



(10) 申请公布号 CN 118742525 A

(43) 申请公布日 2024.10.01

(21) 申请号 202380022180.0

(22) 申请日 2023.02.16

(30) 优先权数据

2022-024064 2022.02.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/005481 2023.02.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/157923 JA 2023.08.24

(71) 申请人 东曹株式会社

地址 日本国山口县

(72) 发明人 牛尾祐贵 畦地翔 永山仁士

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

专利代理师 龚敏 王刚

(51) Int.Cl.

C04B 35/488 (2006.01)

A61C 5/77 (2006.01)

A61C 13/083 (2006.01)

权利要求书2页 说明书42页 附图3页

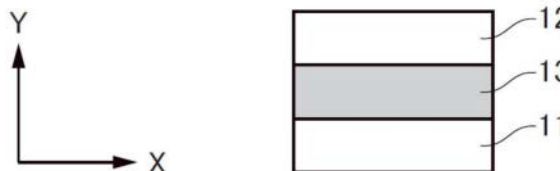
(54) 发明名称

氧化锆的预烧结体和烧结体

(57) 摘要

本发明提供一种在目视辨认的情况下能够带来接近自然牙的印象的、具有透光性以及色调的渐变的烧结体以及形成这种烧结体的预烧结体,所述氧化锆的预烧结体和烧结体中的至少任一种即使实施了烧结、预烧这样的热处理,也能够抑制翘曲。本发明的氧化锆的烧结体中,所述氧化锆含有(i)含稳定化元素的氧化锆,或含有(ii)含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆。所述烧结体具有层叠为层状的3个以上的区域,在所述区域中的邻接的2个区域中,稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量互不相同;层叠的上述区域中,位于一端的第一区域中包含的稳定化元素的含量与位于另一端的第二区域中包含的稳定化元素的含量之差为2.0mol%以下。

100



1. 一种氧化锆的烧结体,其特征在于,

所述氧化锆含有(i)含稳定化元素的氧化锆,或含有(ii)含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆,

所述烧结体具有层叠为层状的3个以上的区域,在所述区域中的邻接的2个区域中,稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量互不相同,

层叠的所述区域中,位于一端的第一区域中包含的稳定化元素的含量与位于另一端的第二区域中包含的稳定化元素的含量之差为2.0mol%以下。

2. 根据权利要求1所述的烧结体,其中,在所述第一区域与所述第二区域之间层叠为层状的第三区域包含1个以上的区域。

3. 根据权利要求2所述的烧结体,其中,所述第三区域包含2个以上的区域,并且,从所述第一区域到所述第三区域、或从所述第二区域到所述第三区域,透光性和色调中的至少任一者沿着层叠方向的增减趋势不发生变化。

4. 一种氧化锆的烧结体,其特征在于,

所述氧化锆含有(i)含稳定化元素的氧化锆,或含有(ii)含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆,

所述烧结体具有层叠为层状的3个以上的区域,在所述区域中的邻接的2个区域中,稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量互不相同,

层叠的所述区域中,位于一端的第一区域的烧结体的收缩率与位于另一端的第二区域的烧结体的收缩率之差、即收缩率差为0.4%以下。

5. 根据权利要求4所述的烧结体,其中,在所述第一区域与所述第二区域之间层叠为层状的第三区域包含1个以上的区域。

6. 根据权利要求5所述的烧结体,其中,所述第三区域包含2个以上的区域,并且,从所述第一区域到所述第三区域、或从所述第二区域到所述第三区域,透光性和色调中的至少任一者沿着层叠方向的增减趋势不发生变化。

7. 一种氧化锆组合物的预烧结体,其特征在于,

所述氧化锆组合物含有(iii)具有缩颈结构的含稳定化元素的氧化锆组合物,或含有(iv)含有具有缩颈结构的含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆组合物,

所述预烧结体具有层叠为层状的3个以上的区域,在所述区域中的邻接的2个区域中,稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量互不相同,

层叠的所述区域中,位于一端的第一区域中包含的稳定化元素的含量与位于另一端的第二区域中包含的稳定化元素的含量之差为2.0mol%以下。

8. 根据权利要求7所述的预烧结体,其中,在所述第一区域与所述第二区域之间层叠为层状的第三区域包含1个以上的区域。

9. 根据权利要求8所述的预烧结体,其中,所述第三区域包含2个以上的区域,并且,从所述第一区域到所述第三区域、或从所述第二区域到所述第三区域,色调沿着层叠方向的增减趋势不发生变化。

10. 一种氧化锆组合物的预烧结体,其特征在于,

所述氧化锆组合物含有(iii)具有缩颈结构的含稳定化元素的氧化锆组合物,或者含有(iv)含有具有缩颈结构的含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆组合物,

所述预烧结体具有层叠为层状的3个以上的区域,在所述区域中的邻接的2个区域中,稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量互不相同,

层叠的所述区域中,位于一端的第一区域的预烧结体的收缩率与位于另一端的第二区域的预烧结体的收缩率之差、即收缩率差为0.4%以下。

11.根据权利要求10所述的预烧结体,其中,在所述第一区域和所述第二区域之间层叠为层状的第三区域包含1个以上的区域。

12.根据权利要求11所述的预烧结体,其中,所述第三区域包含2个以上的区域,并且,从所述第一区域到所述第三区域、或从所述第二区域到所述第三区域,色调沿着层叠方向的增减趋势不发生变化。

13.权利要求1~6中任一项所述的烧结体的制造方法,其特征在于,

所述制造方法具有:在1200°C以上且1600°C以下对将包含氧化锆的原料粉末的粉末组合物层层叠3层以上而成的成型体进行烧结的工序,所述氧化锆的原料粉末包含含稳定化元素的氧化锆和在含有着色元素的情况下的着色元素。

14.权利要求1~6中任一项所述的烧结体的制造方法,其特征在于,

所述制造方法具有:在800°C以上且低于1200°C对将包含氧化锆的原料粉末的粉末组合物层层叠3层以上而成的成型体进行预烧而得到预烧结体的工序,所述氧化锆的原料粉末包含含稳定化元素的氧化锆和在含有着色元素的情况下的着色元素;以及

在1200°C以上且1600°C以下对预烧结体进行烧结的工序。

15.权利要求7~12中任一项所述的预烧结体的制造方法,其中,

所述制造方法具有:在800°C以上且低于1200°C下对将包含氧化锆的原料粉末的粉末组合物层层叠3层以上而成的成型体进行预烧的工序,

所述氧化锆的原料粉末包含含稳定化元素的氧化锆和在含有着色元素的情况下的着色元素。

16.一种牙科材料,其特征在于,包含权利要求1~6中任一项所述的烧结体。

17.一种牙科材料,其特征在于,包含权利要求7~12中任一项所述的预烧结体。

## 氧化锆的预烧结体和烧结体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及作为氧化锆层叠体的氧化锆的预烧结体和氧化锆的烧结体。

### 背景技术

[0002] 氧化锆 ( $ZrO_2$ ) 的烧结体通过对主要包含氧化锆的原料粉末进行成型、预烧以及烧结来制造。通过烧结、预烧这样的热处理,原料粉末热收缩并致密化,但根据原料粉末的特征、特别是原料粉末的组成,热处理时的行为不同。

[0003] 氧化锆占原料粉末的大部分。尽管如此,原料粉末彼此之间即使仅仅是小于 0.1wt% 的添加剂的含量不同,两种粉末的热收缩行为也大不相同。在对将具有这样的组成的微小差异的原料粉末彼此层叠而成的成型体进行热处理的情况下,层的一部分的剥离或变形的产生等不良情况会发生。即使是相同的氧化锆,上述的不良情况也会在向其中添加有添加剂的情况下发生。为了在对成型体进行热处理时避免发生这些不良情况,需要特别的调整或处理(例如,专利文献1和2)。

[0004] 在专利文献1中,公开了如下内容:通过用掺杂剂进行涂布来调整原料粉末的组成以及热收缩行为,将其成型,由此得到没有变形、由不同色调的层叠体构成的烧结体。另外,在专利文献2中公开了如下内容:通过施加形成上下层的粉末混合而成的边界层那样的振动而进行层叠并成型,从而使层叠体由着色元素的含量不同的层构成且由具有色调的变化,并得到由这样的层叠体构成的烧结体。

但是,专利文献1和2中公开的层叠体中,占原料粉末的大部分的氧化锆为相同的组成,这些层叠体的主要源自氧化锆的透光感的质感也相同。因此,与具有源自透光感的变化质的自然牙相比,形成了不同质感。

[0005] 因此,要求能够带来接近自然牙的印象的、具有透光性和色调的渐变的氧化锆的层叠体。

专利文献3中公开了具有不同化学组成的多个氧化锆组合物层层叠而成的层叠体。

现有技术文献

专利文献

[0006] 专利文献1:美国专利申请公开第2016/0157971号说明书

专利文献2:美国专利申请公开第2014/0328746号说明书

专利文献3:美国专利申请公开第2015/0173869号说明书

### 发明内容

发明要解决的技术问题

[0007] 在专利文献3中,从最下层到最上层,层叠阶段性地改变了钇、着色元素的量的层,从而使色调、透射率逐渐改变。

但是,当层叠组成不同的层以使色调、透射率逐渐改变时,最下层与最上层的组成

大幅不同,因此,由此引起最下层与最上层的层的收缩率大幅变化。在对这样的最下层与最上层的收缩率差大的成型体进行热处理的情况下,会得到向收缩率大的一侧大幅翘曲的预烧结体、烧结体。

[0008] 因此,本公开的目的在于,提供一种氧化锆的预烧结体和烧结体中的至少一者,所述烧结体在目视辨认的情况下能够带来接近自然牙的印象、且具有透光性以及色调的渐变,所述预烧结体能够提供这种烧结体,它们即使经过烧结、预烧这样的热处理,也抑制了翘曲。

另外,本公开的目的在于提供适合作为牙科用修复材料的预烧结体、烧结体、以及它们的制造方法中的至少任一者。

用于解决技术问题的技术方案

[0009] 本发明人等着眼于最下层中含有的氧化锆组合中稳定化元素的含量与最上层中含有的氧化锆组合中稳定化元素的含量之间的关系、或者最下层的收缩率与最上层的收缩率之间的关系,发现:通过将它们控制为特定的关系,能够得到不仅具有透光性、色调与自然牙同样地逐渐变化的层叠结构、且翘曲得到了抑制的烧结体,以及提供这样的烧结体的预烧结体。

[0010] 即,本发明如权利要求书的记载所述,另外,本发明的主旨如下。

[1]一种氧化锆的烧结体,其中,

所述氧化锆含有(i)含稳定化元素的氧化锆,或含有(ii)含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆,

所述烧结体具有层叠为层状的3个以上的区域,在所述区域中的邻接的2个区域中,稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量互不相同,

层叠的所述区域中,位于一端的第一区域中包含的稳定化元素的含量与位于另一端的第二区域中包含的稳定化元素的含量之差为2.0mol%以下。

[2]根据[1]所述的烧结体,其中,在所述第一区域与所述第二区域之间层叠为层状的第三区域包含1个以上的区域。

[3]根据[2]所述的烧结体,其中,所述第三区域包含2个以上的区域,并且,从所述第一区域到所述第三区域、或从所述第二区域到所述第三区域,透光性和色调中的至少任一者的增减趋势沿着层叠方向不发生变化。

[4]一种氧化锆的烧结体,其中,

所述氧化锆含有(i)含稳定化元素的氧化锆,或含有(ii)含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆,

所述烧结体具有层叠为层状的3个以上的区域,在所述区域中的邻接的2个区域中,稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量互不相同,

层叠的所述区域中,位于一端的第一区域的烧结体的收缩率与位于另一端的第二区域的烧结体的收缩率之差(收缩率差)为0.4%以下。

[5]根据[4]所述的烧结体,其中,在所述第一区域与所述第二区域之间层叠为层状的第三区域包含1个以上的区域。

[6]根据[5]所述的烧结体,其中,所述第三区域包含2个以上的区域,并且,从所述第一区域到所述第三区域、或从所述第二区域到所述第三区域,透光性和色调中的至少任

一者的增减趋势沿着层叠方向不发生变化。

[7]一种氧化锆组合物的预烧结体,其中,

所述氧化锆组合物含有(iii)具有缩颈结构的含稳定化元素的氧化锆组合物,或含有(iv)含有具有缩颈结构的含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆组合物,

所述预烧结体具有层叠为层状的3个以上的区域,在所述区域中的邻接的2个区域中,稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量互不相同,

层叠的所述区域中,位于一端的第一区域中包含的稳定化元素的含量与位于另一端的第二区域中包含的稳定化元素的含量之差为2.0mol%以下。

[8]根据[7]所述的预烧结体,其中,在所述第一区域与所述第二区域之间层叠为层状的第三区域包含1个以上的区域。

[9]根据[8]所述的预烧结体,其中,所述第三区域包含2个以上的区域,并且,从所述第一区域到所述第三区域、或从所述第二区域到所述第三区域,色调的增减趋势沿着层叠方向不发生变化。

[10]一种预烧结体,其为氧化锆组合物的预烧结体,其中,

所述氧化锆组合物含有(iii)具有缩颈结构的含稳定化元素的氧化锆组合物,或含有(iv)含有具有缩颈结构的含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆组合物,

所述预烧结体具有层叠为层状的3个以上的区域,在所述区域中的邻接的2个区域中,稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量互不相同,

层叠的所述区域中,位于一端的第一区域的预烧结体的收缩率与位于另一端的第二区域的预烧结体的收缩率之差(收缩率差)为0.4%以下。

[11]根据[10]所述的预烧结体,其中,层状地层叠于所述第一区域和所述第二区域的第三区域包含1个以上的区域。

[12]根据[11]所述的预烧结体,其中,所述第三区域包含2个以上的区域,并且,从所述第一区域到所述第三区域、或从所述第二区域到所述第三区域,色调的增减趋势沿着层叠方向不发生变化。

[13][1]~[6]中任一项所述的烧结体的制造方法,其中,

所述制造方法具有:将包含氧化锆的原料粉末的粉末组合物层层叠3层以上而得到成型体,对该成型体在1200℃以上且1600℃以下进行烧结的工序,

所述氧化锆的原料粉末包含含稳定化元素的氧化锆和在含有着色元素的情况下的着色元素。

[14][1]~[6]中任一项所述的烧结体的制造方法,其中,

所述制造方法具有:将包含氧化锆的原料粉末的粉末组合物层层叠3层以上而得到成型体,对该成型体在800℃以上且低于1200℃进行预烧而得到预烧结体的工序,所述氧化锆的原料粉末包含含稳定化元素的氧化锆和在含有着色元素的情况下的着色元素;以及在1200℃以上且1600℃以下对预烧结体进行烧结的工序。

[15][7]~[12]中任一项所述的预烧结体的制造方法,其中,

所述制造方法具有:将包含氧化锆的原料粉末的粉末组合物层层叠3层以上而得到成型体,对该成型体在800℃以上且低于1200℃进行预烧的工序,所述氧化锆的原料粉末包含含稳定化元素的氧化锆和在含有着色元素的情况下的着色元素。

[16]一种牙科材料,其包含[1]~[6]中任一项所述的烧结体。

[17]一种牙科材料,其包含[7]~[12]中任一项所述的预烧结体。

发明的效果

[0011] 根据本公开,能够提供一种氧化锆的预烧结体及烧结体中的至少一者,所述烧结体在目视辨认的情况下能够带来接近自然牙的印象、且具有透光性以及色调的渐变,所述预烧结体能够提供这种烧结体,它们即使经过烧结、预烧这样的热处理,也抑制了翘曲。

另外,根据本公开,能够提供适合作为牙科用修复材料的预烧结体、烧结体、以及它们的制造方法中的至少任一者。

## 附图说明

[0012] 图1是表示具有层叠3层氧化锆层而成的结构的烧结体的截面的示意图。

图2是表示具有层叠4层氧化锆层而成的结构的烧结体的截面的示意图。

图3是说明单轴压制成型的成型工序的示意图。

图4是说明CIP处理的成型工序的示意图。

图5是表示翘曲的测定方法的示意图。

图6是表示三点弯曲强度的测定方法的示意图。

图7是表示具有缩颈结构的氧化锆的示意图。

图8是说明制作实施例中的层叠体时的单轴压制成型的成型工序的示意图。

图9是说明制作实施例中的层叠体时的CIP处理的成型工序的示意图。

## 具体实施方式

[0013] 以下,对本公开的一个方式涉及的氧化锆的烧结体和预烧结体进行详细说明。需要说明的是,以下记载的构成要件的说明是用于说明本公开的一个方式的例示,本公开并不限于这些内容。

[0014] 在本说明书中,层叠体可以包含烧结体、预烧结体以及成型体中的任一方式。本实施方式的层叠体可举出例如为作为牙科修复体的烧结体,也可以为作为其前体的预烧结体。例如,在本实施方式中,在层叠体为烧结体的情况下,该烧结体具有包含“含有含稳定化元素的氧化锆(即,固溶有稳定化元素的氧化锆)和在含有着色元素的情况下的着色元素的氧化锆”的区域层叠为层状的结构;在层叠体为预烧结体的情况下,该预烧结体具有包含“含有显示出缩颈结构的含稳定化元素的氧化锆和在含有着色元素的情况下的着色元素的氧化锆组合物”的区域层叠为层状的结构;在层叠体为成型体的情况下,该成型体具有包含“包含‘含有含稳定化元素的氧化锆的粉末组合物’和‘在含有着色元素的情况下的着色元素’的粉末组合物”的区域层叠为层状的结构。

通过使稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量不同的区域层叠为层状,从而使透光性、色调(例如,基于 $L^*a^*b^*$ 表色系的色调)沿着层堆叠的方向(以下,也称为“层叠方向”)变化,能够形成透光性、色调的渐变。

需要说明的是,在本公开中,规定了区域“层叠为层状”,这是指:在烧结体、预烧结体中存在多个包含因稳定化元素、着色元素的含量不同而组成不同的氧化锆的区域,且这些多个区域沿着层叠方向存在。在本公开中,没有规定非要达到能够视觉辨认层与层的界

面、能够确认每一层的层叠状态那样的“层的层叠”状态。在本实施方式的烧结体或预烧结体中,不要求达到能够视觉辨认每一层的层叠状态,即使在不具有能够视觉辨认的界面的状态下,只要可以认为沿着一个方向存在组成不同的多个区域,则也可以说本公开中所说的区域相当于“层叠为层状”。

[0015] 另外,预烧结体、烧结体是通过将包含氧化锆的原料粉末的粉末组合物层层叠后进行成型而制作成型体、对该成型体进行预烧或烧结而得到的,所述氧化锆的原料粉末含有含稳定化元素的氧化锆和在含有着色元素的情况下的着色元素。烧结体、预烧结体中的“区域”通过对该成型体中的各粉末组合物层进行预烧、烧结而形成。即,烧结体、预烧结体中的各“区域”与成型体中的各粉末组合物层实质上对应。因此,在本说明书中,在说明烧结体、预烧结体等层叠体的层叠结构的基础上,在对构成层叠的各层进行说明时,有时会将烧结体、预烧结体中的“区域”代称为构成烧结体、预烧结体的层叠构造的“层”来进行说明。

[0016] 另外,在本说明书中,作为与任意要件相关的优选的条件范围,在分别举出多个优选的下限值和优选的上限值的情况下,在解释优选的条件范围时,这些下限值和上限值可以是任意的组合。例如,作为层的厚度的优选范围,记载为下限值为1mm以上,更优选为2mm以上,另一方面,上限值为20mm以下,更优选为15mm以下时,作为层的厚度的优选实施方式,例如为1mm以上且20mm以下、1mm以上且15mm以下、2mm以上且20mm以下、或2mm以上且15mm以下。

以下,对烧结体进行说明。

[0017] (烧结体)

本实施方式涉及的烧结体为:

氧化锆的烧结体,其中,

上述氧化锆含有(i)含稳定化元素的氧化锆,或含有(ii)含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆。

氧化锆含有(i)含稳定化元素的氧化锆。(i)的含稳定化元素的氧化锆中还可以含有着色元素,此时,氧化锆含有(ii)含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆。

而且,上述烧结体具有层叠为层状的3个以上的区域,在上述区域中的邻接的2个区域中,稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量互不相同,

层叠的上述区域中,位于一端的第一区域中包含的稳定化元素的含量与位于另一端的第二区域中包含的稳定化元素的含量之差为2.0mol%以下。

另外,本实施方式涉及的另一方式的烧结体为:

氧化锆的烧结体,其中,

上述氧化锆含有(i)含稳定化元素的氧化锆,或含有(ii)含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆。

而且,上述烧结体具有层叠为层状的3个以上的区域,在上述区域中的邻接的2个区域中,稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量互不相同,

层叠的上述区域中,位于一端的第一区域的烧结体的收缩率与位于另一端的第二区域的烧结体的收缩率之差(收缩率差)为0.4%以下。

[0018] 烧结体是包含烧结组织的层叠体。在本实施方式中,烧结组织是主要由烧结后期阶段的氧化锆组成的结构。

本实施方式的烧结体具有包含含稳定化元素的氧化锆的氧化锆层;或者在含有着色元素的情况下,本实施方式的烧结体具有包含含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆的氧化锆层(以下,也将这些氧化锆层统称为“氧化锆层”)。氧化锆层主要由含稳定化元素的氧化锆的晶粒构成。因此,本实施方式的烧结体可以视为包含含有稳定化元素的氧化锆晶粒的氧化锆的层;或者在含有着色元素的情况下,也可以视为具备3个以上含有氧化锆和着色元素的氧化锆的层的层叠体,所述氧化锆的层含有的氧化锆包含含有稳定化元素的氧化锆晶粒。

需要说明的是,在本说明书中,上述氧化锆层也称为烧结体层。

[0019] <层叠构造>

以下对具有氧化锆层(烧结体层)层叠3层而成的结构的烧结体进行说明。

图1是表示本实施方式的烧结体的层叠构造的一例的示意图。

图1表示层叠3层氧化锆层的结构的烧结体(100)的截面。

图1中的3层的各层与本公开中记载的各“区域”对应。在图1中,将层叠方向表示为Y轴方向,将各层的铺展方向(以下,也称为“水平方向”)表示为X轴方向。

烧结体(100)具备第一氧化锆层(以下,也称为“第一层”) (11)、第二氧化锆层(以下,也称为“第二层”) (12)、以及第三氧化锆层(以下,也称为“第三层”) (13),并且,具有第一层(11)、第三层(13)和第二层(12)依次层叠的结构。

第一层(11)、第三层(13)、第二层(12)所示的各层(各区域)在各自的层(区域)内的氧化锆的组成相同,但彼此邻接的层间的氧化锆的组成不同。

第一层(11)、第三层(13)和第二层(12)的各层(各区域)除了含稳定化元素的氧化锆以外,还可以进一步含有着色元素。着色元素可以第一层(11)、第三层(13)和第二层(12)这3层全部含有,也可以仅其中的一部分层含有。

在第一层(11)、第三层(13)和第二层(12)的各层中不含有着色元素的情况下,第一层(11)、第三层(13)、第二层(12)所示的各层(各区域)与邻接的层(邻接的区域)的稳定化元素的含量互不相同。

在第一层(11)、第三层(13)和第二层(12)中的全部或一部分层中含有着色元素的情况下,第一层(11)、第三层(13)、第二层(12)所示的各层(各区域)与邻接的层(邻接的区域)的稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量互不相同。

[0020] 以图1所示的3层氧化锆层中含有着色元素的情况为例,以下使用图1对本实施方式的烧结体进行具体说明。

烧结体(100)具备含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的第一氧化锆层(第一层) (11)、含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的第二氧化锆层(第二层) (12)、以及含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的第三氧化锆层(第三层) (13),并且具有第一层(11)、第三层(13)和第二层(12)依次层叠的结构。

第一层(11)、第三层(13)、第二层(12)所示的各层(各区域)在各自的层(区域)内,氧化锆的组成相同。因此,沿着图1的X方向,未确认到因稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量差带来的透光性、色调的变化。

[0021] 另一方面,第一层(11)、第三层(13)、第二层(12)所示的各层(各区域)在相互邻接的层(邻接的区域)中氧化锆的组成不同。即,在相互邻接的层(邻接的区域)之间,稳定化元

素和着色元素中的至少任一者的含量不同。

“在邻接的层中氧化锆的组成不同”是指例如：相互邻接的层的稳定化元素的含量不变、仅着色元素的含量变化的情况；相互邻接的层的着色元素的含量不变、仅稳定化元素的含量变化的情况；在相互邻接的层中稳定化元素的含量和着色元素的含量均变化的情况。

以图1的例子进行说明，第三层(13)的氧化锆层中包含的稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量与邻接的第一层(11)的氧化锆层中包含的稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量不同，并且与邻接的第二层(12)的氧化锆层中包含的稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量不同。

第一层(11)、第三层(13)、第二层(12)所示的各层(各区域)可以与相互邻接的层(邻接的区域)的稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量不同，但为了得到所期望的透光性、色调的变化，优选稳定化元素和着色元素的含量与相互邻接的层(邻接的区域)都不同。即，优选第三层(13)的氧化锆层中包含的稳定化元素和着色元素的含量与邻接的第一层(11)的氧化锆层中包含的稳定化元素的含量和着色元素的含量均不同，并且与邻接的第二层(12)的氧化锆层中包含的稳定化元素的含量和着色元素的含量也均不同。

[0022] 通过形成在邻接的层间层叠有包含稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量不同的氧化锆的氧化锆层的结构，能够沿着图1的Y方向形成可视觉辨认到因稳定化元素、着色元素的含量差带来的透光性、色调的变化的烧结体。

需要说明的是，在图1的烧结体(100)中，示出了第一层与第三层或第三层与第二层通过界面相接的状态。然而，本实施方式的烧结体也可以以不具有可视觉确认的界面的状态层叠，而且，层间的界面不限于直线的界面。

[0023] 本实施方式的烧结体只要具有层叠3层以上的含有含稳定化元素的氧化锆和在含有着色元素的情况下的着色元素的氧化锆层的结构即可，也可以具有层叠4层以上、进一步层叠5层以上的氧化锆层的结构。通过层的增加，烧结体成为能视觉确认到质感的细微变化的层叠体。在形成与天然牙更为接近的质感的情况下，本实施方式的烧结体可例示为氧化锆层层叠3层以上且10层以下、进一步层叠3层以上且6层以下、更进一步层叠4层以上且7层以下、更进一步层叠4层以上且6层以下的结构。

可以在第一层和第二层之间具有除第一层和第二层以外的氧化锆层(以下，也称为“中间层”)，本实施方式的烧结体可以包含多个中间层。即，在第一区域与第二区域之间层叠为层状的第三区域(中间层)不仅包含一个区域，也可以包含两个以上的区域。

中间层的层叠顺序是任意的，例如，在具备多个中间层(将与第一层邻接的中间层称为“第三层”；对于第二个以上的中间层，从与第三层邻接的中间层起在层叠方向上依次称为“第四层”、“第五层”等。)的情况下，本实施方式的烧结体优选具有以稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量在层叠方向上的变化恒定的方式层叠氧化锆层的结构，即具有以上述含量增加(或减少)的方式层叠氧化锆层的结构。需要说明的是，在本实施方式中，在第一层与第二层之间夹持有中间层的结构是指：在层叠方向上中间层位于第一层与第二层之间的结构，第一层、第三层和第二层依次层叠的例子如用图1说明的那样。以下，用图2对中间层具有多层的情况进行说明。需要说明的是，在本实施方式中，第一、第二、第三···是为了便于说明而赋予的编号，层叠顺序等的排列、层叠状态并不限定于图1、图2

所示的情况。

[0024] 图2是表示本实施方式的烧结体的结构的另一例的示意图。

图2表示具有层叠4层氧化锆层的结构的烧结体(200)的截面。烧结体(200)具有除了第一层(21)和第二层(22)之外还层叠有作为中间层的第三层(23)和第四层(24)的结构。

在第一层(21)、第三层(23)、第四层(24)和第二层(22)的各层(各区域)中,除了含稳定化元素的氧化锆以外,还可以进一步含有着色元素。着色元素可以同时包含在第一层(21)、第三层(23)、第四层(24)和第二层(22)这4层中,也可以仅包含在其中的一部分层中。

在第一层(21)、第三层(23)、第四层(24)和第二层(22)的各层中不含有着色元素的情况下,第一层(21)、第三层(23)、第四层(24)、第二层(22)所示的各层(各区域)与邻接的层(邻接的区域)的稳定化元素的含量互不相同。

另外,在第一层(21)、第三层(23)、第四层(24)和第二层(22)中的全部或一部分层中含有着色元素的情况下,第一层(21)、第三层(23)、第四层(24)、第二层(22)所示的各层(各区域)与邻接的层(邻接的区域)的稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量互不相同。

[0025] 以下,以图2所示的4层氧化锆层中含有着色元素时的烧结体为例进行说明。

烧结体(200)具备:含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的第一氧化锆层(第一层)(21);含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的第二氧化锆层(第二层)(22);含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的第三氧化锆层(第三层)(23);以及含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的第四氧化锆层(第四层)(24),并且具有第一层(21)、第三层(23)、第四层(24)和第二层(22)依次层叠的结构。

第一层(21)、第三层(23)、第四层(24)、第二层(22)所示的各层(各区域)在相互邻接的层(邻接的区域)中,氧化锆的组成不同。即,在相互邻接的层(邻接的区域)之间,稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量不同。

第三层(23)的氧化锆层中包含的稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量与邻接的第一层(21)的氧化锆层中包含的稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量不同,且与邻接的第四层(24)的氧化锆层中包含的稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量不同。另外,第四层(24)的氧化锆层中包含的稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量与邻接的第三层(23)的氧化锆层中包含的稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量不同,且与邻接的第二层(22)的氧化锆层中包含的稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量也不同。

第一层(21)、第三层(23)、第四层(24)、第二层(22)所示的各层(各区域)可以与相互邻接的层(邻接的区域)的稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量不同,但为了得到所期望的透光性、色调的变化,优选稳定化元素和着色元素的含量与相互邻接的层(邻接的区域)均不同。即,优选第三层(23)的氧化锆层中包含的稳定化元素和着色元素的含量与邻接的第一层(21)的氧化锆层中包含的稳定化元素的含量和着色元素的含量都不同,另外,与邻接的第四层(24)的氧化锆层中包含的稳定化元素的含量和着色元素的含量都不同。另外,优选第四层(24)的氧化锆层中包含的稳定化元素和着色元素的含量与邻接的第三层(23)的氧化锆层中包含的稳定化元素的含量和着色元素的含量都不同,另外,与邻接的第二层(22)的氧化锆层中包含的稳定化元素的含量和着色元素的含量都不同。

[0026] 在第三区域(中间层)包含2个以上的区域的情况下,优选以透光性和色调中的至少任一者沿着层叠方向的增减趋势不发生变化的方式层叠氧化锆层。

即,在包含第四层、第五层等多个氧化锆层的情况下,优选以透光性和色调中的至少任一者沿着层叠方向的增减趋势不发生变化的方式层叠氧化锆层。特别优选以稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量在层叠方向上恒定地变化的方式层叠氧化锆层的结构。由此,通过稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量差,能够形成透光性和色调的渐变。

但是,在本公开中,如后述的<层叠结构的特征>的<<第一方式>>、<<第二方式>>一栏中说明的那样,将层叠的层中位于一端的层(即,在层叠方向上成为最上层或最下层的一个区域)与位于另一端的层(即,在层叠方向上成为最上层或最下层的另一个区域)的稳定化元素的量或层的收缩率设为接近的值。因此,在本公开中,在层叠4层以上氧化锆层的烧结体的情况下,位于一端的层或位于另一端的层中的任一层的透光性和色调中的至少任一者沿着层叠方向的增减趋势有时与其他层的增减趋势相反。但是,在本公开中也包含这样的方式。

对该方式更具体地进行说明,如下述(a)、下述(b)所示。

(a)在第三区域包含2个以上的区域的情况下,可设为下述的层的组成:从第一区域到第三区域,透光性和色调中的至少任一者沿着层叠方向的增减趋势不发生变化。即,在图2中,可设为下述的层的组成:从第一层(对应第一区域)(21)到作为中间层(对应第三区域)的第三层(23)和第四层(24),透光性和色调中的至少任一者的增减趋势不发生变化。由此,能够形成接近自然牙的透光性和色调的渐变。在第四层(24)上层叠有第二层(对应第二区域)(22)。第二层(22)是表现为与第一层的稳定化元素的含量接近的值、或表现为与第一层的收缩率接近的值的层。通过这样层叠与第一层的稳定化元素的含量和收缩率中的至少任一者接近的第二层(22),有时会出现从第一层(21)到第四层(24)表现出的透光性和色调中的至少任一者的增减方向发生反转的情况。但是,在这样的情况下,例如在加工成牙冠形状等牙科用产品的形状时,以在形成有期望的渐变的层叠范围内加工牙冠形状的方式进行调整即可。

(b)在第三区域包含2个以上的区域的情况下,可设为下述的层的组成:从第二区域到第三区域,透光性和色调中的至少任一者沿着层叠方向的增减趋势不发生变化。即,在图2中,可设为下述的层的组成:从第二层(对应第二区域)(22)到作为中间层(对应第三区域)的第四层(24)和第三层(23),透光性和色调中的至少任一者的增减趋势不发生变化。由此,能够形成接近自然牙的透光性和色调的渐变。在第三层(23)的下面层叠有第一层(对应第一区域)(21)。第一层(21)是表现出与第二层的稳定化元素的含量接近的值、或表现出与第二层的收缩率接近的值的层,因此,通过这样层叠与第二层的稳定化元素的含量和收缩率中的至少任一者接近的第一层(21),有时会出现从第二层(22)到第三层(23)表现出的透光性和色调中的至少任一者的增减方向发生反转的情况。但是,在这样的情况下,例如在加工成牙冠形状等牙科用产品的形状时,以在形成有期望的渐变的层叠范围内加工牙冠形状的方式进行调整即可。

[0027] <层叠结构的特征>

作为本公开的烧结体的优选实施方式,可举出下述(A)的方式中记载的烧结体和

下述(B)的方式中记载的烧结体。

[0028] <<(A)的方式>>

在本实施方式的烧结体中,层叠的区域中,位于一端的第一区域中包含的稳定化元素的含量与位于另一端的第二区域中包含的稳定化元素的含量之差为2.0mol%以下。

用图1对(A)的方式进行说明。沿着图1的Y轴方向(层叠方向),将位于一端的第一区域(例如第一层(11))与位于另一端的第二区域(例如第二层(12))中含有的稳定化元素的含量设为接近的值(具体而言,2.0mol%以下)。

由此,相对于烧结体的层叠方向,实现第一层与第二层的收缩率差的平衡,能够抑制烧结体的翘曲。其结果,本实施方式的烧结体成为具有接近自然牙的透光性、色调的渐变,并且翘曲得到抑制,变形少的烧结体。

在本实施方式中,仅规定了位于一端的第一区域(例如第一层(11))与位于另一端的第二区域(例如第二层(12))的关系,但如果调整位于该两个末端部的区域(层)的收缩率,则能够有效地抑制烧结体的翘曲。因此,对于配置在第一层(11)与第二层(12)之间的中间层的各层,能够层叠由任意的组成构成的氧化锆层。

在本实施方式的烧结体中,第一区域中包含的稳定化元素的含量与第二区域中包含的稳定化元素的含量之差为2.0mol%以下,优选为1.8mol%以下、1.5mol%以下或0.8mol%以下。第一区域中包含的稳定化元素的含量与第二区域中包含的稳定化元素的含量之差优选较小,例如可举出0mol%以上、超过0mol%、0.1mol%以上或0.3mol%以上。该差只要为0mol%以上且2.0mol%以下、0mol%以上且1.5mol%以下、超过0mol%且1.8mol%以下、或超过0mol%且1.5mol%以下即可。

[0029] 在本实施方式中,各区域(各层)中的稳定化元素的含量是氧化物换算后的稳定化元素相对于氧化锆和氧化物换算后的稳定化元素的合计的摩尔比例。稳定化元素的氧化物换算只要将钇设为 $Y_2O_3$ 、将钙设为CaO、将镁设为MgO、将铈设为 $CeO_2$ 、将镨设为 $Pr_6O_{11}$ 、将钕设为 $Nd_2O_3$ 、将铽设为 $Tb_4O_7$ 、将铒设为 $Er_2O_3$ 以及将镱设为 $Yb_2O_3$ 即可。例如,在包含钇和铒作为稳定化元素的情况下,稳定化元素的含量(mol%)由 $(Y_2O_3+Er_2O_3)/(ZrO_2+Y_2O_3+Er_2O_3) \times 100$ 求出。

[0030] <<(B)的方式>>

在本实施方式的烧结体中,层叠的区域中,位于一端的第一区域的烧结体的收缩率与位于另一端的第二区域的烧结体的收缩率之差(收缩率差)为0.4%以下。

[0031] 用图1对(B)的方式进行说明。沿着图1的Y轴方向(层叠方向),将位于一端的第一区域(例如第一层(11))与位于另一端的第二区域(例如第二层(12))的烧结体的收缩率设为接近的值(具体而言,0.4%以下)。

由此,相对于烧结体的层叠方向,实现第一层与第二层的收缩率差的平衡,能够抑制烧结体的翘曲。其结果,本实施方式的烧结体成为具有接近自然牙的透光性、色调的渐变,并且翘曲得到抑制,变形少的烧结体。

在本实施方式中,仅规定了位于一端的第一区域(例如第一层(11))与位于另一端的第二区域(例如第二层(12))的关系,但如果调整位于该两个末端部的区域(层)的收缩率,则能够有效地抑制烧结体的翘曲。因此,对于配置在第一层(11)与第二层(12)之间的中间层的各层,能够层叠由任意的组成构成的氧化锆层。

在本实施方式的烧结体中,第一区域的烧结体的收缩率与第二区域的烧结体的收缩率之差为0.4%以下,优选为0.36%以下、0.3%以下或0.2%以下。第一区域的烧结体的收缩率与第二区域的烧结体的收缩率之差优选较小,例如可举出0%以上、超过0%、0.01%以上或0.02%以上。该差可以为0%以上且0.4%以下、超过0%且0.36%以下、0.01%以上且0.2%以下、或0.02%以上且0.2%以下。

[0032] <<<收缩率的测定方法>>>

位于一端的第一区域(例如第一层(11))和位于另一端的第二区域(例如第二层(12))的收缩率以如下方式求出。

将与第一层(11)和第二层(12)相同组成的氧化锆的原料粉末填充到模具中,在单轴加压(以下也称为“单轴压制”)成型后进行冷等静压(以下也称为“CIP”)处理,由此形成作为用于测定收缩率的样品的粉末组合物层。对于该粉末组合物层,在800℃以上且低于1200℃进行预烧,然后在1200℃以上且1600℃以下进行烧结,得到氧化锆层。对于该氧化锆层,通过下述[收缩率的评价方法]一栏中记载的方法求出收缩率。

[0033] 以下进一步进行详细说明。

用于测定收缩率的样品在下述条件下制作即可。

[用于测定收缩率的样品]

模具直径:  $\Phi$  25mm

粉末质量: 4g

成型压力: 单轴压制成型: 49MPa+CIP处理: 196MPa

成型工序: 将供于评价的粉末装入模具→平整→单轴压制成型  
→CIP处理

[0034] 在上述样品制作中,图3示出了示意性地表示单轴压制成型的成型工序的图,另外,图4示出了示意性地表示CIP处理的成型工序的图。

在图3中,示出了通过“(a)向模具(32)装入粉末(31)→(b)使粉末平整→(c)单轴压制成型(33)”对粉末进行加压的情况。

在图4中,示出了将单轴压制成型后的粉末(41)放入高压容器内,在高压容器内充满水等溶剂(42),利用水压对粉末各向同性地加压的情况(CIP处理)。

[0035] 对于得到的用于测定收缩率的样品,在下述条件下进行预烧,然后进行烧结。

[预烧·烧结条件]

预烧在800℃以上且低于1200℃进行,烧结在1200℃以上且1600℃以下进行。更详细的条件可以适当选择。优选地,在本公开中,在下述条件下进行预烧,然后进行烧结即可。

预烧:以15℃/小时从室温到300℃、在300℃保持5小时,以15℃/小时从300℃到700℃、在700℃保持1小时,以50℃/小时从700℃到1000℃、在1000℃保持2小时,然后进行炉内冷却。

烧结:以100℃/小时从室温到1500℃、在1500℃保持2小时,然后进行炉内冷却。

[0036] 对如上所述得到的用于测定收缩率的样品的烧结体进行收缩率的测定。

[收缩率的评价方法]

用游标卡尺测量用于测定收缩率的样品的烧结体的直径(以下,也称为“样品直径”)。关于样品直径,使用游标卡尺,在4个点分别测定用于测定收缩率的样品的直径,将

测定得到的值的平均值作为样品直径即可。

根据以下的式(1)算出收缩率。

收缩率(%) = (模具直径:  $\Phi$  25mm - 样品直径) / 模具直径:

$$\Phi 25\text{mm} \times 100 \dots (1)$$

例如,如果样品直径为24mm,则收缩率为  $(25-24)/25 \times 100 = 4\%$ 。

#### [0037] <氧化锆层的组成>

本实施方式的烧结体包含氧化锆层,所述氧化锆层含有含稳定化元素的氧化锆和在含有着色元素的情况下的着色元素。氧化锆层是以氧化锆为主成分的层,该氧化锆是含稳定化元素的氧化锆。本实施方式的烧结体和氧化锆层(烧结体层)不仅包含含稳定化元素的氧化锆和着色元素,还可以包含氧化铪( $\text{HfO}_2$ )等不可避免的杂质。作为不可避免的杂质的氧化铪的含量根据原料矿石、制造方法而大不相同,可例示为2.0质量%以下。在本实施方式中,含量、密度的计算等与组成相关的值的计算只要将氧化铪视为氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )进行计算即可。

[0038] 在本实施方式的烧结体中,氧化锆优选为氧化锆溶胶经热处理后形成的氧化锆经烧结而成的状态的氧化锆,更优选为通过锆化合物的水解而得到的氧化锆溶胶经热处理后形成的氧化锆经烧结而成的状态的氧化锆,进一步优选为氧氯化锆水解后的氧化锆溶胶经热处理后形成的氧化锆经烧结而成的状态的氧化锆。

可举出氧化锆层中包含的氧化锆是烧结后的氧化锆、即氧化锆晶粒。

#### [0039] <<稳定化元素>>

稳定化元素只要是具有抑制氧化锆的相变的功能的元素即可。稳定化元素可举出不具有将氧化锆着色的功能、但具有抑制相变的功能的元素(以下,也称为“非着色稳定化元素”)和具有将氧化锆着色的功能、且具有抑制相变的功能的元素(以下,也称为“着色稳定化元素”)中的至少任一种,可以为非着色稳定化元素和着色稳定化元素,优选至少含有非着色稳定化元素。

作为具体的稳定化元素,可例示选自钇(Y)、钙(Ca)、镁(Mg)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、铽(Tb)、铒(Er)和镱(Yb)中的1种以上。

作为非着色稳定化元素,可例示选自钇、钙、镁和铈中的1种以上,优选为钇和铈中的至少任一种,更优选为钇。

作为着色稳定化元素,可例示选自镨、钕、铽、铒和镱中的1种以上,优选为铽和铒中的至少任一种。

优选的稳定化元素可举出为选自钇、铽和铒中的1种以上,进一步为钇、铽和铒,更进一步为铽和铒中的至少任一种和钇,更进一步为铒和钇,更进一步为钇。

稳定化元素是含有在氧化锆中的状态,是固溶于氧化锆中的状态。另外,本实施方式的烧结体优选不包含未固溶的稳定化元素,即不包含未固溶于氧化锆的稳定化元素。在本实施方式中,“不包含未固溶的稳定化元素”是指:在后述的XRD测定和XRD图谱的分析中,未确认到源自稳定化元素的XRD峰;只要是未确认到源自稳定化元素的XRD峰的程度,就可以允许含有未固溶的稳定化元素。

[0040] 在本实施方式的烧结体中,作为各层(对应各区域)中包含的含稳定化元素的氧化锆中的稳定化元素的含量,例如可举出下限值为1.5mol%以上、2.5mol%以上、3.0mol%以

上、3.5mol%以上或4.0mol%以上,上限值为7.0mol%以下、6.0mol%以下或5.0mol%以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,本实施方式的各层(对应各区域)中包含的含稳定化元素的氧化锆中的稳定化元素的含量可举出为1.5mol%以上且7.0mol%以下、2.5mol%以上且6.0mol%以下、或3.0mol%以上且6.0mol%以下。

[0041] 例如,以图1的烧结体为例,第一层(对应第一区域)(11)和第二层(对应第二区域)(12)中包含的含稳定化元素的氧化锆中的稳定化元素的含量例如各自的下限值优选为1.5mol%以上或2.5mol%以上,上限值优选为6.0mol%以下或5.5mol%以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,本实施方式的第一层(对应第一区域)(11)和第二层(对应第二区域)(12)中包含的含稳定化元素的氧化锆中的稳定化元素的含量为1.5mol%以上且6.0mol%以下、或2.5mol%以上且5.5mol%以下即可。作为图1的烧结体中的第三层(对应第三区域)(13)中包含的含稳定化元素的氧化锆中的稳定化元素的含量,例如,下限值优选为2.5mol%以上或3.0mol%以上,上限值优选为7.0mol%以下或6.0mol%以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,本实施方式的第三层(对应第三区域)(13)中包含的含稳定化元素的氧化锆中的稳定化元素的含量为2.5mol%以上且7.0mol%以下、或3.0mol%以上且6.0mol%以下即可。

在图1中,邻接的层中的稳定化元素的含量之差优选为0.01mol%以上,进一步优选为0.2mol%以上,更进一步优选为0.3mol%以上,更进一步优选为0.5mol%以上,更进一步优选为0.7mol%以上,更进一步优选为1.0mol%以上,更进一步优选为1.2mol%以上。存在稳定化元素含量的差越大,氧化锆层间的透光性的差越大的趋势,另一方面,也存在翘曲变大的情况。如果邻接的层中的稳定化元素的含量之差小于2.5mol%,进一步为2.0mol%以下,更进一步为1.7mol%以下,则烧结体的透光性变化容易成为与自然牙同等的透光性变化。邻接的层中的稳定化元素的含量之差可例示0.01mol%以上且小于2.5mol%、0.2mol%以上且2.0mol%以下、0.3mol%以上且1.7mol%以下、更进一步为0.5mol%以上且1.7mol%以下、或1.2mol%以上且1.7mol%以下。

[0042] 另外,以图2的烧结体为例,作为第一层(对应第一区域)(21)和第二层(对应第二区域)(22)中包含的含稳定化元素的氧化锆中的稳定化元素的含量,例如,各自的下限值优选为1.5mol%以上或2.5mol%以上,上限值优选为7.0mol%以下或6.0mol%以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,本实施方式的第一层(对应第一区域)(21)和第二层(对应第二区域)(22)中包含的含稳定化元素的氧化锆中的稳定化元素的含量优选为1.5mol%以上且7.0mol%以下、或2.5mol%以上且6.0mol%以下。作为图2的烧结体中的中间层的第三层(对应第三区域)(23)、第四层(对应第三区域)(24)中包含的含稳定化元素的氧化锆中的稳定化元素的含量,例如,各自的下限值优选为2.0mol%以上或2.5mol%以上,上限值优选为6.0mol%以下或5.5mol%以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,本实施方式的第三层(对应第三区域)(23)和第四层(对应第三区域)(24)中包含的含稳定化元素的氧化锆中的稳定化元素的含量优选为2.0mol%以上且6.0mol%以下、或2.5mol%以上且5.5mol%以下。

在图2中,邻接的层中的稳定化元素的含量之差优选为0.01mol%以上,进一步优选为0.2mol%以上,更进一步优选为0.3mol%以上,更进一步优选为0.5mol%以上,更进一步优选为0.7mol%以上,更进一步优选为1.0mol%以上,更进一步优选为1.2mol%以上。存

在稳定化元素含量的差越大,氧化锆层间的透光性的差越大的趋势,另一方面,也存在翘曲变大的情况。如果邻接的层中的稳定化元素的含量之差为2.5mol%以下、小于2.5mol%、进一步为2.0mol%以下、更进一步为1.7mol%以下,则烧结体的透光性变化容易成为与自然牙同等的透光性变化。邻接的层中的稳定化元素的含量之差可例示0.01mol%以上且2.5mol%以下、0.01mol%以上且小于2.5mol%、0.2mol%以上且2.0mol%以下、0.3mol%以上且1.7mol%以下、更进一步为0.5mol%以上且1.7mol%以下、或1.2mol%以上且1.7mol%以下。

[0043] 烧结体的稳定化元素含量由下式求出,根据各氧化锆层的厚度而不同。

烧结体的稳定化元素含量

$$\begin{aligned} &= (\text{第一层的层厚}/\text{烧结体的高度}) \times \text{第一层的稳定化元素含量} \\ &+ (\text{第二层的层厚}/\text{烧结体的高度}) \times \text{第二层的稳定化元素含量} \\ &+ \dots\dots \\ &+ (\text{第n层的层厚}/\text{烧结体的高度}) \times \text{第n层的稳定化元素含量} \end{aligned}$$

在本实施方式中,如上所述,稳定化元素的含量是稳定化元素相对于氧化锆和稳定化元素的合计的摩尔比例。在稳定化元素的含量的计算中,各稳定化元素的含量只要进行上述的氧化物换算而求出即可。

[0044] <<着色元素>>

本实施方式中的着色元素是具有对氧化锆进行着色的功能的元素。作为具体的着色元素,可例示过渡金属元素和镧系稀土元素中的至少任一种,可优选举出选自铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、锰(Mn)、钛(Ti)、镨(Pr)、钕(Nd)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、铒(Er)和镱(Yb)中的1种以上,可更优选举出选自铁、钴、锰、钛、镨、钆、铽和铒中的1种以上,可进一步优选举出选自铁、钴、钛、铽和铒中的1种以上。本实施方式的烧结体中包含的着色元素是以氧化物的状态包含的着色元素(以下,也称为“氧化物着色元素”)和着色稳定化元素等以固溶于氧化锆的状态包含的着色元素中的至少任一种即可。作为优选的氧化物着色元素,可举出选自铁、钴、镍、锰和钛中的1种以上,更优选为选自铁、钴和钛中的1种以上。本实施方式的烧结体可以包含2种以上的着色元素,例如可以包含2种以上且5种以下、进一步3种以上且4种以下的着色元素。本实施方式的烧结体优选至少包含着色稳定化元素,更优选至少包含铽和铒中的任一种,进一步优选至少包含铽和铒。

各氧化锆层中包含的着色元素的种类和含量可以考虑各层的收缩率等而适当选择。

关于本实施方式的烧结体的着色元素的含量,以氧化物换算后的着色元素相对于本实施方式的烧结体的质量的质量比例计,下限值为超过0质量%,优选为0.01质量%以上、0.03质量%以上或0.04质量%以上;另外,上限值优选为2.0质量%以下、0.8质量%以下或0.3质量%以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,本实施方式的烧结体的着色元素的含量,以氧化物换算后的着色元素相对于本实施方式的烧结体的质量的质量比例计,例如可举出超过0质量%且为2.0质量%以下、0.01质量%以上且1.2质量%以下、0.03质量%以上且0.8质量%以下、或0.04质量%以上且0.3质量%以下。例如,在含有钇(非着色稳定化元素)和铒(着色稳定化元素)作为稳定化元素、且包含氧化铝和钴(氧化物着色元素)的情况下,着色元素的含量(质量%)由 $(\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Er}_2\text{O}_3) / (\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 +$

$Al_2O_3) \times 100$  求出。关于着色元素的氧化物换算, 只要将镨设为  $Pr_6O_{11}$ 、将钕设为  $Nd_2O_3$ 、将铽设为  $Tb_4O_7$ 、将铒设为  $Er_2O_3$  和将镱设为  $Yb_2O_3$ 、将铁设为  $Fe_2O_3$ 、将钴设为  $Co_3O_4$ 、将镍设为  $NiO$ 、将锰设为  $Mn_3O_4$  和将钛设为  $TiO_2$  即可。

[0045] 关于本实施方式的烧结体层的着色元素的含量, 以氧化物换算后的着色元素相对于本实施方式的烧结体的质量的质量比例计, 例如优选下限值为超过0质量%、0.01质量%以上、0.03质量%以上或0.04质量%以上; 另外, 优选上限值为2.0质量%以下、1.2质量%以下、0.8质量%以下或0.3质量%以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此, 以氧化物换算后的着色元素相对于本实施方式的烧结体的质量的质量比例计, 可举出超过0质量%且2.0质量%以下、0.01质量%以上且1.2质量%以下、0.03质量%以上且0.8质量%以下、或0.04质量%以上且0.3质量%以下。

例如, 以图1的烧结体为例, 作为第一层(对应第一区域) (11) 和第二层(对应第二区域) (12) 中包含的含着色元素的氧化锆中的着色元素的含量, 例如可举出各自的下限值为0.01质量%以上、0.05质量%以上或0.1质量%以上, 可举出各自上限值为2.0质量%以下或1.2质量%以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此, 本实施方式的第一层(对应第一区域) (11) 和第二层(对应第二区域) (12) 中包含的含着色元素的氧化锆中的着色元素的含量可举出为0.01质量%以上且2.0质量%以下、或0.05质量%以上且1.2质量%以下。图1的烧结体中的第三层(对应第三区域) (13) 中包含的含着色元素的氧化锆中的着色元素的含量例如下限值优选为0.001质量%以上或0.1质量%以上, 上限值更优选为2.0质量%以下或1.2质量%以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此, 本实施方式的第三层(对应第三区域) (13) 中包含的含着色元素的氧化锆中的着色元素的含量为0.001质量%以上且2.0质量%以下、或0.1质量%以上且1.2质量%以下即可。

在图1中, 邻接的层中的着色元素的含量之差优选为0.002质量%以上、0.005质量%以上、0.01质量%以上、0.015质量%以上或0.02质量%以上。存在着色元素含量的差越大, 氧化锆层间的色调的差越大的趋势, 另一方面, 也存在翘曲变大的情况。如果邻接的层中的着色元素的含量之差为1质量%以下, 进一步为0.8质量%以下, 更进一步为0.5质量%以下, 则烧结体的色调变化容易成为与自然牙同等的色调变化。邻接的层中的着色元素的含量之差优选为0.002质量%以上且1质量%以下、0.005质量%以上且0.8质量%以下、0.01质量%以上且0.5质量%以下、0.015质量%以上且0.5质量%以下或0.02质量%以上且0.5质量%以下。

[0046] 另外, 以图2的烧结体为例, 第一层(对应第一区域) (21) 和第二层(对应第二区域) (22) 中包含的含着色元素的氧化锆中的着色元素的含量例如各自的下限值优选为0.01质量%以上、0.05质量%以上或0.1质量%以上, 上限值优选为2.0质量%以下或1.2质量%以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此, 本实施方式的第一层(对应第一区域) (21) 和第二层(对应第二区域) (22) 中包含的含着色元素的氧化锆中的着色元素的含量为0.01质量%以上且2.0质量%以下、或0.05质量%以上且1.2质量%以下即可。作为图2的烧结体中的中间层的第三层(对应第三区域) (23)、第四层(对应第三区域) (24) 中包含的含着色元素的氧化锆中的着色元素的含量, 各自的下限值优选为0.001质量%以上或0.1质量%以上, 上限值优选为2.0质量%以下或1.2质量%以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此, 本实施方式的第三层(对应第三区域) (23) 和第四层(对应第三区域) (24) 中包

含的含着色元素的氧化锆中的着色元素的含量为0.001质量%以上且2.0质量%以下、或0.1质量%以上且1.2质量%以下即可。

在图2中,邻接的层中的着色元素的含量之差优选为0.001质量%以上、0.002质量%以上、0.005质量%以上、0.01质量%以上、0.05质量%以上或0.1质量%以上。存在着色元素含量的差越大,氧化锆层间的色调的差越大的趋势,另一方面,也存在翘曲变大的情况。如果邻接的层中的着色元素的含量之差为1质量%以下,进一步为0.8质量%以下,更进一步为0.5质量%以下,则烧结体的色调变化容易成为与自然牙同等的色调变化。邻接的层中的着色元素的含量之差优选为0.002质量%以上且1质量%以下、0.005质量%以上且0.8质量%以下、0.01质量%以上且0.5质量%以下、0.015质量%以上且0.5质量%以下或0.02质量%以上且0.5质量%以下。

[0047] 本实施方式的烧结体可以包含氧化铝,优选至少一层氧化锆层包含氧化铝。本实施方式的烧结体的氧化铝含量以氧化铝的质量相对于烧结体的质量的比例计为0质量%以上即可,可举出0质量%以上且0.15质量%以下、进一步为0质量%以上且0.10质量%以下、更进一步为0质量%以上且0.07质量%以下。在含有氧化铝的情况下,例如氧化铝含量的下限值超过0质量%,优选为0.005质量%以上或0.01质量%以上;氧化铝含量的上限值可举出0.15质量%以下、0.10质量%以下或0.07质量%以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,氧化铝含量例如可举出超过0质量%且为0.15质量%以下、0.005质量%以上且0.10质量%以下、或0.01质量%以上且0.07质量%以下。

可例示各氧化锆层的氧化铝含量也为与上述相同的范围。各氧化锆层的氧化铝含量有时会对预烧阶段的热收缩行为产生影响。各氧化锆层的氧化铝含量是任意的,各氧化锆层的氧化铝含量可以不同,但优选氧化铝含量相等。在氧化锆层彼此的氧化铝含量不同的情况下,例如可例示:邻接的氧化锆层的氧化铝含量之差的下限值超过0质量%,进一步为0.005质量%以上,邻接的氧化锆层的氧化铝含量之差的上限值为0.15质量%以下、0.1质量%以下、0.03质量%以下或0.01质量%以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,邻接的氧化锆层的氧化铝含量之差可例示超过0质量%且0.15质量%以下、超过0质量%且0.1质量%以下、超过0质量%且0.03质量%以下、或0.005质量%以上且0.01质量%以下。例如,在由含有氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、非着色稳定化元素为钇( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )和着色稳定化元素为铒( $\text{Er}_2\text{O}_3$ )的氧化锆构成的氧化锆层的情况下,氧化铝含量可以作为 $\{\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)\} \times 100$  (质量%)而求出。

本实施方式的烧结体优选实质上不包含二氧化硅( $\text{SiO}_2$ ),更优选二氧化硅为测定极限以下。

[0048] 本实施方式的烧结体优选至少包含含有晶相为四方晶(T相)和立方晶(C相)中的至少一种的氧化锆的氧化锆层,更优选至少包含含有以四方晶为主相的氧化锆的氧化锆层,进一步优选包含含有以四方晶为主相的氧化锆的氧化锆层和含有以立方晶为主相的氧化锆的氧化锆层。需要说明的是,本实施方式中的“主相”是指氧化锆的晶相中存在比例(峰的积分强度的比例)最多的晶相。该存在比例可以由烧结体表面的XRD图谱求出。

作为烧结体表面的XRD图谱的测定条件,可例示以下的条件。

射线源:Cu  $\text{K}\alpha$ 线( $\lambda=1.541862\text{\AA}$ )

测定模式:连续扫描

扫描速度:4°/分钟  
测定范围:2θ=26°~33°  
加速电压·电流:40mA·40kV  
发散纵向限制狭缝:10mm  
发散/入射狭缝:1°  
受光狭缝:open  
探测器:半导体检测器(D/teX Ultra)  
过滤器:Ni过滤器  
测角仪半径:185mm

对得到的XRD图谱进行平滑化处理和背底扣除处理,利用分割型伪Voigt函数进行轮廓拟合,由此求出四方晶和立方晶的比例(峰的积分强度的比例),将比例高的晶相作为主相即可。XRD图谱的测定和拟合可以通过通用的粉末X射线衍射装置(例如,Ultima IV, RIGAKU公司制造)和X射线衍射装置附带的分析程序(例如,综合粉末X射线分析软件PDXL Ver.2.2, RIGAKU公司制造)进行。

[0049] <烧结体和构成烧结体的各氧化锆层(各烧结体层)的特性>

图1的烧结体(100)以相同程度示出第一层、第三层和第二层的厚度。然而,本实施方式的烧结体的各层的厚度(以也称为“层厚”。)可以彼此不同,第一层~第三层中的任一层的层厚也可以较厚。例如,作为第一层~第三层的层厚,可举出层厚的下限值为1mm以上,进一步为2mm以上,更进一步为3mm以上,层厚的上限值为20mm以下,进一步为15mm以下,更进一步为10mm以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,作为第一层~第三层的层厚,例如可举出1mm以上且20mm以下、进一步为2mm以上且15mm以下、更进一步为3mm以上且10mm以下。

更具体而言,在图1的烧结体中,第一层的层厚优选为0.5mm以上且10mm以下,第二层的层厚优选为0.5mm以上且10mm以下,第三层的层厚优选为1mm以上且20mm以下。

另外,在图2的烧结体中,第一层的层厚优选为0.5mm以上且10mm以下,第二层的层厚优选为0.5mm以上且10mm以下。中间层中的各层的层厚优选为1mm以上且10mm以下。

[0050] 本实施方式的烧结体的形状只要是与目的相应的任意的形状即可,只要是选自球状、椭圆状、圆板状、圆柱状,立方体状、长方体状以及多面体状中的至少1种;或者是适合以牙冠、牙桥、高嵌体(onlay)以及嵌体等的牙科修复材料为代表的牙科材料的形状;或者是适应于其他目的用途的任意的形状即可。此外,在本实施方式中,球状可以包括大致球状等除正圆球以外的近圆球形体,多面体状可以包括大致多面体状等除多面体以外的近多面体形状。

本实施方式的烧结体的尺寸是任意的,可例示纵10mm以上且120mm以下、横12mm以上且120mm以下、以及高度6mm以上且40mm以下。另外,本实施方式的烧结体的层叠方向的厚度、即烧结体的高度是任意的,例如可举出为4mm以上且40mm以下、进一步为5mm以上且30mm以下。

[0051] <<烧结体的翘曲和变形量>>

本实施方式的烧结体优选使用依据JIS B 7524:2008的厚薄规(以下,也简称为“塞尺(gauge)”)测定的翘曲(以下,也简称为“翘曲”)为1.0mm以下。具有具备3层以上氧

化钴层的结构的烧结体通过烧结而成为向层叠方向(或向层叠方向的相反方向)翘曲的形状。在将这样的烧结体配置于水平板上时,在烧结体与水平板之间会形成间隙。

本实施方式中的翘曲是使用塞尺测定的值。本实施方式的烧结体的翘曲优选为0.3mm以下、0.2mm以下、0.1mm以下或0.05mm以下。烧结体优选不具有翘曲(翘曲为0mm),但本实施方式的烧结体也可以具有无法用塞尺测定的程度的翘曲(翘曲为0mm以上)。本实施方式的烧结体可例示翘曲为超过0mm,进一步为0.01mm以上。翘曲优选为0.06mm以下,进一步优选为0.05mm以下,更进一步优选为测定极限以下(小于0.03mm)。

翘曲能够通过能插入在以烧结体的凸部与水平板相接的方式配置的状态下形成的间隙的塞尺的厚度的最大值进行测定。本实施方式的烧结体的翘曲可举出0mm以上且0.3mm以下、0mm以上且0.05mm以下、0mm以上且小于0.03mm、超过0mm且小于0.03mm。

[0052] 图5是表示翘曲的测定方法的示意图。烧结体(500)显示圆板状试样的截面,表示在层叠方向(Y轴方向)上翘曲的状态的烧结体。在图5中,为了说明,强调显示了烧结体(500)的翘曲。如图5所示,在测定翘曲时,以凹凸形状的烧结体(500)的凸部与水平板(51)相接的方式进行配置。由此,烧结体(500)与水平板(51)相接的面(以下,也称为“底面”)与水平板(51)之间形成间隙。将塞尺插入该间隙,可以以能插入的塞尺的厚度的最大值来测定翘曲。在图5中,塞尺(52A)显示为位于烧结体(500)的底面的下部、插入了间隙的状态;另一方面,塞尺(52B)显示为不位于烧结体(500)的底面的下部、未能插入间隙的状态。图5中的塞尺(52A)和塞尺(52B)是厚度彼此相差1个等级(例如0.01mm)的塞尺,烧结体(500)的翘曲为塞尺(52A)的厚度。需要说明的是,为了简化说明,在图5中,示出了插入有塞尺(52A)和塞尺(52B)这两者的图,但翘曲的测定只要通过从厚度薄的塞尺起依次插入间隙来测定即可(例如,在使用塞尺(52A)测定之后,将其除去,接着使用更厚的塞尺(52B)进行测定等)。

[0053] 本实施方式的烧结体优选相对于烧结体的尺寸的翘曲(以下,也称为“变形量”)为1.0以下、0.5以下、0.2以下或0.15以下。变形量可例示为0以上、进一步为0.01以上、更进一步为0.05以上。变形量为0以上且1.0以下、0以上且0.15以下、0.01以上且1.0以下、或0.05以上且0.15以下即可。

变形量可以由以下的式(2)求出。

$$\bullet \text{ 变形量} = (\text{翘曲:mm}) / (\text{烧结体的尺寸:mm}) \times 100 \bullet \bullet \bullet (2)$$

烧结体的尺寸为相对于翘曲方向的垂直方向上的烧结体的大小。图5中的烧结体(500)沿着层叠方向(Y轴方向),因此烧结体(500)的尺寸是与层叠方向垂直的水平方向(X轴方向)的烧结体的大小(53)。尺寸可通过使用游标卡尺或千分尺等的公知的测定方法进行测定。例如,在圆板状、圆柱状的层叠体的情况下,烧结体的尺寸表示烧结体的直径。在圆板状、圆柱状的层叠体的情况下,烧结体的尺寸可以使用游标卡尺进行测定。例如,可举出对上端的直径和下端的直径各测定4点,求出上端和下端的直径的平均值,以求出的值的平均值作为层叠体的尺寸。

在本实施方式中,翘曲和变形量优选为将圆板形状的试样作为测定试样而测定的值,更优选为将直径5mm以上且120mm以下的圆板形状的试样作为测定试样而测定的值。

例如,在烧结体的直径为105mm、翘曲为0.2mm的情况下,变形量为  
 $0.2/105 \times 100 = 0.19$ 。

[0054] <<烧结体的密度>>

可例示本实施方式的烧结体的通过基于JIS R 1634的方法测定的密度的下限值为 $5.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上或 $5.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,密度的上限值为 $6.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下或 $6.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,本实施方式的烧结体的密度例如可例示为 $5.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $6.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,优选为 $5.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $6.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。该范围的密度作为相对密度相当于99%以上,是成为具备实用的强度的所谓致密的烧结体的密度。

[0055] <<烧结体或烧结体层的色调>>

本实施方式的烧结体或各氧化锆层(各烧结体层)的色调例如可以通过基于 $L^*a^*b^*$ 表色系的色调进行评价。本实施方式的烧结体或各氧化锆层(各烧结体层)的色调可例示: $L^*a^*b^*$ 表色系中表示的明度 $L^*$ 的下限值为50以上或55以上,明度 $L^*$ 的上限值为80以下或70以下;色相 $a^*$ 的下限值为-5以上或-3以上,色相 $a^*$ 的上限值为15以下或10以下;并且色相 $b^*$ 的下限值为0以上或3以上,色相 $b^*$ 的上限值为45以下或35以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,本实施方式的烧结体或各氧化锆层(各烧结体层)的色调可例示: $L^*a^*b^*$ 表色系中表示的明度 $L^*$ 为50以上且80以下、或55以上且70以下,色相 $a^*$ 为-5以上且15以下、或-3以上且10以下,并且色相 $b^*$ 为0以上且45以下、或3以上且35以下。通过使色调为该范围,烧结体呈现与自然牙类似的色调。

[0056] 本实施方式的烧结体具有色调的变化,因此优选沿着层叠方向邻接的层间的彩度 $C^*$ 不同。彩度 $C^*$ 是表示鲜艳度的指标,由 $L^*a^*b^*$ 表色系中所示的色相 $a^*$ 和 $b^*$ ,通过 $C^* = \{(a^*)^2 + (b^*)^2\}^{0.5}$ 求出。可例示邻接的层间的彩度 $C^*$ 之差的绝对值( $\Delta C^*$ )的下限值为0.1以上、0.3以上、1.0以上或1.5以上,绝对值( $\Delta C^*$ )的上限值为20.0以下、15.0以下、10.0以下或5.0以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,本实施方式的烧结体的邻接层间的彩度 $C^*$ 之差的绝对值( $\Delta C^*$ )例如可例示为0.1以上且20.0以下、0.3以上且15.0以下、1.0以上且10.0以下、或1.5以上且5.0以下。通过使 $\Delta C^*$ 为该范围,能够视觉辨认为具有接近自然牙的鲜艳度的渐变的层叠体。

同样地,可例示邻接的层间的明度 $L^*$ 之差的绝对值( $\Delta L^*$ )的下限值为1.0以上、进一步为1.5以上,绝对值( $\Delta L^*$ )的上限值为30.0以下、进一步为15.0以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,本实施方式的烧结体可例示邻接的层间的明度 $L^*$ 之差的绝对值( $\Delta L^*$ )为1.0以上且30.0以下,进一步为1.5以上且15.0以下。

色调( $L^*$ 、 $a^*$ 和 $b^*$ )和 $C^*$ 可以使用具备依据JIS Z 8722的几何条件c的照明·受光光学系统的测色色差计(例如ZE6000、日本电色工业株式会社制造)来求出。作为色调和 $C^*$ 的具体的测定条件,在测定试样上配置零校正盒进行测定的方法(所谓的黑背景测定)中,可例示以下的条件。关于本实施方式的烧结体的色调,沿水平方向切出烧结体的任意部位,对其加工成试样厚度 $2.8 \pm 0.1\text{mm}$ 的测定试样进行测定即可。

光源:D65光源

视角: $2^\circ$

测定方式:SCI

[0057] <<烧结体或烧结体层的透射率>>

本实施方式的烧结体优选至少包含具有透光感的氧化锆层。进一步优选至少具有试样厚度 $1.0 \pm 0.1\text{mm}$ 时的相对于CIE标准光源D65的总透光率(以下,也简称为“总透光率”)如下的氧化锆层:总透光率的下限值为15%以上、20%以上、30%以上、32%以上或

35%以上,总透光率的上限值为50%以下、45%以下或42%以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,本实施方式的烧结体优选具有总透光率例如为15%以上且50%以下、进一步为20%以上且45%以下、进一步为32%以上且42%以下的氧化锆层。本实施方式的烧结体由于其显色而吸收的光的波长不同。因此,作为透光性的指标,相对于如CIE标准光源D65那样包含不同波长的光的总透光率是合适的。

本实施方式的烧结体中,邻接层叠的氧化锆层的总透光率之差的下限值优选为1%以上或1.5%以上,总透光率之差的上限值优选为10%以下或5%以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,本实施方式的烧结体优选邻接层叠的氧化锆层的总透光率之差例如为1%以上且10%以下、或1.5%以上且5%以下。

[0058] 总透光率可以通过基于JIS K 7361的方法进行测定,并以CIE标准光源D65为入射光,作为将相对于该入射光的扩散透射率和直线透射率进行合计而得到的透射率的值求出。将烧结体的任意部位沿水平方向切出,将其制成厚度 $1.0 \pm 0.1\text{mm}$ 和表面粗糙度(Ra)  $\leq 0.02\mu\text{m}$ 的样品,使用常规的浊度计(雾度计;例如NDH4000、日本电色工业制造)对该试样照射CIE标准光源D65的光,利用积分球对透射光进行聚光,由此测定试样的透射率(扩散透射率和直线透射率),将其作为总透光率即可。

[0059] <<烧结体层的三点弯曲强度>>

关于本实施方式的烧结体中的各氧化锆层(各烧结体层)的三点弯曲强度,通过基于JIS R 1601的方法测定的值更优选为500MPa以上、550MPa以上或600MPa以上。三点弯曲强度可例示小于1200MPa、进一步为1160MPa以下。优选的三点弯曲强度为500MPa以上且小于1200MPa、550MPa以上且1160MPa以下、或600MPa以上且1160MPa以下。

图6是表示氧化锆层(烧结体层)(600)的三点弯曲强度的测定情况的示意图。在图6中,将层叠方向表示为Y轴方向,以及将水平方向表示为X轴方向。供于三点弯曲强度的测定的测定试样是将厚度作为层叠方向、将宽度和长度作为水平方向而制作的长方体形状的烧结体。如图6所示,三点弯曲强度只要以相对于测定试样(600)的长度垂直的方式施加载荷(61)来进行测定即可。测定试样只要以载荷(61)施加于支点间距离(62)的中间的方式配置即可。三点弯曲强度的测定中,使用支点间距离30mm、宽度4mm、厚度3mm的柱形状的烧结体作为测定试样,将十字头速度设为0.5mm/min,测定10次,将得到的平均值作为本实施方式涉及的氧化锆层(烧结体层)的三点弯曲强度即可。

[0060] 接着,以下对预烧结体进行说明。以与上述烧结体的不同点为中心进行说明。

[0061] (预烧结体)

本实施方式涉及的预烧结体为:

氧化锆组合物的预烧结体,其中,

上述氧化锆组合物含有(iii)具有缩颈结构的含稳定化元素的氧化锆组合物,或含有(iv)含有具有缩颈结构的含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆组合物。

而且,上述预烧结体具有层叠为层状的3个以上的区域,在上述区域中的邻接的2个区域中,稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量互不相同,

层叠的上述区域中,位于一端的第一区域中包含的稳定化元素的含量与位于另一端的第二区域中包含的稳定化元素的含量之差为2.0mol%以下。

另外,本实施方式涉及的其他方式的预烧结体为:

氧化锆组合物的预烧结体,其中,

上述氧化锆组合物含有(iii)具有缩颈结构的含稳定化元素的氧化锆组合物,或含有(iv)含有具有缩颈结构的含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆组合物。

而且,上述预烧结体具有层叠为层状的3个以上的区域,在上述区域中的邻接的2个区域中,稳定化元素和着色元素中的至少任一者的含量互不相同,

层叠的上述区域中,位于一端的第一区域的预烧结体的收缩率与位于另一端的第二区域的预烧结体的收缩率之差(收缩率差)为0.4%以下。

[0062] 预烧结体是包含具有缩颈结构的组织(即所谓的预烧粒子)的层叠体。预烧结体可以根据需要进行加工并作为烧结体的前体提供,另外,也被称为预备烧结体、软烧结体、半烧结体。

缩颈结构是以低于烧结温度进行热处理后的氧化锆具有的结构,是氧化锆粒子相互化学粘连而成的结构。如图7所示,预烧结体具有的氧化锆组合物层中包含的氧化锆(71)能够确认为粉末组合物中的氧化锆的粒子形状的一部分。在本实施方式中,具有缩颈结构的组织是由烧结初始阶段的氧化锆构成的结构。这与烧结组织、即烧结后期阶段的由氧化锆晶粒构成的结构不同。

因此,本实施方式的预烧结体可以被视为具备3层以上的包含“含有稳定化元素的氧化锆的具有缩颈结构的氧化锆粒子”的氧化锆组合物层的层叠体;或者在含有着色元素的情况下,本实施方式的预烧结体也可以被视为具备3层以上的包含氧化锆和着色元素的氧化锆组合物层的层叠体,所述氧化锆组合物层包含的氧化锆包含含有稳定化元素的氧化锆的具有缩颈结构的氧化锆粒子。

预烧结体中,代替具有氧化锆层而具有包含具有缩颈结构的含稳定化元素的氧化锆的氧化锆组合物层;或者在含有着色元素的情况下,具有含有具有缩颈结构的含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆组合物层(以下,将这些氧化锆组合物层统称为“氧化锆组合物层”或“组合物层”)。

具有与图1或图2所示的层叠构造同等的构造。预烧结体中,稳定化元素和着色元素可以是固溶于氧化锆的状态,也可以是氧化物或其前体的状态。

需要说明的是,本说明书中,上述氧化锆组合物层也称为预烧结体层。

[0063] <层叠结构的特征>

作为本公开的预烧结体的优选的实施方式,可举出下述(C)的方式中记载的预烧结体和下述(D)的方式中记载的预烧结体。

[0064] <<(C)的方式>>

本实施方式的预烧结体中,层叠的区域中,位于一端的第一区域中包含的稳定化元素的含量与位于另一端的第二区域中包含的稳定化元素的含量之差为2.0mol%以下。

使用图1对(C)的方式进行说明。沿着图1的Y轴方向(层叠方向),将位于一端的第一区域(例如第一层(11))和位于另一端的第二区域(例如第二层(12))中含有的稳定化元素的含量设为接近的值(具体而言,2.0mol%以下)。

由此,相对于预烧结体的层叠方向Y,实现第一层与第二层的收缩率差的平衡,能够抑制预烧结体的翘曲。其结果,本实施方式的预烧结体成为翘曲得到抑制且变形少的预烧结体。而且,这样的预烧结体能够有效地形成在视觉辨认的情况下具有接近自然牙的透

光性、色调的渐变,并且翘曲得到抑制、变形少的烧结体。

本实施方式中,仅规定了位于一端的第一区域(例如第一层(11))与位于另一端的第二区域(例如第二层(12))的关系,但如果调整位于该两个末端部的区域(层)的收缩率,则能够有效地抑制预烧结体的翘曲。因此,对于配置在第一层(11)与第二层(12)之间的中间层的各层,能够层叠由任意的组成构成的氧化锆组合物层。

本实施方式的预烧结体中,第一区域中包含的稳定化元素的含量与第二区域中包含的稳定化元素的含量之差为2.0mol%以下,优选为1.8mol%以下,更优选为1.5mol%以下,进一步优选为0.8mol%以下。第一区域中包含的稳定化元素的含量与第二区域中包含的稳定化元素的含量之差优选较小,例如可举出0mol%以上、超过0mol%、0.1mol%以上或0.3mol%以上。第一区域中包含的稳定化元素的含量与第二区域中包含的稳定化元素的含量之差可例示0mol%以上且2.0mol%以下、超过0mol%且1.8mol%以下、0.1mol%以上且1.5mol%以下、或0.3mol%以上且0.8mol%以下。

[0065] <<(D)的方式>>

在本实施方式的预烧结体中,层叠的区域中,位于一端的第一区域的预烧结体的收缩率与位于另一端的第二区域的预烧结体的收缩率之差(收缩率差)为0.4%以下。

[0066] 用图1对(D)的方式进行说明,沿着图1的Y轴方向(层叠方向),将位于一端的第一区域(例如第一层(11))与位于另一端的第二区域(例如第二层(12))的预烧结体的收缩率设为接近的值(具体而言,0.4%以下)。

由此,相对于预烧结体的层叠方向Y,实现第一层与第二层的收缩率差的平衡,能够抑制预烧结体的翘曲。其结果,本实施方式的预烧结体成为翘曲得到抑制且变形少的预烧结体。而且,这样的预烧结体能够有效地形成在视觉辨认的情况下具有接近自然牙的透光性、色调的渐变,并且翘曲得到抑制、变形少的烧结体。

本公开中,仅规定了位于一端的第一区域(例如第一层(11))与位于另一端的第二区域(例如第二层(12))的关系,但如果调整位于该两个末端部的区域(层)的收缩率,则能够有效地抑制预烧结体的翘曲。因此,对于配置在第一层(11)与第二层(12)之间的中间层的各层,能够层叠由任意的组成构成的氧化锆组合物层。

本实施方式的预烧结体中,第一区域的预烧结体的收缩率与第二区域的预烧结体的收缩率之差优选为0.4%以下、0.36%以下、0.3%以下或0.2%以下。第一区域的预烧结体的收缩率与第二区域的预烧结体的收缩率之差优选较小,例如可举出0%以上、超过0%、0.01%以上或0.02%以上。第一区域的预烧结体的收缩率与第二区域的预烧结体的收缩率之差可举出0%以上且0.4%以下、超过0%且0.36%以下、0.01%以上且0.3%以下、或0.02%以上且0.2%以下。

[0067] <<<收缩率的测定方法>>>

位于一端的第一区域(例如第一层(11))和位于另一端的第二区域(例如第二层(12))的收缩率以如下方式求出。

将与第一层(11)和第二层(12)相同组成的氧化锆的原料粉末填充到模具中,在单轴压制成型后进行CIP处理,由此形成作为用于测定收缩率的样品的粉末组合物层。对于该粉末组合物层,在800℃以上且低于1200℃进行预烧,得到氧化锆组合物层。对于该氧化锆组合物层,通过上述(烧结体)项下的<<(B)的方式>>一栏中记载的[收缩率的评价法]

中记载的方法,求出收缩率。

需要说明的是,当求出预烧结体的收缩率时,用于测定收缩率的样品的制作方法、预烧条件如上所述。

#### [0068] <氧化锆组合物层的组成>

预烧体中包含的氧化锆优选为氧化锆溶胶经热处理后形成的氧化锆在低于烧结温度的温度下进行了热处理之后的状态,更优选为通过锆化合物的水解而得到的氧化锆溶胶经热处理后形成的氧化锆在低于烧结温度的温度下进行了热处理之后的状态,进一步优选为氧氯化锆水解后的氧化锆溶胶经热处理后形成的氧化锆在低于烧结温度的温度下进行了热处理之后的状态。

第一组合物层(对应第一区域)中包含的含稳定化元素的氧化锆中的稳定化元素的含量、第二组合物层(对应第二区域)中包含的含稳定化元素的氧化锆中的稳定化元素的含量、以及第三组合物层或中间层的组合物层(对应第三区域)中包含的含稳定化元素的氧化锆中的稳定化元素的含量分别与上述的第一层、第二层和第三层(中间层)的稳定化元素含量相同即可。

预烧结体中的各组合物层的稳定化元素的含量是任意的,只要与上述本实施方式的烧结体层相同即可。

更优选预烧结体至少包含含有以四方晶或立方晶为主相的氧化锆的氧化锆组合物层。

#### [0069] <预烧结体和构成预烧结体的各氧化锆组合物层(各预烧结体层)的特性>

预烧结体优选翘曲为1.0mm以下、0.5mm以下、0.3mm以下、0.2mm以下、0.1mm以下或0.05mm以下。预烧结体优选不具有翘曲(翘曲为0mm),但也可以具有无法用塞尺测定的程度的翘曲(翘曲为0mm以上)。预烧结体的翘曲可例示为超过0mm,进一步为0.01mm以上。翘曲优选为0.06mm以下,进一步优选为0.05mm以下,更进一步优选为测定极限以下(小于0.03mm)。预烧结体的翘曲可举出0mm以上且0.3mm以下、0mm以上且0.05mm以下、0mm以上且小于0.03mm、超过0mm且小于0.03mm。

预烧结体的变形量优选为1.0以下、0.5以下、0.2以下或0.15以下。变形量可例示为0以上、进一步为0.01以上、更进一步为0.05以上。变形量为0以上且1.0以下、0以上且0.15以下、0.01以上且1.0以下、或0.05以上且0.15以下即可。

[0070] 预烧结体可例示密度的下限值为 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上或 $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,密度的上限值为 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下或 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,预烧结体的密度可例示为 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,优选为 $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。该范围的密度相当于相对密度为40%~60%。预烧结体只要是具有适于CAD/CAM加工等加工的强度的层叠体即可。

预烧结体的密度由通过质量测定求出的质量和通过尺寸测定求出的体积求出。

预烧结体中包含的氧化锆组合物层的色调可以与将其烧结而得到的烧结体(烧结体层)不同。

[0071] 预烧结体和各组合物层(各预烧结体层)是不透明的,总透光率为0%,但考虑到测定误差的情况,可例示总透光率为0%以上且0.2%以下。

预烧结体和各组合物层(各预烧结体层)只要具有在CAD/CAM或切削等加工时不易

产生缺陷的程度的强度即可,例如,作为维氏硬度,可举出25HV以上且150HV(=kgf/mm<sup>2</sup>)以下、或30HV以上且130HV以下。

维氏硬度的测定可以使用具备金刚石制的正四棱锥的压头的常规的维氏硬度试验机(例如Q30A,Qness公司制造)来进行。测定中,将压头静态压入测定试样表面,目视测定在测定试样表面上形成的压入痕的对角线长度。可以使用得到的对角线长度,由下式求出维氏硬度。

$$Hv = F / \{d^2 / 2 \sin(\alpha/2)\}$$

在上式中,Hv为维氏硬度(HV)、F为测定载荷(1kgf)、d为压入痕的对角线长度(mm)、以及 $\alpha$ 为压头的相对面夹角(136°)。

作为维氏硬度的测定条件,可举出以下的条件。

测定试样:厚度 $2.0 \pm 0.5$ mm的圆板状

测定载荷:1kgf

在测定之前,对于测定试样,沿水平方向切出预烧结体的任意部位,用#800的耐水研磨纸研磨测定面,除去超过0.1mm的凹凸,进行预处理即可。

[0072] 本实施方式的层叠体可以用于装饰构件、结构材料、光学材料等公知的氧化锆的用途,但在层叠体为烧结体的情况下,能够适于用作假牙(例如牙冠、牙桥等)这样的牙科材料,能够制成包含本实施方式的烧结体的牙科材料。另外,在层叠体为预烧结体的情况下,能够适于用作假牙(例如牙冠、牙桥等)这样的牙科材料的前体,可作为坯料、盘、块、研磨坯料(mill blank)等牙科用修复材料以及它们的前体来提供。本实施方式的烧结体或预烧结体的层叠体可以用作牙科材料。

接着,以下对本实施方式的各种层叠体(具体而言,烧结体、预烧结体、成型体)的制造方法进行说明。

[0073] (烧结体和预烧结体的制造方法)

作为本实施方式的烧结体的制造方法,如下所述。

一种烧结体的制造方法,其具有:将包含氧化锆的原料粉末的粉末组合物层层叠3层以上而得到成型体,对该成型体在1200°C以上且1600°C以下进行烧结的工序,

所述氧化锆的原料粉末包含含稳定化元素的氧化锆和在含有着色元素的情况下的着色元素。

另外,作为本实施方式的烧结体的另一制造方法,如下所述。

一种烧结体的制造方法,其具有:将包含氧化锆的原料粉末的粉末组合物层层叠3层以上而得到成型体,对该成型体在800°C以上且低于1200°C进行预烧而得到预烧结体的工序,所述氧化锆的原料粉末包含含稳定化元素的氧化锆和在含有着色元素的情况下的着色元素;

以及

在1200°C以上且1600°C以下对预烧结体进行烧结的工序。

[0074] 另外,作为本实施方式的预烧结体的制造方法,如下所述。

一种预烧结体的制造方法,其具有:将包含氧化锆的原料粉末的粉末组合物层层叠3层以上而得到成型体,对该成型体在800°C以上且低于1200°C进行预烧的工序,

所述氧化锆的原料粉末包含含稳定化元素的氧化锆和在含有着色元素的情况下

的着色元素。

[0075] 作为为了制造上述烧结体、上述预烧结体而制作的成型体的制造方法,如下所述。

一种成型体的制造方法,其具有:层叠3层以上的包含氧化锆的原料粉末的粉末组合物层而制作成型体的工序,

所述氧化锆的原料粉末包含含稳定化元素的氧化锆和在含有着色元素的情况下的着色元素。

需要说明的是,本说明书中,上述粉末组合物层也称为成型体层。

[0076] 针对供于本实施方式的制造方法的成型体,以下,对于与上述的烧结体不同的主要特点进行说明。

供于本实施方式的制造方法的成型体是将包含含稳定化元素的氧化锆的原料粉末的粉末组合物层、或者在含有着色元素的情况下包含含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的氧化锆的原料粉末的粉末组合物层层叠3层以上而成的。

[0077] 成型体是将粉末组合物层层叠而成的层叠体,成型体可以作为预烧结体或烧结体的前体提供。

成型体中,代替具有氧化锆层而具有包含含稳定化元素的氧化锆的粉末组合物的粉末组合物层,或者在含有着色元素的情况下具有包含含有含稳定化元素的氧化锆和着色元素的粉末组合物的粉末组合物层(以下,将这些粉末组合物层统称为“粉末层”.)。

具有与图1或图2所示的层叠结构同等的结构。

因此,成型体也可以视为具备3个以上的含有氧化锆的粉末的层的层叠体,所述氧化锆的粉末含有稳定化元素。在成型体中,稳定化元素和着色元素可以是固溶于氧化锆的状态,也可以是氧化物或其前体的状态。作为前体,可例示选自硫化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐、氢氧化物和羟基氧化物中的1种以上,进一步可例示选自氯化物、氢氧化物、羟基氧化物中的1种以上。另外,着色元素优选至少包含氧化物。

[0078] 粉末层中包含的氧化锆优选为氧化锆溶胶经热处理后得到的氧化锆,更优选为通过锆化合物的水解而得到的氧化锆溶胶经热处理后得到的氧化锆,进一步优选为氧氯化锆水解后的氧化锆溶胶经热处理后得到的氧化锆。

[0079] 粉末层中包含的氧化锆优选为氧化锆粉末。氧化锆粉末的平均粒径的下限值优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上或 $0.4\mu\text{m}$ 以上,平均粒径的上限值优选为 $0.7\mu\text{m}$ 以下或 $0.5\mu\text{m}$ 以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,氧化锆粉末的平均粒径例如优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $0.7\mu\text{m}$ 以下、或 $0.4\mu\text{m}$ 以上且 $0.5\mu\text{m}$ 以下。

[0080] 氧化锆粉末的BET比表面积优选为 $7.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下。当BET比表面积小于该范围时,烧结速度变得过慢;另一方面,当BET比表面积超过该范围时,烧结速度变得过快。在任一种情况下,在常压烧结、特别是大气烧结中都难以致密化。由于即使在应用升温速度快的烧结的情况下,也有促进致密化的趋势,因此BET比表面积的下限值优选为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $9\text{m}^2/\text{g}$ 以上、或 $9.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上,BET比表面积的上限值优选为 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $13\text{m}^2/\text{g}$ 以下、或 $11\text{m}^2/\text{g}$ 以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,氧化锆粉末的BET比表面积例如优选为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $9\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $13\text{m}^2/\text{g}$ 以下、或 $9.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $11\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

在本实施方式中,BET比表面积是依据JIS R 1626测定的BET比表面积,通过基于使用氮气作为吸附气体的载气法的BET5点法进行测定即可。作为BET比表面积的具体测

定条件,可例示出以下条件。

[0081] [BET比表面积的测定条件]

吸附介质: $N_2$

吸附温度: $-196^{\circ}C$

预处理条件:在大气中在 $250^{\circ}C$ 下进行1小时以上的脱气处理

BET比表面积可以使用常规的装置(例如TRISTAR II 3020,岛津制作所株式会社制造)进行测定。

[0082] 粉末层中包含的着色元素优选为与氧化锆粉末混合的状态和固溶于氧化锆的状态中的至少任一种。另外,也可以是着色元素粉末与氧化锆粉末混合的状态。

[0083] 成型体可以包含粘合剂。通过包含粘合剂,成型体的保形性提高。成型体包含的粘合剂可以使用陶瓷的成型所使用的公知的粘合剂,优选为有机粘合剂。作为有机粘合剂,为选自聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、蜡和丙烯酸系树脂中的1种以上,优选为聚乙烯醇和丙烯酸系树脂中的1种以上,更优选为丙烯酸系树脂。在本实施方式中,丙烯酸系树脂为包含丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少任一种的聚合物。作为具体的丙烯酸系树脂,可例示选自聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丙烯酸共聚物和甲基丙烯酸共聚物中的1种以上、以及它们的衍生物。作为具体的丙烯酸系树脂的粘合剂,可例示用于陶瓷粉末的丙烯酸系树脂,进一步可例示选自AS-1100、AS-1800和AS-2000中的1种以上(均为产品名。东亚合成株式会社制造)。

[0084] 第一粉末层中包含的含稳定化元素的氧化锆中的稳定化元素的含量、第二粉末层中包含的含稳定化元素的氧化锆中的稳定化元素的含量、以及第三粉末层中包含的含稳定化元素的氧化锆中的稳定化元素的含量分别与上述的第一层、第二层、以及第三层(中间层)的稳定化元素含量相同即可。

成型体中的各粉末层的稳定化元素和着色元素的含量是任意的,只要与上述本实施方式的烧结体相同即可。

[0085] 在各粉末层含有粘合剂的情况下,从抑制成型时的缺陷的观点出发,各粉末层的粘合剂的含量的下限值优选为1.5质量%以上、1.5质量%以上、2.0质量%以上或2.5质量%以上,上限值优选为8.0质量%以下、6.0质量%以下或5.5质量%以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,各粉末层的粘合剂的含量例如优选为1.5质量%以上且8.0质量%以下、2.0质量%以上且6.0质量%以下、或2.5质量%以上且5.5质量%以下。

粘合剂的含量为粘合剂相对于从粉末层中的粉末组合物中除去粘合剂后的物质质量的质量比例( $\{ \text{粘合剂} / (\text{粉末组合物} - \text{粘合剂}) \} \times 100$ ),例如,在制造粉末组合物时,求出粘合剂以外的粉末组合物的构成成分(例如,氧化物换算后的稳定化元素、氧化锆和氧化钼)的合计质量后,求出目标的粘合剂相对于该合计质量的质量比例,制造粉末组合物。

[0086] 从操作性的观点出发,粉末层中包含的粉末组合物优选为氧化锆粉末、在含有着色元素的情况下的着色元素、以及在含有粘合剂的情况下的粘合剂被造粒的状态的粉末(以下,也称为“造粒粉末”。),更优选为通过喷雾干燥等而被造粒为颗粒状的造粒粉末(以下,也称为“粉末颗粒”。)。

造粒粉末的粒径是任意的,作为平均聚集直径(以下,也称为“平均颗粒直径”。),可例示下限值为 $1\mu m$ 以上或 $5\mu m$ 以上,可例示上限值为 $150\mu m$ 以下、 $100\mu m$ 以下、 $50\mu m$ 以下或 $30\mu m$ 以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,关于造粒粉末的粒径,作为平均聚

集直径,可例示 $1\mu\text{m}$ 以上且 $150\mu\text{m}$ 以下、 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下、 $5\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下、或 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。作为其他实施方式,可例示 $20\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。

在本实施方式中,平均聚集直径是相当于体积粒度分布测定中的累积50%的直径。体积粒度分布是能够利用通用的装置(例如MT3100II, MicrotracBEL公司制造)测定的值,是近似球形的颗粒的体积直径。

作为前处理,在测定之前,利用网眼 $125\mu\text{m}$ 的筛对造粒粉末进行筛分,对通过了筛的造粒粉末进行测定即可。

[0087] 成型体优选至少包含含有以四方晶或立方晶为主相的氧化锆的粉末层。

[0088] 成型体优选翘曲为 $1.0\text{mm}$ 以下、 $0.3\text{mm}$ 以下、 $0.2\text{mm}$ 以下、 $0.1\text{mm}$ 以下或 $0.05\text{mm}$ 以下。成型体优选不具有翘曲(翘曲为 $0\text{mm}$ ),但也可以具有无法用塞尺测定的程度的翘曲(翘曲为 $0\text{mm}$ 以上)。成型体可例示翘曲超过 $0\text{mm}$ 、进一步为 $0.01\text{mm}$ 以上。翘曲优选为 $0.06\text{mm}$ 以下,进一步优选为 $0.05\text{mm}$ 以下,更进一步优选为测定极限以下(小于 $0.03\text{mm}$ )。成型体的翘曲可举出 $0\text{mm}$ 以上且 $0.06\text{mm}$ 以下、 $0\text{mm}$ 以上且 $0.05\text{mm}$ 以下、 $0\text{mm}$ 以上且小于 $0.03\text{mm}$ 、超过 $0\text{mm}$ 且小于 $0.03\text{mm}$ 。

成型体的变形量优选为 $1.0$ 以下、 $0.5$ 以下、 $0.2$ 以下或 $0.15$ 以下。变形量可例示为 $0$ 以上、进一步为 $0.01$ 以上、更进一步为 $0.05$ 以上。变形量为 $0$ 以上且 $1.0$ 以下、 $0$ 以上且 $0.15$ 以下、 $0.01$ 以上且 $1.0$ 以下、或 $0.05$ 以上且 $0.2$ 以下即可。

[0089] 成型体的密度的下限值可例示为 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上或 $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,密度的上限值可例示为 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下或 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,成型体的密度可例示为 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、或 $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。该范围的密度相当于相对密度为 $40\% \sim 60\%$ 。需要说明的是,成型体的密度有时也可以与预烧结体的密度为相同程度。

成型体的密度由通过质量测定求出的质量和通过尺寸测定求出的体积求出。

[0090] 成型体中包含的氧化锆的粉末组合物层(成型体层)的色调可以与将其烧结而得到的烧结体(烧结体层)不同,也可以不具有色调的变化。

成型体和各粉末层是不透明的,总透光率为 $0\%$ ,但在考虑测定误差的情况下,可例示总透光率为 $0\%$ 以上且 $0.2\%$ 以下。

[0091] 成型体具有供于预烧或烧结时不产生裂纹、缺口的程度的强度即可。

[0092] 成型体通过使粉末组合物层叠并对其进行成型而得到。各粉末组合物可以利用公知的方法将氧化锆粉末和在含有粘合剂的情况下的粘合剂以期望的任意的比例混合而得到。优选成型为加压成型。例如,将具有与最下层对应的组成的粉末组合物填充于成型模具,作为最下层。之后,将具有与最下层的邻接层的组成对应的组成的粉末组合物填充于最下层之上。在制成具有3层以上的粉末层层叠而成的结构的成型体的情况下,只要重复同样的操作,层叠必要的粉末组合物即可。在填充具有与最上层的组成对应的组成的粉末组合物后,以任意的压力进行单轴加压成型而得到预备成型体,对其进行CIP处理,由此得到成型体。层叠时,无需施加使用振动机的振动等在层间形成混合层的振动。另外,单轴加压成型优选在填充具有与最上层对应的组成的粉末组合物后进行,优选不在填充具有与最上层对应的组成的粉末组合物之前进行加压。

[0093] 单轴加压成型的成型压力优选为 $15\text{MPa}$ 以上且 $200\text{MPa}$ 以下,更优选为 $18\text{MPa}$ 以上且

100MPa以下。单轴加压成型具有随着成型压力变高而更能抑制成型体的翘曲的趋势。CIP处理的压力可举出成型压力98MPa以上且392MPa以下。

[0094] 通过将成型体在低于烧结温度的温度下进行处理,成型体成为预烧结体。预烧方法以及预烧条件可以使用公知的方法。

作为预烧时的保持温度(以下,也称为“预烧温度”),可举出下限值为800℃以上、900℃以上或950℃以上,可举出上限值为小于1200℃、1150℃以下或1100℃以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,预烧温度例如可举出800℃以上且小于1200℃,优选举出900℃以上且1150℃以下,更优选举出950℃以上且1100℃以下。

预烧温度下的保持时间(以下,也称为“预烧时间”)根据供于预烧的成型体的大小、预烧炉的特性等适当设定即可,下限值优选为0.5小时以上,更优选为0.5小时以上,上限值优选为5小时以下,更优选为3小时以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,预烧时间例如为0.5小时以上且5小时以下、或0.5小时以上且3小时以下。

需要说明的是,也可以将上升的温度、温度上升时的升温速率、以及在上升后的温度下的保持时间分为多个阶段,来使温度上升。

例如,可以在下述条件下进行预烧:以15℃/小时从室温到300℃、在300℃保持5小时、以15℃/小时从300℃到700℃、在700℃保持1小时、以50℃/小时从700℃到1000℃、在1000℃保持2小时。

预烧工序中的气氛(以下,也称为“预烧气氛”)优选为还原性气氛以外的气氛,更优选为氧气氛或大气气氛中的至少任一种,进一步优选为大气气氛。

[0095] 本实施方式的制造方法中,将成型体和预烧结体中的任一者(以下,也将它们统称为“成型体等”)在1200℃以上且1600℃以下进行处理。由此,成型体等成为烧结体。在烧结之前,可以将成型体等加工为任意的形状。

烧结方法和烧结条件可以使用公知的方法。作为烧结方法,可举出选自常压烧结、HIP处理、SPS和真空烧结中的至少1种。为了能够作为工业的烧结方法而广泛使用,烧结方法优选为常压烧结,更优选为大气气氛下的常压烧结。烧结方法优选仅为常压烧结,更优选不进行常压烧结后的加压烧结。由此,能够将烧结体作为常压烧结体而得到。在本实施方式中,常压烧结是指在烧结时不对被烧结物施加外力,而仅通过加热进行烧结的方法。

[0096] 烧结时的保持温度(以下,也称为“烧结温度”)的下限值为1200℃以上,优选为1300℃以上、1400℃以上、1430℃以上或1480℃以上,上限值为1650℃以下,优选为1580℃以下、1560℃以下、1560℃以下或1560℃以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,烧结温度例如为1200℃以上且1650℃以下、1300℃以上且1580℃以下、1400℃以上且1560℃以下、1430℃以上且1560℃以下、或1480℃以上且1560℃以下。在另一实施方式中,烧结温度为1450℃以上且1650℃以下,优选为1500℃以上且1650℃以下,更优选为1550℃以上且1650℃以下。

作为达到烧结温度为止的升温速度,可举出下限值为50℃/小时以上,为100℃/小时以上或150℃/小时以上,上限值为800℃/小时以下或700℃/小时以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,达到烧结温度为止的升温速度例如为50℃/小时以上且800℃/小时以下、100℃/小时以上且800℃/小时以下、150℃/小时以上且800℃/小时以下、或150℃/小时以上且700℃/小时以下。

作为烧结温度下的保持时间(以下,也称为“烧结时间”),根据烧结温度、成型体等的大小、烧结炉的特性等而不同,但优选下限值为1小时以上,上限值为5小时以下、3小时以下或2小时以下。这些上限值和下限值可以是任意的组合。因此,烧结时间例如为1小时以上且5小时以下,更优选为1小时以上且3小时以下,进一步优选为1小时以上且2小时以下。

例如,可以在以100℃/小时从室温到1500℃、在1500℃保持2小时这样的条件下进行烧结。

烧结的气氛(以下,也称为“烧结气氛”)优选为还原性气氛以外的气氛,更优选为氧气氛和大气气氛中的至少任一种,进一步优选为大气气氛。大气气氛可例示主要由氮和氧构成、氧浓度为18~23体积%左右。

作为烧结工序中优选的烧结条件,可举出大气气氛下的常压烧结。

实施例

[0097] 以下,基于实施例更详细地说明本公开,但本公开不受这些实施例的任何限定。

[0098] (BET比表面积)

BET比表面积使用自动比表面积自动测定装置(装置名:TriStar II 3020,岛津制作所株式会社制造),依据JIS R 1626,通过BET5点法进行测定。测定条件如下。

吸附介质:N<sub>2</sub>

吸附温度:-196℃

预处理条件:在大气气氛、250℃下进行1小时以上的脱气处理

[0099] (平均颗粒直径)

平均颗粒直径使用Microtrac粒度分布计(装置名:MT3100II, MicrotracBEL公司制造),通过利用激光衍射·散射法的粒度分布测定来测定。测定条件如下。

光源:半导体激光器(波长:780nm)

电压:3mW

氧化锆的折射率:2.17

计算模式:MT3000

作为预处理,在测定之前,利用网眼125μm的筛对造粒粉末进行筛分,测定通过了筛的造粒粉末。

[0100] (翘曲和变形量)

将圆板形状的成型体、预烧结体或烧结体作为测定试样,由以下的式(3)求出各自的变形量。

$$\text{变形量} = (\text{翘曲:mm}) / (\text{尺寸:mm}) \times 100 \cdots (3)$$

[0101] 进一步对变形量的求法进行详细说明。

层叠体的制作条件如下所述。

[层叠体]

模具直径:Φ110mm

粉末质量:470g(层叠粉末的总质量)

成型压力:单轴压制成型:49MPa+CIP处理:196MPa

成型工序:将形成第一层的原料粉末装入模具→平整→将形成第二层的原料粉末装入模具→平整→(以后重复)→单轴压制成型→CIP处理

[0102] 在上述层叠体的制作中,图8示出了示意性地表示单轴压制成型的成型工序的图,另外,图9示出了示意性地表示CIP处理的成型工序的图。

在图8中,示出通过“(a)向模具(82)装入粉末组合物(81)→(b)使粉末组合物平整→(c)(第二层也同样地形成,以后重复)、(d)单轴压制成型(83)”对粉末组合物进行加压的情况。

在图9中,示出将单轴压制成型的粉末(层叠体)(91)放入高压容器内,在高压容器内充满溶剂(92),对粉末各向同性地加压的情况(CIP处理)。

[0103] 通过经过CIP处理,得到用于测定翘曲和变形量的成型体。

对上述成型体进行下述条件的预烧,得到用于测定翘曲和变形量的预烧结体。

对上述成型体进行下述条件的预烧和烧结,得到用于测定翘曲和变形量的烧结体。

[预烧·烧结条件]

预烧:以15℃/小时从室温到300℃、在300℃保持5小时,以15℃/小时从300℃到700℃、在700℃保持1小时,以50℃/小时从700℃到1000℃、在1000℃保持2小时,然后进行炉内冷却。

烧结:以100℃/小时从室温至1500℃、在1500℃保持2小时,然后进行炉内冷却。

[0104] 对于成型体、预烧结体和烧结体各自的层叠体,翘曲的测定通过图5所示的测定法进行。以测定试样的凸部与水平板相接的方式配置测定试样。将塞尺(产品名:75A19,永井塞尺制作所株式会社(NAGAI GAUGE)制造)插入在水平板与底面之间形成的空隙,测定翘曲。测定是通过将与水平板上平行地配置的塞尺插入水平板与测定试样的底面之间形成的空隙,并测定作为能够插入该空隙的塞尺的最大厚度的塞尺厚度来进行,将该塞尺厚度作为翘曲。需要说明的是,翘曲通过单个塞尺或塞尺的组合,从0.03mm的塞尺厚度开始,以0.01mm的间隔依次测定。

关于测定试样的尺寸,使用游标卡尺对上端的直径和下端的直径各测定4点,求出上下端直径的平均值。

[0105] (氧化锆粉末A1)

使用市售的氧化锆粉末Zpex Smile(TOSOH株式会社制造)作为氧化锆粉末A1。

[0106] 将氧化锆粉末A1在49MPa的压力下进行单轴加压压制成型和在压力196MPa下进行CIP处理,得到氧化锆粉末A1的粉末层(成型体层)。

将得到的粉末层(成型体层)在下述条件下进行预烧·烧结,由此得到氧化锆层(烧结体层)。

[预烧·烧结条件]

预烧:以15℃/小时从室温到300℃、在300℃保持5小时,以15℃/小时从300℃到700℃、在700℃保持1小时,以50℃/小时从700℃到1000℃、在1000℃保持2小时,然后进行炉内冷却。

烧结:以100℃/小时从室温到1500℃、在1500℃保持2小时,然后进行炉内冷却。

[0107] 对于氧化锆粉末A1的氧化锆层(烧结体层),通过下述方法测定三点弯曲强度(MPa)、总透光率(%)、色调(L\*、a\*和b\*)。

[0108] <三点弯曲强度(MPa)>

如上所述,三点弯曲强度的测定通过图6所示的测定法进行。

[0109] <总透光率(%)>

通过基于JIS K 7361的方法的方法,测定试样的总透光率。对测定试样照射标准光源D65,利用积分球检测透过该测定试样的光束,由此测定总透光率。测定中使用常规的雾度计(装置名:雾度计NDH4000,NIPPON DENSOKU制造)。

作为测定试样,将烧结体的任意部位沿水平方向切出后,对该试样的两面进行镜面研磨,使试样厚度为 $1.0 \pm 0.1$ mm和表面粗糙度(Ra)为 $0.02 \mu\text{m}$ 以下。

[0110] < $L^*$ 、 $a^*$ 和 $b^*$ >

使用测色色差计(装置名:ZE6000,日本电色工业株式会社制造)测定色调。测定条件如下。

作为色调和 $C^*$ 的具体的测定条件,在测定试样上配置零校正盒进行测定的方法(所谓的黑背景测定)中,在以下的条件下进行。

光源:D65光源

视角: $2^\circ$

测定方式:SCI

烧结体试样在将烧结体的任意部位沿水平方向切出后,对该试样的测定面进行镜面研磨,使试样厚度为 $2.8 \pm 0.1$ mm和表面粗糙度(Ra)为 $0.02 \mu\text{m}$ 以下。

[0111] 将对使用了氧化锆粉末A1的氧化锆层(烧结体层)的特性的评价结果示于表1-2。

[0112] (氧化锆粉末A2)

将氧氯化锆水溶液水解,得到水合氧化锆溶胶。在该水合氧化锆溶胶中添加氯化钇和氧化铪,以使钇浓度以 $Y_2O_3$ 换算计为 $5.05\text{mol}\%$ 、铪浓度以 $Er_2O_3$ 换算计为 $0.15\text{mol}\%$ ,之后,将其在 $180^\circ\text{C}$ 下干燥。将干燥后的氧化锆溶胶在 $1160^\circ\text{C}$ 下烧成2小时后,用纯水水洗,在大气中、 $110^\circ\text{C}$ 下干燥。在其中混合 $\alpha$ -氧化铝、作为氧化物着色元素的氧化铁和纯水而制成浆料,将其用球磨机处理22小时,由此得到包含如下粉末的浆料:所述粉末包含 $0.05$ 质量%的氧化铝和作为氧化物着色元素的以氧化铁换算计 $0.085$ 质量%的铁、剩余部分为含 $5.05\text{mol}\%$ 钇和 $0.15\text{mol}\%$ 铪的氧化锆。对于得到的浆料,以粘结剂相对于浆料中的粉末的质量的比例成为 $3$ 质量%的方式将丙烯酸系粘结剂添加到浆料中并混合。将该浆料在大气中、 $180^\circ\text{C}$ 下进行喷雾干燥,由此得到氧化锆粉末A2。

得到的氧化锆粉末的BET比表面积为 $10.1\text{m}^2/\text{g}$ ,平均颗粒直径为 $44\mu\text{m}$ 。

[0113] (氧化锆粉末A3~A6)

在 $1130^\circ\text{C}$ 下进行烧成,以及以成为表1-1所示的组成的方式分别使用氯化钇、氧化铪、 $\alpha$ -氧化铝和氧化铁,除此以外,通过与氧化锆粉末A2同样的方法,分别得到氧化锆粉末A3~A6。

将氧化锆粉末A1~A6的组成示于表1-1。

[0114] 通过与上述(氧化锆粉末A1)一栏中记载的同样的方法,制作分别使用氧化锆粉末A2~A6的氧化锆层(烧结体层),评价该氧化锆层(烧结体层)的特性。将评价结果示于表1-2。

[0115] (氧化锆粉末B1)

使用市售的氧化锆粉末Zpex4(TOSOH株式会社制造)作为氧化锆粉末B1。

## [0116] (氧化锆粉末C1)

使用市售的氧化锆粉末Zpex (TOSOH株式会社制造) 作为氧化锆粉末C1。

## [0117] (氧化锆粉末B2 ~ B11、C2 ~ C4)

相对于氧化锆粉末A2, 将稳定化元素的种类和含量、着色元素的种类和含量变更为表1-1所示的那样, 除此以外, 通过与氧化锆粉末A2同样的方法制作具有表1-1的组成的氧化锆粉末B2 ~ B11和C2 ~ C4。

## [0118] (氧化锆粉末B8至B11)

在1125°C下进行烧成, 以及以成为表1-1所示的组成的方式分别使用氯化钇、氧化铟、 $\alpha$ -氧化铝、氧化铁、四氧化三钴和氧化钛, 除此以外, 通过与氧化锆粉末A2同样的方法分别制作氧化锆粉末B8 ~ B11。

对于氧化锆粉末B1 ~ B11和C1 ~ C4, 也制作使用这些粉末的烧结体层, 评价该烧结体层的特性。将评价结果示于表1-2。另外, 表1-2中的ppm为质量ppm。

## [0119] [表1-1]

粉末编号	粉末物性												
	稳定化元素(mol%)				着色元素(ppm)								
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y+Tb+Er	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	BET(m <sup>2</sup> /g)	平均粒径( $\mu$ m)
A1	5.50			5.50							0.05	10.0	44
A2	5.05		0.15	5.20	850				4500		0.05	10.1	44
A3	5.20			5.20							0.00	10.5	45
A4	4.90		0.13	5.30	656				3920		0.00	10.5	45
A5	5.20			5.20							0.05	10.5	45
A6	4.90		0.13	5.30	656				3920		0.05	10.5	45
B1	4.00			4.00							0.05	10.0	44
B2	3.80		0.10	3.90	700				3004		0.05	10.1	44
B3	3.63		0.18	3.81	1280		28		5403		0.05	10.0	44
B4	3.81	0.005	0.12	3.94		300	20		3500	100	0.05	10.1	44
B5	3.57	0.012	0.37	3.95		500	50		4500	250	0.05	10.0	44
B6	3.82	0.005	0.10	3.93		300		3	3000		0.05	10.1	44
B7	3.62	0.021	0.31	3.95		1200		22	9300		0.05	10.0	44
B8	3.84		0.12	3.96	730				3627	3103	0.05	10.4	45
B9	3.72		0.26	3.98	1412		32		7839	6161	0.05	10.5	45
B10	3.84		0.12	3.96	700				3861		0.05	10.2	45
B11	3.72		0.26	3.98	1280		32		3604		0.05	10.3	45
C1	3.00			3.00							0.05	13.0	44
C2	2.84		0.17	3.01	1600		27		5003		0.05	12.9	44
C3	2.96		0.03	2.99	1600		53		1000		0.05	13.0	44
C4	3.00			3.00							0.00	14.0	44

## [0120] [表1-2]

粉末编号	烧结体层的特性				
	三点弯曲 强度	总透光率	色调		
	(MPa)	(%)	L*	a*	b*
A1	651	49	82.1	-0.1	1.6
A2	632	42	56.7	0.7	13.2
A3	820	48	82.4	-0.3	1.8
A4	860	42	56.9	1.5	13.1
A5	834	48	82.4	-0.3	1.8
A6	864	42	56.9	1.5	13.1
B1	1097	45	74.4	1.0	-0.6
B2	1105	39	64.8	-0.6	13.8
B3	1112	28	56.9	2.5	18.9
B4	1078	39	65.4	-0.1	9.1
B5	1069	28	55.5	3.1	16.4
B6	1072	38	64.5	-0.5	15.2
B7	1105	26	54.6	2.9	15.9
B8	1120	39	65.8	-0.7	13.8
B9	1095	28	58.1	2.1	19.2
B10	1114	39	65.2	-0.2	13.3
B11	1118	28	57.5	2.7	18.9
C1	1148	42	97.6	1.2	3.5
C2	1155	23	57.9	5.5	21.4
C3	1144	19	55.8	4.6	20.1
C4	1020	18	89.6	0.6	8.8

[0121] (使用各种氧化锆粉末的层的收缩率测定)

使用上述氧化锆粉末A1~A6、B1~B11和C1~C4各自的粉末,按照下述条件,制作粉末层(成型体层)、氧化锆组合物层(预烧结体层)和氧化锆层(烧结体层)的各种样品层,测定它们的收缩率。

[用于测定收缩率的样品层]

模具直径:  $\Phi 25\text{mm}$

粉末质量: 4g

成型压力: 单轴压制成型: 49MPa+CIP处理: 196MPa

成型工序:将供于评价的原料粉末装入模具→平整→单轴压制成型→CIP处理

[0122] 样品层的制作如上所述通过图3和图4所示的成型工序进行。

在下述条件下对包含得到的粉末层(粉末组合物层)的成型体层的样品层进行预烧,得到氧化锆组合物层(预烧结合层)的样品层。在下述条件下对该氧化锆组合物层(预烧结合层)的样品层进行烧结,得到氧化锆层(烧结合层)的样品层。

[预烧·烧结条件]

预烧:以15℃/小时从室温到300℃、在300℃保持5小时,以15℃/小时从300℃到700℃、在700℃保持1小时,以50℃/小时从700℃到1000℃、在1000℃保持2小时,然后进行炉内冷却。

烧结:以100℃/小时从室温到1500℃、在1500℃保持2小时,然后进行炉内冷却。

[0123] 对如上所述得到的各种样品层进行收缩率的测定。

[收缩率的评价方法]

用游标卡尺测量用于测定收缩率的样品的直径(以下,也称为“样品直径”)。关于样品直径,使用游标卡尺,各在4个点测定用于测定收缩率的样品的直径,将测定得到的值的平均值作为样品直径。

由以下的式(1)算出收缩率。

$$\bullet \text{收缩率}(\%) = \{(\text{模具直径: } \Phi 25\text{mm} - \text{样品直径}) / \text{模具直径: } \Phi 25\text{mm}\} \times 100 \dots (1)$$

[0124] 将使用氧化锆粉末A1~A6、B1~B11和C1~C4各自的粉末制作的粉末层(成型体层)、氧化锆组合物层(预烧结合层)和氧化锆层(烧结合层)的各种样品层的收缩率的测定结果示于表2。

[0125] [表2]

粉末编号	收缩率(%)		
	成型体层	预烧结体层	烧结体层
A1	3.81	4.33	22.43
A2	3.79	5.10	22.45
A3	3.83	4.35	22.44
A4	3.82	4.36	22.44
A5	3.81	4.39	22.44
A6	3.81	4.47	22.44
B1	3.80	4.30	22.40
B2	3.79	4.71	22.45
B3	3.79	4.69	22.47
B4	3.79	4.33	22.44
B5	3.79	4.30	22.42
B6	3.79	4.33	22.44
B7	3.79	4.32	22.42
B8	3.81	4.33	22.45
B9	3.81	4.35	22.44
B10	3.81	4.39	22.44
B11	3.81	4.47	22.44
C1	3.62	5.21	22.88
C2	3.62	6.19	22.93
C3	3.55	6.20	22.93
C4	4.11	5.36	24.32

[0126] 实施例1  
(成型体)

在内径110mm的模具中填充制成预烧结体时的层厚为1mm的量(21g)的氧化锆粉末A1后,轻敲模具,制成第(i)个粉末层(对应图2中的第一层(21))。在第(i)个粉末层上填充制成预烧结体时的层厚为10mm的量(214g)的氧化锆粉末A2后,轻敲模具,制成第(ii)个粉末层(对应图2中的第三层(23))。在第(ii)个粉末层上填充制成预烧结体时的层厚为10mm的量(214g)的氧化锆粉末C3后,轻敲模具,制成第(iii)个粉末层(对应图2中的第四层(24))。在第(iii)个粉末层上填充制成预烧结体时的层厚为1mm的量(21g)的氧化锆粉末A1后,轻敲模具,制成第(iv)个粉末层(对应图2中的第二层(22))。然后,对于第(i)个粉末层~第(iv)个粉末层的填充物,以98MPa的压力进行单轴加压压制成型。然后,以压力196MPa进行CIP处理,得到包含4层的层叠体,将其作为本实施例的成型体。

(预烧结体)

将成型体在下述预烧条件下进行预烧,得到层叠体,作为本实施例的预烧结体。

[预烧条件]

预烧:以15℃/小时从室温到300℃、在300℃保持5小时,以15℃/小时从300℃到700℃、在700℃保持1小时,以50℃/小时从700℃到1000℃、在1000℃保持2小时,然后进行炉内冷却。

(烧结体)

将预烧结体在下述烧结条件下烧成,得到层叠体,作为本实施例的烧结体。

[烧结条件]

烧结:以100℃/小时从室温至1500℃、在1500℃保持2小时,然后进行炉内冷却。

[0127] 将实施例1中使用的粉末的种类、粉末的层叠顺序和实施例1的条件示于表3-1,将评价结果示于表3-2-1。实施例1的烧结体的翘曲的测定结果小于测定极限(0.03mm)。

需要说明的是,将表3-2-1和表3-2-2一并称为表3-2。

[0128] (实施例2~10)

在实施例1的基础上,将使用的粉末的种类和使用的粉末的层叠顺序如表3-1所示进行变更,除此以外,以与实施例1同样的方法制作表3-1所示的层叠体。将评价结果示于下述表3-2。

[0129] [表3-1]

实施例	粉末 编号	粉末物性					条件	
		稳定化元素(mol%)					预烧结体厚度 (mm)	模具直径 (mm)
		Y	Tb	Er	Y+Tb+Er	最上层-最下层		
1	A1	5.50			5.50	0.0	1	110
	A2	5.05		0.15	5.20		10	
	C3	2.96		0.03	2.99		10	
	A1	5.50			5.50		1	
2	A1	5.50			5.50	0.0	4	110
	A2	5.05		0.15	5.20		10	
	C3	2.96		0.03	2.99		10	
	A1	5.50			5.50		4	
3	A1	5.50			5.50	0.0	8	110
	C1	3.00			3.00		8	
	A1	5.50			5.50		8	
4	A1	5.50			5.50	1.50	4	110
	A2	5.05		0.15	5.20		10	
	C3	2.96		0.03	2.99		10	
	B1	4.00			4.00		4	
5	A1	5.50			5.50	1.69	4	110
	A2	5.05		0.15	5.20		4	
	B2	3.80		0.10	3.90		5	
	B3	3.63		0.18	3.81		5	
6	A1	5.50			5.50	1.55	4	110
	A2	5.05		0.15	5.20		4	
	B4	3.81	0.005	0.12	3.94		5	
	B5	3.57	0.012	0.37	3.95		5	
7	A1	5.50			5.50	1.55	4	110
	A2	5.05		0.15	5.20		4	
	B6	3.82	0.005	0.10	3.93		5	
	B7	3.62	0.021	0.31	3.95		5	
8	A3	5.20			5.20	1.22	4	110
	A4	4.90		0.13	5.03		4	
	B8	3.84		0.12	3.96		5	
	B9	3.72		0.26	3.98		5	
9	A5	5.20			5.20	1.22	4	110
	A6	4.90		0.13	5.03		4	
	B8	3.84		0.12	3.96		5	
	B9	3.72		0.26	3.98		5	
10	A3	5.20			5.20	1.22	4	110
	A4	4.90		0.13	5.03		4	
	B10	3.84		0.12	3.96		5	
	B11	3.72		0.26	3.98		5	

[0130] [表3-2-1]

实施 例	粉末 编号	特性																		
		直径(mm)			翘曲(mm)			变形量			收缩率(%)			收缩率差(%)：最上层-最下层			色差			
		成型	预烧	烧结	成型	预烧	烧结	成型	预烧	烧结	成型	预烧	烧结	成型	预烧	烧结	ΔL*	ΔC*		
1	A1																			
	A2	105.9	104.5	85.2	小于 0.03	0.15	小于 0.03	小于 0.03	0.14	小于 0.04	小于 0.03	3.81	4.33	22.43	0.00	0.00	0.00	25.4	11.6	
	C3											3.79	5.10	22.45				0.9	7.4	
	A1											3.55	6.20	22.93				26.3	19.0	
2	A1																			
	A2	105.9	104.5	85.2	小于 0.03	0.03	小于 0.03	小于 0.03	0.03	小于 0.04	小于 0.03	3.81	4.33	22.43	0.00	0.00	0.00	25.4	11.6	
	C3											3.79	5.10	22.45				0.9	7.4	
	A1											3.55	6.20	22.93				26.3	19.0	
3	A1																			
	C1	105.9	104.9	85.2	小于 0.03	0.03	小于 0.03	小于 0.03	0.03	小于 0.04	小于 0.03	3.81	4.33	22.43	0.00	0.00	0.00	15.5	2.1	
	A1											3.62	5.21	22.88				15.5	2.1	
	A1											3.81	4.33	22.43						
4	A1																			
	A2	105.9	104.5	85.2	小于 0.03	0.03	小于 0.03	小于 0.03	0.03	小于 0.04	小于 0.03	3.81	4.33	22.43	0.01	0.03	0.03	25.4	11.6	
	C3											3.79	5.10	22.45				0.9	7.4	
	B1											3.55	6.20	22.93				18.6	19.5	
5	A1																			
	A2	105.8	104.8	85.3	小于 0.03	0.31	小于 0.03	小于 0.03	0.30	小于 0.04	小于 0.03	3.81	4.33	22.43	0.02	0.36	0.04	25.4	11.6	
	B2											3.79	5.10	22.42				8.1	0.6	
	B3											3.79	4.71	22.45				7.9	5.3	

[0131] [表3-2-2]

实施例	粉末编号	特性												收缩率差 (%) : 最上层-最下层				色调差		
		直径(mm)			翘曲(mm)			变形量			收缩率 (%)			成型	预烧	烧结	△L*	△C*		
		成型	预烧	烧结	成型	预烧	烧结	成型	预烧	烧结	成型	预烧	烧结							
6	A1												3.81	4.33	22.43	0.02	0.03	0.01	25.4	11.6
	A2	105.8	105.3	85.3	小于0.03	小于0.03	小于0.04	小于0.03	小于0.03	小于0.04	3.80	4.30	22.44					8.7	4.1	
	B4										3.79	4.33	22.44					9.9	7.6	
	B5										3.79	4.30	22.42							
7	A1												3.81	4.33	22.43	0.02	0.01	0.01	25.4	11.6
	A2	105.8	105.2	85.3	小于0.03	小于0.03	小于0.04	小于0.03	小于0.03	小于0.04	3.80	4.30	22.44					7.8	2.0	
	B6										3.79	4.33	22.44					9.9	1.0	
	B7										3.79	4.32	22.42							
8	A3												3.83	4.35	22.44	0.02	0.00	0.00	25.5	-11.4
	A4	105.8	105.2	85.3	小于0.03	小于0.03	小于0.04	小于0.03	小于0.03	小于0.04	3.82	4.36	22.44					-8.9	-0.6	
	B8										3.81	4.33	22.45					7.7	-5.5	
	B9										3.81	4.35	22.44							
9	A5												3.82	4.37	22.44	0.01	0.02	0.00	25.6	-12.2
	A6	105.8	105.2	85.3	小于0.03	小于0.03	小于0.04	小于0.03	小于0.03	小于0.04	3.82	4.39	22.44					-8.7	-0.1	
	B8										3.81	4.33	22.45					7.7	-5.5	
	B9										3.81	4.35	22.44							
10	A3												3.83	4.35	22.44	0.02	0.12	0.00	25.5	-11.4
	A4	105.8	105.2	85.3	小于0.03	小于0.10	小于0.04	小于0.03	小于0.10	小于0.04	3.82	4.36	22.44					-8.3	-0.1	
	B10										3.81	4.39	22.44					7.7	-5.8	
	B11										3.81	4.47	22.44							

表3-2中,翘曲的测定结果记载为“小于0.03mm”是指小于测定极限0.03mm,变形量的成型和预烧一栏中记载为“小于0.03mm”是指小于测定极限0.03mm,变形量的烧结一栏中记载为“小于0.04mm”是指小于测定极限0.04mm。

[0132] (比较例1~7)

在实施例1的基础上,将使用的粉末的种类和使用的粉末的层叠顺序如下述表4-1所示进行变更,除此以外,以与实施例1同样的方法制作表4-1所示的层叠体。将评价结果示于下述表4-2。

[0133] [表4-1]

比较例	粉末编号	粉末物性					条件	
		稳定化元素(mol%)						
		Y	Tb	Er	Y+ Tb+ Er	最上层-最下层	预烧结体厚度(mm)	模具直径(mm)
1	A1	5.50			5.50	2.50	1	110
	A2	5.05		0.15	5.20		10	
	C3	2.96		0.03	2.99		10	
	C1	3.00			3.00		1	
2	A1	5.50			5.50	2.50	4	110
	A2	5.05		0.15	5.20		10	
	C3	2.96		0.03	2.99		10	
	C1	3.00			3.00		4	
3	A1	5.50			5.50	2.50	8	110
	C1	3.00			3.00		8	
4	A1	5.50			5.50	2.49	4	110
	A2	5.05		0.15	5.20		4	
	B2	3.80		0.10	3.90		5	
	C2	2.84		0.17	3.01		5	
5	A1	5.50			5.50	2.51	1	110
	A2	5.05		0.15	5.20		10	
	C3	2.96		0.03	2.99		10	
6	A1	5.50			5.50	2.51	4	110
	A2	5.05		0.15	5.20		10	
	C3	2.96		0.03	2.99		10	
7	A1	5.50			5.50	2.50	8	110
	C1	3.00			3.00		8	
	C4	3.00			3.00		8	

[0134] [表4-2]

比较例	粉末编号	特性																	
		直径(mm)			翘曲(mm)			变形量			收缩率(%)			收缩率差(%)：最上层-最下层			色调差		
		成型	预烧	烧结	成型	预烧	烧结	成型	预烧	烧结	成型	预烧	烧结	成型	预烧	烧结	ΔL*	ΔC*	
1	A1																		
	A2	105.9	104.3	85.1	0.12	2.01	0.80	0.11	1.93	0.94		3.81	4.33	22.43	0.19	0.88	0.45	25.4	11.6
	C3											3.79	5.10	22.45				0.9	7.4
	C1											3.55	6.20	22.93				41.8	16.9
2	A1																		
	A2	105.9	104.3	85.1	0.10	1.99	0.75	0.09	1.91	0.88		3.81	4.33	22.43	0.19	0.88	0.45	25.4	11.6
	C3											3.79	5.10	22.45				0.9	7.4
	C1											3.55	6.20	22.93				41.8	16.9
3	A1	105.9	104.8	85.1	0.10	1.77	1.03	0.09	1.69	1.21		3.81	4.33	22.43	0.19	0.88	0.45	15.5	2.1
	C1											3.62	5.21	22.88					
	A1											3.81	4.33	22.43	0.19	1.86	0.50	25.4	11.6
	A2	105.9	104.4	85.2	0.12	2.75	0.98	0.11	2.63	1.15		3.79	5.10	22.45				8.1	0.6
4	B2											3.79	4.71	22.45				6.9	8.3
	C2											3.62	6.19	22.93					
	A1											3.81	4.33	22.43	0.26	1.87	0.50	25.4	11.6
	A2	105.9	104.3	85.1	0.15	2.85	1.25	0.14	2.73	1.47		3.79	5.10	22.45				0.9	7.4
5	C3											3.55	6.20	22.93					
	A1											3.81	4.33	22.43	0.26	1.87	0.50	25.4	11.6
	A2	105.9	104.3	85.1	0.10	2.83	1.23	0.09	2.71	1.44		3.79	5.10	22.45				0.9	7.4
	C3											3.55	6.20	22.93					
6	A1											3.81	4.33	22.43	0.30	1.03	1.89	15.5	2.1
	A2	105.8	104.5	84.5	0.18	1.85	3.92	0.17	1.77	4.64		3.62	5.21	22.88				8.0	5.1
	C1											4.11	5.36	24.32					
	C4																		

[0135] 由实施例的结果可知,通过将位于层叠体的一端的第一区域(例如,最下层)和位于另一端的第二区域(例如,最上层)中含有的稳定化元素的含量设为接近的值(具体而言,2.0mol%以下),能够抑制烧结体的翘曲,能够制作具有接近自然牙的透光性、色调的渐变且变形少的烧结体。

另外,由实施例的结果可知,通过将位于层叠体的一端的第一区域(例如,最下层)

和位于另一端的第二区域(例如,最上层)的烧结体的收缩率设为接近的值(具体而言,0.4%以下),能够抑制烧结体的翘曲,能够制作具有接近自然牙的透光性、色调的渐变且变形少的烧结体。

需要说明的是,将2022年2月18日申请的日本专利申请2022-024064号的说明书、权利要求书、附图和摘要的全部内容引用于此,并作为本公开的说明书的公开而引入。

附图标记说明

[0136] 100、200、500、600:氧化锆烧结体

11、21:第一层

12、22:第二层

13、23:第三层

24:第四层

31:粉末组合物

32:模具

33:单轴压制成型

41:单轴压制成型的粉末

42:溶剂

51:水平板

52A、52B:厚薄规

53:烧结体的大小

61:载荷

62:支点间距离

71:具有缩颈结构的氧化锆

81:粉末组合物

82:模具

83:单轴压制成型

91:单轴压制成型的粉末(层叠体)

92:溶剂

100

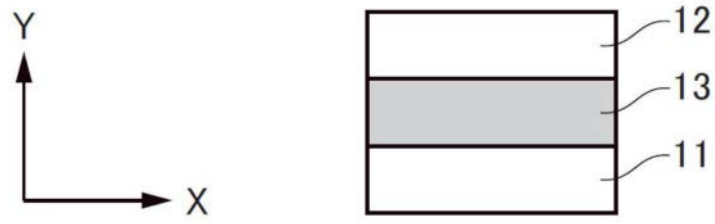


图1

200

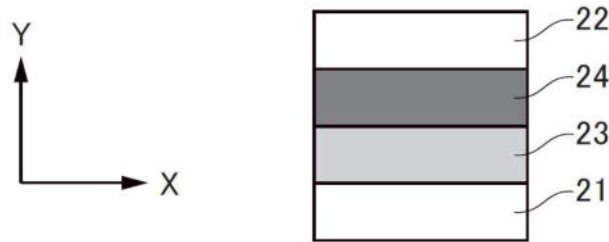


图2

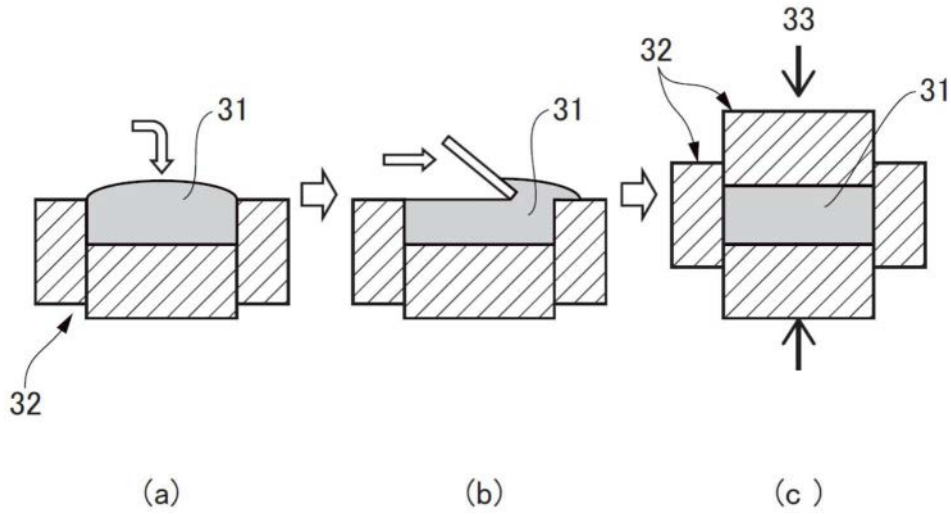


图3

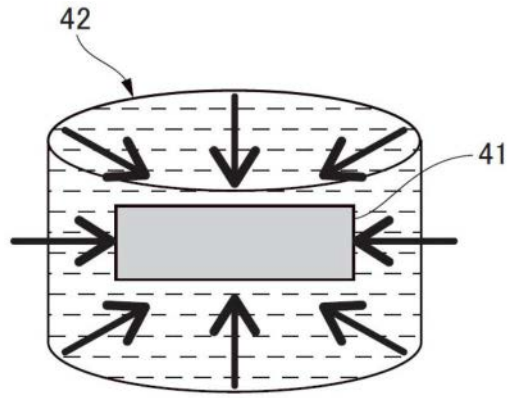


图4

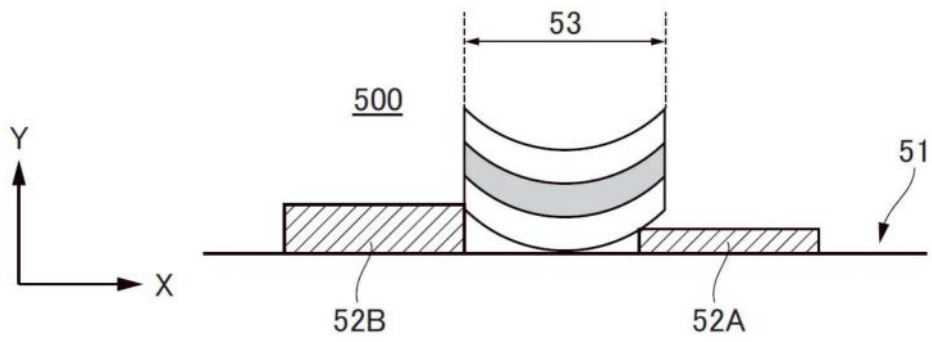


图5

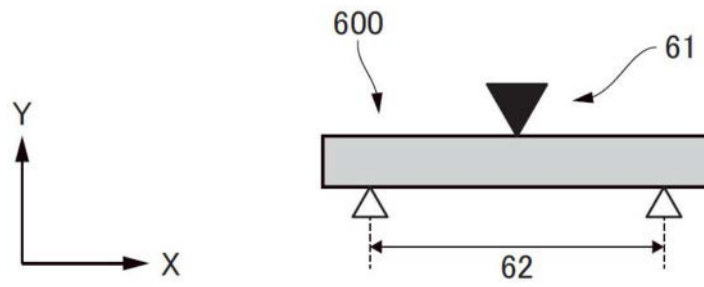


图6

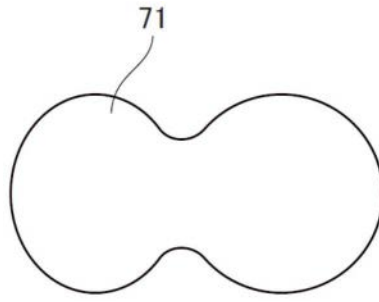


图7

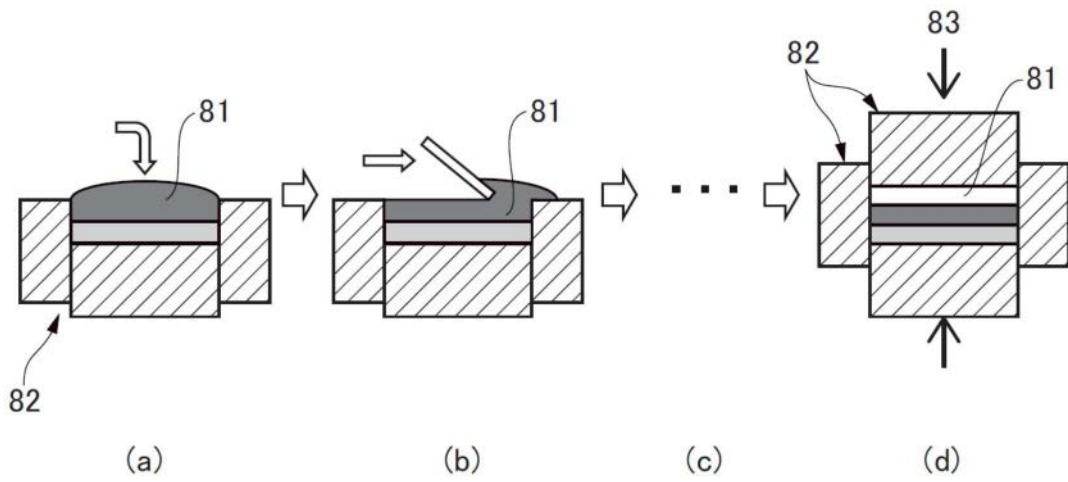


图8

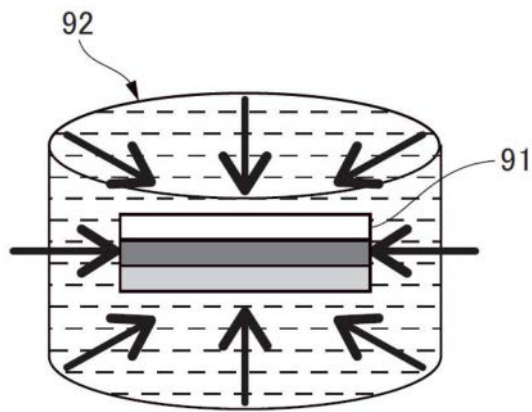


图9