 조성물을 들 수 있다.
- [0150] 5.5mol%의 이트리아로 안정화한 지르코니아 분말에, 0.05중량%의 알루미나를 혼합한 혼합 분말(이하, 「분말1」이라고 함), 및 3.2mol%의 어비아로 안정화한 지르코니아 분말에, 0.05중량%의 알루미나를 혼합한 혼합 분말(이하, 「분말2」라고 함)을 각각 제조한다. 또, 5.5mol%의 이트리아로 안정화한 지르코니아 분말에 Fe_2O_3 환산으로 2500ppm의 철 화합물 및 0.05중량%의 알루미나를 혼합한 혼합 분말(이하, 「분말3」이라고 함)과, 마찬가지로의 지르코니아 분말에 CoO 환산으로 0.04중량%의 코발트 화합물 및 0.05중량%의 알루미나를 혼합한 혼합 분말(이하, 「분말4」라고 함)을 각각 제조한다.
- [0151] Er_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO 의 함유량이 목적으로 하는 함유량이 되도록, 분말 1 내지 4를 균일해질 때까지 혼합하여 분말 조성물로 한다. 분말 1 내지 4의 혼합 비율을 조정함으로써 VITA세이드의 색조를 나타내는 소결체가 얻어지는 분말 조성물로 할 수 있다.
- [0152] 분말 조성물은, BET 비표면적이 7 내지 13 m^2/g , 또한 8 내지 12 m^2/g , 그리고 또한 10 내지 12 m^2/g 인 것이 바람직하다.

직하다. BET 비표면적이 $7\text{m}^2/\text{g}$ 이상이면 분쇄하기 쉬운 분말이 된다. 또한, BET 비표면적이 $13\text{m}^2/\text{g}$ 이하이면 얻어지는 소결체의 밀도가 낮아지기 어려워진다.

- [0153] 분말 조성물은, 분무조분 분말과립(이하, 간단히 「과립」이라고도 칭함)인 것이 바람직하고, 유기 바인더를 포함하는 과립인 것이 바람직하다. 지르코니아 분말 조성물을 과립으로 함으로써, 성형체를 형성할 때의 분말의 유동성이 높아져, 성형체로부터 기공이 배제되기 쉬워진다. 이에 의해, 소결체 내에 거품이 생성되기 어려워진다.
- [0154] 유기 바인더는, 일반적으로 이용되는 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티레이트, 왁스, 아크릴계 등의 유기 바인더를 들 수 있다. 그 중에서도 분자 중에 카복실기 또는 그 유도체(예를 들면, 염, 특히 암모늄염 등)를 지니는 아크릴계가 바람직하다. 아크릴계의 유기 바인더로서, 예를 들면, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 아크릴산 공중합체, 메타크릴산 공중합체나 그 유도체를 들 수 있다. 유기 바인더의 첨가량은, 지르코니아 분말 슬러리 중의 지르코니아 분말 조성물에 대하여, 0.5 내지 10중량%, 또한 1 내지 5중량%가 바람직하다.
- [0155] 성형 공정에 있어서 제공하는 특히 바람직한 분말 조성물(이하, 「본 발명의 분말 조성물」이라고도 함)은, 같은 정도의 열수축 속도를 지니는 분말로 이루어진 분말 조성물을 들 수 있다. 본 발명의 분말 조성물이, 같은 정도의 열수축 속도를 지니는 분말로 이루어짐으로써, 실질적으로, 분말 조성물 중의 각 분말의 비율을 조정하는 것만으로, 얻어지는 소결체의 심미성을 미세하게 제어할 수 있다. 이것에 의해, 천연의 앞니의 심미성을 지니고, 또한, 세이드 가이드의 일련의 색조를 지니는 소결체를 보다 용이하게 제조할 수 있다.
- [0156] 같은 정도의 열수축 속도를 지니는 분말로 이루어지고, 또한, 천연앞니의 심미성을 지니는 소결체가 얻어지는 분말 조성물로서, 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말(이하, 「Al-Y 함유 ZrO_2 분말」이라고도 함), 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 및 Fe_2O_3 환산으로 2000ppm 이상 3000ppm 이하의 철 화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말(이하, 「Fe-Al-Y 함유 ZrO_2 분말」이라고도 함), 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄 및 CoO 환산으로 0.03중량% 이상 0.05중량% 이하의 코발트 화합물을 함유하고, 잔부가 4mol% 초과 6.5mol% 이하의 이트리아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말(이하, 「Co-Al-Y 함유 ZrO_2 분말」이라고도 함), 및 0중량% 초과 0.09중량% 미만의 알루미늄을 함유하고, 잔부가 2mol% 초과 5mol% 이하의 어비아로 안정화된 지르코니아인 지르코니아 혼합 분말(이하, 「Al-Er 함유 ZrO_2 분말」이라고도 함)로 이루어진 군 중 적어도 2종을 포함하는 지르코니아 분말 조성물을 들 수 있다.
- [0157] 본 발명의 분말 조성물에 있어서, Al-Y 함유 ZrO_2 분말, Fe-Al-Y 함유 ZrO_2 분말, Co-Al-Y 함유 ZrO_2 분말은, 각각 알루미늄 함유량이 0.045중량% 이상 0.055중량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, Al-Y 함유 ZrO_2 분말, Fe-Al-Y 함유 ZrO_2 분말, Co-Al-Y 함유 ZrO_2 분말 중에는, 각각 지르코니아가 4.6mol% 이상 6mol% 이하, 또한 5mol% 이상 6mol% 미만, 그리고 또한 5.1mol% 이상 5.5mol% 이하의 이트리아로 안정화되어 있는 것이 바람직하다. 또한, Al-Er 함유 ZrO_2 분말 중의 지르코니아는, 2mol% 초과 4.5mol% 이하, 또한 2.5mol% 이상 4mol% 이하, 그리고 또한 2.5mol% 이상 3.5mol% 이하의 어비아로 안정화되어 있는 것이 바람직하다.
- [0158] Fe-Al-Y 함유 ZrO_2 분말 중의 철 화합물의 함유량은, Fe_2O_3 환산으로 2200ppm 이상 2800ppm 이하, 또한 2300ppm 이상 2600ppm 이하인 것이 바람직하다.
- [0159] 본 발명의 분말 조성물에 있어서, Al-Er 함유 ZrO_2 분말의 BET 비표면적은, Al-Y 함유 ZrO_2 분말, Fe-Al-Y 함유 ZrO_2 분말 및 Co-Al-Y 함유 ZrO_2 분말의 BET 비표면적보다도 커도 된다. Al-Er 함유 ZrO_2 분말의 BET 비표면적은, Al-Y 함유 ZrO_2 분말, Fe-Al-Y 함유 ZrO_2 분말 및 Co-Al-Y 함유 ZrO_2 분말의 비교표면적보다도 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 큰 것을 들 수 있다. 또, 본 발명의 분말 조성물에 있어서, Al-Y 함유 ZrO_2 분말, Fe-Al-Y 함유 ZrO_2 분말 및 Co-Al-Y 함유 ZrO_2 분말은, BET 비표면적이 $7\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $13\text{m}^2/\text{g}$ 미만, 또한 $8\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $11.5\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 그리고 또한 $8\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $10.5\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 바람직하다. 또, Al-Er 함유 ZrO_2 분말의 BET 비표면적은, 분말 조성물 중의 다른 분말보다도 큰 것이 바람직하고, $9\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $14\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 또한 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $14\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 바람직하다.
- [0160] 그리고, 본 발명의 분말 조성물에 있어서, Al-Y 함유 ZrO_2 분말, Fe-Al-Y 함유 ZrO_2 분말, Co-Al-Y 함유 ZrO_2

분말 및 Al-Er 함유 ZrO₂ 분말로 이루어진 균 중 적어도 1개 이상이 과립인 것이 바람직하고, 평균 과립 직경이 48 μ m 미만, 또한 30 μ m 이상 48 μ m 미만, 그리고 또한 40 μ m 이상 45 μ m 이하의 과립인 것이 바람직하다.

[0161] 또, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 소결체, 특히 본 발명의 분말 조성물을 이용하여 얻어지는 소결체는, 그 이론밀도를, 분말 조성물 중의 Al-Y 함유 ZrO₂ 분말, Fe-Al-Y 함유 ZrO₂ 분말, Co-Al-Y 함유 ZrO₂ 분말 및 Al-Er 함유 ZrO₂ 분말의 각 비율 및 이들의 각 혼합 분말로부터 얻어졌다고 가정된 소결체의 이론밀도로부터, 이하의 식에 의해 구해도 된다 .

[0162]
$$\rho_0 = 100 / [(w / \rho_w) + (y / \rho_y) + (g / \rho_g) + (100 - w - y - g) / \rho_p] \cdots (3)$$

[0163] (3)식에 있어서, ρ_0 은 본 발명의 소결체의 이론밀도(g/cm³), w는 본 발명의 분말 조성물 중의 Al-Y 함유 ZrO₂ 분말의 중량비율(중량%), y는 본 발명의 분말 조성물 중의 Fe-Al-Y 함유 ZrO₂ 분말의 중량비율(중량%), g는 본 발명의 분말 조성물 중의 Co-Al-Y 함유 ZrO₂ 분말의 중량비율(중량%), ρ_w 는 Al-Y 함유 ZrO₂ 분말로부터 얻어지는 소결체의 이론밀도(g/cm³), ρ_y 는 Fe-Al-Y 함유 ZrO₂ 분말로부터 얻어지는 소결체의 이론밀도(g/cm³), ρ_g 는 Co-Al-Y 함유 ZrO₂ 분말로부터 얻어지는 소결체의 이론밀도(g/cm³) 및 ρ_p 는 Al-Er 함유 ZrO₂ 분말로부터 얻어지는 소결체의 이론밀도(g/cm³)이다.

[0164] (3)식에 있어서, Al-Er 함유 ZrO₂ 분말로부터 얻어지는 소결체의 이론밀도는, 해당 혼합 분말을 1350 내지 1500 °C에서 2시간 이상 소결한 후, 150MPa, 1300 내지 1450 °C에서 1시간 이상 HIP 처리해서 얻어지는 소결체의 밀도를 이론밀도로 해도 된다. 또한, 다른 혼합 분말로부터 얻어지는 소결체의 이론밀도는, (1)식으로부터 구하는 것이 간편하다.

[0165] 예를 들면, Al-Y 함유 ZrO₂ 분말로서, 0.05중량%의 알루미늄을 함유하고, 잔부가 5.5mol% 이트리아 함유 지르코니아로 이루어진 지르코니아 혼합 분말로 소결체를 제조한 경우, 해당 소결체의 이론밀도는, (1)식으로부터, 6.0508g/cm³라고 할 수 있다.

[0166] 마찬가지로, Fe-Al-Y 함유 ZrO₂ 분말로서, 0.05중량%의 알루미늄 및 2500ppm의 철 화합물을 함유하고, 잔부가 5.5mol% 이트리아 함유 지르코니아로 이루어진 혼합 분말로 소결체를 제조한 경우, 소결체의 이론밀도는, (1)식으로부터, 6.0485g/cm³라고 할 수 있다.

[0167] 마찬가지로, Co-Al-Y 함유 ZrO₂ 분말로서, 0.05중량%의 알루미늄 및 0.04중량%의 코발트 화합물을 함유하고, 잔부가 5.5mol% 이트리아 함유 지르코니아 지르코니아 혼합 분말로 소결체를 제조한 경우, 해당 소결체의 이론밀도는, 6.0509g/cm³라고 할 수 있다.

[0168] 또한, Al-Er 함유 ZrO₂ 분말로서, 0.05중량%의 알루미늄을 함유하고, 잔부가 3.2mol%의 어비아 안정화 지르코니아로 이루어진 지르코니아 혼합 분말로 소결체를 제조한 경우, 해당 소결체의 이론밀도는, 상기 1차 소성 및 HIP 처리에 의해 얻어진 소결체의 밀도(6.336g/cm³)라고 할 수 있다.

[0169] 본 발명의 제조 방법에서는, 분말 조성물을 성형하여 성형체를 얻는다. 성형 방법은 임의이지만, 프레스 성형, 냉간 정수압 프레스, 주입 성형, 시트 성형 및 사출 성형으로 이루어진 균 중 적어도 1종의 성형 방법을 들 수 있다.

[0170] 소결 공정에서는, 성형 공장에서 얻어진 성형체를, 상압 하에서, 소결온도 1400 내지 1600 °C에서 소결한다. 이에 의해, 본 발명의 소결체가 얻어진다.

[0171] 소결 공정에 있어서의 소결온도는 1400 °C 이상 1490 °C 이하, 또한 1410 °C 이상 1480 °C 이하, 그리고 또한 1410 °C 이상 1470 °C 이하인 것이 바람직하다.

[0172] 소결 공정에 있어서의 승압속도는, 800 °C/시간 이하, 또한 600 °C/시간 이하이다. 바람직한 승압속도로서 150 °C/시간 이상 800 °C/시간 이하, 또한 400도/시간 이상 700 °C/시간 이하를 들 수 있다. 이에 의해, 승압 과정에 있어서의 소결의 진행을 억제하고, 소결온도 하에서 성형체를 소결할 수 있다.

[0173] 소결온도에 있어서의 유지시간(이하, 간단히 「유지시간」이라고도 함)은, 소결온도에 따라 다르다. 유지시간으로서 5시간 이하, 또한 3시간 이하, 그리고 또한 2시간 이하를 예시할 수 있다.

- [0174] 본 발명의 소결체는 상압 하에서 소결한다. 상압 하에서의 소결이란, 성형체에 대하여 외면적인 힘을 가하지 않고 단지 가열하는 것에 의해 소결하는 방법(이하, 「상압 소결」이라고도 함)이다. 구체적인 상압 소결로서, 대기압 하에서의 소결을 들 수 있다.
- [0175] 소결 분위기는 환원성 분위기 이외의 분위기이면 된다. 소결 분위기는 환원성 분위기가 아니면 되고, 산소 분위기 또는 대기 분위기 중 적어도 어느 하나인 것이 바람직하고, 대기 분위기로 하는 것이 간편하다.
- [0176] 특히 바람직한 소결 공정으로서, 대기압 하, 승압속도 350℃/시간 이상 650℃/시간 이하, 소결온도 1400℃ 이상 1490℃ 이하로 소결하는 것을 들 수 있다.
- [0177] 소결 공정은, 상압 하에서의 소결만인 것이 바람직하다. 일반적으로, 투광성을 향상시키는 수단으로서, 상압 소결 후에, HIP 기타 가압 소결이나 SPS 등의 특수한 소결 방법을 사용하는 것을 들 수 있다. 그러나, 특수한 소결 방법은 제조 프로세스를 번잡하게 할 뿐만 아니라, 제조 비용이 상승하는 요인이 된다. 본 발명의 제조 방법, 특히 본 발명의 분말 조성물을 이용한 경우에 있어서는, 상압 하에서의 소결만이라도, 앞니용 의치로서 충분한 심미성 및 강도를 겸비한 착색 투광성 지르코니아 소결체를 얻을 수 있다.
- [0178] **실시예**
- [0179] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0180] (분말의 평균입경)
- [0181] 지르코니아 분말의 평균입경은, 마이크로트랙 입도 분포계(장치명: 9320-HRA, Honeywell사 제품)을 이용해서 측정하였다.
- [0182] 전처리로서, 시료분말을 증류수에 현탁시켜서 슬러리로 한 후, 이것을 초음파 호모지나이저(장치명: US-150T, 니혼세이키세이사쿠쇼(NIHONSEIKI KAISHA LTD.) 제품)를 이용해서 3분간 분산 처리하였다.
- [0183] (분말의 결정상)
- [0184] 분말 시료의 결정상은 XRD 측정에 의해 측정하였다. 얻어진 XRD 패턴으로부터, 분말 시료 중의 정방정 및 입방정의 상률(이하, 「T+C상률」이라고도 함)을 구하였다. T+C상률은 이하의 식으로부터 산출하였다.
- [0185] $T+C상률(\%) = 100 - fm(\%)$
- [0186] 상기 식에 있어서, fm은 단사상률이다.
- [0187] (과립의 평균과립직경)
- [0188] 과립 시료의 평균과립직경은, 체거름 시험 방법에 의해 구하였다.
- [0189] (소결체의 평균결정입경)
- [0190] 소결체 시료의 평균결정입경은, 전해 방출형 주사형 전자현미경(FESEM)에 의해 얻어진 SEM 사진으로부터 측면법(Planimetric Method)에 의해 구하였다. 즉, 경면연마한 소결체 시료를 열 에칭하고, 이것을 전해 방출형 주사형 전자현미경(장치명: JSM-T220, 니혼덴시(日本電子)사 제품)를 이용해서 관찰하였다. 얻어진 SEM 사진으로부터 측면법에 의해 평균 결정 입경을 산출하였다.
- [0191] (소결체의 밀도)
- [0192] 소결체의 실측밀도는 아르키메데스법으로 측정하였다.
- [0193] (전광선투과율)
- [0194] 소결체의 전광선투과율은, 분광광도계(장치명: V-650, 니혼분코사(JASCO Corporation) 제품)를 이용해서 측정하였다. 양면연마한 두께 1mm의 원판 형상의 소결체를 측정 시료로서 이용하고, 해당 시료에 파장 220 내지 850nm의 광을 투과시켜서, 적분구로 집광한 광을 측정하였다.
- [0195] (D65 투과율)
- [0196] D65 광원에서의 전광선투과율은, 탁도계(장치명: NDH2000, 니폰덴쇼쿠사(Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.) 제품)를 이용하여, JIS K 7361에 준거한 방법에 의해 측정하였다.
- [0197] 측정 시료는 600nm 투과율의 측정과 동일한 시료를 사용하였다.

- [0198] (색조)
- [0199] 소결체의 색조는, JISZ 8729에 준거한 방법에 의해 측정하였다. 측정에는, 색차계(장치명:Z-300, 니폰덴쇼쿠사(Nippon Denshoku Industries Co.,Ltd.) 제품)를 사용하였다.
- [0200] 측정 사용에는, 한쪽 면을 연마한 두께 2.8mm의 원판 형상의 소결체를 사용하였다. 색조의 측정은 해당 소결체의 연마면에 대해서 행하였다.
- [0201] (색조차)
- [0202] 140℃의 열수에 24시간 또는 72시간 침지한 후의 소결체 시료와, 침지 전의 소결체 시료의 색조를 상기 방법으로 측정하였다. 얻어진 색조의 값을 이용하여, 이하의 식에 의해 색조차(ΔE)를 구하였다.
- [0203]
$$\Delta E = (\Delta L^*^2 + \Delta a^*^2 + \Delta b^*^2)^{1/2}$$
- [0204] (강도)
- [0205] 소결체 시료의 강도로서 3점 굽힘 강도를 측정하였다. 측정은 JIS R 1601에 기재되어 있는 방법에 근거한 3점 굽힘 측정법으로 행하였다.
- [0206] 실시예 1 내지 16
- [0207] (알루미늄·이트리아 함유 지르코니아 과립분말의 합성)
- [0208] 옥시염화지르코늄 수용액을 가수분해반응시켜 수화지르코니아졸을 얻었다. 이트리아 농도가 5.5mol%가 되도록 염화이트륨을 수화지르코니아졸 첨가 후, 건조, 및 1160℃에서 2시간 소성하여, 5.5mol%의 이트리아를 함유하는 지르코니아 가스 분말을 얻었다.
- [0209] 얻어진 가스 분말을 증류수로 수세하고, 건조시킨 후, 해당 지르코니아 분말에 대하여, 알루미늄 함유량이 0.05중량%가 되도록, 평균입경 0.3μm의 α-알루미나를 첨가하였다.
- [0210] 이들 혼합 분말의 고형분 농도가 45중량%가 되도록 증류수를 가하여 슬러리로 하였다. 직경 2mm의 지르코니아 볼을 사용하여, 평균입경이 0.40 내지 0.50μm가 되도록 해당 슬러리를 볼 밀로 20시간 분쇄해서, 0.05중량%의 알루미늄을 함유하고, 잔부가 5.5mol%의 이트리아로 안정된 지르코니아로 이루어진 지르코니아 혼합 분말(이하, 「Y계 혼합 분말」이라고도 함)을 얻었다. 해당 분말의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0211] 얻어진 분쇄 후의 슬러리에 유기 바인더를 3중량% 첨가하여, 분무 건조하고 혼합 분말을 과립으로 하였다. 얻어진 과립은 평균과립직경이 44μm, 그리고 경장부피밀도가 1.24g/cm³였다.
- [0212] (알루미늄·이트리아·산화철함유 지르코니아 과립분말의 합성)
- [0213] 상기와 같은 조건으로 가소를 행하고, 5.5mol%의 이트리아를 함유하는 지르코니아 가스 분말을 얻었다. 해당 가스 분말을 증류수로 수세하고, 건조시킨 후, 해당 지르코니아 분말에 대하여 알루미늄 함유량이 0.05중량%, 산화수산화철(FeOOH)을 Fe₂O₃ 환산으로 2500중량ppm을 첨가해서 혼합 분말로 하였다. 이들 혼합 분말의 고형분 농도가 45중량%가 되도록 증류수를 가하여 슬러리로 하였다. 직경 2mm의 지르코니아 볼을 사용하여, 평균입경이 0.40 내지 0.50μm가 되도록 얻어진 슬러리를 볼 밀로 20시간 분쇄해서 0.05중량%의 알루미늄 및 2500중량ppm의 산화수산화철을 함유하고, 잔부가 5.5mol%의 이트리아로 안정화된 지르코니아로 이루어진 지르코니아 혼합 분말(이하, 「Fe함유 Y계 혼합 분말」이라고도 함)을 얻었다. 해당 분말의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0214] 얻어진 분쇄 후의 슬러리에 유기 바인더를 3중량% 가하고, 분무건조를 행하여 Fe함유 Y계 혼합 분말을 과립으로 하였다. 얻어진 과립의 평균과립직경은 44μm, 경장부피밀도가 1.24g/cm³였다.
- [0215] (알루미늄·이트리아·산화코발트 함유 지르코니아 과립분말의 합성)
- [0216] 상기와 같은 조건으로 가소를 행하여, 5.5mol%의 이트리아를 함유하는 지르코니아 가스 분말을 얻었다. 해당 가스 분말을 증류수로 수세하고, 건조시킨 후, 해당 지르코니아 분말에 대하여 알루미늄 함유량이 0.05중량%, 산화코발트를 CoO 환산으로 0.04중량%를 첨가해서 혼합 분말로 하였다. 이들 혼합 분말의 고형분 농도가 45중량%가 되도록 증류수를 가하여 슬러리로 하였다. 직경 2mm의 지르코니아 볼을 사용하여, 얻어진 슬러리를 평균입경이 0.40 내지 0.50μm가 되도록 볼 밀로 20시간 분쇄하여 0.05중량%의 알루미늄 및 0.04중량%의 산화코발트를 함유하고, 잔부가 5.5mol%인 이트리아로 안정화된 지르코니아로 이루어진 지르코니아 혼합 분말(이하, 「Co함유 Y

계 혼합 분말」이라고도 함)을 얻었다. 해당 분말의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0217] 얻어진 슬러리 중의 Co함유 Y계 혼합 분말의 평균입경은 0.42 μm , 최대입경은 1.5 μm 이하였다. 건조시킨 Co함유 Y계 혼합 분말의 BET 비표면적은 10.1 m^2/g 이며, 결정자 직경은 390 \AA , 건조 분말의 M상률은 1% 이하였다.
- [0218] 얻어진 분쇄 후의 슬러리에 유기 바인더를 3중량% 첨가하고, 분무건조를 행하여 혼합 분말을 과립으로 하였다. 얻어진 과립은, 평균과립직경이 45 μm , 경장부피밀도가 1.25 g/cm^3 였다.
- [0219] (알루미나·어비아 함유 지르코니아 과립분말의 합성)
- [0220] 옥시염화지르코늄 수용액을 가수분해반응시켜 얻어진 수화지르코니아졸에, Er_2O_3 농도를 3.2mol%가 되도록 첨가하고, 건조 후, 1100 $^\circ\text{C}$ 의 가소 온도에서 2시간 가소시켜 가소 분말을 얻었다.
- [0221] 얻어진 가소 분말을 수세 처리하고, 건조시킨 후, 해당 지르코니아 분말에 대하여 알루미나 함유량이 0.05wt%가 되도록 α -알루미나를 첨가하여, 혼합 분말로 하였다.
- [0222] 이들 혼합 분말의 고형분 농도가 45중량%가 되도록 증류수를 가하여 슬러리로 하였다. 직경 2mm의 지르코니아 볼을 사용하여, 얻어진 슬러리를 평균입경이 0.40 내지 0.50 μm 가 되도록 볼 밀로 26시간 분쇄해서 0.05중량%의 알루미나를 함유하고, 잔부가 3.2mol%의 어비아로 안정화된 지르코니아로 이루어진 지르코니아 혼합 분말(이하, 「Er계 혼합 분말」이라고도 함)을 얻었다. 해당 분말의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0223] 얻어진 분쇄 후의 슬러리 중의 Er계 혼합 분말의 평균입경은 0.42 μm , 최대입경은 1.5 μm 이하였다. 건조시킨 Er계 혼합 분말의 BET 비표면적은 12.0 m^2/g 이며, 결정자 직경은 340 \AA , 건조 분말의 M상률은 39%였다.

표 1

	평균입경 (μm)	최대입경 (μm)	BET 비표면적 (m^2/g)	결정자 직경 (\AA)	M상률 (%)
Y계 혼합분말	0.43	1.5	10.2	390	≤ 1
Fe함유 Y계 혼합분말	0.42	1.5	10.1	390	≤ 1
Co함유 Y계 혼합분말	0.42	1.5	10.1	390	≤ 1
Er계 혼합분말	0.42	1.5	12.0	340	39

- [0224]
- [0225] (소결체의 제작)
- [0226] 표 2에 기재된 실시예 1 내지 16의 각 조성이 되도록, Y계 혼합 분말, Fe함유 Y계 혼합 분말, Co함유 Y계 혼합 분말, 및 Er계 혼합 분말 중 2종 이상을 폴리병 속에서 혼합하여, 분말 조성물을 얻었다.
- [0227] 얻어진 분말 조성물을 19.6MPa의 1축 프레스로 예비 성형한 후, 196MPa로 냉간 정수압 프레스(CIP) 처리함으로써 성형하여 성형체를 얻었다. 얻어진 성형체를, 소결온도 1450 $^\circ\text{C}$, 승압속도 600 $^\circ\text{C}/\text{hr}$, 유지시간 2시간의 조건의 상압 소결로 소결시켜, 실시예 1 내지 16의 착색 투광성 지르코니아 소결체를 얻었다. 얻어진 착색 투광성 지르코니아 소결체의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0228] 또한, 본 실시예에 있어서, 각 소결체의 이론밀도(ρ')는, 각 혼합 분말로부터 얻어진다고 가정된 소결체의 이론밀도를 구하여, 이하와 같이 하였다.
- [0229] 0.05중량% 알루미나·5.5mol% 이트리아 함유 지르코니아 소결체의 이론밀도는, (1)식으로부터 6.0508 g/cm^3 로 하였다.
- [0230] 0.05중량% 알루미나·5.5mol% 이트리아·2500ppm 산화철 함유 지르코니아 소결체의 이론밀도는, (1)식으로부터, $100/[(0.05/3.99)+(0.25/5.24)+(99.80/6.0508)] = 6.0485\text{g}/\text{cm}^3$ (이하, 「 $\rho_{y'}$ 」라고 함)로 하였다.
- [0231] 0.05중량% 알루미나·5.5mol% 이트리아·0.04중량% 산화코발트 함유 지르코니아 소결체의 이론밀도는 (1)식으로부터, $100/[(0.05/3.99)+(0.04/5.24)+(99.91/6.0508)] = 6.0509\text{g}/\text{cm}^3$ (이하, 「 $\rho_{g'}$ 」라고 함)로 하였다.
- [0232] 0.05중량% 알루미나·3.2mol% 어비아 함유 지르코니아 소결체의 이론밀도는 HIP 소결체 밀도 6.336 g/cm^3 (이하, 「 $\rho_{p'}$ 」라고 함)로 하였다.

[0233] 상기 각 조성의 소결체의 이론밀도 및 그 배합비(중량비율)로부터 이론밀도(ρ_0')를 (3)'식으로부터 구하였다.

[0234]
$$\rho_0' = 100 / [(w' / \rho w') + (y' / \rho y') + (g' / \rho g') + (100 - w' - y' - g') / \rho p'] \dots (3)'$$

[0235]

[0236] (3)'식에 있어서, w'은 0.05중량% 알루미늄·5.5mol% 이트리아 함유 지르코니아의 배합비율(중량%), y'은 0.05중량% 알루미늄·2500ppm 산화철 함유·5.5mol% 이트리아 함유 지르코니아의 배합비율(중량%), g'은 0.05중량% 알루미늄·0.04중량% 산화코발트·5.5mol% 이트리아 함유 지르코니아의 배합비율(중량%)이다.

[0237] 아래 표에 있어서의 착색제 함유량은 산화에르븀, 산화코발트 및 산화철의 합계 함유량(중량%)이며, 또한, 표중의 「-」는 미측정을 나타낸다.

표 2

	Y ₂ O ₃ (mol%)	Er ₂ O ₃ (mol%)	Fe ₂ O ₃ (ppm)	CoO (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	합계 착색제 함유량 (wt%)	실측밀도 (g/cm ³)	상대밀도 (%)	D85 투과율 (%)	견광선 투과율 (%)	L*	a*	b*	강도 (MPa)	비고
실시예 1	5.38	0.07	600	0	0.05	0.80	6.052	99.93	44.2	36.1	58.6	-1.3	9.6	-	A1(VITA)
실시예 2	5.23	0.15	850	0	0.05	1.29	6.057	99.90	41.5	35.5	56.7	0.74	13.2	-	A2(VITA)
실시예 3	5.26	0.14	900	0	0.05	1.31	6.056	99.91	41.2	35.0	57.6	0.59	14.1	-	A3(VITA)
실시예 4	5.17	0.19	1300	0	0.05	1.85	6.061	99.92	37.7	33.8	54.5	2.3	18.4	674	A3.5(VITA)
실시예 5	5.15	0.21	1400	0.0025	0.05	2.04	6.063	99.90	34.0	31.2	50.9	2.9	16.4	-	A4(VITA)
실시예 6	5.41	0.05	600	0	0.05	0.75	6.052	99.96	44.3	35.8	58.4	-2.0	9.7	-	B1(VITA)
실시예 7	5.38	0.07	800	0	0.05	1.00	6.053	99.95	43.1	35.3	57.2	-1.2	12.8	-	B2(VITA)
실시예 8	5.32	0.10	900	0.0005	0.05	1.20	6.057	99.97	40.7	34.7	56.5	0.17	13.6	673	B3(VITA)
실시예 9	5.26	0.14	1100	0	0.05	1.51	6.056	99.91	39.7	34.4	56.5	0.95	16.8	-	B4(VITA)
실시예 10	5.44	0.03	500	0.0020	0.05	0.59	6.051	99.96	41.8	33.9	54.8	-0.84	5.1	-	C1(VITA)
실시예 11	5.38	0.07	700	0.0025	0.05	0.93	6.052	99.93	39.6	33.1	53.5	0.05	7.9	-	C2(VITA)
실시예 12	5.50	0.00	1000	0.0040	0.05	1.00	6.045	99.92	36.7	31.2	51.2	-0.79	11.1	-	C3(VITA)
실시예 13	5.44	0.03	1400	0.0055	0.05	1.54	6.048	99.91	32.1	28.7	47.9	1.1	13.9	-	C4(VITA)
실시예 14	5.32	0.10	800	0.0020	0.05	1.09	6.056	99.95	38.8	33.0	46.9	0.46	7.3	-	D2(VITA)
실시예 15	5.26	0.14	1100	0.0005	0.05	1.51	6.056	99.91	38.9	33.9	47.4	0.99	11.3	-	D3(VITA)
실시예 16	5.44	0.03	900	0.0025	0.05	1.01	6.047	99.90	39.0	32.8	45.8	-0.66	8.5	-	D4(VITA)

[0238]

[0239] 실시예 4, 8, 12 및 16에서 얻어진 착색 투광성 지르코니아 소결체를 140℃의 열수 중에 24시간 또는 72시간 침지시켰다. 72시간 침지 후의 M상률을 측정된 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	M상률 (%)
실시예 4	≤ 1
실시예 8	≤ 1
실시예 12	≤ 1
실시예 16	≤ 1

[0240]

[0241] 이것에 의해 본 발명의 소결체는, 결정상의 변화가 일어나기 어렵다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 140℃의 열수 중에 24시간 또는 72시간 침지시킨 후의 소결체의 색조를 측정하였다. 각 소결체의 색조 및 침지 전의 소결체와의 색조변화(ΔE) 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

	24시간 침지 후				72시간 침지 후			
	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE
실시예 4	54.3	2.4	18.3	0.24	54.6	2.3	18.1	0.32
실시예 8	56.6	0.27	13.7	0.17	56.7	0.38	13.6	0.35
실시예 12	57.1	0.95	16.7	0.32	57.5	0.95	16.9	0.71
실시예 16	51.8	-0.73	11.1	0.12	51.4	-0.59	11.0	0.30

[0242]

[0243]

24시간 침지 후의 소결체의 색조변화(ΔE)는 0.32 이하이며, 72시간 침지 후의 색조변화(ΔE)는 0.71 이하였다. 이것으로부터, 본 발명의 소결체는 수분함유 환경 하에 노출된 경우이더라도, 결정상의 변화가 없을 뿐만 아니라, 색조변화도 실질적으로 발생하지 않았다. 이것으로부터, 본 발명의 소결체를 앞니용 의치로서 장기간 사용한 경우이더라도, 그 심미성이 변화되는 일이 없다는 것을 확인할 수 있었다.

[0244]

실시예 4의 착색 투광성 지르코니아 소결체의 미세구조를 SEM 관찰하였다. 결과를 도 1에 나타낸다. 해당 소결체의 평균 결정 입경은 0.80μm이며, 대결정 입자의 개수에 대한 소결정 입자의 개수의 비율은 1.6이었다.

[0245]

실시예 4의 착색 투광성 지르코니아 소결체의 XRD 패턴을 리트벨트 해석하였다. 결과를 도 2에 나타낸다. 해당 소결체의 결정상은 정방정 및 입방정임을 확인할 수 있고, 정방정이 53% 및 입방정이 47%임을 알 수 있었다.

산업상 이용가능성

[0246]

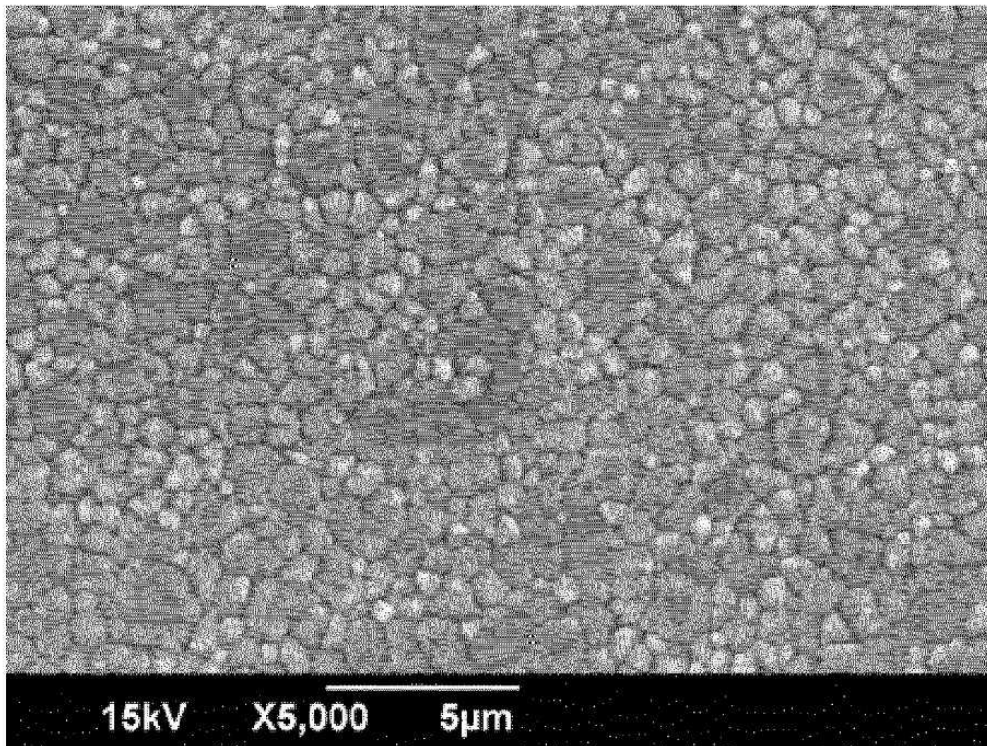
본 발명의 소결체는 치과재료로서 적합하다. 본 발명의 소결체는 특히 앞니용의 치과재료, 또한 앞니용의 의치, 밀 크라운, 디스크, 브리지, 인레이, 온레이, 크라운 등에 적합하다. 또, 본 발명의 소결체는, 치열 교정 브래킷 등의 다른 치과재료나, 치과재료 이외의 주얼리, 장식품, 구조재료 등, 일반적인 지르코니아 소결체의 용도로도 사용할 수 있다.

[0247]

또한, 2014년 6월 23일자로 출원된 일본특허출원 제2014-128263호의 명세서, 특허청구의 범위 및 요약서의 전 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.

도면

도면1



도면2

