(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年3月23日(23.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/042893 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/486 (2006.01) *A61C 13/083* (2006.01)
A61C 5/70 (2017.01) *C01G 25/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/034621

(22) 国際出願日： 2022年9月15日(15.09.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-150878 2021年9月16日(16.09.2021) JP

(71) 出願人: 東ソー株式会社 (**TOSOH CORPORATION**) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町４５６０番地 Yamaguchi (JP).

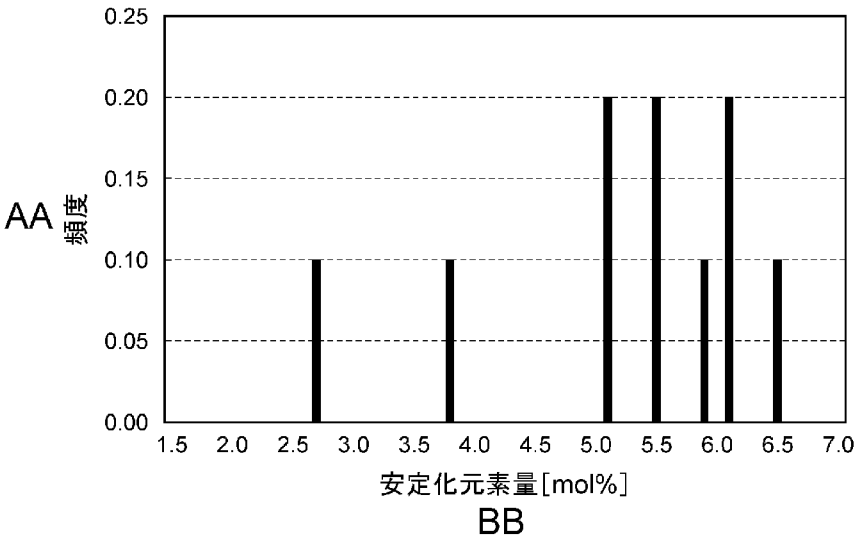
(72) 発明者: 畦地 翔(**AZECHI Sho**); 〒7468501 山口県周南市開成町４５６０番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 樋口 祐哉(**HIGUCHI Yuya**); 〒7468501 山口県周南市開成町４５６０番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 藤崎 浩之(**FUJISAKI Hiroyuki**); 〒1058623 東京都港区芝三丁目８番２号 東ソー株式会社内 Tokyo (JP). 永山 仁士(**NAGAYAMA Hitoshi**); 〒7468501 山口県周南市開成町４５６０番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 河村 清隆(**KAWAMURA Kiyotaka**); 〒7468501 山口県周南市開成町４５６０番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP).

WO 2023/042893 A1

(54) **Title:** POWDER COMPOSITION, CALCINED BODY, SINTERED BODY, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 粉末組成物、仮焼体、焼結体及びその製造方法

[図3]



AA Frequency
BB Stabilizing element content

(57) **Abstract:** Provided is a powder composition which has, as a matrix, a zirconium oxide having a high content of stabilizing elements, and from which a sintered body satisfying the light transmittance and mechanical strength required for dental prosthetic materials, particularly prosthetic anterior teeth, can be obtained for a short sintering time. Provided is a powder composition characterized by containing two or more stabilized zirconium oxides having different stabilizing element contents, wherein the stabilizing element content is 4.0-5.8 mol%

［続葉有］

(74) 代理人：長谷川 芳樹，外(HASEGAWA Yoshiki et al.)；〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(exclusive of 4.0), the rate of change in thermal shrinkage rate per unit temperature at 1300 °C is at most 0.07% °C^{-1}, and the stabilized zirconium oxide has a stabilizing element content of at most 8.0 mol%.

(57) 要約：安定化元素の含有量が高いジルコニアをマトリックスとし、なおかつ、短時間焼結で、歯科補綴材、特に前歯用義歯として要求される透光性及び機械的強度を満たす焼結体が得られる、粉末組成物を提供する。安定化元素の含有量が異なる２以上の安定化ジルコニアを含み、安定化元素の含有量が４．０ｍｏｌ％を超え５．８ｍｏｌ％以下であり、なおかつ、１３００℃における単位温度当たりの熱収縮率の変化速度が０．０７％℃$^{-1}$以下であり、さらに、前記安定化ジルコニアの安定化元素の含有量が８．０ｍｏｌ％以下であること、を特徴とする粉末組成物を提供する。

明　細　書

発明の名称 ： 粉末組成物、仮焼体、焼結体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、ジルコニアを主成分とする粉末組成物、仮焼体、焼結体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] クラウンやブリッジ等の歯科補綴材用途に適用される、ジルコニアをマトリックス（母材）とする焼結体は、自然歯と同等な審美性が要求される。この要求に応えるため、安定化元素の含有量の増加による焼結体の透光性の向上が検討されている（特許文献１）。

[0003] しかしながら、ジルコニアをマトリックスとする焼結体は、安定化元素の含有量の増加に伴い、機械的強度が著しく低下する。これに対し、安定化元素の含有量が異なる結晶粒子を焼結体中に含むことで、機械的強度の低下が生じうるとされる安定化元素の含有量であるにも関わらず、歯科補綴材で要求される高い機械的強度を満足し得る焼結体が開示されている（特許文献２）。

[0004] 一方で、特許文献１及び２に記載の焼結体は、最高温度での保持時間が２時間と、昇温、保持及び降温に７時間以上を要する焼結（以下、「通常焼結」ともいう。）により製造されている。そのため、これらの焼結体の製造には長い焼結時間が必要であった。

[0005] 近年、通常焼結と比べて焼結に要する時間が短い焼結方法、いわゆる短時間焼結、を適用して作製された焼結体を使用した歯科治療、いわゆるチェアサイド治療が検討されている。チェアサイド治療により、患者の通院負担が低減されることが期待されている。

[0006] 特許文献３では、短時間焼結により得られる焼結体として、安定化元素の含有量が４ｍｏｌ％～６ｍｏｌ％のジルコニアをマトリックスとし、未固溶のイットリアを含む焼結体が開示されている。また、特許文献４では、短時

間焼結により得られる焼結体として、４ｍｏｌ％～５．５ｍｏｌ％のジルコニアをマトリックスとし、コントラスト比が０．６８～０．７０である焼結体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開２０１５－１４３１７８号公報

特許文献2：日本国特開２０２１－０５９４８９号公報

特許文献3：国際公開２０１８／０５６３３０号

特許文献4：日本国特開２０２０－０３３３３８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 未固溶のイットリアを含むため、特許文献３の焼結体は機械的強度が十分ではない。また、特許文献４では、イットリア含有量を高くした焼結体を短時間焼結で作製しても、得られる焼結体は、前歯用義歯として適用できる透光性を有しておらず、更には、通常焼結で得られるイットリア含有量が４ｍｏｌ％の焼結体と同程度の透光性であった。本開示は、安定化元素の含有量が高いジルコニアをマトリックスとし、なおかつ、短時間焼結で、歯科補綴材、特に前歯用義歯として要求される透光性及び機械的強度を満たす焼結体が得られる、粉末組成物及び仮焼体、並びに、それらの製造方法、の少なくともいずれかを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、安定化元素の含有量が高いジルコニアをマトリックスとする粉末及び仮焼体の焼結について検討した。その結果、安定化元素の含有量が高いジルコニアをマトリックスとする粉末及び仮焼体は、短時間焼結を単に適用しても、通常焼結で得られる焼結体と同等の透光性を有する焼結体、更には前歯用義歯として適用され得る特性を有した焼結体、は得られにくいことを見出した。さらに、本発明者らは、焼結前半の焼結挙動が、短時間焼

結における緻密化への影響が大きいことを見出した。

[0010] これらの知見を基に、粉末及び仮焼体を構成する各粒子の表面活性に着目した結果、表面活性の異なる粒子を特定の関係となるように共存させ、その粒子同士の界面の状態を変化させることを着想した。そして、これにより、焼結前半の焼結挙動が制御できることを見出した。その結果、チェアサイド治療に適用され得る焼結方法を適用した場合であっても、安定化元素の含有量が高いジルコニアをマトリックスとし、なおかつ、歯科補綴材、特に前歯用義歯で要求される透光性を満たす焼結体が得られる、本開示の粉末組成物及び仮焼体を完成した。

[0011] すなわち、本発明は特許請求の範囲のとおりであり、また、本開示の要旨は以下のとおりである。

［１］ 安定化元素の含有量が異なる２以上の安定化ジルコニアを含み、安定化元素の含有量が４．０ｍｏｌ％を超え５．８ｍｏｌ％以下であり、なおかつ、１３００℃における単位温度当たりの熱収縮率の変化速度が０．０７％℃$^{-1}$以下であり、さらに、前記安定化ジルコニアの安定化元素の含有量が８．０ｍｏｌ％以下であること、を特徴とする粉末組成物。

［２］ 前記安定化ジルコニアが、安定化元素の含有量が１．０ｍｏｌ％以上５．０ｍｏｌ％以下である第１の安定化ジルコニアと、安定化元素の含有量が３．０ｍｏｌ％以上８．０ｍｏｌ％以下である第２の安定化ジルコニアと、を含む上記［１］に記載の粉末組成物。

［３］ １５００℃における単位温度当たりの熱収縮率の変化速度が０．０２％℃$^{-1}$以上である、上記［１］又は［２］に記載の粉末組成物。

［４］ 前記安定化元素が、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる１以上である、上記［１］乃至［３］のいずれかひとつに記載の粉末組成物。

［５］ ＢＥＴ比表面積が８ｍ^{2}／ｇ以上１３ｍ^{2}／ｇ以下である、上記［１］乃至［４］のいずれかひとつに記載の粉末組成物。

［６］ 結晶相に占める正方晶及び立方晶の割合が６５％以上である、上記

［１］乃至［５］のいずれかひとつに記載の粉末組成物。

［７］　安定化元素の含有量が異なる２以上の安定化ジルコニアを含み、安定化元素の含有量が４．０ｍｏｌ％を超え５．８ｍｏｌ％以下であり、なおかつ、１３００℃における単位温度当たりの熱収縮率の変化速度が０．０７％℃$^{-1}$以下であり、さらに、前記安定化ジルコニアの安定化元素の含有量が８．０ｍｏｌ％以下であること、を特徴とする仮焼体。

［８］　前記安定化ジルコニアが、安定化元素の含有量が１．０ｍｏｌ％以上５．０ｍｏｌ％以下である第１の安定化ジルコニアと、安定化元素の含有量が３．０ｍｏｌ％以上８．０ｍｏｌ％以下である第２の安定化ジルコニアと、を含む上記［７］に記載の仮焼体。

［９］　１５００℃における単位温度当たりの熱収縮率の変化速度が０．０２％℃$^{-1}$以上である、上記［７］又は［８］に記載の仮焼体。

［１０］　前記安定化元素が、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる１以上である上記［７］乃至［９］のいずれかひとつに記載の仮焼体。

［１１］　結晶相に占める正方晶及び立方晶の割合が７５％以上である、上記［７］乃至［１０］のいずれかひとつに記載の仮焼体。

［１２］　［１］乃至［６］のいずれかひとつに記載の粉末組成物、若しくは、上記［７］乃至［１１］のいずれかひとつに記載の仮焼体を使用することを特徴とする焼結体の製造方法。

［１３］　上記［１］乃至［６］のいずれかひとつに記載の粉末組成物が焼結した状態の焼結体。

［１４］　上記［７］乃至［１１］のいずれかひとつに記載の仮焼体が焼結した状態の焼結体。

［１５］　安定化元素を含むジルコニアをマトリックスとし、該安定化元素の含有量が４．０ｍｏｌ％を超え５．８ｍｏｌ％以下であり、平均結晶粒径が２．５μｍ以下であり、結晶粒径差が０．１０μｍ以下であり、なおかつ、正方晶プライム相率が７０％以上であること、を特徴とする焼結体。

発明の効果

[0012] 本開示により、安定化元素の含有量が高いジルコニアをマトリックスとし、なおかつ、短時間焼結で、歯科補綴材、特に前歯用義歯で要求される透光性を満たす焼結体が得られる、粉末組成物及び仮焼体、並びに、それらの製造方法、の少なくともいずれかを提供するという目的を達する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]ＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定に使用されるＴＥＭ観察図の一例である。

[図2]ＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定に使用されるＴＥＭ観察図の一例である。

[図3]実施例２で得られた粉末組成物の安定化元素量の頻度分布を示すグラフである。

[図4]実施例１１で得られた仮焼体の安定化元素量の頻度分布を示すグラフである。

[図5]比較例９で得られた仮焼体の安定化元素量の頻度分布を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 本開示の粉末組成物について、実施形態の例を示して説明する。本実施形態における用語の定義は以下のとおりである。

[0015] 「組成物」とは、一定の組成を有する物質であり、例えば、粉末、顆粒、成形体、仮焼体及び焼結体の群から選ばれる１以上が挙げられる。「ジルコニア組成物」とは、本質的にジルコニアからなる組成物、更にはジルコニアをマトリックス（母材）とする組成物である。

[0016] 「粉末」とは、粉末粒子（粉末状の粒子）の集合体で、なおかつ、流動性を有する組成物である。「ジルコニア粉末」とは、本質的にジルコニアからなる粉末、更にはジルコニアをマトリックス（母材）とする粉末である。また、「粉末組成物」とは、特徴の異なる粉末から構成される組成物であり、特に、組成の異なる粉末を含む組成物である。

[0017] 「顆粒粉末」とは、粉末粒子の凝集物の集合体で、なおかつ、流動性を有する組成物であり、特に粉末粒子が緩慢凝集した状態の組成物である。「ジ

ルコニア顆粒粉末」とは、本質的にジルコニアからなる顆粒粉末、更にはジルコニアをマトリックス（母材）とする顆粒粉末である。

[0018] 「成形体」とは、物理的な力で凝集した粉末粒子から構成された一定の形状を有する組成物であり、特に、該形状の付与後（例えば成形後）に熱処理が施されていない状態の組成物である。「ジルコニア成形体」とは、本質的にジルコニアからなる成形体、更にはジルコニアをマトリックス（母材）とする成形体である。また、成形体は「圧粉体」と互換的に使用される。

[0019] 「仮焼体」とは、融着粒子から構成された一定の形状を有する組成物であり、焼結温度未満の温度で熱処理された状態の組成物である。「ジルコニア仮焼体」とは、本質的にジルコニアからなる仮焼体、更にはジルコニアをマトリックス（母材）とする仮焼体である。

[0020] 「焼結体」とは、結晶粒子から構成された一定の形状を有する組成物であり、焼結温度以上の温度で熱処理された状態の組成物である。「ジルコニア焼結体」とは、本質的にジルコニアからなる焼結体、更にはジルコニアをマトリックス（母材）とする焼結体である。

[0021] 「安定化元素」とは、ジルコニアに固溶することでジルコニアの結晶相を安定化する機能を有する元素である。

[0022] 組成物（例：粉末組成物、仮焼体、焼結体）における安定化元素の含有量（ｍｏｌ％；以下、「安定化元素量」ともいう）は、組成物中のＺｒＯ$_2$換算したジルコニウム及び酸化物換算した安定化元素の合計に対する、酸化物換算した安定化元素のモル割合である。例えば安定化元素としてイットリウムのみを含む場合、安定化元素量（イットリウム量）は、組成物中のＺｒＯ$_2$換算したジルコニウム及び酸化物換算したイットリウム（つまり、イットリア：Ｙ$_2$Ｏ$_3$）の合計に対する、イットリア（Ｙ$_2$Ｏ$_3$）のモル比率である。

[0023] 「単位温度当たりの熱収縮率の変化量（以下、「熱収縮率の変化速度」又は「ΔＶ」ともいう。）」とは、組成物に固有の物性であり、特定の温度における単位温度当たりの該組成物の熱収縮率の変化量である。本実施形態における熱収縮率の変化速度は以下の式から求められる。

[0024] ΔＶ ＝ ΔＬ／ΔＴ

＝ ｛｜Ｌ（Ｔ２）－Ｌ（Ｔ１）｜｝／（Ｔ２－Ｔ１）

上式において、ΔＶは熱収縮率の変化速度［％℃$^{-1}$］、ΔＴは温度Ｔ１と温度Ｔ２の差［℃］であり、Ｔ２－Ｔ１＝３±０．５［℃］である。ΔＬは、温度Ｔ１における熱収縮率（Ｌ（Ｔ１））と温度Ｔ２における熱収縮率（Ｌ（Ｔ２））の差［％］である。

[0025] また、温度Ｔにおける熱収縮率Ｌ（Ｔ）［％］は、昇温過程の熱収縮量（Ｉ－Ｉ$_0$）の測定結果を用い、式（１）より求められる。

[0026] [数1]

$$L(T)=\frac{100\times(l-l_0)}{l_0}+\frac{100-\{100\times\frac{l-l_0}{l_0}\}}{1+\beta(T-T_0)}\times\{\beta(T-T_0)\} \qquad (1)$$

[0027] 式（１）において、Ｌ（Ｔ）は温度Ｔにおける熱収縮率［％］、Ｉは温度Ｔにおける成形体の長さ［ｍｍ］、Ｉ$_0$は加熱処理前の成形体の長さ［ｍｍ］、Ｔは測定温度［℃］、Ｔ$_0$は測定開始時の温度［℃］、及び、βは係数（１１．１×１０$^{-6}$℃$^{-1}$）である。

[0028] 熱収縮量は、一般的な熱膨張計（例えば、ＴＤ５０００ＳＥ、ＮＥＴＺＳＣＨ社製）を使用した熱収縮量測定により得られる。熱収縮量測定の条件として、以下の条件が挙げられる。

[0029] 雰囲気 ： 大気流通下（１００ｍＬ／ｍｉｎ）

昇温速度 ： ２０℃／ｍｉｎ

最高到達温度 ： １６００℃

測定試料 ：成形体

直径 ６ｍｍ

長さ １５±２ｍｍ

形状 円柱状

標準試料 ：アルミナ

直径 ６ｍｍ

長さ （測定試料の長さ）－（１．５±０．５）

ｍｍ

形状　円柱状

[0030] 測定試料として供する成形体は、粉末試料を金型に充填し、圧力１９．６ＭＰａで一軸成形した後、圧力１９６ＭＰａでＣＩＰ処理して、得られる成形体又はこれを仮焼した仮焼体であればよい。また、成形体が成形助剤を含む場合、測定に先立ち、測定試料（成形体）を、大気雰囲気、７００℃、１時間で熱処理してもよい。

[0031] 熱収縮量の測定に際し、測定試料は、測定試料の長さ方向に対して荷重０．０１ｋｇ重を加えた状態で昇温すればよい。昇温開始後、３秒毎に各温度Ｔ及び該温度における測定試料の長さ（ｌ）を測定し、上記の式（１）からＬ（Ｔ）を求める。ΔＴ＝３±０．５℃の関係を満たす２つの温度Ｔ１，Ｔ２におけるＬ（Ｔ）からΔＬを導出する。

[0032] 熱収縮量の測定は、標準試料としてアルミナを使用する。一般的な熱分析解析ソフト（例えば、ＴＤ５０００ＳＥ用解析ソフト　Ｖｅｒ．５．０．２、ＮＥＴＺＳＣＨ社製）を用いて、標準試料の熱膨張を補正すればよい。

[0033] 「ＢＥＴ比表面積」は、ＪＩＳ　Ｒ　１６２６に準じ、吸着ガスに窒素を使用したＢＥＴ多点法（５点）により測定すればよい。ＢＥＴ比表面積の具体的な測定条件として以下の条件が例示できる。

[0034] 吸着媒体　　：N_2

吸着温度　　：－１９６℃

前処理条件　：大気雰囲気、２５０℃で１時間以上の脱気処理

[0035] ＢＥＴ比表面積は、一般的な装置（例えば、トライスターＩＩ　３２０、島津製作所製）を使用して測定することができる。

[0036] 「正方晶及び立方晶率（以下、「Ｔ＋Ｃ相率」ともいう。）」とは、結晶相に占める正方晶及び立方晶の合計割合であり、組成物の粉末Ｘ線回折（以下、「ＸＲＤ」ともいう。）パターンから、式（２）により求められる値である。

[0037] $f_{T+C}=[I_t(111)+I_c(111)]/[I_m(111)+I_m(1$

I_{m}（１１－１）＋I_{t}（１１１）＋I_{c}（１１１）］　　（２）

式（２）において、f_{T+C}は正方晶及び立方晶率、I_{t}（１１１）は正方晶（１１１）面の面積強度、I_{c}（１１１）は立方晶（１１１）面の面積強度、I_{m}（１１１）は単斜晶（１１１）面の面積強度、I_{m}（１１－１）は単斜晶（１１－１）面の面積強度である。

[0038] 各結晶面の面積強度は、平滑化処理及びバックグラウンド除去処理後のＸＲＤパターンを、分割擬Ｖｏｉｇｔ関数によりプロファイルフィッティングすることで、求めることができる。平滑化処理やバックグラウンド処理、及び、面積強度の算出などのＸＲＤパターンの解析は、Ｘ線回折装置付属の解析プログラム（例えば、統合粉末Ｘ線解析ソフトウェアＰＤＸＬ　Ｖｅｒ．２．２、ＲＩＧＡＫＵ社製）を使用して行うことができる。

[0039] 本実施形態におけるＸＲＤパターンは、以下の条件によるＸＲＤ測定により得られることが好ましい。

線源	：	ＣｕＫα線（λ＝０．１５４１８ｎｍ）
測定モード	：	連続スキャン
スキャンスピード	：	２°／分
測定範囲	：	２θ＝２６°～３３°
		２θ＝７２°～７６°
加速電圧・電流	：	４０ｍＡ・４０ｋＶ
発散縦制限スリット	：	１０ｍｍ
発散／入射スリット	：	１°
受光スリット	：	ｏｐｅｎ
検出器	：	半導体検出器（Ｄ／ｔｅＸ　Ｕｌｔｒａ）
フィルター	：	Ｎｉフィルター
ゴニオメータ半径	：	１８５ｍｍ

[0040] ＸＲＤ測定は、一般的なＸ線回折装置（例えば、Ｕｌｔｉｍａ　ＩＶ、Ｒ

ＩＧＡＫＵ社製）を使用して行うことができる。なお、組成物が仮焼体である場合は、その表面をＪＩＳ　Ｒ　６００１－２に準じた粒度＃４００のサンドペーパーを用いて研磨した後、粒度３μｍのダイヤモンド研磨剤を用いてラップ研磨を行った表面についてＸＲＤ測定を行えばよい。組成物が焼結体である場合は、その表面を表面粗さＲａ≦０．０２μｍまで研磨し、該表面についてＸＲＤ測定を行えばよい。

[0041] 上述のＸＲＤ測定において測定されるジルコニアの各結晶面に相当するＸＲＤピークとして、以下の２θにピークトップを有するＸＲＤピークであることが挙げられる。

単斜晶（１１１）面に相当するＸＲＤピーク　：　２θ＝３１±０．５°

単斜晶（１１－１）面に相当するＸＲＤピーク：　２θ＝２８±０．５°

正方晶（１１１）面に相当するＸＲＤピーク　：　２θ＝３０±０．５°

立方晶（１１１）面に相当するＸＲＤピーク　：　２θ＝３０±０．５°

[0042] 正方晶（１１１）面に相当するＸＲＤピーク、及び、立方晶（１１１）面に相当するＸＲＤピークは、重複したひとつのピークとして測定される。そのため、上式におけるI_t（１１１）＋I_c（１１１）は、２θ＝３０±０．５°にピークトップを有する１つのＸＲＤピークの面積強度から求めればよい。

[0043] 「正方晶プライム相率（以下、「Ｔ’相率」ともいう。）」は、結晶相に占める正方晶プライム相の割合であり、また、「立方晶率（以下、「Ｃ相率」ともいう。）」は、結晶相に占める立方晶の割合である。これらは、焼結体の表面のＸＲＤパターンから、式（３）及び式（４）により求められる値である。

[0044] $f_{T'}$＝［$I_{t'}$（００４）＋$I_{t'}$（４００）］／［I_t（００４）＋I_t（４

００）＋Ｉ$_{t'}$（００４）＋Ｉ$_{t'}$（４００）＋Ｉ$_{c}$（４００）］　　（３）

ｆ$_{c}$＝［Ｉ$_{c}$（４００）］／［Ｉ$_{t}$（００４）＋Ｉ$_{t}$（４００）＋Ｉ$_{t'}$（００４）＋Ｉ$_{t'}$（４００）＋Ｉ$_{c}$（４００）］　　（４）

式（３）及び式（４）において、ｆ$_{T'}$はＴ’相率、ｆ$_{C}$はＣ相率、Ｉ$_{t'}$（００４）は正方晶プライム（００４）面の面積強度、Ｉ$_{t'}$（４００）は正方晶プライム（４００）面の面積強度、Ｉ$_{t}$（００４）は正方晶（００４）面の面積強度、Ｉ$_{t}$（４００）は正方晶（４００）面の面積強度、及びＩ$_{c}$（４００）は立方晶（４００）面の面積強度である。

[0045] ＸＲＤパターン及び各結晶面の面積強度は、式（２）において説明した方法と同様な方法で求めればよい。

[0046] 上述のＸＲＤ測定において測定される各結晶面に相当するＸＲＤピークとして、以下の２θにピークトップを有するＸＲＤピークであることが挙げられる。

正方晶（００４）面に相当するＸＲＤピーク　　：　２θ＝７２．９±０．１°

正方晶プライム（００４）面に相当するＸＲＤピーク：　２θ＝７３．３±０．１°

正方晶プライム（４００）面に相当するＸＲＤピーク　：　２θ＝７３．９±０．１°

正方晶（４００）面に相当するＸＲＤピーク　　：　２θ＝７４．３±０．１°

立方晶（４００）面に相当するＸＲＤピーク　　：　２θ＝７３．７±０．０５°

[0047] 「平均粒子径」は、湿式法で測定される粉末又は粉末組成物の体積粒子径分布におけるＤ５０であり、一般的な装置（例えば、ＭＴ３３００ＥＸＩＩ、マイクロトラック・ベル社製）を使用して測定することができる。測定試料としては、超音波処理などの分散処理により緩慢凝集を除去した粉末を純水に分散させ、スラリーとしたものを使用すればよい。湿式法による体積粒

子径分布の測定は、スラリーをｐＨ＝３．０～６．０にして測定することが好ましい。

[0048] 「平均顆粒径」は、乾式法で測定される顆粒粉末の体積粒子径分布におけるＤ５０であり、一般的な装置（例えば、ＭＴ３１００ＩＩ、マイクロトラック・ベル社製）を使用して測定することができる。測定試料は、超音波処理などの分散処理を施さず、緩慢凝集の状態の顆粒粉末をそのまま使用すればよい。

[0049] 「平均結晶粒径」は、焼結体を構成する結晶粒子の個数を基準にした平均径であり、焼結体の表面から、焼結体厚み方向に表面から１％の領域を走査型電子顕微鏡（以下、「ＳＥＭ」ともいう。）観察して得られるＳＥＭ観察図を画像解析することで得られる。すなわち、焼結体断面を観察試料とし、該焼結体の表面から、焼結体厚み方向に表面から１％までのいずれかの領域をＳＥＭ観察して、ＳＥＭ観察図を得る。

[0050] ＳＥＭ観察は一般的な走査型電子顕微鏡（例えば、ＪＳＭ－ＩＴ５００ＬＡ、日本電子株式会社製）により行えばよい。画像解析する結晶粒子（ＳＥＭ観察図において結晶粒界が途切れずに観察される結晶粒子（後述））の数が４５０±５０個となるように、ＳＥＭ観察は、観察倍率を適宜設定して行えばよい。ＳＥＭ観察個所の相違による、観察される結晶粒子のバラツキを抑制するため、２以上、好ましくは３以上５以下のＳＥＭ観察図によって観察される結晶粒子の合計が上述の結晶粒子数となるように、ＳＥＭ観察図を得ることが好ましい。ＳＥＭ観察の条件として、以下の条件が例示できる。

加速電圧　：１５ｋＶ

観察倍率　：５０００倍～１００００倍

[0051] 測定に先立ち、測定試料は、焼結体断面を表面粗さＲａ≦０．０２μｍとなるように鏡面研磨した後、焼結温度より１００℃低い温度で３０分間熱エッチングすればよい。

[0052] ＳＥＭ観察図の画像解析は、画像解析ソフト（例えば、Ｍａｃ－Ｖｉｅｗ Ｖｅｒ．５、ＭＯＵＮＴＥＣＨ社製）により行えばよい。具体的には、Ｓ

ＥＭ観察図において結晶粒界が途切れずに観察される結晶粒子を抽出し、抽出した結晶粒子毎の面積［μｍ^2］を求める。求まった面積から、これと等しい面積を有する円の直径［μｍ］を換算し、得られる直径（ｈｅｙｗｏｏｄ径；以下、「円相当径」ともいう。）を結晶粒子の結晶粒径とみなせばよい。抽出した結晶粒子の円相当径の平均値をもって、焼結体の平均結晶粒径とすればよい。

[0053] 「成形体密度」は、成形体の実測密度［ｇ／ｃｍ^3］であり、体積をノギスで測定して寸法から求められる成形体の体積［ｃｍ^3］に対する、天秤を使用した質量測定で得られる該成形体の質量［ｇ］である。

[0054] 「仮焼体密度」は、仮焼体の実測密度［ｇ／ｃｍ^3］であり、体積をノギスで測定して寸法から求められる仮焼体の体積［ｃｍ^3］に対する、天秤を使用した質量測定で得られる該仮焼体の質量［ｇ］である。

[0055] 「ビッカース硬度」は、ダイヤモンド製の正四角錘の圧子を備えた一般的なビッカース試験機（例えば、Ｑ３０Ａ、Ｑｎｅｓｓ社製）を使用して測定される値である。測定は、圧子を静的に測定試料表面に押し込み、測定試料表面に形成した押込み痕の対角長さを計測する。得られた対角長さを使用して、式（５）からビッカース硬度を求めればよい。

[0056] $$Hv = F / \{d^2 / 2\sin(\alpha/2)\} \quad (5)$$

[0057] 式（５）において、Ｈｖはビッカース硬度（ＨＶ）、Ｆは測定荷重（１ｋｇｆ）、ｄは押込み痕の対角長さ（ｍｍ）、及び、αは圧子の対面角（１３６°）である。

[0058] ビッカース硬度の測定条件として、以下の条件が挙げられる。

測定試料　：　厚み３．０±０．５ｍｍの円板状

測定荷重　：　１ｋｇｆ

[0059] 測定に先立ち、測定試料は＃８００の耐水研磨紙で測定面を研磨し０．１ｍｍを超える凹凸を除去し、前処理とすればよい。

[0060] 「光透過率」は、試料厚さ１ｍｍの測定試料について、ＪＩＳ　Ｋ　７３６１－１に準じて測定される全光線透過率である。光透過率は、測定試料と

して、試料厚さ１ｍｍ、かつ、両面の表面粗さＲａ≦０．０２μｍである円板状の焼結体を使用し、測定装置として、光源にＤ６５光源を備えたヘーズメータ（例えば、ヘーズメータ　ＮＤＨ４０００、日本電色社製）を使用して測定すればよい。

[0061] 「二軸曲げ強度」は、ＪＩＳ　Ｔ　６５２６に準じた二点曲げ試験により求められる値である。二軸曲げ強度の測定は、直径１４．５ｍｍ±０．５ｍｍ、厚さ１．２５ｍｍ±０．０５ｍｍの円状の焼結体を測定試料として使用し、支持円半径６ｍｍ、圧子半径０．７ｍｍとして１０回測定した平均値をもって焼結体の二軸曲げ強度とすればよい。

[0062] 「ワイブル係数」は、ＪＩＳ　Ｒ　１６２５に準じた方法により算出される値である。具体的には、直径１４．５ｍｍ±０．５ｍｍ、厚さ１．２５ｍｍ±０．０５ｍｍの円板状の焼結体を測定試料として使用し、支持円半径６ｍｍ、圧子半径０．７ｍｍとして二軸曲げ強度の測定を１５回行う。その後、得られた測定強度を昇順で順位付けする。ｎ番目に低い測定強度σ_iをσ_nとすればよく、例えば、1番目に低い測定強度σ_iはσ_1、２番目に低い測定強度σ_iはσ_2、・・・１５番目に低い測定強度σ_iはσ_{15}とすればよい。次に、昇順に順位付けしたデータを用いて、Ｌｎ（１／Ｌｎ（１－F_i））を縦軸に、Ｌｎ（σ_i）を横軸にプロットすることで回帰直線を求め、該回帰直線の傾きをワイブル係数とすればよい。ここで、ｉは昇順に順位付けしたときの順位、σ_iは測定強度及びF_iは累積破壊確率であり、F_iは以下の式により求めればよい。下式において、Ｎは測定試料の数である。

[0063] $$\{F_i = (i - 0.3) / (N + 0.4)\}$$

[0064] 「常圧焼結」とは、焼結時に被焼結物（成形体や仮焼体など）に対して外的な力を加えずに加熱することにより焼結する方法である。「焼結温度」とは、焼結時の最高到達温度であり、「焼結時間」は該焼結温度を保持する時間である。

[0065] 本実施形態の粉末組成物は、安定化元素の含有量が異なる２以上の安定化ジルコニアを含み、粉末組成物における安定化元素の含有量が４．０ｍｏｌ

％を超え５．８ｍｏｌ％以下であり、なおかつ、１３００℃における単位温度当たりの熱収縮率の変化速度が０．０７％℃$^{-1}$以下であり、さらに、前記２以上の安定化ジルコニアの安定化元素の含有量がそれぞれ８．０ｍｏｌ％以下であること、を特徴とする粉末組成物である。粉末組成物は、安定化ジルコニアの粉末組成物であってよい。粉末組成物に占める２以上の安定化ジルコニアの合計比率は、焼結体の光透過率を十分に高くする観点から、９０質量％以上、９５質量％以上、又は、９８質量％以上であってもよく、また、１００質量％以下又は１００質量％未満であってもよい。

[0066] 本実施形態の粉末組成物は、安定化元素の含有量が、それぞれ、８．０ｍｏｌ％以下である第１の安定化ジルコニア及び第２の安定化ジルコニアを含む。該第１の安定化ジルコニアと該第２の安定化ジルコニアは互いに安定化元素の含有量が異なる。例えば、第１の安定化ジルコニア及び第２の安定化ジルコニアの安定化元素の含有量はそれぞれ８．０ｍｏｌ％以下であってよい。第１の安定化ジルコニア及び第２の安定化ジルコニアの合計に対する安定化元素の含有量が４．０ｍｏｌ％を超え５．８ｍｏｌ％以下であってよい。粉末組成物の１３００℃における単位温度当たりの熱収縮率の変化速度は０．０２％℃$^{-1}$以上であってよい。

[0067] 本実施形態の粉末組成物は、安定化元素の含有量（以下、安定化元素の含有量を「安定化元素量」ともいい、安定化元素がイットリウム等である場合、それぞれ、「イットリウム量」等ともいう。）が異なる２以上の安定化ジルコニア（例えば、第１の安定化ジルコニア及び第２の安定化ジルコニア）を含む。これにより、表面活性の異なる粒子（粉末粒子）が共存した粉末組成物となる。安定化元素量が異なる安定化ジルコニアを含まない粉末組成物は、仮にΔV_{1300}（後述）を満たす場合であっても、短時間焼結では前歯用義歯に適した透光性を有する焼結体を得ることができない。

[0068] 本実施形態の粉末組成物が、安定化元素量が異なる２以上の安定化ジルコニアを含むことは、粉末組成物のＳＴＥＭ－ＥＤＳにより確認できる。

[0069] 安定化元素量が異なる安定化ジルコニアを含まない粉末組成物をＳＴＥＭ

－ＥＤＳで測定した場合、粉末粒子の安定化元素量の分布幅は±１．０ｍｏｌ％未満（すなわち、粉末粒子の安定化元素量の最大値と最小値の差が２．０ｍｏｌ％未満）である。この場合、安定化元素量の分布形状は単分散であってよい。これに対し、本実施形態の粉末組成物は、安定化元素量の分布幅が±１．０ｍｏｌ％以上である（すなわち、粉末粒子の安定化元素量の最大値と最小値の差が２．０ｍｏｌ％以上である）こと、及び、安定化元素量の分布形状がマルチモーダル（例えば、バイモーダル）であること、の少なくともいずれかである。本実施形態の粉末組成物は、粉末粒子の安定化元素量の分布幅が±１．０ｍｏｌ％以上であり、且つ、安定化元素量の分布形状がマルチモーダルであることが好ましい。また、本実施形態の粉末組成物は、その安定化元素量分布における分布形状がバイモーダルであることが好ましい。

[0070] ＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定は、粉末組成物のＴＥＭ観察図およびＳＴＥＭ－ＥＤＳ元素マップから求めればよい。すなわち、ＴＥＭ観察図において、粉末粒子同士が重なりなく観察されるジルコニアの粉末粒子を選定する。選定する粉末粒子の数は２０±１０個であればよく、複数のＴＥＭ観察図（例えば３±２枚）を使用してもよい。選定された粉末粒子において、ＳＴＥＭ－ＥＤＳ元素マップの各測定点のＥＤＳスペクトルを積算して、該粉末粒子のＥＤＳスペクトルを得る。

[0071] 次に、得られたＥＤＳスペクトルについて、相対感度係数を用いて、ジルコニウムのピーク強度と安定化元素のピーク強度から、ジルコニウムと安定化元素の合計に対する安定化元素のモル割合（モル比）を算出する。相対感度係数は、ＳＴＥＭ－ＥＤＳ装置に固有の値であるため、測定に使用したＳＴＥＭ－ＥＤＳ装置における値を用いればよい。またこの値は、該装置のマニュアル等により確認することができる。得られたモル割合を用いてジルコニウム及び安定化元素をそれぞれ酸化物換算することにより、安定化元素量が求められる。安定化元素量とは、酸化物換算したジルコニウムと酸化物換算した安定化元素の合計に対する、酸化物換算した安定化元素のモル比率（

ｍｏｌ％）である。

[0072] 例えば、安定化元素がイットリウムである場合、粉末粒子のジルコニウム（Ｚｒ）のピーク強度及びイットリウム（Ｙ）のピーク強度を求め、ジルコニウムのピーク強度に対するイットリウムのピーク強度の比を算出する。得られたジルコニウムのピーク強度に対するイットリウムのピーク強度の比から、相対感度係数を用いて補正し、ジルコニウムに対するイットリウムのモル割合を求める。得られたモル割合を用いて、ジルコニウム及びイットリウムをそれぞれ酸化物換算する。このようにして、該粉末粒子のイットリウム量、すなわち、該粉末粒子のZrO_2換算したジルコニウム、及び、Y_2O_3換算したイットリウム、の合計に対する、Y_2O_3換算したイットリウムのモル割合［ｍｏｌ％］、を求めればよい。十分な数のジルコニアの粉末粒子（例えば、２０±１０個）の安定化元素量を求め、その最大値と最小値との差をもって、粉末組成物の安定化元素量の分布幅とすればよい。また、粉末粒子の安定化元素量と、該安定化元素量の粉末粒子の頻度と、の関係をプロットしたグラフ又はヒストグラム等により、安定化元素量の分布形状を確認すればよい。

[0073] 本実施形態において、ＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定は、一般的な透過型電子顕微鏡（例えば、ＴＥＭ：ＪＥＭ－２１００Ｆ、日本電子株式会社製）、及び、エネルギー分散型Ｘ線分光器（例えば、ＪＥＤ－２３００Ｔ、日本電子株式会社製）を使用して行えばよい。ＴＥＭ観察条件としては以下の条件が挙げられる。

[0074] 加速電圧 ：２００ｋＶ

観察倍率 ：５０，０００倍～５００，０００倍

[0075] 前処理として、粉末組成物を乳鉢で解砕した後、超音波処理等の分散処理により緩慢凝集を除去した粉末をアセトンに分散させることでスラリーとし、該スラリーをコロジオン膜上で乾燥すればよい。

[0076] 図１及び図２は、ＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定に使用されるＴＥＭ観察図の例である。図１及び図２に示すように、重なりなく観察されるそれぞれの粉末粒

子の曲線で囲まれた部分において測定を行って安定化元素量を求めることができる。図１及び図２中の三桁の番号は、ナンバリングである。必要に応じて複数のＴＥＭ観察図を用いて、２０±１０個の粉末粒子の組成を測定すればよい。

[0077] このように、本実施形態の粉末組成物は、ＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定において測定される、ジルコニアの粉末粒子の安定化元素の含有量の最大値と最小値との差（分布幅）が２．０ｍｏｌ％以上であること（安定化元素量の分布幅が中央値±１．０ｍｏｌ％以上であること）をもって、安定化元素量が異なる２以上の安定化ジルコニアを含むこと、が確認できる。例えば、粉末組成物のＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定において、安定化元素量の最小値が２ｍｏｌ％、及び、最大値が５ｍｏｌ％である場合、第１の安定化ジルコニアの安定化元素量が２ｍｏｌ％及び第２の安定化ジルコニアの安定化元素量が５ｍｏｌ％となり、安定化元素量の差は３ｍｏｌ％となる。従って、当該粉末組成物は安定化元素量が異なる２以上の安定化ジルコニアを含むこと、が確認できる。

[0078] なお、本実施形態の粉末組成物は安定化元素量が異なる安定化ジルコニアを均一に分散している（すなわち、第１の安定化ジルコニアと第２の安定化ジルコニアの分布が均一な状態である）ことが好ましい。例えば、安定化元素量が互いに異なる複数の安定化ジルコニア粒子が高い均一性で分布していることが好ましい。均一か否かは、ＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定による安定化元素量の測定を、異なるＴＥＭ観察図を用いて複数回（例えば３回以上）繰り返して行い、各回の測定で得られる安定化元素量の最大値と最小値との差のばらつきを求めることで評価できる。すなわち、ＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定することによって得られる、安定化元素量の測定値の最大値と最小値との差のばらつき（複数回の測定のばらつき）が十分に小さい場合（例えば、±１ｍｏｌ％未満、更には±０．８ｍｏｌ％未満）、均一に分布しているとみなすことができる。

[0079] 本実施形態の粉末組成物は、安定化元素の含有量が互いに異なる２種以上

の安定化ジルコニアを含む粉末組成物であってよく、安定化元素の含有量が互いに異なる２種の安定化ジルコニアを含む粉末組成物、であってもよい。また、安定化元素の含有量が互いに異なる２種以上の安定化ジルコニアの粉末を含む粉末組成物であってよく、安定化元素の含有量が互いに異なる２種類の安定化ジルコニアの粉末を含む粉末組成物であってもよい。、また、第１の安定化ジルコニア及び第２の安定化ジルコニアを含む、安定化ジルコニアの粉末組成物であってよく、第１の安定化ジルコニアの粉末及び第２の安定化ジルコニアの粉末を含む、ジルコニアの粉末組成物であってもよい。また、安定化元素の含有量が互いに異なる２種以上の安定化ジルコニアの粉末の混合物であってよい。

[0080] 粉末組成物における安定化元素量を微調整するため、本実施形態の粉末組成物は、安定化元素の含有量が互いに異なる３以上又は４以上、或いは、６以下又は５以下の安定化ジルコニア（例えば、粒子）を含んでいてもよい。３以上の安定化ジルコニアを含む場合、安定化元素の含有量が異なる３以上の安定化ジルコニアを含んでいればよく、３の安定化ジルコニアは、それぞれ、安定化元素の含有量が異なることが好ましい。

[0081] 本実施形態の粉末組成物に含まれる、各安定化ジルコニアの安定化元素量は８．０ｍｏｌ％以下である。例えば、粉末組成物が、第１の安定化ジルコニアと第２の安定化ジルコニアを含む場合、第１の安定化ジルコニアと第２の安定化ジルコニアのそれぞれの安定化元素量は８．０ｍｏｌ％以下である。すなわち、本実施形態の粉末組成物は安定化元素量が８．０ｍｏｌ％超の安定化ジルコニアを含まない（第１の安定化ジルコニア及び第２の安定化ジルコニアの安定化元素含有量が８．０ｍｏｌ％以下である。）。短時間焼結により適した粉末組成物とするため、本実施形態の粉末組成物は、安定化元素量が８．０ｍｏｌ％超の安定化ジルコニアを含まず、更には、安定化元素量が８．０ｍｏｌ％以上、また更には７．５ｍｏｌ％以上、の安定化ジルコニアを含まないことが好ましい。安定化元素量が８．０ｍｏｌ％超の安定化ジルコニアを含む粉末組成物は、仮にΔV_{1300}（後述）を満たす場合であっ

ても、短時間焼結では前歯用義歯に適した透光性を有する焼結体を得ることができない。

[0082] 本実施形態の粉末組成物は、安定化元素量が１．０ｍｏｌ％以上５．０ｍｏｌ％以下である第１の安定化ジルコニアと、安定化元素量が３．０ｍｏｌ％以上８．０ｍｏｌ％以下である第２の安定化ジルコニアと、を含むことが好ましい。また、第１の安定化ジルコニア及び第２の安定化ジルコニアは、それぞれ、安定化元素量が異なる安定化ジルコニアの粉末であってもよい。なお、本実施形態の粉末組成物において、安定化元素量が低い安定化ジルコニアを「第１の安定化ジルコニア」、及び、安定化元素の含有量が高い安定化ジルコニアを「第２の安定化ジルコニア」としている。「第１」及び「第２」は、安定化元素量が異なる２つの安定化ジルコニアを便宜的に区別するものための文言であり、順列等を意味するものではない。

[0083] 第１の安定化ジルコニア（安定化元素の含有量が低い安定化ジルコニア）は、安定化元素の含有量が１．０ｍｏｌ％以上、１．３ｍｏｌ％以上、１．５ｍｏｌ％以上、１．８ｍｏｌ％以上、２．０ｍｏｌ％以上又は２．３ｍｏｌ％以上であり、かつ、５．０ｍｏｌ％以下、４．５ｍｏｌ％以下、４．２ｍｏｌ％以下、４．０ｍｏｌ％又は３．５ｍｏｌ％以下であることが好ましい。

[0084] 第２の安定化ジルコニア（安定化元素の含有量が高い安定化ジルコニア）は、安定化元素の含有量が３．０ｍｏｌ％以上、３．５ｍｏｌ％以上、４．０ｍｏｌ％、４．５ｍｏｌ％以上又は５．０ｍｏｌ％以上であり、かつ、８．０ｍｏｌ％以下、７．５ｍｏｌ％以下、７．０ｍｏｌ％以下、６．８ｍｏｌ％、６．５ｍｏｌ％以下又は６．３ｍｏｌ％以下であることが好ましい。焼結前半のΔＶが小さい第１の安定化ジルコニアと、焼結前半のΔＶが大きい第２の安定化ジルコニアを含むことで、粉末組成物は、第１の安定化ジルコニアと第２の安定化ジルコニアとの相乗的な効果を奏したΔＶを有する。その結果、粉末組成物としての安定化元素量が高いにも関わらず、焼結前半における粉末組成物のΔＶが抑制されやすくなる。

[0085] 第１の安定化ジルコニアの安定化元素の含有量を低下させること、又は、粉末組成物の第１の安定化ジルコニアの含有量を増加させることにより、粉末組成物の焼結前半におけるΔＶを抑制しやすくなる。

[0086] 表面活性の異なる粒子（粉末粒子）を共存させるため、第１の安定化ジルコニアと第２の安定化ジルコニアとは、安定化元素量が互いに異なっていればよい。

[0087] 第１の安定化ジルコニアと第２の安定化ジルコニアの安定化元素量の差（以下、「安定化元素差」ともいう。）は、１．５ｍｏｌ％以上、２．０ｍｏｌ％以上、２．５ｍｏｌ％以上又は３．０ｍｏｌ％以上であり、また、５．０ｍｏｌ％以下、４．５ｍｏｌ％以下、４．０ｍｏｌ％以下又は３．５ｍｏｌ％以下であることが好ましい。

[0088] 本実施形態の粉末組成物に含まれる第１の安定化ジルコニアと第２の安定化ジルコニアの割合は、上述の構成を満たせば任意であり、第１の安定化ジルコニア：第２の安定化ジルコニアとして、１質量％：９９質量％から９９質量％：１質量％、２０質量％：８０質量％から８０質量％：２０質量％、又は、３５質量％：６５質量％から６５質量％：３５質量％、４５質量％：５５質量％から５５質量％：４５質量％であることが挙げられる。

[0089] 第１の安定化ジルコニアと第２の安定化ジルコニアは、それぞれ粉末粒子であってよい。すなわち、粉末組成物は、第１の安定化ジルコニア粒子と第２の安定化ジルコニア粒子を含んでよい。粉末組成物は３種以上の安定化ジルコニア（安定化ジルコニア粒子）を含んでもよい。

[0090] 短時間焼結における緻密化が促進されやすくなるため、第１の安定化ジルコニアのＢＥＴ比表面積は、第２の安定化ジルコニアのＢＥＴ比表面積以上であることが好ましく、第１の安定化ジルコニアのＢＥＴ比表面積が、第２の安定化ジルコニアのＢＥＴ比表面積よりも０ｍ^2／ｇ以上、更には１．５ｍ^2／ｇ以上、また更には２．０ｍ^2／ｇ以上大きいことが好ましい。ＢＥＴ比表面積の差を必要以上に大きくする必要は無く、例えば、第１の安定化ジルコニアのＢＥＴ比表面積と、第２の安定化ジルコニアのＢＥＴ比表面積との

差は８．０m^2／ｇ以下、６．０m^2／ｇ以下又は３．５m^2／ｇ以下であることが例示できる。

[0091] また、第１の安定化ジルコニアのＢＥＴ比表面積として８m^2／ｇ以上、１０m^2／ｇ、１２m^2／ｇ以上、１４m^2／ｇであり、また、１６m^2／ｇ以下又は１５m^2／ｇ以下であることが例示できる。

[0092] 本実施形態の粉末組成物の安定化元素量（すなわち、粉末組成物としての安定化元素の含有量）は、４．０ｍｏｌ％を超え５．８ｍｏｌ％以下である。安定化元素量が４．０ｍｏｌ％以下であると、前歯用義歯に要求される透光性を満たす焼結体が短時間焼結では得られない。一方、安定化元素の含有量が５．８ｍｏｌ％を超えると、前歯用義歯に要求される透光性を満たす焼結体を短時間焼結で安定的に製造することが困難となる。本実施形態の粉末組成物の安定化元素量は、４．０ｍｏｌ％超、４．２ｍｏｌ％以上、４．４ｍｏｌ％以上、４．５ｍｏｌ％以上、４．７ｍｏｌ％以上、４．８ｍｏｌ％以上又は５．０ｍｏｌ％以上であることが好ましく、また、５．８ｍｏｌ％以下、５．７ｍｏｌ％以下又は５．５ｍｏｌ％以下であることが好ましい。本実施形態において、粉末組成物の安定化元素量はＩＣＰ分析により求めればよい。

[0093] 本実施形態の粉末組成物は、未固溶の安定化元素を含まないことが好ましい。「未固溶の安定化元素を含まない」とは、上述のＸＲＤ測定及びＸＲＤパターンの解析において、安定化元素の化合物（例えば、イットリア（Y_2O_3）など安定化元素の酸化物）に由来するＸＲＤピークが確認されない状態であり、本実施形態の粉末組成物の効果を損なわない程度の未固溶の安定化元素を含むことは許容され得る。

[0094] 安定化元素は、イットリウム（Ｙ）、カルシウム（Ｃａ）及びマグネシウム（Ｍｇ）の群から選ばれる１以上であることが好ましい。イットリウム、カルシウム及びマグネシウムは、ジルコニアを着色せずに安定化元素として機能する。安定化元素はイットリウムを含むこと、更にはイットリウムのみであることが挙げられる。

[0095] 本実施形態の粉末組成物の好ましいイットリウム量は、４．０ｍｏｌ％超、４．２ｍｏｌ％以上、４．４ｍｏｌ％以上、４．５ｍｏｌ％以上、４．７ｍｏｌ％、４．８ｍｏｌ％以上又は５．０ｍｏｌ％以上であり、かつ、５．８ｍｏｌ％以下、５．７ｍｏｌ％以下又は５．５ｍｏｌ％以下であることが挙げられる。

[0096] ΔＶを微調整するため、本実施形態の粉末組成物は、添加元素として、アルミニウム、ゲルマニウム、ケイ素及びランタンからなる群より選ばれる１種以上を含んでよく、アルミニウム、ゲルマニウム及びケイ素からなる群より選ばれる１種以上を含んでよく、アルミニウム及びゲルマニウムからなる群より選ばれる１種以上を含んでよく、アルミニウム、を含んでいてもよい。添加元素を含む場合、本実施形態の粉末組成物は、添加元素を含み、なおかつ、安定化元素を含有するジルコニアをマトリックスとする粉末組成物、とみなしてもよい。添加元素は、粉末組成物に酸化物として含まれていてよい。なお、本実施形態の粉末組成物は、添加元素を含まなくてもよい（すなわち、添加元素の含有量が組成分析の測定限界値以下であってもよい）。

[0097] 添加元素の酸化物換算の含有量（以下、「添加元素量」ともいい、添加元素がアルミニウム等である場合の添加元素量を「アルミニウム量」等ともいう。）は、０質量％以上、０質量％超又は０．００１質量％以上であり、かつ、０．２質量％未満、０．１質量％以下、０．０５質量％未満、０．０３質量％以下、０．０１質量％以下又は０．００５質量％以下であることが例示できる。

[0098] 例えば、安定化元素としてイットリウムを含有し、添加元素としてアルミニウムを含み、ジルコニアをマトリックスとする組成物において、安定化元素量（イットリウム量）は、ZrO_2換算したジルコニウム、及び、Y_2O_3換算したイットリウムの合計に対する、Y_2O_3換算したイットリウムのモル割合［ｍｏｌ％］であり、｛Y_2O_3［ｍｏｌ］／（ZrO_2＋Y_2O_3）［ｍｏｌ］｝×１００から求められる。また、該組成物における添加元素量（アルミニウム量）は、ZrO_2換算したジルコニウム、Y_2O_3換算したイットリウム

、及び、Al_2O_3換算したアルミニウムの合計に対する、Al_2O_3換算したアルミニウムの質量割合［質量％］であり、次式で求められる。

｛Al_2O_3［ｇ］／（ZrO_2＋Y_2O_3＋Al_2O_3）［ｇ］｝×１００

[0099] 本実施形態の粉末組成物は、その効果が損なわれない範囲であれば、ジルコニアを着色する機能を有する元素（以下、「着色元素」ともいう。）を含んでいてもよい。着色元素は、ジルコニアの相変態を抑制する機能を有する元素であってもよく、ジルコニアの相変態を抑制する機能を有さない元素であってもよい。具体的な着色元素として、遷移金属元素及びランタノイド系希土類元素の少なくともいずれか、更にはジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素、並びに、ランタン以外のランタノイド系希土類元素の少なくともいずれかが例示でき、好ましくは鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、マンガン（Ｍｎ）、チタン（Ｔｉ）、バナジウム（Ｖ）、プラセオジム（Ｐｒ）、ネオジム（Ｎｄ）、ユーロピウム（Ｅｕ）、ガドリウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、エルビウム（Ｅｒ）及びイッテルビウム（Ｙｂ）の群から選ばれる１以上、更には鉄、コバルト、マンガン、チタン、プラセオジム、ネオジム、テルビウム及びエルビウムの群から選ばれる１以上、また更には鉄、コバルト、チタン、テルビウム及びエルビウムの群から選ばれる１以上が挙げられる。

[0100] 本実施形態の粉末組成物は、ハフニア（HfO_2）等、不可避不純物を含んでもよい。不可避不純物としてのハフニアの含有量は、原料鉱石や製造方法により大きく異なるが、例えば、２．０質量％以下であることが例示できる。本実施形態において、含有量や密度の算出等、組成に関連する値の算出は、ハフニアをジルコニア（ZrO_2）とみなして計算すればよい。

[0101] 本実施形態の粉末組成物の１３００℃における単位温度当たりの熱収縮率変化の速度（以下、「ΔV_{1300}」ともいう。）は０．０７％℃$^{-1}$以下であり、０．０７％℃$^{-1}$未満、０．０６５％℃$^{-1}$以下又は０．０６％℃$^{-1}$以下であることが好ましい。上述の構成に加え、なおかつ、このようなΔV_{1300}を満たすことにより、本実施形態の粉末組成物を短時間焼結した場合であっても

、前歯用義歯に適した透光性を有する焼結体が得られる。なお、１３００℃はジルコニアの熱収縮が進行する温度域である。そのため、ΔV_{1300}は０％℃$^{-1}$超であり、更には、０．０２％℃$^{-1}$以上、０．０４％℃$^{-1}$以上又は０．０５％℃$^{-1}$以上であることが挙げられる。

[0102] 本実施形態の粉末組成物の１５００℃における単位温度当たりの熱収縮率変化の速度（以下、「ΔV_{1500}」ともいう。）は、０．０２％℃$^{-1}$以上又は０．０３％℃$^{-1}$以上であることが好ましい。これにより、短時間焼結における緻密化がより促進されやすくなる。ΔV_{1500}は、０．０５％℃$^{-1}$以下又は０．０４％℃$^{-1}$以下であることが挙げられる。ΔV_{1500}は、０．０５％℃$^{-1}$以下であることで、該粉末組成物を短時間焼結に供した場合に高い透光性を有する焼結体が安定的に得られやすくなる。

[0103] 短時間焼結により適した焼結性を有しすくなるため、ΔV_{1300}とΔV_{1500}は相違すること、すなわち、熱収縮率の変化速度が一定ではないこと、が好ましい。さらに、ΔV_{1300}はΔV_{1500}より大きいこと（$\Delta V_{1300} > \Delta V_{1500}$の関係を満足すること）が好ましく、（$\Delta V_{1300} - \Delta V_{1500}$）が０．０５％℃$^{-1}$以下、更には０．０４５％℃$^{-1}$以下であること、また、$\Delta V_{1300} - \Delta V_{1500}$が０％℃$^{-1}$以上、更には０％℃$^{-1}$超、また更には０．０１０％℃$^{-1}$以上、また更には０．０２０％℃$^{-1}$以上であることが好ましい。

[0104] ΔV_{1300}及びΔV_{1500}は、粉末組成物の組成等の影響を間接的に受ける。例えば、安定化元素量の減少（又は増加）及び添加元素量の減少（又は増加）により、ΔV_{1300}が遅くなる傾向（又は速くなる傾向）がある。また、第１の安定化ジルコニアのＢＥＴ比表面積の減少（又は増加）若しくは安定化元素量の減少（又は増加）により、ΔV_{1300}が遅くなる傾向（又は速くなる傾向）がある。また、第２の安定化ジルコニアのＢＥＴ比表面積の減少（又は増加）により、ΔV_{1500}が速くなる傾向（又は遅くなる傾向）がある。これらを調整することでΔV_{1300}及びΔV_{1500}を適宜制御すればよい。

[0105] 本実施形態の粉末組成物は、ＢＥＴ比表面積が８ｍ^2／ｇ以上１３ｍ^2／ｇ以下であることが好ましい。本実施形態の粉末組成物の安定化元素量におい

て、ＢＥＴ比表面積がこの範囲を満たすことで、上述のΔV_{1300}を満たしやすくなる。ＢＥＴ比表面積は、８ｍ^2／ｇ以上、９ｍ^2／ｇ以上、９．５ｍ^2／ｇ以上又は１０ｍ^2／ｇ以上であり、また、１３ｍ^2／ｇ以下、１２ｍ^2／ｇ以下又は１１ｍ^2／ｇ以下であることが好ましい。

[0106] 本実施形態の粉末組成物のＴ＋Ｃ相率は、６５％以上、７５％以上、８０％以上又は９０％以上であることが好ましい。また、Ｔ＋Ｃ相率は９５％以下又は９３％以下であることが挙げられる。

[0107] 本実施形態の粉末組成物の平均粒子径は、０．３５μｍ以上、０．４０μｍ以上であり、また、０．５０μｍ以下又は０．４５μｍ以下であることがより好ましい。

[0108] 流れ性を改善するため、本実施形態の粉末組成物は顆粒粉末であってもよい。顆粒粉末の平均顆粒径は、３０μｍ以上、４０μｍ以上又は５０μｍ以上であり、また、８０μｍ以下又は６０μｍ以下であること、が例示できる。また、顆粒粉末の嵩密度は、１．００ｇ／ｃｍ^{3}以上又は１．１０ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、また、１．４０ｇ／ｃｍ^{3}以下又は１．３０ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが挙げられる。

[0109] 本実施形態の粉末組成物の製造方法について説明する。

[0110] 本実施形態の粉末組成物は上述の特徴を有していれば、製造方法は任意である。本実施形態の粉末組成物の好ましい製造方法として、安定化元素の含有量が異なる２以上の安定化ジルコニアの粉末を混合する工程、を有する、粉末組成物の製造方法、が挙げられる。

[0111] 安定化元素の含有量が互いに異なる２種以上の安定化ジルコニアの粉末を混合する工程（以下、「混合工程」ともいう。）に供する安定化ジルコニアの粉末は、例えば、上述した、第１の安定化ジルコニアの粉末と、第２の安定化ジルコニアの粉末と、であってよい。

[0112] 安定化ジルコニアの各粉末は、本実施形態の粉末組成物と同様なＢＥＴ比表面積を有していることが好ましい。これに加えて、安定化ジルコニアの各粉末同士の、ＢＥＴ比表面積は互いに異なることがより好ましい。第１の安

定化ジルコニアの粉末のＢＥＴ比表面積は、第２の安定化ジルコニアの粉末のＢＥＴ比表面積以上であることがさらに好ましい。具体的には、第１の安定化ジルコニアの粉末のＢＥＴ比表面積が、第２の安定化ジルコニアの粉末のＢＥＴ比表面積よりも、例えば０ｍ^2／ｇ以上、好ましくは１．５ｍ^2／ｇ以上、より好ましくは２．０ｍ^2／ｇ以上大きい。また、第１の安定化ジルコニアの粉末のＢＥＴ比表面積と、第２の安定化ジルコニアの粉末のＢＥＴ比表面積と、の差は、６．０ｍ^2／ｇ以下であってよく、５．０ｍ^2／ｇ以下であってもよい。

[0113] 粉末組成物の製造方法で出発原料として使用する安定化ジルコニアの各粉末の安定化元素量が既知の場合は、上述のＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定に替えて、安定化ジルコニアの各粉末の安定化元素量と混合比から、粉末組成物に含まれる各安定化ジルコニアの安定化元素量を算出してもよい。

[0114] ＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定で求められる安定化元素量の最大値と最小値の差（分布幅、方法Ｉ）は、安定化ジルコニアの各粉末の安定化元素量の差（方法ＩＩ）よりも大きくなる傾向にある。これは、方法ＩＩの差は、それぞれの粉末の安定化元素量の平均値の差として求められるのに対し、方法Ｉの差は、各粉末の混合物における最大値と最小値として求められることによる。方法Ｉ及び方法ＩＩのそれぞれで求められる差の少なくとも一方が、２．０ｍｏｌ％以上であれば、安定化元素量が互いに異なる２種以上の安定化ジルコニアを含むと判断できる。方法I及び方法ＩＩのそれぞれで求められる差の少なくとも一方は、２．５ｍｏｌ％以上、２．５ｍｏｌ％を超え、又は３．０ｍｏｌ％以上であってよい。これによって、得られる焼結体の光透過率及び二軸曲げ強度を十分に高くすることができる。方法Ｉ及び方法ＩＩのそれぞれで求められる差の少なくとも一方は、６．０ｍｏｌ％以下、５．０ｍｏｌ％以下、又は４．０ｍｏｌ％以下であってよい。方法I及び方法ＩＩのそれぞれで求められる差の少なくとも一方は、２．０～６．０ｍｏｌ％であってよい。当該数値範囲の上限及び／又は下限は、上述の数値で置き換えることができる。

[0115] 混合工程に供する安定化ジルコニアの粉末の製造方法は任意である。当該製造方法としては、例えば、ジルコニアゾル、及び安定化元素源、を含む組成物（以下、「ゾル組成物」ともいう。）を、熱処理して仮焼粉末を得る粉末仮焼工程、並びに、該仮焼粉末を粉砕する粉末粉砕工程、を含むジルコニア粉末の製造方法、が挙げられる。

[0116] ジルコニアゾルは、二酸化ジルコニウムが水和及び架橋したゾルであり、水熱合成法及び加水分解法の少なくともいずれかで得られるジルコニアゾルであることが好ましく、加水分解法で得られるジルコニアゾルであることがより好ましい。

[0117] 安定化元素源（以下、安定化元素がイットリウム等であるときは「イットリウム源」等ともいう。）は、安定化元素を含む化合物であればよく、安定化元素の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、ハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩及び酢酸塩の群から選ばれる１以上、好ましくは安定化元素の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物及び塩化物、より好ましくは安定化元素の酸化物、水酸化物及び塩化物の少なくともいずれか、が挙げられる。例えば、イットリウム源として、酸化イットリウム（イットリア）、水酸化イットリウム及び塩化イットリウムの群から選ばれる１以上、好ましくは酸化イットリウム及び塩化イットリウムの少なくともいずれか、が挙げられる。

[0118] 安定化元素源の含有量は、目的とする安定化ジルコニアにおける安定化元素量と同様な量であればよく、上述の安定化元素量と同等の量が挙げられる。

[0119] ゾル組成物は、ジルコニアゾル及び安定化元素源を含んでいればよく、ジルコニアゾル及び安定化元素源を含む水溶液が例示できる。

[0120] 粉末仮焼工程では、ゾル組成物を熱処理する。これにより、安定化ジルコニアの粉末の前駆体である仮焼粉末が得られる。

[0121] 粉末仮焼工程の熱処理において、熱処理条件は、粉末仮焼工程に供するゾル組成物の量、目的とする仮焼粉末のＢＥＴ比表面積及び仮焼に供する焼成炉の特性に応じて適宜設定すればよい。例えば、熱処理温度は、高いほど（

又は低いほど）ＢＥＴ比表面積は低下する傾向（又は増加する傾向）がある。熱処理温度は、例えば、９５０℃以上、１０００℃以上、１０２０℃以上又は１１００℃以上であり、かつ、１２５０℃以下、１２００℃以下、１１８０℃以下又は１１５０℃以下、が挙げられる。熱処理温度での保持時間は１時間以上８時間以下、更には、２時間以上６時間以下が例示できる。しかしながら、熱処理温度に対し、保持時間は仮焼粉末のＢＥＴ比表面積に与える影響が小さい。熱処理は一般的な焼成炉を使用して行えばよい。

[0122] 熱処理の雰囲気は任意であり、酸化雰囲気、還元雰囲気、不活性雰囲気及び真空雰囲気の群から選ばれる１以上が例示でき、酸化雰囲気であることが好ましく、大気雰囲気であることがより好ましい。

[0123] 粉末粉砕工程において、粉砕方法は、目的とする粒子径を有する粉末が得られる方法であれば任意である。粉砕方法は、湿式粉砕及び乾式粉砕の少なくともいずれかであればよく、湿式粉砕であることが好ましい。好ましい粉砕方法として、ボールミル粉砕が例示できる。また、粉砕条件は粉砕方法及び目的とする粒子径に応じて適宜設定すればよい。例えば、粉砕時間を長くすることで、粒子径は小さくなる傾向がある。

[0124] 本実施形態の製造方法では、混合工程において、安定化元素の含有量が異なる２以上の安定化ジルコニアの粉末を混合する。混合方法は、安定化ジルコニアの粉末が均一に混合する方法であればよく、乾式混合及び湿式混合の少なくともいずれかが例示でき、湿式混合であることが好ましく、水溶媒中で混合することがより好ましい。

[0125] 安定化ジルコニアの粉末が均一に混合されやすいため、好ましい混合方法として、安定化ジルコニアの粉末を含むスラリーとし、これを混合する方法が挙げられる。

[0126] また、ＢＥＴ比表面積が小さい安定化ジルコニアの粉末を含むスラリーに対して、ＢＥＴ比表面積が大きい安定化ジルコニアの粉末を含むスラリーを添加し、これを混合する方法、が挙げられる。このような混合方法とすることで、安定化ジルコニアの粉末を含むスラリーが均一に混合されやすくなり

、短時間焼結により適したΔＶを満たしやすくなる。

[0127] 混合は、撹拌所要動力０．００５ｋＷ/ｍ^{3}以上又は０．０１ｋＷ／ｍ^{3}以上であればよく、更には０．１ｋＷ／ｍ^{3}以上又は０．３ｋＷ／ｍ^{3}以上であることが好ましい。このような撹拌所要動力を適用した混合により、本実施形態の粉末組成物を繰り返し製造した場合の性状のバラツキが抑制されやすくなる。これにより、粉末組成物の短時間焼結により得られる焼結体のワイブル係数が高くなりやすい。撹拌所要動力は必要以上に高くする必要はなく、１．０ｋＷ／ｍ^{3}以下又は０．７ｋＷ／ｍ^{3}以下であることが例示できる。

[0128] 混合時間は、混合工程に供する粉末の量により適宜設定すればよいが、例えば、０．５時間以上１２時間以下が挙げられる。

[0129] 安定化ジルコニアの粉末の混合割合は、該安定化ジルコニア及び目的とする粉末組成物の安定化元素量により適宜調整すればよく、第１の安定化ジルコニアの粉末：第２の安定化ジルコニアの粉末として、１質量％：９９質量％から９９質量％：１質量％、２０質量％：８０質量％から８０質量％：２０質量％、又は、３５質量％：６５質量％から６５質量％：３５質量％、４５質量％：５５質量％から５５質量％：４５質量％であることが挙げられる。

[0130] 粉末組成物の安定化元素量を微調整するため、混合工程において、安定化元素量が異なる３種以上又は４種以上、また、６種以下又は５種以下の安定化ジルコニアを混合してもよい。

[0131] 混合工程では、更に添加元素源を混合してもよい。これにより、添加元素を含む粉末組成物が得られる。添加元素源（以下、添加元素がアルミニウム等である場合は「アルミニウム源」等ともいう。）は、添加元素及びその化合物の少なくともいずれかであり、添加元素の酸化物及びその前駆体の少なくともいずれかであることが好ましく、添加元素の酸化物であることがより好ましい。例えば、アルミニウム源は、アルミナ及びその前駆体の少なくともいずれか、好ましくはアルミナ、より好ましくはα－アルミナが挙げられる。

[0132] 添加元素源の混合量は、目的とする粉末組成物における添加元素量と同様な量であればよく、上述の添加元素量と同等の量が挙げられる。

[0133] 混合工程では、更に着色元素源を混合してもよい。着色元素源は、着色元素を含む化合物であり、好ましくは着色元素の酸化物及びその前駆体の少なくともいずれか、より好ましくは着色元素の酸化物である。着色元素源の混合量は、目的とする焼結体の色調となる量であればよい。

[0134] 混合工程において、添加元素源及び着色元素源の少なくともいずれか（以下、「添加元素源等」ともいう。）の混合に加え、又は、添加元素源等の混合に替えて、添加元素及び着色元素の少なくともいずれかを含有する安定化ジルコニアを供してもよい。

[0135] 本実施形態の製造方法は、混合工程後、粉末組成物を顆粒化する顆粒化工程を有していてもよい。顆粒化は、ジルコニア粉末が緩慢凝集した状態となる方法であればよく、噴霧造粒などの造粒法が例示できる。

[0136] 顆粒化工程において、本実施形態の粉末組成物と、結合剤と混合させ、顆粒化してもよい。結合剤を含むことで、顆粒粉末を成形して得られる成形体の保形性が高くなる。顆粒粉末が含む結合剤は、セラミックスの成形に使用される公知のものを使用することができ、有機結合剤であることが好ましい。有機結合剤として、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラート、ワックス及びアクリル樹脂の群から選ばれる１種以上、好ましくはポリビニルアルコール及びアクリル樹脂の１種以上であり、より好ましくはアクリル樹脂である。本実施形態において、アクリル樹脂は、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの少なくともいずれかを含む重合体である。具体的なアクリル樹脂として、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸共重合体及びメタクリル酸共重合体の群から選ばれる１種以上、並びに、これらの誘導体、が例示できる。

[0137] 次に、本開示の仮焼体について実施形態の一例を示して説明する。

[0138] 本実施形態の仮焼体は、安定化元素の含有量が互いに異なる２以上の安定化ジルコニアを含み、仮焼体における安定化元素の含有量が４．０ｍｏｌ％

を超え５．８ｍｏｌ％以下であり、なおかつ、１３００℃における単位温度当たりの熱収縮率の変化速度が０．０７％℃$^{-1}$以下であり、さらに、前記２以上の安定化ジルコニアの安定化元素の含有量がそれぞれ８．０ｍｏｌ％以下であること、を特徴とする仮焼体、である。仮焼体は、安定化ジルコニアの仮焼体であってよい。仮焼体における２以上の安定化ジルコニアの合計比率は、焼結体の光透過率を十分に高くする観点から、９０質量％以上であってよく、９５質量％以上であってよく、９８質量％以上であってもよく、また、１００質量％以下又は１００質量％未満であればよい。本実施形態の仮焼体により、短時間焼結であっても、前歯用義歯として求められる透光性を満足する焼結体が得られる。

[0139] 本実施形態の仮焼体は、安定化元素の含有量が、それぞれ、８．０ｍｏｌ％以下である第１の安定化ジルコニア及び第２の安定化ジルコニアを含んでよい。該第１の安定化ジルコニアと該第２の安定化ジルコニアは互いに安定化元素の含有量が異なる。例えば、第１の安定化ジルコニア及び第２の安定化ジルコニアの安定化元素の含有量はそれぞれ８．０ｍｏｌ％以下であってよい。仮焼体における安定化元素の含有量は４．０ｍｏｌ％を超え５．８ｍｏｌ％以下であってよい。仮焼体の１３００℃における単位温度当たりの熱収縮率の変化速度は０．０２％℃$^{-1}$以上であってよい。

[0140] 本実施形態の仮焼体は、安定化元素の含有量が異なる２以上の安定化ジルコニアを含む。本実施形態の仮焼体が安定化元素の含有量が異なる２以上の安定化ジルコニアを含むことは、平均粒子径が０．４０μｍ以上０．５０μｍ以下となるように仮焼体を乾式粉砕した粉末を使用すること以外は、本実施形態の粉末組成物と同様な方法のＳＴＥＭ－ＥＤＳにより測定することができる。安定化元素量の分布幅が±１．５ｍｏｌ％以上であること、及び、安定化元素量の分布形状がマルチモーダル（例えば、バイモーダル）であること、の少なくともいずれかである仮焼体は、安定化元素量が異なる２以上の安定化ジルコニアを含む。本実施形態の仮焼体は、その安定化元素量分布における分布形状がバイモーダルであることが好ましい。

[0141] 本実施形態の仮焼体のＢＥＴ比表面積は、５ｍ^2／ｇ以上又は６ｍ^2／ｇ以上であり、また、８ｍ^2／ｇ以下又は７ｍ^2／ｇ以下であることが好ましい。

[0142] 本実施形態の仮焼体のＴ＋Ｃ相率は、７５％以上、８０％以上、９０％以上、９５％以上又は９８％以上であり、また、１００％以下又は９９％以下であることが好ましい。

[0143] 本実施形態の仮焼体の仮焼体密度は、２．９５ｇ／ｃｍ^{3}以上又は３．００ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、かつ、３．５０ｇ／ｃｍ^{3}以下、３．３０ｇ／ｃｍ^{3}以下又は３．１５ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが挙げられる。

[0144] ＣＡＭ加工等、形状加工における欠陥が生じにくくなるため、本実施形態の仮焼体のビッカース硬度は、３５ｋｇｆ／ｍｍ^{2}以上又は４０ｋｇｆ／ｍｍ^{2}以上であり、かつ、１００ｋｇｆ／ｍｍ^{2}以下、８０ｋｇｆ／ｍｍ^{2}以下、７０ｋｇｆ／ｍｍ^{2}以下、５５ｋｇｆ／ｍｍ^{2}以下、５０ｋｇｆ／ｍｍ^{2}以下、又は４７ｋｇｆ／ｍｍ^{2}以下であることが好ましい。

[0145] 仮焼体が融着粒子から構成されている点、及び、上述した点以外、本実施形態の仮焼体の特徴は、本実施形態の粉末組成物と同様であることが挙げられる。

[0146] 次に、本実施形態の仮焼体の製造方法について説明する。

[0147] 本実施形態の仮焼体の製造方法は任意であるが、本実施形態の粉末組成物を含む成形体を仮焼する工程、を有する仮焼体の製造方法、が挙げられる。

[0148] 本実施形態の粉末組成物を含む成形体を仮焼する工程（以下、「仮焼工程」ともいう。）に供する成形体は、本実施形態の粉末組成物が成形された状態の成形体であることが好ましい。

[0149] 成形体の形状は、立方体状、直方体状、多面体状、柱状、円柱状、円板状及び略球状の群から選ばれる少なくとも１つが例示できる。成形体は、焼結による熱収縮を考慮した上で、歯科補綴材形状などの、目的とする仮焼体又は焼結体と同様な形状であればよい。

[0150] 成形体密度は、２．８０ｇ／ｃｍ^{3}以上、２．９５ｇ／ｃｍ^{3}以上又は３．００ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、かつ、３．５０ｇ／ｃｍ^{3}以下、３．４０ｇ／ｃ

m^3以下、３．３０ｇ／ｃｍ^{3}以下、３．２０ｇ／ｃｍ^{3}以下又は３．１５ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが挙げられる。

[0151] 本実施形態において、成形体の製造方法は任意であり、公知のセラミックスの成形方法を適用することができる。成形方法として、例えば、一軸プレス、冷間静水圧プレス、スリップキャスティング及び射出成形の群から選ばれる１以上が例示できる。簡便であるため、成形方法は、少なくともスリップキャスティング以外であることが好ましく、更には一軸プレス及び冷間静水圧プレスの少なくともいずれかであることが好ましく、一軸プレス後、冷間静水圧プレスを行うことがより好ましい。一軸プレスの圧力は１５ＭＰａ以上１５０ＭＰａ以下、及び、冷間静水圧プレスの圧力は９０ＭＰａ以上４００ＭＰａ以下を例示することができ、成形における圧力が高くなるほど成形体密度が高くなりやすい。

[0152] 成形体が結合剤を含む場合、仮焼に先立ち、結合剤を除去する工程、いわゆる脱バインダー工程、を有していてもよい。結合剤の除去方法は任意であるが、大気雰囲気、４００℃以上９００℃未満、の熱処理が例示できる。

[0153] 仮焼は、ジルコニアが焼結に至らない温度での熱処理であればよい。仮焼条件として、以下の条件が挙げられる。

仮焼雰囲気　：酸化雰囲気、好ましくは大気雰囲気
仮焼温度　　：９５０℃以上又は１０００℃以上、かつ、
　　１１５０℃以下又は１１００℃以下
仮焼時間　　：０．５時間以上又は１時間以上、かつ、
　　５時間以下又は３時間以下

[0154] 次に、本実施形態の粉末組成物及び仮焼体の少なくともいずれか（以下、「本実施形態の粉末組成物等」ともいう。）を使用する焼結体の製造方法について説明する。

[0155] 本実施形態の粉末組成物は、これを仮焼することで前歯用義歯の前駆体に適した仮焼体を製造することができる。本実施形態の粉末組成物等は、これを焼結することで前歯用義歯に適した焼結体を製造することができる。特に

、本実施形態の粉末組成物等により、該焼結が短時間焼結である場合であっても、従来の焼結方法（例えば、通常焼結）で得られる焼結体と同等な透光性に基づく審美性を有する焼結体を製造することができる。

[0156] 本実施形態の粉末組成物等を使用した焼結体の製造方法は、これを任意の焼結方法で焼結することで焼結体が得られる。焼結工程における焼結は、セラミックスの焼結方法として公知の焼結方法、例えば、常圧焼結、加圧焼結及び真空焼結の群から選ばれる１つ以上、が適用できる。歯科補綴材の製造に広く適用されているため、焼結方法は、常圧焼結であることが好ましく、常圧焼結のみであること、すなわち、加圧焼結や真空焼結を使用しない焼結方法であること、がより好ましい。本実施形態の粉末組成物等からは、焼結方法が常圧焼結のみである場合、いわゆる常圧焼結体として、焼結体が得られる。

[0157] 特に好ましい焼結方法は、大気雰囲気における常圧焼結であり、なおかつ、焼結時間は７時間以下、好ましくは５時間以下、より好ましくは３時間以下、更に好ましくは１時間以下である。また更には、異なる昇温速度により焼結温度まで昇温する焼結（例えば、２段階の昇温速度で昇温する焼結）であることが好ましい。

[0158] 好ましい焼結条件として、以下の条件が例示できる。

焼結方法：常圧焼結

焼結雰囲気：酸化雰囲気、好ましくは大気雰囲気

焼結温度：１４５０℃以上、１５００℃以上又は１５５０℃以上であり、かつ、１６５０℃以下、１６２０℃以下又は１６００℃以下

焼結時間：３分以上、５分以上、７分以上又は８分以上であり、かつ、

３０分以下、２０分以下又は１５分以下

昇温速度：（室温から１０５０℃）

１５０℃／分以上、２００℃／分以上又は２５０℃／分以上、かつ、

３５０℃／分以下又は３００℃／分以下

（１０５０℃から焼結温度）

３０℃／分以上、４０℃／分以上又は５０℃／分以上、かつ、

１５０℃／分以下、７０℃／分以下又は６０℃／分以下

降温速度：（焼結温度から９００℃）

３０℃／分以上、４０℃／分以上又は６０℃／分以上、かつ、

３００℃／分以下、１００℃／分以下又は６５℃／分以下

[0159] 粉末組成物を焼結する場合は、焼結に先立ち、該粉末組成物を任意の方法で成形体とすればよい。また、仮焼体を焼結する場合は焼結に先立ち、焼結に供する仮焼体を任意の形状に加工してもよい。仮焼体は、ＣＡＤ／ＣＡＭ等の加工により任意の形状とすることができ、これにより任意形状の焼結体が得られやすくなる。

[0160] 次に、本実施形態の粉末組成物等を焼結して得られる焼結体の一例として、以下、本実施形態の粉末組成物等を短時間焼結して得られる焼結体（以下、「本実施形態の焼結体」ともいう。）を例にして説明する。

[0161] 本実施形態の焼結体は、安定化元素を含む安定化ジルコニアをマトリックスとして含み、該安定化元素の含有量が４．０ｍｏｌ％を超え５．８ｍｏｌ％以下であり、平均結晶粒径が２．５μｍ以下であり、なおかつ、正方晶プライム相率が７０％以上であること、を特徴とする。上記焼結体は、安定化元素の含有量が４．０ｍｏｌ％を超え５．８ｍｏｌ％以下であり、結晶粒径差が０．１０μｍ以下であり、なおかつ、正方晶プライム相率が７０％以上であってもよい。焼結体は、ジルコニアをマトリックスとするジルコニア焼結体（ジルコニアの焼結体）であってよい。

[0162] 安定化元素は、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる１以上であることが好ましく、イットリウムであることがより好ましい。

[0163] 本実施形態の焼結体において、安定化元素はジルコニアに固溶しており、好ましくは本実施形態の焼結体は、未固溶の安定化元素を含まないことがより好ましい。

[0164] 焼結体又はマトリックスにおける安定化元素量は、４．０ｍｏｌ％を超え５．８ｍｏｌ％以下であり、４．０ｍｏｌ％超、４．２ｍｏｌ％以上、４．４ｍｏｌ％以上、４．５ｍｏｌ％以上、４．７ｍｏｌ％以上、４．８ｍｏｌ％以上又は５．０ｍｏｌ％以上であり、また、５．８ｍｏｌ％以下、５．７ｍｏｌ％以下又は５．５ｍｏｌ％以下であることが好ましい。

[0165] 本実施形態において、焼結体及びマトリックスにおける安定化元素量はＩＣＰ分析により求めればよい。

[0166] 本実施形態の焼結体の平均結晶粒径は２．５μｍ以下、２．０μｍ以下、１．８μｍ以下、１．５μｍ以下、１．３μｍ以下又は１．３μｍ未満であることが好ましい。また、当該平均結晶粒径は０．７μｍ以上、０．８μｍ以上、１．０μｍ以上又は１．２μｍ以上であればよい。

[0167] 本実施形態の焼結体の結晶粒径差は、０．１０μｍ以下であり、０．１０μｍ未満、０．０９μｍ以下、０．０７μｍ以下、０．０５μｍ以下又は０．０４μｍ以下であることが好ましい。また、結晶粒径差は０μｍ以上又は０．００５μｍ以上であることが挙げられる。このような結晶粒子径は、本実施形態の粉末組成物等を短時間焼結することにより得られる結晶粒子の状態であると考えられる。

[0168] 「結晶粒径差」は、焼結体を構成する結晶粒子の状態を示す指標であり、具体的には、焼結体表面を構成する結晶粒子と、焼結体内部を構成する結晶粒子との相違を示す指標である。

[0169] 結晶粒径差は、焼結体を厚み方向に沿って切断して得られる切断面のＳＥＭ観察図を画像解析して求めることができる。具体的には、まず、焼結体の全体厚みを１００％としたときに、厚み方向に表面～１％の間（表面部）の任意の領域においてＳＥＭ観察を行う。このようにして得られるＳＥＭ観察図を画像解析し、焼結体の表面部を構成する結晶粒子の円相当径の平均値（以下、「表面粒径」と称する。）を求める。また、焼結体の厚み方向に、表面から４０％～６０％の間の任意の領域においてＳＥＭ観察を行う。このようにして得られるＳＥＭ観察図を画像解析し、表面粒径と同様な方法で焼結

体内部を構成する結晶粒子の円相当径の平均値（以下、「内部粒径」とする。）を求める。焼結体の表面部に含まれる結晶粒子及び焼結体の内部に含まれる結晶粒子の測定個数は、それぞれ４５０±５０個とする。必要に応じて、複数のＳＥＭ観察図を使用して円相当径を測定してよい。このようにして求められる表面粒径と内部粒径との差の絶対値が結晶粒径差である。

[0170] 表面粒径及び内部粒径は、画像解析ソフト（例えば、Ｍａｃ－Ｖｉｅｗ Ｖｅｒ．５、ＭＯＵＮＴＥＣＨ社製）による解析で得られる。表面粒径及び内部粒径の差の絶対値を求め、これを結晶粒径差とすればよい。

[0171] 本実施形態の焼結体のＴ’相率は、７０％以上、８０％以上又は９０％以上であることが好ましい。また、当該Ｔ’相率は、１００％以下又は９９％以下であることが挙げられる。

[0172] 本実施形態の焼結体の光透過率は、４５％超、４６％以上、又は、４７％以上であることが好ましい。光透過率がこの値を有することで、前歯用義歯をはじめとする歯科補綴材等、特に高い透光性が必要とされる歯科補綴材への適用が可能となる。本実施形態の焼結体の安定化元素量の範囲における光透過率は５２％以下、５１％以下、又は、５０％以下であることが例示できる。

[0173] 本実施形態の焼結体のＣ相率は、３０％未満、１０％以下、５％以下、１％以下又は０．５％以下であることが好ましい。本実施形態の焼結体はＣ相を含んでいなくてもよく（Ｃ相率が０％であってもよく）、本実施形態の焼結体のＣ相率は０％以上であればよい。

[0174] 本実施形態の焼結体の二軸曲げ強度は、６５０ＭＰａ以上、７００ＭＰａ以上、７２０ＭＰａ以上、７４０ＭＰａ、７７０ＭＰａ、７９０ＭＰａ又は８００ＭＰａ以上であることが好ましい。このような二軸曲げ強度を満足することで、本実施形態の焼結体が、より小さい形状の歯科用補綴物としても適用され得る。二軸曲げ強度は高いほど好ましい。本実施形態の安定化元素量を満足する場合、二軸曲げ強度は、１０００ＭＰａ以下、９００ＭＰａ以下、８５０ＭＰａ以下、又は、８００ＭＰａ以下であることが例示できる。

[0175] 本実施形態の焼結体のワイブル係数は、４．０以上、５．０以上、又は、６．０以上であることが例示できる。ワイブル係数は高いほど好ましいが、本実施形態の安定化元素量を満足する場合、ワイブル係数は、１５．０以下、又は、１２．０以下であることが例示できる。

[0176] 以上、本開示の幾つかの実施形態を説明したが、本開示は上記各実施形態に何ら限定されるものではない。例えば、上記各実施形態で具体的に記載された上限値及び下限値を任意に組み合わせた数値範囲も、本開示に含まれる。また、上限値及び／又は下限値を、以下に説明する実施例の値で置換したものも本開示に含まれる。

実施例

[0177] 以下、実施例及び比較例を参照して本開示の内容を詳細に説明する。しかしながら、本開示は、実施例に限定されるものではない。

[0178] （結晶相、正方晶＋立方晶率、正方晶プライム相率、立方晶率）

結晶相は、Ｘ線回折装置（装置名：ＵｌｔｉｍａⅣ、ＲＩＧＡＫＵ社製）を使用し、以下の条件によるＸＲＤ測定により同定した。

線源	：	ＣｕＫα線（λ＝０．１５４１８ｎｍ）
測定モード	：	連続スキャン
スキャンスピード	：	２°／分
測定範囲	：	２θ＝２６°～３３°
		２θ＝７２°～７６°
加速電圧・電流	：	４０ｍＡ・４０ｋＶ
発散縦制限スリット	：	１０ｍｍ
発散／入射スリット	：	１°
受光スリット	：	ｏｐｅｎ
検出器	：	半導体検出器（Ｄ／ｔｅＸ　Ｕｌｔｒａ）
フィルター	：	Ｎｉフィルター
ゴニオメータ半径	：	１８５ｍｍ

[0179] 結晶相の同定は、Ｘ線回折装置付属の解析プログラム（プログラム名：統

合粉末Ｘ線解析ソフトウェアＰＤＸＬ　Ｖｅｒ．２．２、ＲＩＧＡＫＵ社製）を使用して平滑化処理及びバックグラウンド除去処理し、当該処理後のＸＲＤパターンを、分割擬Ｖｏｉｇｔ関数によりプロファイルフィッティングすることで行った。

[0180] 正方晶＋立方晶率、立方晶率及び正方晶プライム相率は、本実施形態の粉末組成物、仮焼体、及び焼結体の表面のＸＲＤパターンから、式（２）、式（４）及び式（３）により求めた。

[0181]（組成分析）

組成物の組成はＩＣＰ分析で測定した。

[0182]（安定化元素量：Y_2O_3［ｍｏｌ％］）

安定化元素量（酸化物換算のイットリウムのｍｏｌ％）は、粉末組成物又は仮焼体のＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定により、上述の方法で求めた。ＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定は、透過型電子顕微鏡（装置名：ＪＥＭ－２１００Ｆ、日本電子株式会社製）、及び、エネルギー分散型Ｘ線分光器（装置名：ＪＥＤ－２３００Ｔ、日本電子株式会社製）を使用し、以下の条件で測定した。なお、測定する粉末粒子の個数が２０±１０個となるように、複数のＳＴＥＭ観察図を使用した。

加速電圧　：２００ｋＶ

観察倍率　：４００，０００倍

[0183] ＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定の前処理として、粉末組成物を乳鉢で解砕した。その後、超音波処理により緩慢凝集を解いた粉末をアセトン中に分散させてスラリーを調製した。該スラリーをコロジオン膜上で乾燥させて測定用試料を得た。仮焼体の場合は、仮焼体を乳鉢で乾式粉砕したこと以外、粉末組成物と同様な方法で測定用試料を得た。

[0184]（ＢＥＴ比表面積）

ＢＥＴ比表面積は、自動比表面積自動測定装置（装置名：トライスターＩＩ　３２０、島津製作所製）を使用し、ＪＩＳ　Ｒ　１６２６に準じ、以下の条件による、ＢＥＴ多点法（５点）により測定した。

吸着媒体　　：N_2

吸着温度　　：－１９６℃

前処理条件　：大気雰囲気、２５０℃で１時間以上の脱気処理

[0185]（平均粒子径）

平均粒子径は、マイクロトラック粒度分布計（装置名：ＭＴ３３００ＥＸＩＩ、マイクロトラック・ベル社製）を使用し、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定により測定した。測定条件を以下に示す。

光源　　：半導体レーザー（波長：７８０ｎｍ）

電圧　　：３ｍＷ

測定試料　　：粉砕スラリー

ジルコニアの屈折率　：２．１７

溶媒（水）の屈折率　：１．３３３

計算モード　　：ＨＲＡ

[0186]　前処理として、試料粉末を蒸留水に懸濁させてスラリーとした後、これを超音波ホモジナイザー（装置名：ＵＳ－１５０Ｔ、日本精機製作所製）を用いて３分間分散処理した。

[0187]（熱収縮率の変化速度：ΔＶ）

粉末組成物及び仮焼体のΔＶ（ΔV_{1300}及びΔV_{1500}）は、熱膨張計（装置名：ＴＤ５０００ＳＥ、ＮＥＴＺＳＣＨ社製）、及び、標準試料としてアルミナを用い、上述の方法により求めた。標準試料の熱膨張補正には、熱分析解析ソフト（ソフト名：ＴＤ５０００ＳＥ用解析ソフト　Ｖｅｒ．５．０．２、ＮＥＴＺＳＣＨ社製）を用いた。

[0188]　粉末組成物及び仮焼体のΔＶは、以下の手順で測定した。粉末組成物のΔＶについては、粉末組成物を金型に充填し、圧力１９．６ＭＰａで一軸成形した後、圧力１９６ＭＰａでＣＩＰ処理して、直径６ｍｍ、長さ１５±２ｍｍの円柱状の成形体Ａを得た。成形体Ａを、大気雰囲気、７００℃で１時間処理したものを粉末組成物のΔＶ測定用の測定試料とした。仮焼体のΔＶについては、成形体Ａを１０００℃で１時間仮焼したものを仮焼体のΔＶ測定

用の測定試料とした。測定条件を以下に示す。

雰囲気　　：　大気流通下（１００ｍＬ／ｍｉｎ）

昇温速度　　：　２０℃／ｍｉｎ

最高到達温度　　：　１６００℃

[0189]　T_0を３０℃とし、昇温を開始してから成形体の長さ（ｌ）を３秒毎に測定した。Ｔ１，Ｔ２を含む各温度Ｔにおける熱収縮率Ｌ（Ｔ）は上述の式（１）より求めた。ΔV_{1300}の測定において、Ｔ１は１３００℃、及び、Ｔ２は１３０３℃とした。また、ΔV_{1500}の測定において、Ｔ１は１５００℃、及び、Ｔ２は１５０３℃とした。表２及び表３には、ΔV_{1300}とΔV_{1500}の差を示した。

[0190]（成形体密度）

成形体試料の質量を天秤で測定し、また、体積をノギスで測定して寸法から求めた。得られた質量及び体積から成形体密度を求めた。

[0191]（仮焼体密度）

仮焼体試料の質量を天秤で測定し、また、体積をノギスで測定して寸法から求めた。得られた質量及び体積から仮焼体密度を求めた。

[0192]（ビッカース硬度）

ビッカース硬度は、ビッカース試験機（装置名：Ｑ３０Ａ、Ｑｎｅｓｓ社製）を使用し、以下の条件で、圧子を静的に測定試料表面に押し込み、測定試料表面に形成した押込み痕の対角長さを計測した。得られた対角長さを使用して、式（５）からを求めた。

測定試料　：　厚み３．０±０．５ｍｍの円板状

測定荷重　：　１ｋｇｆ

[0193]　測定に先立ち、測定試料は＃８００の耐水研磨紙で測定面を０．１ｍｍ研磨した仮焼体を使用した。

[0194]（平均結晶粒径、及び、結晶粒径差）

平均結晶粒径、及び、結晶粒径差（＝｜表面粒径－内部粒径｜）は、ＳＥＭ（装置名：ＪＳＭ－ＩＴ５００ＬＡ、日本電子株式会社製）、及び、画像

解析ソフト（ソフト名：Ｍａｃ－Ｖｉｅｗ　Ｖｅｒ．５、ＭＯＵＮＴＥＣＨ社製）を使用し、上述の方法で求めた。

[0195] ＳＥＭ観察の条件は以下のとおりである。平均結晶粒径、表面粒径及び内部粒径は、それぞれ４５０±５０個の結晶粒子を測定して求めた。それぞれの測定には、複数のＳＥＭ観察図を使用した。

加速電圧　：１５ｋＶ

観察倍率　：５０００倍

[0196] 測定に先立ち、測定試料は、焼結体断面を表面粗さＲａ≦０．０２μｍとなるように研磨した後、焼結温度より１００℃低い温度で３０分間熱エッチングした。

[0197] 画像解析ソフトに取り込んだＳＥＭ観察図について、該ソフト上で結晶粒子の粒界をトレースすることで、結晶粒界が途切れていない結晶粒子を抽出した。抽出後、該画像解析ソフトで、結晶粒子の面積、及び、円相当径を求め、平均結晶粒径、並びに、表面粒径及び内部粒径を求めた。得られた表面粒径及び内部粒径の差の絶対値を求め、結晶粒径差とした。なお、これらの値は画像解析ソフトにより処理して求めた。また、平均結晶粒径及び表面粒径は焼結体表面から２０μｍの領域（焼結体表面から、厚み方向に１％の領域）を観察したＳＥＭ観察図を、内部粒径は焼結体表面から８００μｍの領域（焼結体表面から、厚み方向に４０％の領域）の観察したＳＥＭ観察図を使用した。

[0198]（光透過率）

光透過率（全光線透過率）は、ヘーズメータ（装置名：ＮＤＨ４０００、日本電色社製）を用い、Ｄ６５光源を使用して、ＪＩＳ　Ｋ　７３６１－１に準拠した方法によって測定した。測定試料は、表面粗さＲａ≦０．０２μｍとなるように両面研磨した、厚み１ｍｍの円板状の焼結体を使用した。

[0199]（光透過率比）

光透過率比は、通常焼結体（後述）の光透過率［％］に対する、短時間焼結体（後述）の光透過率［％］の割合を求めた。

[0200]（二軸曲げ強度）

二軸曲げ強度は、ＪＩＳ　Ｔ　６５２６に準じた方法によって測定した。測定は１０回行い、その平均値を求めた。測定は、直径１４．５ｍｍ±０．５、厚さ１．２５ｍｍ±０．０５ｍｍの円状の焼結体試料について行い、支持円半径６ｍｍ、圧子半径０．７ｍｍとして実施した。クロスヘッドスピードは０．５ｍｍ／ｍｉｎとした。

[0201]（ワイブル係数）

ワイブル係数は、ＪＩＳ　Ｒ　１６２５に準じた方法により算出した。直径１４．５ｍｍ±０．５、厚さ１．２５ｍｍ±０．０５ｍｍの円状の焼結体を測定試料として使用し、支持円半径６ｍｍ、圧子半径０．７ｍｍとして二軸曲げ強度の測定を１５回行い、得られた測定値を用いて、上述の算出方法により求めた。

[0202]＜粉末組成物の製造＞

［実施例１］

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解して得られた水和ジルコニアゾルに、イットリウム量が２．５ｍｏｌ％となるようにイットリア（Y_2O_3）を混合し、乾燥した。その後、大気雰囲気中、１１６０℃で２時間熱処理して、イットリウム量が２．５ｍｏｌ％であるイットリウムを含むジルコニア（イットリウム安定化ジルコニア）をマトリックスとする仮焼粉末を得た。得られた仮焼粉末及び純水を混合し、直径２ｍｍのビーズを粉砕媒体に使用してボールミルで１８時間粉砕し、イットリウム量が２．５ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積は１１．９m^2／ｇである粉末（イットリウム安定化ジルコニアの粉末）を含むスラリーを得、これを実施例１のスラリーＡとした。

[0203]　イットリウム量を５．５ｍｏｌ％となるようにイットリウムを混合したこと、及び、１０時間粉砕したこと以外はスラリーＡと同様な方法によって、イットリウム量が５．５ｍｏｌ％であるジルコニア（イットリウム安定化ジルコニア）をマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が９．７m^2／ｇである粉末

を含むスラリーを得た。これを実施例１のスラリーＢとした。スラリーＡに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積は、スラリーＢに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積より２．２ｍ^2／ｇ大きかった。

[0204] 粉末組成物におけるイットリウム量が４．５ｍｏｌ％となるように、撹拌しているスラリーＢに、スラリーＡを添加及び混合した。その後、空気流通下、１１０℃で乾燥して、イットリウム量が４．５ｍｏｌ％であるジルコニア（イットリウム安定化ジルコニア）をマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１０．４ｍ^2／ｇである粉末組成物を得た。当該粉末組成物に含まれる２つの安定化ジルコニア（２つのスラリーに含まれる安定化ジルコニア粉末）の安定化元素量の差は３．０ｍｏｌ％であった。

[0205] ［実施例２］

粉末組成物におけるイットリウム量が５．２ｍｏｌ％となるように、スラリーＢにスラリーＡを添加及び混合した。これ以外は実施例１と同様な方法で、イットリウム量が５．２ｍｏｌ％であるジルコニア（イットリウム安定化ジルコニア）をマトリックス（主成分）とし、ＢＥＴ比表面積が９．９ｍ^2／ｇである粉末組成物を得た。当該粉末組成物に含まれる２つの安定化ジルコニアの安定化元素量の差は３．０ｍｏｌ％であった。

[0206] ［実施例３］

水和ジルコニアゾルとイットリアとの混合物を乾燥後、大気雰囲気中、１１２５℃で６時間熱処理したこと、及び、ボールミルによる粉砕時間を８時間にした。これ以外は、実施例１と同様な方法で、イットリウム量が２．５ｍｏｌ％であるジルコニア（イットリウム安定化ジルコニア）をマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が９．７ｍ^2／ｇである粉末を含むスラリーを得た。これを実施例３のスラリーＡとした。スラリーＡに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積は、実施例１のスラリーＢに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積と等しかった。

[0207] 粉末組成物におけるイットリウム量が５．２ｍｏｌ％となるように、実施例１のスラリーＢに実施例３のスラリーＡを添加及び混合した。これ以外は

実施例１と同様な方法で、イットリウム量が５．２ｍｏｌ％であるジルコニア（イットリウム安定化ジルコニア）をマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が９．７ｍ^2／ｇである粉末組成物を得た。当該粉末組成物に含まれる２つの安定化ジルコニアの安定化元素量の差は３．０ｍｏｌ％であった。

[0208] ［実施例４］

水和ジルコニアゾルとイットリアとの混合物を乾燥後、大気雰囲気中、１０４５℃で６時間熱処理したこと、及び、ボールミルによる粉砕時間を７時間にした。これ以外は、実施例１と同様な方法により、イットリウム量が２．５ｍｏｌ％であるジルコニア（イットリウム安定化ジルコニア）をマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１４．４ｍ^2／ｇである粉末を含むスラリーを得た。これを実施例４のスラリーＡとした。スラリーＡに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積は、実施例１のスラリーＢに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積より４．７ｍ^2／ｇ大きかった。

[0209] 粉末組成物におけるイットリウム量が５．２ｍｏｌ％となるように、実施例１のスラリーＢに実施例４のスラリーＡを添加及び混合したこと以外は、実施例１と同様な方法で、イットリウム量が５．２ｍｏｌ％であるジルコニア（イットリウム安定化ジルコニア）をマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１０．２ｍ^2／ｇである粉末組成物を得た。当該粉末組成物に含まれる２つの安定化ジルコニアの安定化元素量の差は３．０ｍｏｌ％であった。

[0210] ［実施例５］

粉末組成物におけるイットリウム量が５．４ｍｏｌ％となるように、スラリーＢにスラリーＡを添加及び混合した。これ以外は実施例１と同様な方法で、イットリウム量が５．４ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積は９．８ｍ^2／ｇである粉末組成物を得た。当該粉末組成物に含まれる２つの安定化ジルコニアの安定化元素量の差は３．０ｍｏｌ％であった。

[0211] ［実施例６］

水和ジルコニアゾルとイットリアとの混合物を乾燥後、大気雰囲気中、１

１４５℃で熱処理した。これ以外は、実施例１と同様な方法で、イットリウム量が５．５ｍｏｌ％であるジルコニア（イットリウム安定化ジルコニア）をマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１０．８m^2／ｇである粉末を含むスラリーを得た。これを実施例６のスラリーＢとした。スラリーＡは実施例４のスラリーＡを使用した。該スラリーＡに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積は、スラリーＢに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積より３．６m^2／ｇ大きかった。

[0212] 粉末組成物におけるイットリウム量が５．２ｍｏｌ％となるように、上記スラリーＢに実施例４のスラリーＡを添加及び混合したこと以外は、実施例１と同様な方法で、イットリウム量が５．２ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックス（イットリウム安定化ジルコニア）とし、ＢＥＴ比表面積が１１．２m^2／ｇである粉末組成物を得た。当該粉末組成物に含まれる２つの安定化ジルコニアの安定化元素量の差は、３．０ｍｏｌ％であった。

[0213] ［実施例７］

イットリウム安定化ジルコニアにおけるイットリウム量が１．５ｍｏｌ％となるようにイットリアを混合した。これ以外は、実施例１のスラリーＡと同様な方法により、イットリウム量が１．５ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１１．９m^2／ｇである粉末（イットリウム安定化ジルコニアの粉末）を含むスラリーを得た。これを実施例７のスラリーＡとした。スラリーＢは実施例１のスラリーＢを使用した。実施例７のスラリーＡに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積は、実施例１のスラリーＢに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積より２．２m^2／ｇ大きかった。

[0214] 粉末組成物におけるイットリウム量が５．２ｍｏｌ％となるように、該スラリーＢにスラリーＡを添加及び混合したこと以外は実施例１と同様な方法で、イットリウム量が５．２ｍｏｌ％であるジルコニア（イットリウム安定化ジルコニア）をマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積は９．９m^2／ｇである粉末組成物を得た。また、当該粉末組成物に含まれる２つの安定化ジルコニアの安定化元素量の差は、４．０ｍｏｌ％であった。

[0215] ［実施例８］

イットリウム安定化ジルコニアにおけるイットリウム量が６．５ｍｏｌ％となるようにイットリアを混合した。これ以外は、実施例１のスラリーＢと同様な方法により、イットリウム量が６．５ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１０．３m^2／ｇである粉末（イットリウム安定化ジルコニアの粉末）を含むスラリーを得た。これを実施例８のスラリーＢとした。スラリーＡは実施例１のスラリーＡを使用した。実施例１のスラリーＡに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積は、実施例８のスラリーＢに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積より１．６m^2／ｇ大きかった。

[0216] 粉末組成物におけるイットリウム量が５．２ｍｏｌ％となるように、該スラリーＢにスラリーＡを添加及び混合した。これ以外は、実施例１と同様な方法で、イットリウム量が５．２ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積は１０．８m^2／ｇである粉末組成物を得た。当該粉末組成物に含まれる２つの安定化ジルコニアの安定化元素量の差は、４．０ｍｏｌ％であった。

[0217] ［実施例９］

実施例１のスラリーＡ及びスラリーＢを用いて、粉末組成物におけるイットリウム量が５．０ｍｏｌ％となるように、撹拌しているスラリーＢにスラリーＡを添加して、混合スラリーを得た。該混合スラリーを撹拌所要動力０．５ｋＷ／m^3で０．５時間混合した後、乾燥した。このようにして、イットリウム量が５．０ｍｏｌ％であるジルコニア（イットリウム安定化ジルコニア）をマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１０．１m^2／ｇである粉末組成物を得た。当該粉末組成物に含まれる２つの安定化ジルコニアの安定化元素量の差は、３．０ｍｏｌ％であった。

[0218] ［実施例１０］

実施例１のスラリーＡ及びスラリーＢを用いて、粉末組成物におけるイットリウム量が５．０ｍｏｌ％となるように、撹拌しているスラリーＢにスラリーＡを添加して、混合スラリーを得た。該混合スラリーを撹拌所要動力０

．０１ｋＷ／ｍ^{3}で０．５時間混合した後、乾燥した。このようにして、イットリウム量が５．０ｍｏｌ％であるジルコニア（イットリウム安定化ジルコニア）をマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１０．１ｍ^2／ｇである粉末組成物を得た。当該粉末組成物に含まれる２つの安定化ジルコニアの安定化元素量の差は、３．０ｍｏｌ％であった。

[0219] ［比較例１］

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解反応して得られた水和ジルコニアゾルと、イットリウム量が２．５ｍｏｌ％となるようにイットリアとを混合し、乾燥した。得られた乾燥物を、大気雰囲気中、１１６０℃で２時間熱処理して、イットリウム量が２．５ｍｏｌ％であるイットリウムを含むジルコニアをマトリックスとする粉末を得た。得られた粉末、α－アルミナ及び純水を混合した。混合は、２ｍｍのビーズを粉砕媒体としたボールミルにより８時間の粉砕混合を行った。これによって、イットリウム量が２．５ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、０．０５質量％のアルミナを含有し、ＢＥＴ比表面積が１０．０ｍ^2／ｇである粉末（アルミナ含有イットリウム安定化ジルコニアの粉末）を含むスラリーを得た。これを比較例１のスラリーＡとした。

[0220] イットリウム安定化ジルコニアにおけるイットリウム量を５．５ｍｏｌ％としたこと、及び、ボールミルによる粉砕混合時間を１０時間にしたこと以外は、スラリーＡと同様な方法によって、イットリウム量が５．５ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、０．０５質量％のアルミナを含有し、ＢＥＴ比表面積が１０．０ｍ^2／ｇである粉末を含むスラリーを得た。これを比較例１のスラリーＢとした。スラリーＡに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積は、スラリーＢに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積と等しかった。

[0221] 粉末組成物におけるイットリウム量が４．０ｍｏｌ％となるように、スラリーＡとスラリーＢを混合した後、乾燥した。このようにして、イットリウム量が４．０ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、０．０５質量％のアルミナを含有し、ＢＥＴ比表面積が１０．０ｍ^2／ｇである粉末組成物

を得た。当該粉末組成物に含まれる安定化ジルコニアの安定化元素量の差は３．０ｍｏｌ％であった。

[0222] ［比較例２］

イットリウム安定化ジルコニアにおけるイットリウム量が１．５ｍｏｌ％となるようにイットリアを混合したこと、及び、１１３０℃で熱処理した。これ以外は、比較例１のスラリーＡと同様な方法で、イットリウム量が１．５ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、アルミナ含有量が０．０５質量％であり、ＢＥＴ比表面積が１１．４m^2／ｇである粉末を含むスラリーを得た。これを比較例２のスラリーＡとした。このスラリーＡに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積は、比較例１のスラリーＢに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積より１．４m^2／ｇ大きかった。

[0223] 得られたスラリーＡを使用したこと以外は、比較例１と同様な方法で、スラリーＡとスラリーＢを混合した。このようにして、イットリウム量が５．２ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、０．０５質量％のアルミナを含有し、ＢＥＴ比表面積が１０．１m^2／ｇである粉末組成物を得た。当該粉末組成物に含まれる安定化ジルコニアの安定化元素量の差は４．０ｍｏｌ％であった。

[0224] ［比較例３］

特開２０２１－０５９４８９号公報の実施例１２と同様な方法で比較例３の粉末組成物を得た。すなわち、イットリウム安定化ジルコニアにおけるイットリウム量が２．０ｍｏｌ％となるようにイットリアを混合し、α－アルミナを混合しなかった。これ以外は、比較例１のスラリーＡと同様な方法で、イットリウム量が２．０ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１０．２m^2／ｇである粉末を含むスラリーを得た。これを比較例３のスラリーＡとした。このスラリーＡに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積は、比較例３のスラリーＢに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積より２．２m^2／ｇ小さかった。

[0225] イットリウム安定化ジルコニアにおけるイットリウム量が８．５ｍｏｌ％

となるようにイットリアを混合したこと、熱処理温度を１１３０℃としたこと、及び、α－アルミナを混合しなかったこと以外は、比較例１のスラリーＢと同様な方法で、スラリーを調製した。これによって、イットリウム量が８．５ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１２．４ｍ^2／ｇである粉末を含むスラリーを得た。これを比較例３のスラリーＢとした。

[0226] 得られたスラリーＡ及びスラリーＢを使用した。このこと以外は、比較例１と同様な方法で、イットリウム量が５．２ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１１．３ｍ^2／ｇである粉末組成物を得た。当該粉末組成物に含まれる安定化ジルコニアの安定化元素量の差は６．５ｍｏｌ％であった。

[0227] ［比較例４］

比較例１のスラリーＢと同様な方法により、イットリウム量が５．５ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１０．０ｍ^2／ｇである粉末を含むスラリーを得た。これを比較例４のスラリーＢとした。

[0228] 得られたスラリーＢを乾燥して、イットリウム量が５．５ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、０．０５質量％のアルミナを含有し、ＢＥＴ比表面積が１０．０ｍ^2／ｇである粉末（アルミナ含有イットリウム安定化ジルコニアの粉末）を得た。これを比較例４の粉末（粉末組成物）とした。

[0229] ［比較例５］

α－アルミナを混合しなかったこと以外は、比較例１のスラリーＢと同様な方法で、イットリウム量が５．５ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１０．０ｍ^2／ｇである粉末を含むスラリーを得た。これを比較例５のスラリーＢとした。

[0230] 得られたスラリーＢを乾燥して、イットリウム量が５．５ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１０．０ｍ^2／ｇである粉末（イットリウム安定化ジルコニアの粉末）を得た。これを比較例５の粉末（粉末組成物）とした。

[0231] ［比較例６］

α－アルミナを混合しなかったこと、及び、仮焼温度を１１４０℃としたこと以外は、比較例１のスラリーＡと同様な方法で、イットリウム量が２．５ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１１．３m^2／ｇである粉末を含むスラリーを得た。これを比較例６のスラリーＡとした。

[0232] イットリウム安定化ジルコニアにおけるイットリウム量が７．５ｍｏｌ％となるようにイットリアを混合したこと、及び、α－アルミナを混合しなかったこと以外は、比較例１のスラリーＢと同様な方法でスラリーを調製した。これによって、イットリウム量が７．５ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１１．９m^2／ｇである粉末を含むスラリーを得た。これを比較例６のスラリーＢとした。スラリーＡに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積は、スラリーＢに含まれる粉末のＢＥＴ比表面積より０．６m^2／ｇ小さかった。

[0233] 得られたスラリーＡ及びスラリーＢを使用したこと、並びに、イットリウム量が６．０ｍｏｌ％となるように両スラリーを混合したこと以外は、比較例１と同様な方法で、イットリウム量が６．０ｍｏｌ％であるジルコニアをマトリックスとし、ＢＥＴ比表面積が１１．６m^2／ｇである粉末組成物を得た。これを比較例６の粉末組成物とした。当該粉末組成物に含まれる安定化ジルコニアの安定化元素量の差は６．０ｍｏｌ％であった。

[0234] 各実施例及び各比較例で調製した各スラリーに含まれる粉末における安定化元素量（Y_2O_3：ｍｏｌ％）と、安定化元素量の差（Y_2O_3の差）を表１に示す。各実施例及び各比較例で得られた粉末組成物における安定化元素量（Y_2O_3のｍｏｌ％）、添加元素の酸化物換算の含有量及び性状を表２に示す。

[0235]

[表1]

	スラリーA中の粉末		スラリーB中の粉末		Y_2O_3の差
	Y_2O_3 (mol%)	BET比表面積 (m^2/g)	Y_2O_3 (mol%)	BET比表面積 (m^2/g)	(mol%)
実施例１	2.5	11.9	5.5	9.7	3.0
実施例２	2.5	11.9	5.5	9.7	3.0
実施例３	2.5	9.7	5.5	9.7	3.0
実施例４	2.5	14.4	5.5	9.7	3.0
実施例５	2.5	11.9	5.5	9.7	3.0
実施例６	2.5	14.4	5.5	10.8	3.0
実施例７	1.5	11.9	5.5	9.7	4.0
実施例８	2.5	11.9	6.5	10.3	4.0
実施例９	2.5	11.9	5.5	9.7	3.0
実施例10	2.5	11.9	5.5	9.7	3.0
比較例１	2.5	10.0	5.5	10.0	3.0
比較例２	1.5	11.4	5.5	10.0	4.0
比較例３	2.0	10.2	8.5	12.4	6.5
比較例４	不使用		5.5	10.0	0
比較例５	不使用		5.5	10.0	0
比較例６	2.5	11.3	7.5	11.9	6.0

[0236]

[表2]

	粉末組成物						
	Y_2O_3 (mol%)	Al_2O_3 (wt%)	BET 比表面積 (m^2/g)	T+C相率 (%)	ΔV_{1300} (%℃$^{-1}$)	ΔV_{1500} (%℃$^{-1}$)	$\Delta V_{1300} - \Delta V_{1500}$ (%℃$^{-1}$)
実施例１	4.5	0	10.4	－	0.061	0.021	0.040
実施例２	5.2	0	9.9	90	0.058	0.017	0.041
実施例３	5.2	0	9.7	92	0.056	0.026	0.030
実施例４	5.2	0	10.2	91	0.059	0.020	0.039
実施例５	5.4	0	9.8	－	0.061	0.019	0.042
実施例６	5.2	0	10.8	94	0.061	0.017	0.044
実施例７	5.2	0	9.7	85	0.056	0.015	0.041
実施例８	5.2	0	10.3	65	0.062	0.021	0.041
実施例９	5.0	0	9.7	85	0.059	0.018	0.041
実施例10	5.0	0	9.7	85	0.059	0.017	0.042
比較例１	4.0	0.05	10.0	71	0.075	0.012	0.063
比較例２	5.2	0.05	10.1	90	0.075	0.009	0.066
比較例３	5.2	0	11.3	62	0.062	0.013	0.049
比較例４	5.5	0.05	10.0	99	0.073	0.010	0.063
比較例５	5.5	0	10.0	99	0.068	0.014	0.054
比較例６	6.0	0	11.6	62	0.065	0.013	0.052

表中「－」は未測定を示す。

[0237] 実施例２乃至４、６乃至８は、いずれも粉末組成物の安定化元素量（イットリウム量）が等しい。実施例２に対し、実施例４は、イットリウム量が２．５ｍｏｌ％であるイットリウム含有ジルコニアのＢＥＴ比表面積が高く、また、粉末組成物のΔV_{1300}及びΔV_{1500}が速いこと、が確認できる。さらに、実施例２に対し、よりＢＥＴ比表面積の低いイットリア含有量が２．５ｍｏｌ％であるイットリア含有ジルコニアを含む実施例３は、得られる粉末組成物のＢＥＴ比表面積も低いが、実施例２に対してΔV_{1500}が速くなった。実施例４と比較例２の対比より、アルミナを含有することでΔV_{1300}が速くなることが確認できる。

[0238] 実施例２に対し、実施例７は、イットリウム量が低い方のイットリウム含有ジルコニアのイットリウム量が低い。この場合に、実施例７の方が実施例２よりもΔV_{1300}及びΔV_{1500}が遅いこと、が確認できる。実施例２に対し

、実施例８はイットリウム量が高いイットリウム含有ジルコニアのイットリウム量が６．５ｍｏｌ％で実施例２と比べると高く、ΔV_{1300}及びΔV_{1500}が速いこと、が確認できる。

[0239] 実施例４に対し、実施例６は、イットリウム量が５．５ｍｏｌ％であるイットリウム含有ジルコニアのＢＥＴ比表面積が高く、粉末組成物のΔV_{1300}が速く、ΔV_{1500}が遅いこと、が確認できる。

[0240] ＜ＳＴＥＭ－ＥＤＳによる安定化元素量の測定＞

実施例２で得られた粉末組成物の安定化元素量を、ＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定によって求めた（ｎ＝１）。具体的には、重なりのない１０個の粉末粒子の組成を測定して、安定化元素量のデータ区間（階級区間）を０．１ｍｏｌ％としたときの頻度を求めた。測定結果は、図３に示すとおりであった。イットリウム含有ジルコニアの粉末粒子のイットリウム量の最大値は６．５ｍｏｌ％であり、最小値は２．７ｍｏｌ％であった。したがって、イットリウム量の最大値と最小値との差（分布幅）は３．８ｍｏｌ％であった。このことから、実施例２で得られた粉末組成物は、安定化元素量が互いに異なる２以上の安定化ジルコニアを含むこと、を確認できた。

[0241] 実施例２で得られた粉末組成物の、ＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定をさらに２回行った（ｎ＝２，ｎ＝３）。各回の測定は、それぞれ別の粉末粒子を用いて行った。これらの測定は、ｎ＝１の場合と同様に行った。

[0242] イットリウム量の分布幅（最大値と最小値との差）は、ｎ＝１では３．８ｍｏｌ％、ｎ＝２では４．４ｍｏｌ％、及びｎ＝３では３．７ｍｏｌ％であった。これらの結果から、実施例２の粉末組成物は、分布幅のばらつきが十分に小さいことが確認できた。したがって、実施例２の粉末組成物では、イットリウム量が互いに異なる安定化ジルコニア粒子が高い均一性で分散していることが確認できた。

[0243] 実施例２の粉末組成物と同じ手順で、比較例５で得られた粉末組成物のＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定を行った（ｎ＝１のみ）。その結果、ジルコニアの粉末粒子のイットリウム量の最大値は６．４ｍｏｌ％であり、最小値は４．９ｍ

ｏｌ％であった。このように、イットリウム量の最大値と最小値との差（分布幅）は１．５ｍｏｌ％であった。表１に示す比較例５のY_2O_3の差も０ｍｏｌ％であることから、比較例５で得られた粉末組成物は、安定化元素量が異なる２以上の安定化ジルコニアを含まないこと、を確認できた。

[0244] ＜仮焼体の製造＞

［実施例１１～１７、比較例７及び比較例９］

実施例２及び５～１０、並びに、比較例２、３及び５と同様な方法で得られた粉末組成物を、それぞれ、直径２５ｍｍの金型に充填し、４９ＭＰａの圧力で一軸加圧プレス成形及び圧力１９６ＭＰａでＣＩＰ処理して成形体を得た。得られた成形体を、大気雰囲気中、仮焼温度１０００℃で１時間仮焼し、実施例１１及び１７の仮焼体、並びに、比較例７及至９の仮焼体を得た。各実施例及び各比較例で用いた粉末組成物と、仮焼体の性状を表３に示す。

[0245] [表3]

	前駆体（粉末組成物）	仮焼体密度 (g/cm^3)	ビッカース硬度 (kgf/mm^2)	T+C相率 (%)	ΔV_{1300} ($\%℃^{-1}$)	ΔV_{1500} ($\%℃^{-1}$)	$\Delta V_{1300}-\Delta V_{1500}$ ($\%℃^{-1}$)
実施例１１	実施例２	3.08	－	100	0.060	0.023	0.037
実施例１２	実施例５	3.02	－	－	0.061	0.017	0.044
実施例１３	実施例６	3.09	46	100	0.062	0.018	0.044
実施例１４	実施例７	3.09	45	100	0.057	0.014	0.043
実施例１５	実施例８	3.09	44	100	0.061	0.019	0.042
実施例１６	実施例９	3.09	46	100	0.058	0.017	0.041
実施例１７	実施例１０	3.08	46	100	0.060	0.019	0.041
比較例７	比較例２	3.05	49	100	0.078	0.009	0.069
比較例８	比較例３	3.11	－	－	0.063	0.013	0.050
比較例９	比較例５	3.09	40	－	－	－	－

表中「－」は未測定を示す。

[0246] 実施例２のΔV_{1300}は０．０５８$\%℃^{-1}$であり、実施例１１のΔV_{1300}は０．０６０$\%℃^{-1}$である。このことから、粉末組成物と、該粉末組成物を仮焼した仮焼体は、同等のΔV_{1300}を有することが確認できる。実施例１１の仮焼体はＴ＋Ｃ相率が１００％である。このことから、熱処理によって、粉

末組成物と比べてＴ＋Ｃ相率が高くなることが確認できる。実施例１２乃至１７と、前駆体である実施例５乃至１０は、同等のΔV_{1300}を有することが確認できる。実施例１３乃至１７の仮焼体はＴ＋Ｃ相率が１００％であることが確認できる。

[0247] 各実施例の仮焼体は、ＣＡＭ加工等、形状加工に適したビッカース硬度を有することが確認できる。

[0248] ＜ＳＴＥＭ－ＥＤＳによる安定化原子量（イットリウム量）の測定＞

実施例１１で得られた仮焼体を乳鉢で乾式粉砕し、実施例２の粉末組成物と同様にして、ＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定で仮焼体におけるイットリウム量を測定した。測定結果は図４に示すとおりであった。安定化ジルコニアの粉末粒子のイットリウム量の最大値は６．２ｍｏｌ％であり、最小値は２．９ｍｏｌ％であった。したがって、イットリウム量の最大値と最小値との差（分布幅）は３．３ｍｏｌ％であった。このことから、実施例１１で得られた仮焼体は、安定化元素量が異なる２以上の安定化ジルコニアを含むこと、を確認できた。

[0249] 実施例１１と同様にして、比較例９で得られた仮焼体のイットリウム量を測定した。測定結果は図５に示すとおりであった。安定化ジルコニアの粉末粒子のイットリウム量の最大値は６．５ｍｏｌ％であり、最小値は５．０ｍｏｌ％であった。したがって、イットリウム量の最大値と最小値との差（分布幅）は１．５ｍｏｌ％であった。表１に示す比較例５のY_2O_3の差も０ｍｏｌ％であることから、比較例９で得られた仮焼体は、安定化元素量が異なる２以上の安定化ジルコニアを含まないこと、を確認できた。

[0250] ＜焼結体の製造＞

［実施例１８～２７、及び、比較例１０～１５］

実施例１～１０で得られた粉末組成物、並びに、比較例１乃至６で得られた粉末組成物及び粉末を、それぞれ、直径２５ｍｍの金型に充填し、４９ＭＰａの圧力で一軸加圧プレス成形及び圧力１９６ＭＰａでＣＩＰ処理して成形体を得た。

[0251] 得られた各成形体を、大気雰囲気中、仮焼温度１０００℃で１時間仮焼し、それぞれ、仮焼体を得た。得られた仮焼体を、それぞれ、大気雰囲気中、室温から１０５０℃まで昇温速度２５０℃／分、及び、１０５０℃から１５８０℃まで５０℃／分で昇温した。昇温後、焼結温度１５８０℃で８分間保持した後に、６０℃／分で９００℃まで降温した。その後、焼結体を焼結炉から取り出し（以下、「短時間焼結プログラム」ともいう。）、実施例１８乃至２７、及び、比較例１０乃至１５の焼結体（以下、「短時間焼結体」ともいう。）を得た。

[0252] また、同様の手順で得られた仮焼体を、大気雰囲気、昇温速度６００℃／時間、焼結温度１５００℃で２時間焼結することで、焼結体（以下、「通常焼結体」ともいう。）を得た。このようにして得られた通常焼結体の光透過率に対する、短時間焼結体の光透過率の割合（光透過率比）［％］を求めた。結果を表４に示す。

[0253] [表4]

	前駆体（粉末組成物）	光透過率(%)		光透過率比(%)
		通常焼結体	短時間焼結体	
実施例１８	実施例１	46.8	46.8	100
実施例１９	実施例２	48.7	47.6	98
実施例２０	実施例３	48.9	48.1	98
実施例２１	実施例４	48.8	49.0	100
実施例２２	実施例５	49.8	45.5	91
実施例２３	実施例６	48.1	48.7	101
実施例２４	実施例７	48.4	48.7	101
実施例２５	実施例８	47.9	47.7	100
実施例２６	実施例９	47.6	47.3	99
実施例２７	実施例１０	47.3	47.1	100
比較例１０	比較例１	45.0	45.0	100
比較例１１	比較例２	48.4	41.8	86
比較例１２	比較例３	48.4	43.1	89
比較例１３	比較例４	49.0	30.9	63
比較例１４	比較例５	49.0	42.1	86
比較例１５	比較例６	52.5	18.5	35

[0254] 比較例１０の通常焼結体は光透過率が低かったが、それ以外の通常焼結体

は、全て光透過率が４５％を超えていることが確認できる。

[0255] 各実施例の焼結体（短時間焼結体）の光透過率はいずれも４５％を超えており、前歯用義歯として適用できる透光性を有することが確認できる。一方、各比較例の焼結体（短時間焼結体）は、いずれも光透過率が４５％以下であり、前歯用義歯として要求される透光性を有していなかった。

[0256] イットリウム量が４．０ｍｏｌ％である比較例１０は、ΔV_{1300}が０．０７％℃$^{-1}$を超えるにも関わらず、通常焼結体と短時間焼結体とで透光性が変化しないことが確認できた。しかしながら、比較例１０は、通常焼結体においても光透過率が４５％以下であり、前歯用義歯として適用できる透光性を有していなかった。

[0257] ΔV_{1300}が０．０７％℃$^{-1}$を超える比較例２の粉末組成物から得られた比較例１１の短時間焼結体は、通常焼結体に対して透光性が大きく低下し、前歯用義歯として適用できる透光性を有さないことが確認できる。

[0258] イットリウム量が８．０ｍｏｌ％を超える安定化ジルコニアを含む比較例３の粉末組成物、安定化元素の含有量が異なる２以上の安定化ジルコニアを含まない比較例５の粉末、及び、安定化元素量（イットリウム量）が５．８ｍｏｌ％以上の比較例６の粉末組成物は、ΔV_{1300}が０．０７％℃$^{-1}$以下である。それにも関わらず、これらの粉末組成物を用いた比較例１２，１４，１５では、いずれも、通常焼結体に対し、短時間焼結体の透光性が大きく低下した。したがって、前歯用義歯として適用できる透光性が得られないことが確認できた。

[0259] 実施例１９乃至２７、及び、比較例１０乃至１４で得られた短時間焼結体の評価結果を表５に示す。

[0260]

[表5]

	平均結晶粒径 (μm)	結晶粒径差 (μm)	T'相率 (%)	C相率 (%)	二軸曲げ強度 (MPa)
実施例１９	1.1	0.027	100	0	745
実施例２０	1.1	0.034	100	0	773
実施例２１	1.0	0.013	100	0	802
実施例２３	1.0	0.026	100	0	832
実施例２４	1.0	0.031	100	0	801
実施例２５	0.99	0.029	100	0	817
実施例２６	0.81	0.021	100	0	880
実施例２７	0.83	0.025	100	0	797
比較例１０	0.59	0.011	51	0	–
比較例１１	1.7	–	100	0	–
比較例１２	1.1	–	100	0	–
比較例１３	2.9	0.111	100	0	–
比較例１４	1.9	0.103	100	0	–

表中「－」は未測定を示す。

[0261] 表５に示す各実施例の焼結体の平均結晶粒径は、いずれも２．５μｍ以下であり、結晶粒径差も小さかった。これらは、いずれも、正方晶プライム相を主相とする安定化ジルコニアをマトリックスとする焼結体であった。すなわち、結晶相が正方晶プライム相からなる安定化ジルコニアの焼結体であることが確認できる。実施例１９の焼結体は、二軸曲げ強度が７４５ＭＰａであった。各実施例の焼結体は、結晶粒径差が０．１０μｍ以下であることが確認できた。実施例２１乃至２６の焼結体は、二軸曲げ強度が８００ＭＰａ以上であるため、ＪＩＳ　Ｔ　６５２６に基づく４歯以上の連結ブリッジにも適応可能であることが確認できた。

[0262] 実施例２６の焼結体のワイブル係数は８．０、実施例２７の焼結体のワイブル係数は３．２であった。このように、粉末組成物を調製する際に撹拌所要動力を好ましい範囲とした実施例２６の焼結体の方が、実施例２７の焼結体よりもワイブル係数を高くすることができた。

[0263] 令和３年９月１６日に出願された日本国特許出願２０２１－１５０８７８号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本開示の

明細書の開示として、取り入れる。

請求の範囲

[請求項1] 安定化元素の含有量が異なる２以上の安定化ジルコニアを含み、前記安定化元素の含有量が４．０ｍｏｌ％を超え５．８ｍｏｌ％以下であり、なおかつ、１３００℃における単位温度当たりの熱収縮率の変化速度が０．０７％℃$^{-1}$以下であり、さらに、前記安定化ジルコニアの前記安定化元素の含有量が８．０ｍｏｌ％以下であること、を特徴とする粉末組成物。

[請求項2] 前記安定化ジルコニアは、

前記安定化元素の含有量が１．０ｍｏｌ％以上５．０ｍｏｌ％以下である第１の安定化ジルコニアと、

前記安定化元素の含有量が３．０ｍｏｌ％以上８．０ｍｏｌ％以下である第２の安定化ジルコニアと、を含む、請求項１に記載の粉末組成物。

[請求項3] １５００℃における単位温度当たりの熱収縮率の変化速度が０．０２％℃$^{-1}$以上である、請求項１又は２に記載の粉末組成物。

[請求項4] 前記安定化元素が、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる１以上を含む、請求項１乃至３のいずれか一項に記載の粉末組成物。

[請求項5] ＢＥＴ比表面積が８ｍ^{2}／ｇ以上１３ｍ^{2}／ｇ以下である、請求項１乃至４のいずれか一項に記載の粉末組成物。

[請求項6] 結晶相に占める正方晶及び立方晶の割合が６５％以上である、請求項１乃至５のいずれか一項に記載の粉末組成物。

[請求項7] 安定化元素の含有量が異なる２以上の安定化ジルコニアを含み、前記安定化元素の含有量が４．０ｍｏｌ％を超え５．８ｍｏｌ％以下であり、なおかつ、１３００℃における単位温度当たりの熱収縮率の変化速度が０．０７％℃$^{-1}$以下であり、さらに、前記安定化ジルコニアの前記安定化元素の含有量が８．０ｍｏｌ％以下であること、を特徴とする仮焼体。

[請求項8] 前記安定化ジルコニアは、

前記安定化元素の含有量が１．０ｍｏｌ％以上５．０ｍｏｌ％以下である第１の安定化ジルコニアと、

前記安定化元素の含有量が３．０ｍｏｌ％以上８．０ｍｏｌ％以下である第２の安定化ジルコニアと、を含む、請求項７に記載の仮焼体。

[請求項9] １５００℃における単位温度当たりの熱収縮率の変化速度が０．０２％℃$^{-1}$以上である、請求項７又は８に記載の仮焼体。

[請求項10] 前記安定化元素が、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる１以上である請求項７乃至９のいずれか一項に記載の仮焼体。

[請求項11] 結晶相に占める正方晶及び立方晶の割合が７５％以上である、請求項７乃至１０のいずれか一項に記載の仮焼体。

[請求項12] 請求項１乃至６のいずれか一項に記載の粉末組成物、若しくは、請求項７乃至１１のいずれか一項に記載の仮焼体を使用することを特徴とする焼結体の製造方法。

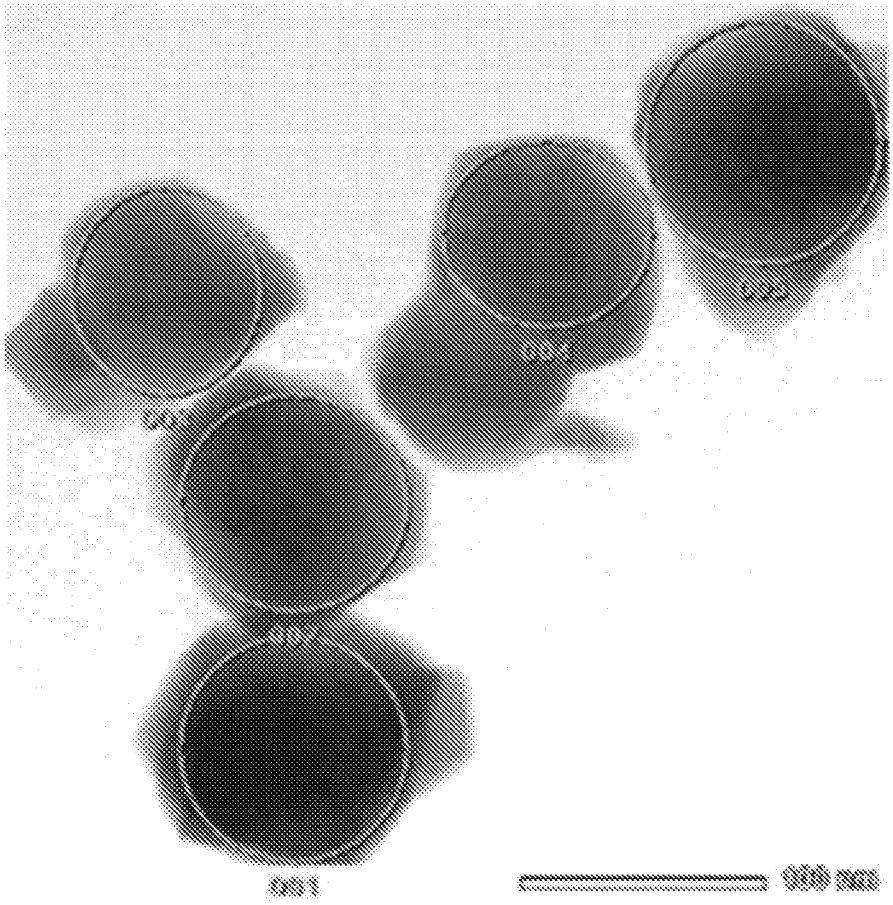
[請求項13] 請求項１乃至６のいずれか一項に記載の粉末組成物が焼結した状態の焼結体。

[請求項14] 請求項７乃至１１のいずれか一項に記載の仮焼体が焼結した状態の焼結体。

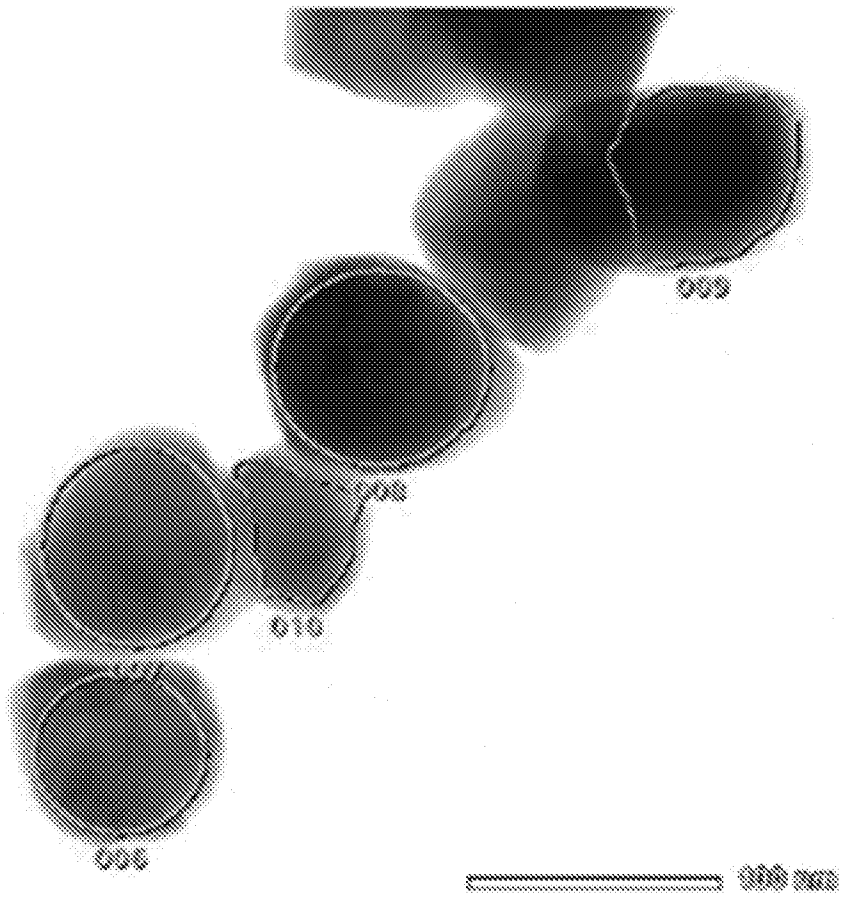
[請求項15] 安定化元素を含む安定化ジルコニアをマトリックスとして含み、

該安定化元素の含有量が４．０ｍｏｌ％を超え５．８ｍｏｌ％以下であり、平均結晶粒径が２．５μｍ以下であり、結晶粒径差が０．１０μｍ以下であり、なおかつ、正方晶プライム相率が７０％以上であること、を特徴とする焼結体。

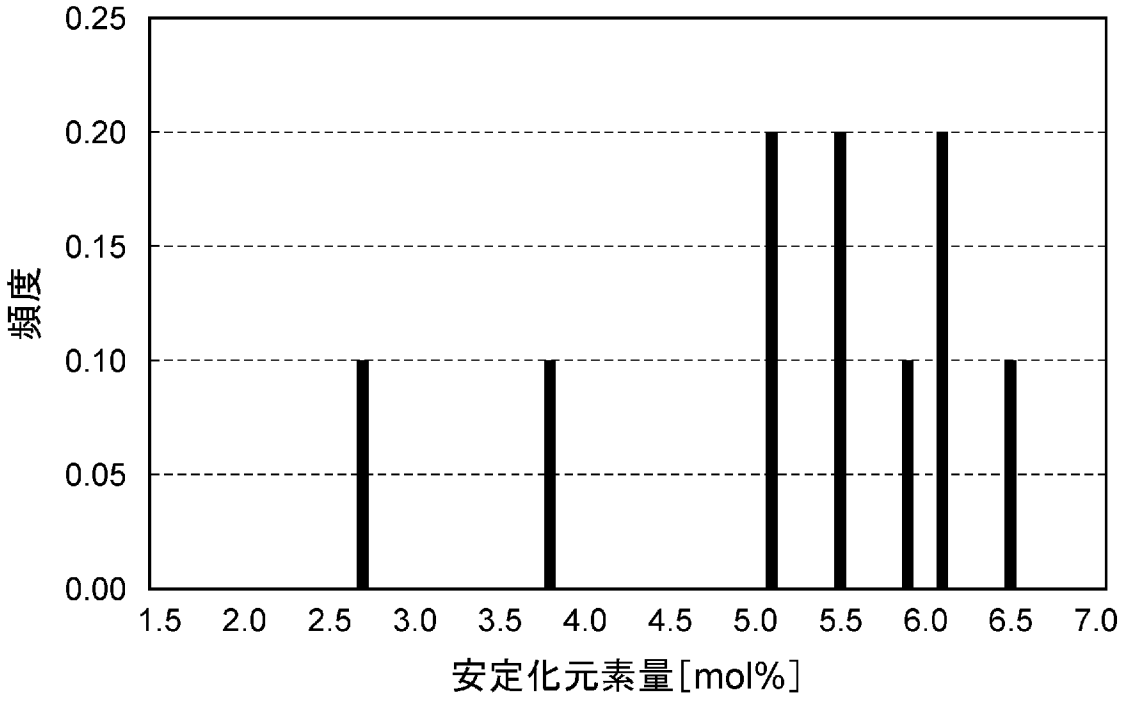
[図1]



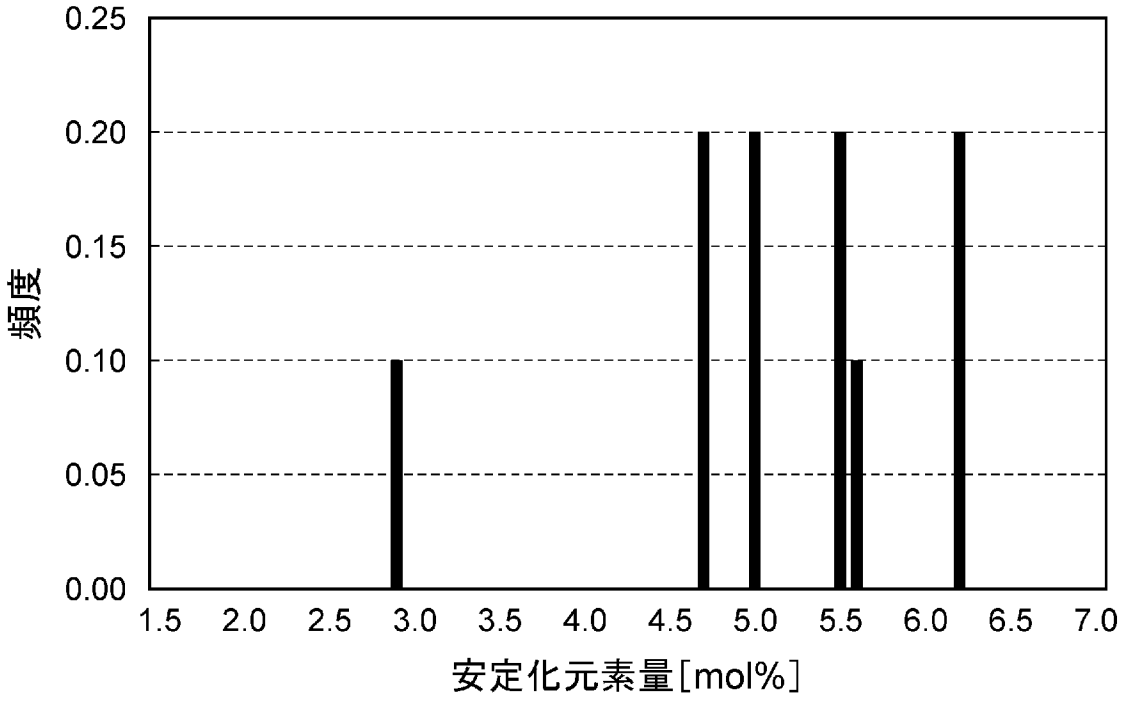
[図2]



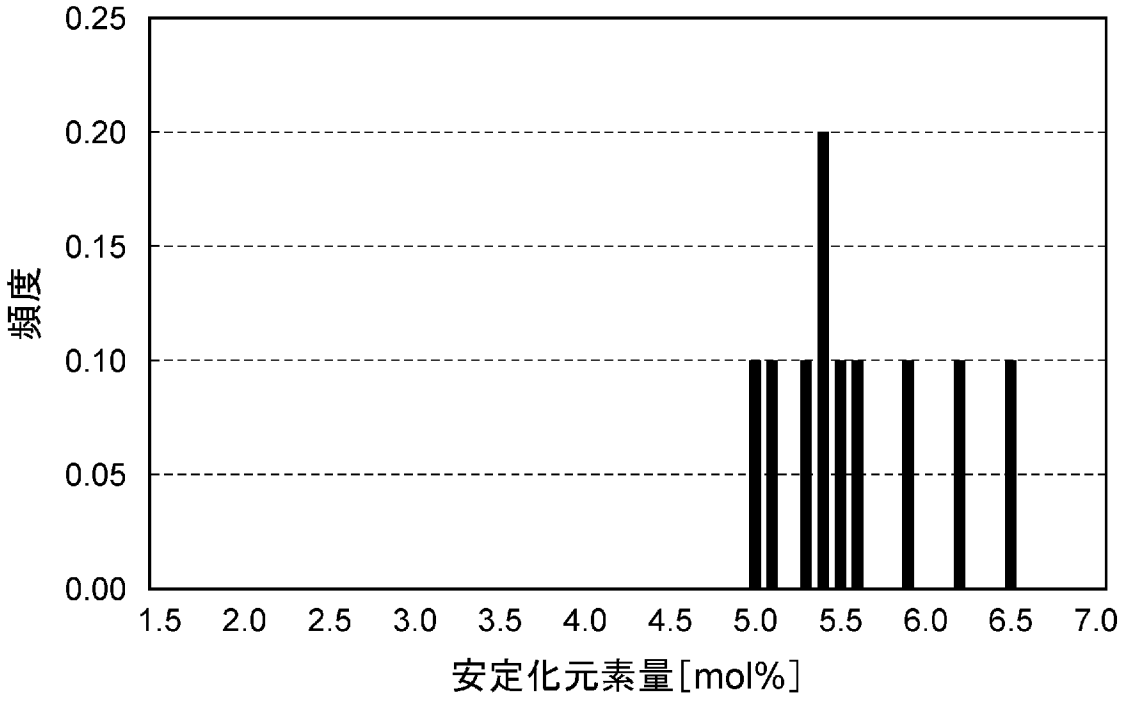
[図3]


0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
頻度
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
安定化元素量[mol%]

[図4]


0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
頻度
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
安定化元素量[mol%]

[図5]


0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
頻度
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
安定化元素量[mol%]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/034621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/486(2006.01)i; ***A61C 5/70***(2017.01)i; ***A61C 13/083***(2006.01)i; ***C01G 25/02***(2006.01)i
FI: C04B35/486; C01G25/02; A61C5/70; A61C13/083

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/486; A61C5/70; A61C13/083; C01G25/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-073907 A (WORLD LAB KK) 14 April 2011 (2011-04-14) paragraphs [0015], [0070], table 5, example 40	1, 2, 4, 6-8, 10-14
A		3.5.9, 15
A	JP 2018-052806 A (TOSOH CORP) 05 April 2018 (2018-04-05) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2021-059489 A (TOSOH CORP) 15 April 2021 (2021-04-15) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2015-196624 A (TOSOH CORP) 09 November 2015 (2015-11-09) entire text, all drawings	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 November 2022	**29 November 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/034621

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2011-073907 A	14 April 2011	(Family: none)	
JP 2018-052806 A	05 April 2018	(Family: none)	
JP 2021-059489 A	15 April 2021	US 2021/0101838 A1 entire text, all drawings EP 3805185 A1 CN 112624761 A KR 10-2021-0042019 A	
JP 2015-196624 A	09 November 2015	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/034621

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C04B 35/486(2006.01)i; A61C 5/70(2017.01)i; A61C 13/083(2006.01)i; C01G 25/02(2006.01)i
FI: C04B35/486; C01G25/02; A61C5/70; A61C13/083

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C04B35/486; A61C5/70; A61C13/083; C01G25/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2011-073907 A (株式会社ワールドラボ) 14.04.2011 (2011-04-14) 段落[0015], [0070], 表5, 実施例40	1,2,4,6-8,10-14
A		3.5.9,15
A	JP 2018-052806 A (東ソー株式会社) 05.04.2018 (2018-04-05) 全文, 全図	1-15
A	JP 2021-059489 A (東ソー株式会社) 15.04.2021 (2021-04-15) 全文, 全図	1-15
A	JP 2015-196624 A (東ソー株式会社) 09.11.2015 (2015-11-09) 全文, 全図	1-15

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
09.11.2022	29.11.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
山本　吾一　4T 2584

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/034621

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-073907 A	14.04.2011	（ファミリーなし）	
JP 2018-052806 A	05.04.2018	（ファミリーなし）	
JP 2021-059489 A	15.04.2021	US 2021/0101838 A1 全文，全図 EP 3805185 A1 CN 112624761 A KR 10-2021-0042019 A	
JP 2015-196624 A	09.11.2015	（ファミリーなし）	