

(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12月7日(07.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/234397 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/488 (2006.01) A61C 13/083 (2006.01)
A61C 5/70 (2017.01) C04B 35/645 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/020508
- (22) 国際出願日: 2023年6月1日(01.06.2023)
- (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 2022-089657 2022年6月1日(01.06.2022) JP
- (71) 出願人: クラレノリタケデンタル株式会社(KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 中野 貴理 博 (NAKANO Kirihiro); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山300番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 丹羽 貴広 (NIWA Takahiro); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山300番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 加藤 新一郎 (KATO Shinichiro); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山300番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 河合 真生人 (KAWAI Makito); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山300番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一, 外(KAMADA Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル別館8階 Osaka (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, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

(54) Title: SINTERED ZIRCONIA COMPOSITE OBJECT AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: ジルコニア複合焼結体及びその製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a sintered zirconia composite object which has strength and light transparency that are suitable for dental use and which has excellent machineability. This sintered zirconia composite object comprises ZrO_2 , HfO_2 , a stabilizer capable of inhibiting the zirconia from undergoing a phase transition, and Nb_2O_5 and/or Ta_2O_5 . The sintered zirconia composite object has a total content of ZrO_2 and HfO_2 of 78-97.5 mol%, a content of the stabilizer of 1-12 mol%, and a total content of Nb_2O_5 and Ta_2O_5 of 1-9 mol%, with respect to the sum of ZrO_2 , HfO_2 , the stabilizer, Nb_2O_5 , and Ta_2O_5 , which is taken as 100 mol%, and further contains an element or ions derived from a capping agent.

(57) 要約: 本発明は、歯科用として好適な強度と透光性を有し、かつ機械加工性に優れる、ジルコニア複合焼結体を提供する。本発明は、 ZrO_2 と、 HfO_2 と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、 Nb_2O_5 及び/又は Ta_2O_5 とを含み、 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%において、 ZrO_2 及び HfO_2 の合計含有率が、78~97.5mol%であり、前記安定化剤の含有率が1~12mol%であり、 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率が1~9mol%であり、さらにキャッピング剤由来の元素又はイオンを含む、ジルコニア複合焼結体に関する。

WO 2023/234397 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：ジルコニア複合焼結体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ジルコニア複合焼結体及びその製造方法に関する。より詳細には、本発明は、強度及び透光性に優れ、かつ、焼結体の状態で加工性に優れたジルコニア複合焼結体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 金属酸化物からなるセラミックスは、工業的に幅広く利用されてきた。中でも、ジルコニア焼結体は、その高い強度と審美性から、歯科用補綴物等の歯科材料用途に使用されている。

[0003] ジルコニア焼結体は、強度に優れるため、補綴物等の歯科材料用途に使用された場合、破損などの問題はほとんど起きない。また、ジルコニア焼結体は、透光性も高く、口腔内で着色しづらいため、審美性にも優れる。一方、完全に焼結した状態の焼結体とした後は、高い硬度を有するため、歯科用加工機ではほとんど加工することができない。例えば、立方体の形状を有するジルコニア焼結体を、患者の歯の形状に合う形状を有するジルコニア焼結体を得るために機械加工すると、金属製の加工用工具の消耗が非常に大きくなる上、わずか1個の歯科用補綴物を製造する場合にも膨大な時間を要する。

[0004] このような事情から、ジルコニア焼結体を歯科材料用途に使用する際には、通常、完全に焼結した焼結体ではなく、加工しやすい半焼結状態である仮焼体を所望の歯科用補綴物の形状に加工した後、さらに焼結させることにより、目的の歯科用補綴物の形状に加工された焼結体として製造される。その後、歯科用補綴物の形状を有する焼結体を歯科医院で患者の口腔内に装着した際に違和感なく適合するように、焼結体に対して微量の調整加工が行われている。

また、近年、仮焼体を所望の歯科用補綴物の形状に加工する際には、患者の治療部位の歯牙に合わせた形状を得ることができるCAD/CAMシステ

ムによる機械加工が使用され、CAD/CAMシステム用の仮焼体（ミルブランク）が多用されている。

[0005] 上記のように、ジルコニア焼結体を歯科材料用途に使用する場合、ジルコニアの焼結における特有の問題に起因して、焼結体とした後に大きな機械加工を行うことを回避し、焼結体への加工は歯科医院で患者の口腔内に装着した際に微調整のために行う程度に留まっている。言い換えると、ジルコニアの焼結による段階的な物性変化に沿った、歯科材料用途における対応がなされている。

[0006] また、歯科治療においては、上記のジルコニア焼結体の物性に起因する特有の事情を考慮して、歯列情報などの患者の口腔内形状の情報を取得する工程、取得した情報に基づいてCAD/CAMシステムにより仮焼体（ミルブランク）を所望の歯科用補綴物の形状に機械加工する工程、所望の歯科用補綴物の形状を有する仮焼体を焼結して焼結体を得る工程、及び歯科医院で患者の口腔内に装着した際に違和感なく適合するように焼結体に対して微量の調整加工をする工程、という多くの工程を経た治療が一般的に行われる。

[0007] このように、ジルコニア焼結体の歯科用補綴物を用いた歯科治療において、1回の通院では、上記したすべての工程を完結することは困難である。そのため、1本の歯の治療であっても、歯科医院への通院が複数回になり、治療開始から治療完了までの治療期間も1か月以上を要することが多い。

[0008] 一方、患者としては、治療後の新しい人工歯が装着されるまでの時間を減らす点、通院負担を軽減する点から、できるだけ通院回数が少ないことが望ましく、短時間で治療を終えたいというニーズは年々高まっている。

[0009] 仮に、ジルコニア焼結体の状態において大幅な機械加工ができる場合、一度仮焼体の状態で機械加工し、その後、焼結によって焼結体を製造する工程が不要になり、患者の口腔内形状の情報を取得した後に、当該情報に基づいてCAD/CAMシステムにより未加工の焼結体を所望の歯科用補綴物の形状に機械加工し、患者の口腔内に装着して微調整の加工を行い、一日で歯科治療を終えることも可能となる。

- [0010] また、歯科用補綴物を用いる場合に一日で終える歯科治療は、ジルコニア以外の二ケイ酸リチウムガラスセラミック、長石系ガラスセラミック等の材料を用いた場合は可能になっているものの、ジルコニア焼結体の場合、ジルコニア焼結体の物性に起因する特有の事情があり、実現には高い困難性がある。
- [0011] 上記のように、ジルコニアには強度及び審美性の面から需要も高いため、治療期間の短縮に対するニーズの高まりに伴って、焼結体の状態で機械加工性に優れ、角柱状又は円盤状のミルブランクから、所望の歯科用補綴物の形状に加工できるジルコニア焼結体も提案されている（例えば、特許文献1、2）。
- [0012] 例えば、特許文献1には、79.8～92mol%の ZrO_2 及び4.5～10.2mol%の Y_2O_3 と、3.5～7.5mol%の Nb_2O_5 又は5.5～10.0mol%の Ta_2O_5 と、を含む正方晶ジルコニア複合粉末と、前記ジルコニア複合粉末に対する質量比が0質量%超2.5質量%以下である TiO_2 ナノ粉末とを含むように形成された焼結体である加工性ジルコニア及びその製造方法が開示されている。
- [0013] また、特許文献2には、78～95mol%の ZrO_2 と2.5～10mol%の Y_2O_3 と、2～8mol%の Nb_2O_5 及び／又は3～10mol%の Ta_2O_5 とを含み、かつ ZrO_2 の主たる結晶相が単斜晶である原料を用いる機械加工性を有するジルコニア組成物及びその製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：特開2015-127294号公報
特許文献2：国際公開第2021/132644号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0015] 特許文献1及び2に開示されたジルコニア焼結体は、焼結状態でも機械加

工可能である。しかしながら、歯科用補綴物を切り出す加工時間が長くなってしまい、治療時間の短縮という観点からは、改善の余地があった。

また、特許文献1及び2に開示されたジルコニア焼結体では、機械加工可能であるものの、1つの加工用工具を用いた連続的な加工によって得られる歯科用補綴物の個数が少なく、加工用工具の消耗が早いため、加工用工具を交換する頻度が上がり、工具の交換時間が増え、生産性及び経済性が低下するという問題があった。

[0016] また、機械加工性を向上させるために、材料の硬度を下げると、材料の強度が低下してしまうという問題があった。

[0017] 本発明は、歯科用として好適な強度と透光性を有し、かつ機械加工性に優れる、ジルコニア複合焼結体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

[0018] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、 ZrO_2 と、 HfO_2 と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 とを所定の割合で含むジルコニア複合焼結体において、さらにキャッピング元素又はイオンを含むことによって、課題を解決できることを見出し、この知見に基づいてさらに研究を進め、本発明を完成するに至った。

[0019] すなわち、本発明は以下の発明を包含する。

[1] ZrO_2 と、 HfO_2 と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 とを含み、

ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%において、

ZrO_2 及び HfO_2 の合計含有率が、78～97.5mol%であり、

前記安定化剤の含有率が1～12mol%であり、

Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率が1～9mol%であり、

さらにキャッピング剤由来の元素又はイオンを含む、ジルコニア複合焼結体。

[2] 前記キャッピング剤由来の元素又はイオンの含有率が、 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%に対して、0mol%超5mol%以下である、[1]に記載のジルコニア複合焼結体。

[3] 前記キャッピング剤由来の元素又はイオンが、周期表の第2～第7周期に属し、第一イオン化エネルギーが、同一周期の第18族元素より小さい元素又はそのイオン、及び/又は電子親和力が高い元素又はそのイオンである、[1]又は[2]に記載のジルコニア複合焼結体。

[4] 前記キャッピング剤由来の元素又はイオンが、Cu、Ag、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、At、I、Br、Cl、及びFからなる群より選択される少なくとも1つの元素又はそのイオンを含む、[3]に記載のジルコニア複合焼結体。

[5] 前記安定化剤の含有率をA mol%とし、 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率をB mol%とするとき、 A/B が0.9以上3以下である、[1]～[4]のいずれかに記載のジルコニア複合焼結体。

[6] 前記安定化剤が、 Y_2O_3 及び/又は CeO_2 を含む、[1]～[5]のいずれかに記載のジルコニア複合焼結体。

[7] さらにジルコニア強化剤を含み、前記ジルコニア強化剤の含有率が、 ZrO_2 と、 HfO_2 と、前記安定化剤と、 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 との合計100質量%に対して、0質量%超5.0質量%以下である、[1]～[6]のいずれかに記載のジルコニア複合焼結体。

[8] 前記ジルコニア強化剤が、 TiO_2 及び/又は Al_2O_3 を含む、[7]に記載のジルコニア複合焼結体。

[9] 前記ジルコニア強化剤が TiO_2 を含み、 TiO_2 の含有率が0.6～3.7質量%である、[7]に記載のジルコニア複合焼結体。

[10] 前記ジルコニア複合焼結体の平均結晶粒径が0.5～5.0 μm である、[1]～[9]のいずれかに記載のジルコニア複合焼結体。

[11] ZrO_2 と、 HfO_2 と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 とを含み、

ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100 mol%において、

ZrO_2 及び HfO_2 の合計含有率が、78～97.5 mol%であり、

前記安定化剤の含有率が、1～12 mol%であり、

Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率が、1～9 mol%であり、

さらにキャッピング剤を含む、原料組成物を用いて成形体を作製する工程と、

前記成形体を焼結する工程とを含む、

[1]に記載のジルコニア複合焼結体の製造方法。

[12] 前記原料組成物に含まれる前記キャッピング剤が、1価のイオンとなりえる化合物であり、

前記原料組成物の各原料を、水を含む溶媒中で湿式混合して原料組成物を得る工程をさらに含む、

[11]に記載のジルコニア複合焼結体の製造方法。

[13] 前記原料組成物において、前記安定化剤が、 ZrO_2 及び HfO_2 に対して固溶していない安定化剤を含む、[11]又は[12]に記載のジルコニア複合焼結体の製造方法。

[14] 前記成形体を焼結する工程において、

1300～1680℃で焼結する工程と、

1200℃以上でHIP処理する工程を含む、

[11]～[13]のいずれかに記載のジルコニア複合焼結体の製造方法。

[15] 前記HIP処理する工程後に、1400℃以下で大気中又は酸素過剰雰囲気にて熱処理する工程を含む、

[14]に記載のジルコニア複合焼結体の製造方法。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、歯科用として好適な強度と透光性を有し、かつ機械加工

性に優れる、ジルコニア複合焼結体を提供できる。

また、本発明によれば、焼結体の状態で機械加工することができ、機械加工による加工時間が短く、かつ、加工用工具の消耗を抑制でき、1つの加工用工具を用いた連続的な加工（以下、単に「連続加工」とも称する）によって削り出すことができる歯科用補綴物の個数が多く、生産性及び経済性に優れるジルコニア複合焼結体を提供できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、本発明のジルコニア複合焼結体に係る推定される構造を示す模式図である。

[図2]図2は、本発明のキャッピング剤由来の元素又はイオンに係る推定される作用機構を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明のジルコニア複合焼結体は、 ZrO_2 と、 HfO_2 と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤（以下、単に「安定化剤」とも称する）と、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 とを含み、

ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%において、

ZrO_2 及び HfO_2 の合計含有率が、78～97.5mol%であり、前記安定化剤の含有率が1～12mol%であり、

Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率が1～9mol%であり、

さらにキャッピング剤由来の元素又はイオンを含む。

[0023] 本発明のジルコニア複合焼結体は、 ZrO_2 粒子（粉末）が完全に焼結している状態（焼結状態）であるものを意味する。なお、本明細書において、数値範囲（各成分の含有率、各成分から算出される比率、値及び各物性等）の上限値及び下限値は適宜組み合わせ可能である。本明細書において、機械加工は、切削加工及び研削加工を含む。また、機械加工は、湿式加工、乾式加工のどちらでもよく、特に限定されない。

[0024] 本明細書において、キャッピング剤由来の元素又はイオン（以下、「キャ

ッピング元素又はイオン」とも称する。)は、ジルコニア系複合酸化物から構成されるジルコニア複合焼結体において、ジルコニア系複合酸化物の結合手の末端をキャッピングして、結晶界面（以下、「粒界」とも称する）の強度（以下、「粒界強度」とも称する）を弱める元素又はイオンをいう。

キャッピング剤は、結晶粒界の一部をキャッピングすることができる。

「キャッピング」とは、対象となる元素又はイオン（キャッピング元素又はイオン）が、ジルコニア系複合酸化物の結合手と、前記金属元素の代わりに結合し、結晶粒界に存在することをいう。

キャッピング元素又はイオンが、+1価のカチオン又は-1価のアニオンの形態で粒界に存在することによって、キャッピングしたカチオン同士又はアニオン同士が静電反発し、粒界強度を弱めることが推定される。

[0025] 本明細書において、ジルコニア複合焼結体における各成分の含有率は、原料の仕込み量から算出できる。

また、ジルコニア複合焼結体における、 ZrO_2 、 HfO_2 、安定化剤、 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の各成分の含有率は、例えば、誘導結合プラズマ（ICP；Inductively Coupled Plasma）発光分光分析、蛍光X線分析等によって測定することもできる。

キャッピング剤由来の元素又はイオンの含有率（mol%）は、 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%に対する外部添加率である。そのため、ジルコニア複合焼結体における、キャッピング剤由来の元素又はイオンの含有率は、添加する際の原料の仕込み量（質量）をmol%に換算して算出できる。

また、ジルコニア強化剤の含有率（質量%）は、 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100質量%に対する外部添加率である。そのため、ジルコニア複合焼結体における、ジルコニア強化剤の含有率は、添加する際の原料の仕込み量（質量）から算出できる。

[0026] 本発明のジルコニア複合焼結体が、歯科用として好適な強度と透光性を有し、かつ高い機械加工性を有するため、焼結体の状態で機械加工できる理由

は定かではないが、以下のように推測される。

ZrO_2 と、 HfO_2 と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 とが含まれるジルコニア複合焼結体において、結晶粒界にキャッピング元素又はイオンが存在することにより、キャッピング元素又はイオンが+1価のカチオン又は-1価のアニオンの形態で粒界強度を低下させて粒子同士を剥離しやすい方向に作用し、削りやすくなり、機械加工性が向上していると推測される。

本発明のジルコニア複合焼結体は、 ZrO_2 と、 HfO_2 と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 とを含むジルコニア粒子1と、キャッピング元素又はイオンを含む剥離成分2と、さらに必要に応じて ZrO_2 と、 HfO_2 と、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 と、ジルコニア強化剤由来の金属元素（例えば、Ti等）とを含む接着性成分3とを含む構造を備えるものと推測される。

ZrO_2 と、 HfO_2 と、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 とは、それぞれの一部が、ジルコニア粒子1と、接着性成分3との両方に存在する。

さらに、本発明のジルコニア複合焼結体には、剥離成分2が存在しない粒界4も存在し、キャッピング元素又はイオンを含む剥離成分2が粒界に適度に存在するため、強度低下を最小限に留めながら、粒界強度を適切に低下できると推測される。

図1に、ジルコニア強化剤を含む実施形態に係るジルコニア複合焼結体において推定される構造の模式図を示す。ジルコニア強化剤を含むジルコニア複合焼結体に係る接着性成分3が存在した場合にも、剥離成分2によって得られる粒界強度を低下させる作用を抑制させることができなく、強度を高めることができる。

[0027] キャッピング元素又はイオンは、ジルコニア複合焼結体の粒界において、+1価のカチオン又は-1価のアニオンとなって、ジルコニア系複合酸化物が有する結合手と結合する。この結合によって、カチオン同士又はアニオン同士が静電反発し、ジルコニア複合焼結体を構成する粒子として強度及び透

光性の性質を維持しつつ、粒界強度を弱めることができ、機械加工性を改善する方向に作用する。

例えば、図2(a)に示すように、+1価のカチオンが、ジルコニア系複合酸化物に含まれる金属元素（例えば、Zr、Hf、Y、Nb、又はTa）に結合した酸素原子のもう一方の結合手と、前記金属元素の代わりに結合する形態が考えられる。図2(a)において、M⁺は+1価のカチオンを表す。

また、図2(b)に示すように、-1価のアニオンが、ジルコニア系複合酸化物に含まれる金属元素（例えば、Zr、Hf、Y、Nb、又はTa）に結合したOH²⁺と結合する形態が考えられる。

さらに、図2(c)に示すように、-1価のアニオンが、ジルコニア系複合酸化物に含まれ、他の金属元素と結合している金属元素（例えば、Zr、Hf、Y、Nb、又はTa）由来のカチオンに結合する形態が考えられる。図2(b)及び(c)において、X⁻は-1価のアニオンを表す。

図2では、(a)～(c)において、粒界における荷電サイトと、吸着サイトとの相互作用が模式的に示されている。

[0028] また、Nb₂O₅及び／又はTa₂O₅は、ジルコニア複合焼結体において、微細構造を粗大化し、硬度を低下させる方向に作用するため、キャッピング元素又はイオンと、Nb₂O₅及び／又はTa₂O₅とが一体となって、機械加工性を改善する方向に作用する。よって、キャッピング元素又はイオンと、Nb₂O₅及び／又はTa₂O₅とが一体となって作用し、人工歯として必要になる強度を有しつつ、優れた快削性を付与できるため、機械加工による加工時間を短くできることに加えて、加工用工具の消耗を抑制でき、1つの加工用工具を用いた連続的な加工によって得られる歯科用補綴物の個数を増加させることができ、焼結体の連続加工における特有の問題も解決できるものと推測される。

[0029] 本発明のジルコニア複合焼結体において、キャッピング元素又はイオンは、上記のように快削性付与剤として作用し、さらに強度及び透光性を大きく損なうことがないものである。

[0030] 本発明のジルコニア複合焼結体に含まれるキャッピング元素又はイオンの含有率としては、 $0\text{ m o l } \% \sim 5\text{ m o l } \%$ 以下であることが好ましく、機械加工性により優れ、1つの加工用工具で連続して加工できる歯科用補綴物の個数をより増加できる点から、 $0.05\text{ m o l } \% \sim 3\text{ m o l } \%$ 以下であることがより好ましく、 $0.06\text{ m o l } \% \sim 2.5\text{ m o l } \%$ 以下であることがさらに好ましく、 $0.07\text{ m o l } \% \sim 1.0\text{ m o l } \%$ 以下であることが特に好ましく、 $0.08\text{ m o l } \% \sim 0.34\text{ m o l } \%$ 以下であることが最も好ましい。

また、本発明のジルコニア複合焼結体に含まれるキャッピング元素又はイオンが、第17族元素又はイオンである場合、機械加工性により優れ、1つの加工用工具で連続して加工できる歯科用補綴物の個数をより増加できる点から、 $0.2\text{ m o l } \% \sim 5\text{ m o l } \%$ 以下であることがより好ましく、 $0.3\text{ m o l } \% \sim 4\text{ m o l } \%$ 以下であることがさらに好ましく、 $0.4\text{ m o l } \% \sim 3.5\text{ m o l } \%$ 以下であることが特に好ましく、 $0.5\text{ m o l } \% \sim 3.0\text{ m o l } \%$ 以下であることが最も好ましい。

[0031] キャッピング元素又はイオンとしては、上記したように、粒界における荷電サイトと、吸着サイトとの適切な相互作用を示す点から、+1価のカチオン又は-1価のアニオンとなり、粒界に存在することが重要である。

[0032] キャッピング元素又はイオンとしては、周期表の第2～第7周期に属し、第一イオン化エネルギーが、同一周期の第18族元素より小さい元素又はそのイオン、電子親和力が高い元素又はそのイオン、硝酸イオン、次亜塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、臭素酸イオン、過マンガン酸イオン、メタホウ酸イオン、シアン化物イオンが好ましい。

ある好適な実施形態としては、前記キャッピング剤由来の元素又はそのイオンが、周期表の第2～第7周期に属し、第一イオン化エネルギーが、同一周期の第18族元素より小さい元素又はそのイオン、及び／又は電子親和力が高い元素又はそのイオンであるジルコニア複合焼結体が挙げられる。

[0033] 前記周期表の第2～第7周期に属し、第一イオン化エネルギーが、同一周

期の第18族元素より小さい元素としては、+1価のカチオンがより得られやすく、機械加工性により優れる点から、Cu、Ag、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr等が好適に挙げられる。

[0034] 電子親和力が高い元素としては、-1価のアニオンがより得られやすく、機械加工性により優れる点から、第17族元素が好ましい。第17族元素としては、At、I、Br、Cl、及びFが好ましい。

[0035] 第一イオン化エネルギーは、中性状態の原子から1つの電子を除去してイオン化するために必要なエネルギーである。第一イオン化エネルギーは、「シュライバー・アトキンス 無機化学（上） 第4版 第1部 基礎 1. 原子構造」に記載された第一イオン化エネルギーと同様とすることができる。第一イオン化エネルギーは、「シュライバー・アトキンス無機化学（上） 第4版 付録2」に記載された第一イオン化エネルギーの単位「eV」より、 $1\text{ eV} = 96.485\text{ kJ/mol}$ として「kJ/mol」単位に換算できる。第一イオン化エネルギーは、光電子収量分光（PYS）法によって求めることもできる。

電子親和力（EA）は、中性状態の原子に電子を1つ取り入れる際に放出されるエネルギーである。電子親和力は、イオン化ポテンシャルからエネルギーギャップの差分により測定することができる。イオン化ポテンシャルとは、化合物の分子の軌道のうち最もエネルギーの高い占有軌道と真空準位のエネルギー差と定義され、紫外光電子分光法を用いてその値が測定される。

第一イオン化エネルギー及び電子親和力としては、NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry/>) に蓄積されているデータ（Ion energetics properties から、Ionization Energy又はElectron Affinityを選択する）を利用してもよい。

第一イオン化エネルギー及び電子親和力は、+1価のカチオン又は-1価のアニオンへのなりやすさを、他の比較対象の元素と元素同士を比較できれば足りるため、測定方法は、上記したものを適宜利用できる。

[0036] キャッピング元素としては、具体的には、Cu、Ag、Li、Na、K、

Rb、Cs、Fr、At、I、Br、Cl、及びFが挙げられ、機械加工性をより向上できる点から、Cu、Ag、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、I、Br、Cl、及びFが好ましい。

ある好適な実施形態においては、キャッピング剤由来の元素が、Cu、Ag、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、At、I、Br、Cl、及びFからなる群より選択される少なくとも1つの元素を含み、前記元素のイオンが、Cu、Ag、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、I、Br、Cl、及びFからなる群より選択される少なくとも1つの+1価のカチオン又は-1価のアニオンである、ジルコニア複合焼結体が挙げられる。

他の好適な実施形態においては、キャッピング剤由来の元素又はイオンが、Ag、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、At、I、Br、Cl、及びFからなる群より選択される少なくとも1つの元素又はそのイオンを含む、ジルコニア複合焼結体が挙げられる。

キャッピング元素又はイオンは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0037] 本発明のジルコニア複合焼結体において、 ZrO_2 及び HfO_2 の合計含有率は、 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%において、78~97.5mol%であり、透光性及び強度により優れる点から、79mol%以上96mol%以下であることが好ましく、80mol%以上94mol%以下であることがより好ましく、81mol%以上93mol%以下であることがさらに好ましい。

[0038] ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤としては、例えば、酸化カルシウム(CaO)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化イットリウム(Y_2O_3)、酸化セリウム(CeO_2)、酸化スカンジウム(Sc_2O_3)、酸化ランタン(La_2O_3)、酸化エルビウム(Er_2O_3)、酸化プラセオジウム(Pr_2O_3 、 Pr_6O_{11})、酸化サマリウム(Sm_2O_3)、酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)及び酸化ツリウム(Tm_2O_3)、酸化ガリウム(Ga_2O_3)、酸化インジウム(In_2O_3)及び酸化イッテルビウム(Yb_2O_3)等の酸化物が挙げ

られ、本発明の効果がより優れ、特に審美性に優れる点から、 Y_2O_3 （イットリア）及び／又は CeO_2 が好ましい。前記安定化剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0039] 上記したように、キャッピング元素又はイオンと、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 とが一体となって作用するため、前記安定化剤の効果を損なうことがないため、前記安定化剤は、特に限定されず、本発明の効果を奏する。

[0040] 本発明のジルコニア複合焼結体において、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤の含有率は、 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%において、1～12mol%であり、十分な機械加工性が得られやすい点から、2mol%以上10mol%以下であることが好ましく、透光性及び強度により優れる点から、3mol%以上8mol%以下であることがより好ましく、3.5mol%以上7.5mol%以下であることがさらに好ましい。

ある好適な実施形態としては、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤が、 Y_2O_3 及び／又は CeO_2 を含み、 Y_2O_3 、及び CeO_2 の合計含有率が、2mol%以上10mol%以下である、ジルコニア複合焼結体が挙げられる。

他のある好適な実施形態としては、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤が、 Y_2O_3 を含み、 Y_2O_3 の含有率が、2mol%以上10mol%以下である、ジルコニア複合焼結体が挙げられる。

前記したいずれの実施形態においても、 Y_2O_3 、及び CeO_2 の含有率は、本明細書の記載の範囲内であれば適宜変更でき、例えば、透光性及び強度により優れる点から、 Y_2O_3 、及び CeO_2 の合計含有率が、2.5mol%以上10mol%以下であってもよく、3mol%以上9mol%以下であってもよい。

[0041] 本発明のジルコニア複合焼結体において、 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率は、 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%において、1～9mol%であり、1.5mol%以上8.

5 mol%以下であることが好ましく、キャッピング元素又はイオンと一体的に作用し、より優れた機械加工性を有する点から、2.5 mol%以上8 mol%以下であることがより好ましく、3 mol%以上7 mol%以下であることがさらに好ましい。Nb₂O₅及びTa₂O₅の合計含有率が、1 mol%未満である場合、十分な機械加工性が得られにくい。また、Nb₂O₅及びTa₂O₅の合計含有率が、9 mol%を超える場合、得られるジルコニア複合焼結体に欠け等が発生し、十分な物性が得られにくい。

[0042] Nb₂O₅及びTa₂O₅は、上記のように、微細構造を粗大化し、硬度を低下させる方向に作用し、キャッピング元素又はイオンと、一体となって作用し優れた快削性を付与できることに加えて、ジルコニア複合焼結体に添加される他の成分（例えば、TiO₂、Al₂O₃）との相互作用及びHIPの適用によって焼結密度を最大化して、天然歯の審美性を確保することができる。

[0043] 前記したZrO₂、HfO₂、安定化剤、Nb₂O₅及びTa₂O₅の各成分の含有率は、ZrO₂、HfO₂、安定化剤、Nb₂O₅及びTa₂O₅の合計100 mol%における割合であり、ZrO₂、HfO₂、安定化剤、Nb₂O₅及びTa₂O₅の合計は100 mol%を超えない。例えば、原料組成物がNb₂O₅を含み、Ta₂O₅を含まない場合、ZrO₂、HfO₂、安定化剤、及びNb₂O₅の各成分の含有量は、ZrO₂、HfO₂、安定化剤、及びNb₂O₅の合計100 mol%に対する含有割合を意味する。

[0044] また、安定化剤の含有率をA mol%とし、Nb₂O₅及びTa₂O₅の合計含有率をB mol%とするとき、A/Bの比率は、機械加工性の点から、0.9以上3以下であることが好ましく、0.95以上2以下であることがより好ましく、キャッピング元素又はイオンとNb₂O₅及び/又はTa₂O₅とが一体となって作用する効果が高まり、より優れた快削性を付与でき、加工用工具の消耗を抑制でき、1つの加工用工具を用いた連続的な加工によって得られる歯科用補綴物の個数をより増加させることができる点から、1以上1.6以下であることがさらに好ましい。

[0045] 本発明のある好適な実施形態としては、ZrO₂と、HfO₂と、ジルコニ

アの相転移を抑制可能な安定化剤と、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 とを含み、
、
 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100 mol%において、
 ZrO_2 及び HfO_2 の合計含有率が、78～97.5 mol%であり、
前記安定化剤の含有率が1～12 mol%であり、
 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率が1～9 mol%であり、
さらにキャッピング元素又はイオンを含み、
前記安定化剤が、 Y_2O_3 及び／又は CeO_2 を含み、
前記キャッピング元素又はイオンの含有率が、 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100 mol%に対して、0 mol%超5 mol%以下であり、
前記安定化剤の含有率をA mol%とし、 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率をB mol%とするとき、A/Bが0.9以上3以下である、ジルコニア複合焼結体が挙げられる。

[0046] 本発明のある実施形態としては、 ZrO_2 と、 HfO_2 と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 と、キャッピング元素又はイオンに加えて、さらにジルコニア強化剤を含む、ジルコニア複合焼結体が挙げられる。

ジルコニア強化剤は、 ZrO_2 と、 HfO_2 と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 とが含まれるジルコニア複合焼結体において、キャッピング元素又はイオンと一体的に作用し、焼結体における強度を向上させることができる。

[0047] ジルコニア強化剤を含むジルコニア複合焼結体においても、前記したように、 ZrO_2 及び HfO_2 の合計含有率、安定化剤の種類及び含有率、 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率、キャッピング元素又はイオンの種類及び含有率、A/Bの比率を適宜変更できる。

[0048] ジルコニア強化剤を含むジルコニア複合焼結体において、ジルコニア強化

剤の含有率は、 ZrO_2 と、 HfO_2 と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 との合計100質量%に対して、0質量%超5.0質量%以下であることが好ましく、キャッピング元素又はイオンと組み合わせた際に一体となって作用し、強度により優れる点から、0.01質量%以上4.5質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以上4.0質量%以下であることがさらに好ましい。

[0049] ジルコニア強化剤としては、 TiO_2 、 Al_2O_3 などが挙げられる。前記ジルコニア強化剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0050] ある好適な実施形態としては、ジルコニア強化剤が TiO_2 を含み、 TiO_2 の含有率が0.6~3.7質量%である、ジルコニア複合焼結体が挙げられる。

[0051] ある好適な実施形態としては、 ZrO_2 と、 HfO_2 と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、 Nb_2O_5 及び/又は Ta_2O_5 とを含み、
 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%において、
 ZrO_2 及び HfO_2 の合計含有率が、78~97.5mol%であり、
前記安定化剤の含有率が1~12mol%であり、
 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率が1~9mol%であり、
さらにキャッピング元素又はイオンを含み、
前記安定化剤が、 Y_2O_3 及び/又は CeO_2 を含み、
前記ジルコニア強化剤が TiO_2 を含み、 TiO_2 の含有率が0.6~3.7質量%であり、
前記キャッピング元素又はイオンの含有率が、 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%に対して、0mol%超5mol%以下であり、
前記安定化剤の含有率をA mol%とし、 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率をB mol%とするとき、A/Bが0.9以上3以下である、ジルコニア

複合焼結体が挙げられる。

[0052] 本発明のジルコニア複合焼結体の平均結晶粒径は、 $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、機械加工性、強度及び透光性により優れる点から、 $0.5 \sim 4.5 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。平均結晶粒径の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

平均結晶粒径は、実施例に記載の方法において、1視野分のSEM写真像に含まれる粒子の数が、50個又は100個程度となるように、粒子の数を調整して測定することができる。

[0053] ジルコニア複合焼結体の密度は、高密度ほど内部の空隙が少なく、光散乱しにくくなり、透光性が向上する点及び強度が向上する点から、 5.5 g/cm^3 以上であることが好ましく、 5.7 g/cm^3 以上であることがより好ましく、 5.9 g/cm^3 以上であることがさらに好ましい。

ジルコニア複合焼結体は、実質的には空隙が含有されていないことが特に好ましい。

複合焼結体の密度は、(複合焼結体の質量) / (複合焼結体の体積) にて算出できる。

[0054] 本発明の他の実施形態としては、 ZrO_2 と、 HfO_2 と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、 Nb_2O_5 及び/又は Ta_2O_5 とを含み、

ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%において、

ZrO_2 及び HfO_2 の合計含有率が、 $78 \sim 97.5 \text{ mol}\%$ であり、

前記安定化剤の含有率が、 $1 \sim 12 \text{ mol}\%$ であり、

Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率が、 $1 \sim 9 \text{ mol}\%$ であり、

さらにキャッピング剤を含む、原料組成物を用いて成形体を作製する工程と、

前記成形体を焼結する工程とを含む、ジルコニア複合焼結体の製造方法が挙げられる。

[0055] ジルコニア複合焼結体の原料組成物は、 ZrO_2 と、 HfO_2 と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 と、キャッピング剤とを含む。ジルコニア複合焼結体の原料組成物は、乾燥した状態であってもよく、液体を含む状態又は液体に含まれる状態であってもよい。原料組成物は、例えば、粉末、顆粒又は造粒物、ペースト、スラリー等の形態であってもよい。

[0056] 得られるジルコニア複合焼結体がキャッピング元素又はイオンを含むように、原料組成物は、キャッピング剤を含む。キャッピング剤としては、水を含む溶媒中で1価のイオン（+1価のカチオン又は-1価のアニオン）となりえる化合物であれば特に限定されず、例えば、キャッピング剤由来の元素又はイオンを含む水酸化物、塩、ハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物）、シアン化物等が挙げられる。キャッピング剤は、それぞれ1種単独で使用してもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0057] キャッピング元素又はイオンを含む水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化フランシウム等が挙げられる。

キャッピング元素又はイオンを含む塩としては、例えば、炭酸塩、炭酸水素塩、硝酸塩、次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩、塩素酸塩、過塩素酸塩、臭素酸塩、過マンガン酸塩、メタホウ酸塩、硫化物塩、シアン化塩が挙げられる。

[0058] キャッピング元素又はイオンを含む炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸フランシウム、炭酸セシウム等が挙げられる。

キャッピング元素又はイオンを含む炭酸水素塩としては、例えば、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素フランシウム、炭酸水素セシウム等が挙げられる。

キャッピング元素又はイオンを含む硝酸塩としては、例えば、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸鉄（II）、硝酸鉄（III）、硝酸コバルト（II）、硝酸マグネシウム、硝酸ガリウム、硝酸イットリウム（II）

1)、硝酸ランタン(III)、硝酸プラセオジウム、硝酸ネオジウム(III)、硝酸マンガン(II)、硝酸ユウロピウム、硝酸銅(II)、硝酸トリウム、硝酸アルミニウム、硝酸ニッケル(II)、硝酸クロム(III)、硝酸チタン(IV)、硝酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム(IV)水和物($ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$)、硝酸セリウム(III)、硝酸スズ、硝酸ビスマス(III)、硝酸スカンジウム(III)、硝酸インジウム(III)、硝酸ハフニウム(IV)等が挙げられる。

キャッピング元素又はイオンを含む次亜塩素酸塩としては、例えば、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム等が挙げられる。

キャッピング元素又はイオンを含む亜塩素酸塩としては、例えば、亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウム、亜塩素酸リチウム、亜塩素酸カルシウム、亜塩素酸マグネシウム、亜塩素酸バリウム、亜塩素酸銅(II)、亜塩素酸銅(III)、亜塩素酸銀、亜塩素酸ニッケル等が挙げられる。

キャッピング元素又はイオンを含む塩素酸塩としては、例えば、塩素酸カルシウム、塩素酸バリウム、塩素酸コバルト、塩素酸ニッケル、塩素酸マグネシウム、塩素酸亜鉛、塩素酸銅等が挙げられる。

キャッピング元素又はイオンを含む過塩素酸塩としては、例えば、過塩素酸鉄(III)、過塩素酸バリウム、過塩素酸カルシウム、過塩素酸コバルト、過塩素酸ニッケル、過塩素酸マグネシウム、過塩素酸ベリリウム、過塩素酸アルミニウム、過塩素酸セリウム等が挙げられる。

キャッピング元素又はイオンを含む臭素酸塩としては、例えば、臭素酸ネオジウム、臭素酸ランタン、臭素酸プラセオジウム等が挙げられる。

キャッピング元素又はイオンを含む過マンガン酸塩としては、例えば、過マンガン酸カルシウム(VII)、過マンガン酸カリウム(VII)、過マンガン酸ナトリウム(VII)等が挙げられる。

キャッピング元素又はイオンを含むメタホウ酸塩としては、例えば、メタホウ酸ナトリウム、メタホウ酸バリウム等が挙げられる。

キャッピング元素又はイオンを含む硫化物塩としては、例えば、硫化銅(

1) 等が挙げられる。

キャッピング元素又はイオンを含むシアン化塩としては、例えば、シアン化バリウム、シアン化ナトリウム、シアン化カリウム、シアン化カルシウム等が挙げられる。

[0059] キャッピング元素又はイオンを含むフッ化物としては、例えば、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム、フッ化セシウム、フッ化フランシウム、フッ化ベリリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、フッ化スカンジウム(III)、フッ化イットリウム(III)、フッ化ランタン(III)、フッ化セリウム(III)、フッ化ネオジム(III)、フッ化チタン(III)、フッ化チタン(IV)、フッ化ジルコニウム(IV)、フッ化ハフニウム(IV)、フッ化タンタル(V)、フッ化マンガン(II)、フッ化マンガン(III)、フッ化鉄(II)、フッ化鉄(III)、フッ化銅(II)、フッ化亜鉛(II)、フッ化アルミニウム、フッ化クロム(III)、フッ化ビスマス(III)、フッ化インジウム(III)、フッ化スズ(II)等が挙げられる。

[0060] キャッピング元素又はイオンを含む塩化物としては、例えば、オキシ塩化ジルコニウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ルビジウム、塩化セシウム、塩化フランシウム、塩化ベリリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化スカンジウム(III)、塩化イットリウム(III)、塩化ランタン(III)、塩化セリウム(III)、塩化プラセオジム、塩化ネオジム(III)、塩化サマリウム、塩化ユウロピウム、塩化チタン(III)、塩化チタン(IV)、塩化ジルコニウム(IV)、塩化ハフニウム(IV)、塩化タンタル(V)、塩化マンガン、塩化鉄(II)、塩化鉄(III)、塩化コバルト(II)、塩化ニッケル(II)、塩化銅(II)、塩化銅(III)、塩化亜鉛(II)、塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化ビスマス(III)、塩化インジウム(III)、塩化インジウム(IV)、塩化スズ(II)等が挙

げられる。

[0061] キャッピング元素又はイオンを含む臭化物としては、例えば、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化ルビジウム、臭化セシウム、臭化フランシウム、臭化ベリリウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、臭化ストロンチウム、臭化バリウム、臭化スカンジウム（ III ）、臭化イットリウム（ III ）、臭化セリウム（ III ）、臭化ネオジム（ III ）、臭化チタン（ IV ）、臭化ジルコニウム（ IV ）、臭化タンタル（ V ）、臭化マンガン（ II ）、臭化鉄（ II ）、臭化鉄（ III ）、臭化コバルト（ II ）、臭化ニッケル（ II ）、臭化銅（ I ）、臭化銅（ II ）、臭化亜鉛（ II ）、臭化クロム（ III ）、臭化ビスマス（ III ）、臭化バナジウム（ III ）、臭化インジウム（ III ）、臭化スズ等が挙げられる。

[0062] キャッピング元素又はイオンを含むヨウ化物としては、例えば、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ルビジウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化フランシウム、ヨウ化ベリリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化ストロンチウム、ヨウ化バリウム、ヨウ化スカンジウム（ III ）、ヨウ化イットリウム（ III ）、ヨウ化ランタン（ III ）、ヨウ化セリウム（ III ）、ヨウ化ネオジム（ III ）、ヨウ化チタン（ IV ）、ヨウ化ジルコニウム（ IV ）、ヨウ化ハフニウム（ IV ）、ヨウ化タンタル（ V ）、ヨウ化マンガン（ II ）、ヨウ化鉄（ II ）、ヨウ化鉄（ III ）、ヨウ化コバルト（ II ）、ヨウ化ニッケル（ II ）、ヨウ化銅（ I ）、ヨウ化亜鉛（ II ）、ヨウ化アルミニウム、ヨウ化クロム（ III ）、ヨウ化バナジウム（ III ）、ヨウ化ビスマス（ III ）、ヨウ化インジウム（ III ）、ヨウ化スズ（ II ）、ヨウ化スズ（ IV ）等のヨウ化物が挙げられる。

[0063] ZrO_2 と、 HfO_2 については、市販のジルコニア粉末を使用することができる。

市販品としては、例えば、ジルコニア粉末（商品名「Z p e x（登録商標）」（ Y_2O_3 の含有率：3 mol%）、「Z p e x（登録商標）4」（ Y_2O

Y_2O_3 の含有率：4 mol%）、「Zpex（登録商標）4 Smile（登録商標）」（ Y_2O_3 の含有率：5.5 mol%）、「TZ-3Y」（ Y_2O_3 の含有率：3 mol%）、「TZ-3YS」（ Y_2O_3 の含有率：3 mol%）、「TZ-4YS」（ Y_2O_3 の含有率：4 mol%）、「TZ-6Y」（ Y_2O_3 の含有率：6 mol%）、「TZ-6YS」（ Y_2O_3 の含有率：6 mol%）、「TZ-8YS」（ Y_2O_3 の含有率：8 mol%）、「TZ-10YS」（ Y_2O_3 の含有率：10 mol%）、「TZ-3Y-E」（ Y_2O_3 の含有率：3 mol%）、「TZ-3YS-E」（ Y_2O_3 の含有率：3 mol%）、「TZ-3YB-E」（ Y_2O_3 の含有率：3 mol%）、「TZ-3YSB-E」（ Y_2O_3 の含有率：3 mol%）、「TZ-3YB」（ Y_2O_3 の含有率：3 mol%）、「TZ-3YSB」（ Y_2O_3 の含有率：3 mol%）、「TZ-3Y2OAB」（ Y_2O_3 の含有率：3 mol%）、「TZ-8YSB」（ Y_2O_3 の含有率：8 mol%）、「TZ-0」（ Y_2O_3 の含有率：0 mol%）；以上、東ソー株式会社製）等が挙げられる。前記市販のジルコニア粉末には、 HfO_2 も含まれている。市販品としては、 Y_2O_3 も含まれているものを使用することもできる。ジルコニア粉末としては、本発明の原料組成物には、前記市販品のTZシリーズ（商品名の一部に「TZ」を含む）のように、 Y_2O_3 を均一に分散固溶させたジルコニア粉末を使用することもできる。

[0064] ジルコニア粉末の製造方法に特に制限はなく、例えば、粗粒子を粉砕して微粉化するブレイクダウンプロセス、原子又はイオンから核形成及び成長過程により合成するビルディングアッププロセスなどの公知の方法を採用することができる。

[0065] 前記原料組成物におけるジルコニア粉末の種類は特に限定されず、ジルコニア粉末が、 ZrO_2 と、 HfO_2 とを含み、安定化剤を含まない場合又は必要に応じて安定化剤の含有率を増加させる場合、別途安定化剤の粒子を添加できる。安定化剤の粒子は、ジルコニア複合焼結体に含まれる安定化剤の含有率が前記した所定の範囲に調整できればよく、特に限定されない。

安定化剤の粒子は、例えば、市販品を用いてもよく、市販品の粉末を公知の粉碎混合装置（ボールミル等）で粉碎してから使用してもよい。

[0066] 前記安定化剤は、 ZrO_2 及び HfO_2 に対して固溶していない安定化剤、 ZrO_2 及び HfO_2 に対して固溶している安定化剤のいずれも用いることができる。

ある好適な実施形態においては、前記原料組成物において、目的とするジルコニア複合焼結体が容易に得られる一因となる点から、安定化剤（好適には、 Y_2O_3 ）が、 ZrO_2 及び HfO_2 に対して固溶していない安定化剤を含むジルコニア複合焼結体の製造方法が挙げられる。安定化剤がジルコニアに固溶されていないものを含むことは、例えば、X線回折（XRD；X-Ray Diffraction）パターンによって確認できる。

[0067] 原料組成物又は成形体のXRDパターンにおいて、安定化剤に由来するピークが確認された場合には、原料組成物又は成形体中において ZrO_2 及び HfO_2 に固溶されていない安定化剤が存在していることになる。

安定化剤の全量が ZrO_2 及び HfO_2 に固溶している場合には、基本的に、XRDパターンにおいて安定化剤に由来するピークは確認されない。ただし、安定化剤の結晶状態等の条件によっては、XRDパターンに安定化剤のピークが存在していない場合であっても、安定化剤が ZrO_2 及び HfO_2 に固溶されていないこともあり得る。

[0068] 安定化剤が、 ZrO_2 及び HfO_2 に対して固溶していない安定化剤を含む場合について、安定化剤がイットリアを例として、以下に説明する。

[0069] 本発明の原料組成物又は成形体において、 ZrO_2 及び HfO_2 に固溶されていないイットリア（以下において「未固溶イットリア」ということがある）の存在率 f_y は、以下の数式（1）に基づいて算出することができる。

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

（式中、 f_y は未固溶イットリアの割合（%）を表し、XRD測定において、 I_{28} は単斜晶系のメインピークが現れる $2\theta = 28^\circ$ 付近のピークの面積強度を表し、 I_{29} はイットリアのメインピークが現れる $2\theta = 29^\circ$ 付近のピ

ークの面積強度を表し、 I_{30} は正方晶系又は立方晶系のメインピークが現れる $2\theta = 30^\circ$ 付近のピーク的面積強度を表す。)

[0070] また、イットリア以外の安定化剤を併せて用いる場合、 I_{29} の代わりに他の安定化剤のピークを代入することによって、イットリア以外の安定化剤の未固溶存在率の算出にも適用することができる。

[0071] 未固溶イットリアの存在率 f_y は、目的とするジルコニア複合焼結体が容易に得られやすいなどの観点から、0%より大きいことが好ましく、1%以上であることがより好ましく、2%以上であることがさらに好ましく、3%以上であることが特に好ましい。未固溶イットリアの存在率 f_y の上限は、例えば25%以下であってもよいが、好適には原料組成物又は成形体におけるイットリアの含有率に依存する。

[0072] 例えば、本発明の原料組成物又は成形体におけるイットリアの含有率が3m o 1%以上8m o 1%以下である場合、以下のとおりである。

イットリアの含有率が3m o 1%以上4.5m o 1%未満であるとき、 f_y は15%以下とすることができる。イットリアの含有率が4.5m o 1%以上5.8m o 1%未満であるとき、 f_y は20%以下とすることができる。イットリアの含有率が5.8m o 1%以上8m o 1%以下であるとき、 f_y は25%以下とすることができる。

[0073] 例えば、イットリアの含有率が3m o 1%以上4.5m o 1%未満であるとき、 f_y は2%以上であることが好ましく、3%以上であることがより好ましく、4%以上であることがさらに好ましく、5%以上であることが特に好ましい。

イットリアの含有率が4.5m o 1%以上5.8m o 1%未満であるとき、 f_y は3%以上であることが好ましく、4%以上であることがより好ましく、5%以上であることがさらに好ましく、6%以上であることがよりさらに好ましく、7%以上であることが特に好ましい。

イットリアの含有率が5.8m o 1%以上8m o 1%以下であるとき、 f_y は4%以上であることが好ましく、5%以上であることがより好ましく、6

%以上であることがさらに好ましく、7%以上であることがよりさらに好ましく、8%以上であることが特に好ましい。

[0074] 本発明の原料組成物又は成形体においては、該安定化剤の全部が ZrO_2 及び HfO_2 に固溶されていなくてもよい。なお、本発明において、安定化剤が固溶するとは、例えば、安定化剤に含まれる元素（原子）が ZrO_2 及び HfO_2 に固溶することをいう。

[0075] 本発明の原料組成物に添加する Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 は、ジルコニア複合焼結体に含まれる Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 の含有率が前記した所定の範囲に調整できればよく、特に限定されない。 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 は、特に限定されず、例えば、市販品を用いてもよく、市販品の粉末を公知の粉碎混合装置（ボールミル等）で粉碎してから使用してもよい。

[0076] 原料組成物を作製する工程としては、例えば、前記原料組成物の各原料（ ZrO_2 と、 HfO_2 と、安定化剤と、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 と、キャッピング剤（例えば、水を含む溶媒中で1価のイオンとなりえる化合物）と、さらに必要に応じてジルコニア強化剤と）を、水を含む溶媒中で湿式混合して原料組成物を得る方法等が挙げられる。

[0077] 前記各原料を、水を含む溶媒中で湿式混合する方法は、特に限定されず、例えば、各原料を公知の粉碎混合装置（ボールミル等）で湿式粉碎混合してスラリーを形成し、その後、スラリーを乾燥させて造粒し、顆粒状の原料組成物を作製してもよい。

[0078] 湿式混合工程において、バインダー、可塑剤、分散剤、乳化剤、消泡剤、pH調整剤、潤滑剤などの添加剤をさらに含んでもよい。添加剤は、それぞれ1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0079] 前記バインダーは、 ZrO_2 と、 HfO_2 と、 Y_2O_3 と、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 と、キャッピング剤との混合物からなる一次粉末を水に添加してスラリーとした後に、粉碎した該スラリーに後から添加してもよい。

[0080] 前記バインダーは、特に限定されず、公知のものを使用することができる。バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール系バインダー、アク

リル系バインダー、ワックス系バインダー（パラフィンワックス等）、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルブチラール、ポリメタクリル酸メチル、エチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、アタクチックポリプロピレン、メタクリル樹脂等が挙げられる。

[0081] 可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ジブチルフタル酸等が挙げられる。

[0082] 分散剤としては、例えば、ポリカルボン酸アンモニウム（クエン酸三アンモニウム等）、ポリアクリル酸アンモニウム、アクリル共重合体樹脂、アクリル酸エステル共重合体、ポリアクリル酸、ベントナイト、カルボキシメチルセルロース、アニオン系界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸エステル等のポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル等）、非イオン系界面活性剤、オレイングリセリド、アミン塩型界面活性剤、オリゴ糖アルコール、ステアリン酸などが挙げられる。

[0083] 乳化剤としては、例えば、アルキルエーテル、フェニルエーテル、ソルビタン誘導体などが挙げられる。

[0084] 消泡剤としては、例えば、アルコール、ポリエーテル、シリコーン、ワックスなどが挙げられる。

[0085] pH調整剤としては、例えば、アンモニア、アンモニウム塩（水酸化テトラメチルアンモニウム等の水酸化アンモニウムを含む）などが挙げられる。

[0086] 潤滑剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ワックスなどが挙げられる。

[0087] 湿式混合に用いる溶媒としては、水を含む限り特に限定されず、有機溶媒を使用し、水と有機溶媒の混合溶媒を使用してもよく、水のみを使用してよい。有機溶媒としては、例えば、アセトン、エチルメチルケトンなどのケトン溶媒；エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチ

レングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、1,2-ペンタジオール、1,2-ヘキサジオール、1,2-オクタジオールなどのアルコール溶媒などが挙げられる。

[0088] 本発明において用いられるジルコニア複合焼結体の原料組成物は、本発明の効果奏する限り、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、キャッピング剤、さらに必要に応じてジルコニア強化剤以外の他の成分を含有してもよい。該他の成分としては、例えば、着色剤（顔料、及び複合顔料）、蛍光剤、 SiO_2 等が挙げられる。他の成分は、それぞれ1種単独で使用してもよく、2種以上を混合してもよい。

[0089] 前記顔料としては、例えば、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Y、Zr、Sn、Sb、Bi、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb及びErからなる群から選択される少なくとも1つの元素の酸化物（具体的には、 NiO 、 Cr_2O_3 等）が挙げられ、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Y、Zr、Sn、Sb、Bi、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、及びTbからなる群から選択される少なくとも1つの元素の酸化物が好ましく、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Y、Zr、Sn、Sb、Bi、Ce、Sm、Eu、Gd、及びTbからなる群から選択される少なくとも1つの元素の酸化物がより好ましい。ただし、顔料から、 Y_2O_3 及び CeO_2 を除いてもよい。

[0090] 前記複合顔料としては、例えば、 $(Zr, V)O_2$ 、 $Fe(Fe, Cr)_2O_4$ 、 $(Ni, Co, Fe)(Fe, Cr)_2O_4 \cdot ZrSiO_4$ 、 $(Co, Zn)Al_2O_4$ 等が挙げられる。

[0091] 前記蛍光剤としては、例えば、 $Y_2SiO_5:Ce$ 、 $Y_2SiO_5:Tb$ 、 $(Y, Gd, Eu)BO_3$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $YAG:Ce$ 、 $ZnGa_2O_4:Zn$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 等が挙げられる。

[0092] 次に、得られた原料組成物を成形して、成形体を作製する。成形方法は、特に限定されず、公知の方法（例えば、プレス成形等）を使用することがで

きる。

[0093] 原料組成物をプレス成形する工程を有する方法によりジルコニア成形体を製造する場合において、プレス成形の具体的な方法に特に制限はなく、公知のプレス成形機を用いて行うことができる。プレス成形の具体的な方法としては、例えば、一軸プレスなどが挙げられる。

[0094] プレス圧は、目的とする成形体のサイズ、開気孔率、2軸曲げ強さ、原料粉末の粒子径により適宜最適な値が設定され、通常は5 MPa以上1000 MPa以下である。前記製造方法における成形時のプレス圧を高くすることによって、得られる成形体の気孔がより埋まり、開気孔率を低く設定でき、成形体の密度を上げることができる。また、得られるジルコニア成形体の密度を上げるため、一軸プレスした後に冷間等方圧加圧（CIP）処理をさらに施してもよい。

[0095] 次に、得られた成形体を焼結する。

「成形体」とは、半焼結状態（仮焼状態）、焼結状態のいずれにも至っていないものを意味する。すなわち、成形体は、成形により成形体とした後に未焼成である点で、仮焼体及び焼結体とは区別される。

ジルコニア複合焼結体を得るための焼結温度（最高焼結温度）は、例えば、1300℃以上が好ましく、1350℃以上がより好ましく、1400℃以上がさらに好ましく、1450℃以上がよりさらに好ましく、1500℃以上が特に好ましい。また、該焼結温度は、例えば、1680℃以下が好ましく、1650℃以下がより好ましく、1600℃以下がさらに好ましい。本発明のジルコニア複合焼結体の製造方法としては、成形体を最高焼結温度1300～1680℃で焼成することが好ましい。前記最高焼結温度は、大気中での温度であることが好ましい。

[0096] 最高焼結温度における保持時間（係留時間）は、温度にもよるが、30時間以下が好ましく、20時間以下がより好ましく、10時間以下がさらに好ましく、5時間以下がよりさらに好ましく、3時間以下が特に好ましく、2時間以下が最も好ましい。さらに、該保持時間は25分以下、20分以下、

又は15分以下とすることもできる。また、該保持時間は1分以上が好ましく、5分以上がより好ましく、10分以上がさらに好ましい。本発明の製造方法によれば、安定化剤の含有率に応じて、曲げ強さ、透光性、及び機械加工性において優れるジルコニア複合焼結体を作製できる。また、本発明の効果を得られる限り、焼結時間を短縮してもよい。焼結時間を短縮することにより、生産効率を高めるとともに、エネルギーコストを低減させることができる。

[0097] 本発明のジルコニア複合焼結体の製造方法において、前記成形体を焼結する際、昇温速度は特に限定されず、0.1℃/分以上であることが好ましく、0.2℃/分以上であることがより好ましく、0.5℃/分以上であることがさらに好ましい。また、昇温速度は、50℃/分以下であることが好ましく、30℃/分以下であることがより好ましく、20℃/分以下であることがさらに好ましい。昇温速度が上記下限以上であることにより生産性が向上する。

[0098] 前記成形体を焼結する工程には、一般的な歯科ジルコニア用焼成炉を使用することができる。歯科ジルコニア用焼成炉としては、市販品を用いてもよい。市販品としては、ノリタケ カタナ（登録商標） F-1、F-1N、F-2（以上、SK メディカル電子株式会社）等が挙げられる。

[0099] さらに、成形体を焼結する工程は、前記した最高焼結温度における焼結以外に、熱間静水圧プレス（Hot Isostatic Pressing；HIP）処理する工程を含むことが好ましい。HIP処理によって、ジルコニア複合焼結体の透光性及び強度をさらに向上させることができる。

[0100] 以下において、前記した最高焼結温度における焼結によって得られる焼結体を「一次焼結体」と称し、HIP処理後の焼結体を「HIP処理焼結体」と称する。

[0101] HIP処理は、公知の熱間静水圧プレス（HIP）装置を用いて行うことができる。

[0102] HIP処理の温度は、特に限定されないが、強度が高い緻密なジルコニア

複合焼結体を得ることができることなどから、HIP温度は、1200℃以上であることが好ましく、1300℃以上であることがより好ましく、1400℃以上であることがさらに好ましい。また、HIP温度は、1700℃以下であることが好ましく、1650℃以下であることがより好ましく、1600℃以下であることがさらに好ましい。

[0103] 本発明のジルコニア複合焼結体の製造方法において、前記一次焼結体をHIP処理する際、HIP圧力は特に限定されず、強度が高い緻密な焼結体を得ることができることなどから、HIP圧力は、100MPa以上であることが好ましく、125MPa以上であることがより好ましく、130MPa以上であることがさらに好ましい。また、HIP圧力の上限は特に限定されないが、例えば、400MPa以下、300MPa以下、さらには200MPa以下とすることができる。

[0104] 本発明のジルコニア複合焼結体の製造方法において、前記一次焼結体をHIP処理する際、昇温速度は特に限定されず、0.1℃/分以上であることが好ましく、0.2℃/分以上であることがより好ましく、0.5℃/分以上であることがさらに好ましい。また、昇温速度は、50℃/分以下であることが好ましく、30℃/分以下であることがより好ましく、20℃/分以下であることがさらに好ましい。昇温速度が上記下限以上であることにより生産性が向上する。

[0105] 本発明のジルコニア複合焼結体の製造方法において、前記一次焼結体をHIP処理する際、HIP時間は特に限定されず、強度が高い緻密なジルコニア複合焼結体を得ることができることなどから、HIP処理の時間は、5分以上であることが好ましく、10分以上であることがより好ましく、30分以上であることがさらに好ましい。また、HIP処理の時間は、10時間以下であることが好ましく、6時間以下であることがより好ましく、3時間以下であることがさらに好ましい。

[0106] 本発明のジルコニア複合焼結体の製造方法において、前記一次焼結体をHIP処理する際、圧力媒体は特に限定されず、ジルコニアへの影響が低い観

点から、圧力媒体は、酸素、3%水素を含む酸素、空気、及び不活性ガス（例えば窒素、アルゴン等）からなる群から選ばれる少なくとも1種を選択できる。

酸素混合ガス雰囲気下で、前記一次焼結体をHIP処理する場合、酸素濃度は、特に限定されないが、例えば、0%超20%以下とすることができる。

酸素混合ガスを使用する場合における酸素以外のガスとしては、不活性ガス（例えば窒素、アルゴン等）の少なくとも1種を選択できる。

[0107] 本発明のジルコニア複合焼結体の製造方法において、前記HIP処理の際に不活性ガスを使用する等、還元雰囲気にて行くと、酸素欠陥により黒変が生じることがある。その場合、黒変を取り除くため、前記HIP処理する工程後に、1650℃以下で大気中又は酸素過剰雰囲気にて熱処理する工程（以下、「焼き戻し処理」とも称する）を含むことが好ましく、効率的に熱処理を行う観点から、酸素過剰雰囲気にて行うことがより好ましい。「酸素過剰雰囲気」とは、酸素濃度が大気中より多いことを意味する。酸素過剰雰囲気としては、酸素濃度21%超100%以下であれば特に限定されず、この範囲から適宜選択できる。例えば、酸素濃度100%としてもよい。

[0108] 本発明のジルコニア複合焼結体は、本発明の効果を奏する限り、特に限定されず、一次焼結体であってもよく、HIP処理焼結体であってもよく、焼き戻し処理後の焼結体であってもよい。

ある好適な実施形態としては、焼き戻し処理後の焼結体であるジルコニア複合焼結体が挙げられる。

[0109] ジルコニア複合焼結体の審美性（例えば、歯科用補綴物のシェード）に応じて、大気中又は酸素過剰雰囲気における熱処理の温度は、適宜変更できる。

ある好適な実施形態においては、大気中又は酸素過剰雰囲気における熱処理の温度は、ジルコニア複合焼結体の審美性の点から、1650℃以下であることが好ましく、1600℃以下であることがより好ましく、1550℃

以下であることがさらに好ましい。

他の好適な実施形態においては、大気中又は酸素過剰雰囲気における熱処理の温度は、ジルコニア複合焼結体の審美性の点から、1400℃以下であることが好ましく、1300℃以下であることがより好ましく、1200℃以下であることがさらに好ましい。

さらに、いずれの実施形態においても、該熱処理の温度は、500℃以上であることが好ましく、600℃以上であることがより好ましく、700℃以上であることがさらに好ましい。

[0110] 前記焼き戻し処理には、一般的な歯科ジルコニア用焼成炉を使用することができる。歯科ジルコニア用焼成炉としては、市販品を用いてもよい。市販品としては、ノリタケ カタナ（登録商標） F-1、F-1N、F-2（以上、SK メディカル電子株式会社）等が挙げられる。

[0111] 本発明のジルコニア複合焼結体は、焼結体であるにもかかわらず、機械加工性に優れるため、半焼結状態の仮焼体のミルブランクの状態ですべて機械加工したのち、焼結させて焼結体とする必要がない。

一方、ジルコニア複合焼結体の製造方法としては、前記原料組成物を用いて得られる成形体を仮焼して半焼結状態の仮焼体として製造し、未加工の仮焼体を機械加工してから、焼結体とする製造方法としてもよい。

[0112] ある他の実施形態としては、前記原料組成物を用いて成形体を作製する工程と、得られた成形体を仮焼して、ジルコニア仮焼体を得る工程（仮焼工程）と、ジルコニア仮焼体を焼結する工程とを含む、ジルコニア複合焼結体の製造方法が挙げられる。

[0113] 仮焼工程における焼成温度（仮焼温度）は、ブロック化を確実にするため、例えば、800℃以上が好ましく、900℃以上がより好ましく、950℃以上がさらに好ましい。

また、仮焼温度は、例えば、1200℃以下が好ましく、1150℃以下がより好ましく、1100℃以下がさらに好ましい。仮焼温度としては、例えば、800℃～1200℃であることが好ましい。このような仮焼温度で

あれば、仮焼工程において安定化剤の固溶は大きく進行しないと考えられる。

[0114] 本発明のジルコニア仮焼体は、 ZrO_2 粒子同士がネッキング（固着）しており、 ZrO_2 粒子（粉末）が完全には焼結していない状態（半焼結状態）であるものを意味する。

[0115] ジルコニア仮焼体の密度は 2.7 g/cm^3 以上が好ましい。また、ジルコニア仮焼体の密度は 4.0 g/cm^3 以下が好ましく、 3.8 g/cm^3 以下がより好ましく、 3.6 g/cm^3 以下がさらに好ましい。この密度範囲にある場合、加工を容易に行うことができる。仮焼体の密度は、例えば、（仮焼体の質量）／（仮焼体の体積）として算出することができる。

[0116] また、ジルコニア仮焼体の3点曲げ強さは、 $15\sim 70\text{ MPa}$ が好ましく、 $18\sim 60\text{ MPa}$ がより好ましく、 $20\sim 50\text{ MPa}$ がさらに好ましい。

前記曲げ強さは、厚み 5 mm ×幅 10 mm ×長さ 50 mm の試験片を用い、試験片のサイズ以外はISO 6872:2015に準拠して測定することができる。該試験片の面及びC面（試験片の角を 45° の角度で面取りした面）は、600番のサンドペーパーで長手方向に面仕上げする。該試験片は、最も広い面が鉛直方向（荷重方向）を向くように配置する。曲げ試験測定において、スパンは 30 mm 、クロスヘッドスピードは 1.0 mm/分 とする。

[0117] ジルコニア仮焼体を焼結する工程は、前記した成形体を焼結する工程と同様の方法及び条件（温度、圧力等）で行うことができる。そのため、ジルコニア仮焼体を用いる製造方法の実施形態においては、「成形体」を「仮焼体」に読み替えることもできる。

[0118] 本発明のジルコニア複合焼結体は強度に優れる。本発明のジルコニア複合焼結体の2軸曲げ強さは、 300 MPa 以上であることが好ましく、 350 MPa 以上であることがより好ましく、 400 MPa 以上であることがさらに好ましく、 450 MPa 以上であることがよりさらに好ましく、 500 MPa 以上であることが特に好ましい。本発明のジルコニア複合焼結体がこの

ような2軸曲げ強さを有することで、例えば歯科用補綴物として用いた際に口腔内での破折などを抑制することができる。当該2軸曲げ強さの上限に特に制限はないが、当該2軸曲げ強さは、例えば、1200MPa以下、さらには1000MPa以下とすることができる。なお、ジルコニア複合焼結体の2軸曲げ強さは、ISO 6872:2015に準拠して測定できる。

[0119] 本発明のジルコニア複合焼結体は高い透光性を有していることが好ましい。透光性は、 ΔL^* で評価できる。透光性に関して、具体的には、本発明のジルコニア複合焼結体は、直径15mm、厚さ1.2mmにおける ΔL^* が10以上であることが好ましく、12以上であることがより好ましく、13以上であることがさらに好ましく、14以上であることが特に好ましい。当該 ΔL^* が上記のような範囲内であることにより、透光性の高いジルコニア複合焼結体を得られる。

[0120] ΔL^* は、同一の試料における白背景での明度（第1の L^* 値）と、黒背景での明度（第2の L^* 値）との差を意味する。具体的には、白背景での L^* 値（JIS Z 8781-4:2013 測色-第4部: CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 色空間）と、黒背景での L^* 値の差を意味する。白背景とは、JIS K 5600-4-1:1999第4部第1節に記載の隠ぺい率試験紙の白部を意味し、黒背景とは、前記隠ぺい率試験紙の黒部を意味する。

[0121] ΔL^* の上限に特に制限はないが、例えば、25以下、審美性の点から、さらには20以下とすることができる。

[0122] なお、ジルコニア複合焼結体の直径15mm、厚さ1.2mmにおける ΔL^* は分光測色計を用いて測定でき、例えば、歯科用測色装置（「クリスタルアイ CE100-CE/JP」、7band LED光源、解析ソフト「クリスタルアイ」（オリンパス株式会社製））を用い、測定できる。

[0123] ある別の実施形態としては、

ZrO₂と、HfO₂と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、Nb₂O₅及び/又はTa₂O₅とを含み、

ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100 mol%において、

ZrO_2 及び HfO_2 の合計含有率が、73～97.5 mol%であり、前記安定化剤の含有率が1～25 mol%であり、

Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率が1～9 mol%であり、

さらにキャッピング剤由来の元素又はイオンを含み、

厚み1.2 mmの試料にて測定した $L^*a^*b^*$ 表色系の白背景での b^* 値が5以上である、ジルコニア複合焼結体（以下、「 b^* 値が5以上であるジルコニア複合焼結体」とも称する）が挙げられる。

[0124] 歯科治療においては、患者の希望によって、白味が強い歯科用補綴物、より天然歯の色に近い歯科用補綴物など、異なる色味が求められることがある。このような場合に応じて、歯科用シェードガイドに基づいて、患者の要望に応じた色味を有する歯科用補綴物が製造される。天然歯は、黄色味を有するものの、 ZrO_2 の焼結体はほとんど黄色味を有しないため、顔料又は CeO_2 の添加により、黄色味を付与することになる。一方、顔料又は CeO_2 の添加量によっては、透光性及び／又は強度が低下することがある。

[0125] 前記 b^* 値が5以上であるジルコニア複合焼結体においては、歯科用として好適な強度と透光性を有し、かつ機械加工性に優れることに加えて、黄色味を与えるための顔料又は安定化剤の CeO_2 を加えなくとも既にシェードガイドに近い黄色味を帯びているため、顔料又は CeO_2 を加える必要がなく、顔料又は CeO_2 の添加により、透光性及び／又は強度が低下することを防ぐことができる。

[0126] 前記 b^* 値が5以上であるジルコニア複合焼結体において、前記安定化剤の種類、キャッピング剤由来の元素又はイオンの種類については、前記した実施形態と同様のものが挙げられる。

ある好適な実施形態としては、本発明の効果がより優れ、特に審美性に優れる点から、前記 b^* 値が5以上であり、前記安定化剤が Y_2O_3 （イットリウム）及び／又は CeO_2 であるジルコニア複合焼結体が挙げられる。

[0127] 前記 b^* 値が5以上であるジルコニア複合焼結体においては、 ZrO_2 及び HfO_2 の合計含有率は、 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%において、73~97.5mol%であり、透光性及び強度により優れる点から、74mol%以上96mol%以下であることが好ましく、75mol%以上94mol%以下であることがより好ましく、75.5mol%以上93mol%以下であることがさらに好ましい。

[0128] 前記 b^* 値が5以上であるジルコニア複合焼結体においては、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤の含有率は、 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%において、1~25mol%であり、2mol%以上20mol%以下であることが好ましく、透光性及び強度により優れる点から、3mol%以上10mol%以下であることがより好ましく、3.5mol%以上8mol%以下であることがさらに好ましい。

前記安定化剤の含有率は、前記 b^* 値が5以上であるジルコニア複合焼結体においては、前記した実施形態と異なり、12mol%を超えていてもよい。例えば、前記 b^* 値が5以上であるジルコニア複合焼結体においては、例えば、 Y_2O_3 が3.5mol%以上8mol%以下であり、 Y_2O_3 以外の安定化剤が1mol%以上10mol%以下であってもよい。

[0129] 前記 b^* 値が5以上であるジルコニア複合焼結体においては、 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率は、 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%において、1~9mol%であり、1.5mol%以上8.5mol%以下であることが好ましく、キャッピング元素又はイオンと一体的に作用し、より優れた機械加工性を有する点から、2.5mol%以上8mol%以下であることがより好ましく、3mol%以上7mol%以下であることがさらに好ましい。 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率が、1mol%未満である場合、十分な機械加工性が得られにくい。また、 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率が、9mol%を超える場合、

得られるジルコニア複合焼結体に欠け等が発生し、十分な物性が得られにくい。

[0130] 前記 b^* 値としては、天然歯の有する黄色味により近いことから、5.5以上が好ましく、6.0以上がより好ましく、8.0以上がさらに好ましく、9.0以上が特に好ましい。

b^* 値の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0131] 前記 b^* 値が5以上であるジルコニア複合焼結体の製造においては、 ZrO_2 と、 HfO_2 と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤（好適には、 Y_2O_3 ）と、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 とを含み、 ZrO_2 及び HfO_2 に対して安定化剤の少なくとも一部が固溶している原料組成物を用いる。

このような安定化剤の少なくとも一部が固溶している原料組成物を用いると、焼結過程で安定化剤のイオン（例えば、 Y^{3+} ）が粒界に偏析した後、局所に偏在して熱安定な立方晶が生成する。

本発明では、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 、キャッピング剤由来の元素又はイオン（例えば、 Na^+ ）の存在下で、安定化剤の少なくとも一部が固溶している原料組成物を用いたことにより、結晶粒界の安定化剤のイオン（例えば、 Y^{3+} ）と、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 、キャッピング剤由来の元素又はイオン（例えば、 Na^+ ）が反応して、黄色に呈色すると推定される。

[0132] 前記 b^* 値が5以上であるジルコニア複合焼結体においては、キャッピング剤由来の元素又はイオンが、 Cu 、 Ag 、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 F 及びこれらのイオンが好ましく、 Li 、 Na 、 K 及びこれらのイオンがより好ましい。

[0133] 前記 b^* 値が5以上であるジルコニア複合焼結体においては、0mol%超5mol%以下であることが好ましく、機械加工性により優れ、1つの加工用工具で連続して加工できる歯科用補綴物の個数をより増加できる点から、0.05mol%以上3mol%以下であることがより好ましく、0.06mol%以上2.5mol%以下であることがさらに好ましく、0.07mol%以上1.0mol%以下であることが特に好ましく、0.08mol%

1%以上0.34 mol%以下であることが最も好ましい。

また、前記b*値が5以上であるジルコニア複合焼結体に含まれるキャッピング元素又はイオンが、第17族元素又はイオンである場合、機械加工性により優れ、1つの加工用工具で連続して加工できる歯科用補綴物の個数をより増加できる点から、0.2 mol%以上5 mol%以下であることがより好ましく、0.3 mol%以上4 mol%以下であることがさらに好ましく、0.4 mol%以上3.5 mol%以下であることが特に好ましく、0.5 mol%以上3.0 mol%以下であることが最も好ましい。

[0134] 前記b*値が5以上であるジルコニア複合焼結体において、さらにジルコニア強化剤を含んでいてもよい。ジルコニア強化剤の種類及び含有率については、前記した実施形態と同様のものが挙げられる。

ある好適な実施形態としては、本発明の効果がより優れ、特にキャッピング元素又はイオンと組み合わせた際に一体となって作用し、強度により優れる点から、前記b*値が5以上であり、前ジルコニア強化剤がTiO₂であるジルコニア複合焼結体が挙げられる。

前記好適な実施形態においては、前記b*値が5以上であり、ジルコニア強化剤がTiO₂であり、TiO₂の含有率が0.6~3.7質量%である、ジルコニア複合焼結体が挙げられる。

[0135] 前記b*値が5以上であるジルコニア複合焼結体の平均結晶粒径については、前記した実施形態と同様のものが挙げられる。

[0136] 前記b*値が5以上であるジルコニア複合焼結体の製造方法としては、例えば、ZrO₂と、HfO₂と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、Nb₂O₅及び/又はTa₂O₅とを含み、

ZrO₂、HfO₂、前記安定化剤、Nb₂O₅、及びTa₂O₅の合計100 mol%において、

ZrO₂及びHfO₂の合計含有率が、73~97.5 mol%であり、前記安定化剤の含有率が1~25 mol%であり、

Nb₂O₅及びTa₂O₅の合計含有率が、1~9 mol%であり、

さらにキャッピング剤を含み、

前記安定化剤の少なくとも一部が ZrO_2 及び HfO_2 に対して固溶している原料組成物を用いて成形体を作製する工程と、

前記成形体を焼結する工程とを含む、ジルコニア複合焼結体の製造方法が挙げられる。

[0137] 原料組成物において、少なくとも一部が ZrO_2 及び HfO_2 に対して固溶している安定化剤を用いる点以外は、前記したジルコニア複合焼結体の製造方法と同様である。

前記安定化剤においては、原料組成物に含まれる安定化剤の量の50%以上が ZrO_2 及び HfO_2 に対して固溶しているものであってもよい。

ZrO_2 、 HfO_2 、及び少なくとも一部が ZrO_2 及び HfO_2 に対して固溶している安定化剤を含む原料として、市販のジルコニア粉末を使用することができる。

市販のジルコニア粉末としては、前記市販品のTZシリーズ（商品名の一部に「TZ」を含む）のように、 Y_2O_3 を均一に分散固溶させたジルコニア粉末を使用することもできる。

[0138] 本発明のジルコニア複合焼結体にて製造される歯科用補綴物としては、例えば、インレー、アンレー、ベニア、クラウン、コア一体型クラウン、ブリッジ等の歯冠修復物の他、支台歯、歯科用ポスト、義歯、義歯床、インプラント部材（フィクスチャー、アバットメント）等が挙げられる。また、機械加工は、例えば市販の歯科用CAD/CAMシステムを用いて行うことが好ましい。かかるCAD/CAMシステムの例としては、デンツプライシロナデンタルシステムズ株式会社製のCERECシステム、クラレノリタケデンタル株式会社製の「カタナ（登録商標）システム」が挙げられる。

[0139] また、本発明のジルコニア複合焼結体は、歯科用途以外の用途にも用いることができ、特に異形状ないし複雑形状と強度を必要とするジルコニア部材に好適に用いられる。

既存の製造方法（射出成形、CIP、鋳込み成形、又は3Dプリンティン

グ等)のみで製造した焼結体に比べて、本発明のジルコニア複合焼結体は、焼結体をそのまま加工可能である。そのため、例えば、短時間で所望のジルコニア部材が得られる場合は経済的であり、従来の製造方法で製造し難い複雑形状部品の場合は複数の部材を機械的嵌合で得ていく必要が無くなるため高い強度を維持したジルコニア部材を得ることが可能である。さらに、焼結体をそのまま加工可能であることから、寸法精度が必要な場合は焼結工程が不要となり、不均一な焼成収縮が無くなるためジルコニア部材が高い精度で得られる。具体的には、宝飾用途、航空機、自動車等のモビリティのエンジン部材及び内装部材、表示パネルの枠材、建築用部材、電化製品部材、家庭用品部材、玩具類の部品を製造する方法としても用いることができる。

また、本ジルコニア部材と異種材料とを嵌合して複合部材として用いてもよい。

[0140] 本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的思想の範囲内において、上記の構成の全部又は一部を種々組み合わせた実施形態を含む。

実施例

[0141] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で多くの変形が当分野において通常の知識を有する者により可能である。なお、下記実施例及び比較例において、平均粒子径とは平均一次粒子径であり、レーザー回折散乱法により求めることができる。具体的にはレーザー回折式粒子径分布測定装置 (SALD-2300: 株式会社島津製作所製) により0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒に用いて体積基準で測定することができる。

[0142] [実施例1～43及び比較例1～10]

各実施例及び比較例の測定サンプルは、顆粒状の原料組成物の作製、成形体の作製、焼結体の作製 (一次焼結体の作製、HIP処理、及び焼き戻し処理) の工程を経て作製した。

[0143] [顆粒状の原料組成物の作製]

各実施例及び比較例の顆粒状の原料組成物を作製するため、市販の ZrO_2 粉末、 Y_2O_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末、キャッピング剤、さらに必要に応じて TiO_2 粉末又は Al_2O_3 粉末を表1～表3に記載の組成になるように混合し、水を添加してスラリーを作製し、平均粒子径 $0.13\mu m$ 以下になるまでボールミルで湿式粉碎混合した。粉碎後のスラリーにバインダーを添加した後、スプレードライヤで乾燥させて、顆粒状の原料組成物（以下、単に「原料組成物」とも称する）を作製し、後述の成形体の製造に用いた。前記平均粒子径は、レーザー回折式粒子径分布測定装置（SALD-2300：株式会社島津製作所製）により 0.2% ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒に用いて体積基準で測定した値である。

なお、実施例5においては、TZ-3Y（ Y_2O_3 の含有率： $3mol\%$ ）：TZ-6Y（ Y_2O_3 の含有率： $6mol\%$ ）＝ $18.7:81.3$ で混合し、各成分の割合が表1に記載の配合割合になるように調整した。

実施例30での割合については、 $ZrO_2:Y_2O_3:TZ-6Y=44.76:5.23:50:00$ で混合し、各成分の割合が表2に記載の配合割合になるように調整した。

[0144] [成形体の作製]

各実施例及び比較例について、透光性及び強度評価用と加工性評価用の焼結体サンプルが得られるように、ペレット形状の成形体と、ブロック形状の成形体とを以下の通り作製した。

ペレット形状の成形体では、直径 $19mm$ の円柱状金型を使用し、焼結後のジルコニア複合焼結体の厚さが $1.2mm$ となるように前記原料組成物を金型に入れた。

次に、原料組成物を一軸プレス成形機によって、面圧 $200MPa$ でプレス成形して、ペレット形状の成形体を作製した。

[0145] また、ブロック形状の成形体では、内寸 $19mm\times 18mm$ の金型に、焼結後のジルコニア複合焼結体の高さが $14.5mm$ となるように前記原料組成物を入れた。

次に、原料組成物を一軸プレス成形機によって、面圧200MPaでプレス成形して、ブロック形状の成形体を作製した。

[0146] [一次焼結体の作製]

得られたペレット形状及びブロック形状の成形体について、SKメディカル電子株式会社製の焼成炉「ノリタケカタナ（登録商標）F-1」を用いて、大気中で表1～表3に記載の最高焼結温度にて2時間係留することにより、ペレット形状及びブロック形状のジルコニア複合焼結体（一次焼結体）の試料を得た。

[0147] [HIP処理焼結体の作製]

得られたペレット形状及びブロック形状のジルコニア複合焼結体（一次焼結体）について、株式会社神戸製鋼所製HIP装置「O₂-Dr. HIP」を用いて、150MPaで表1～表3に記載のHIP温度にて2時間係留することにより、ペレット形状及びブロック形状のジルコニア複合焼結体（HIP処理焼結体）の試料を得た。

[0148] [ジルコニア複合焼結体（焼き戻し処理後の焼結体）の作製]

得られたペレット形状及びブロック形状のジルコニア複合焼結体（HIP処理焼結体）について、SKメディカル電子株式会社製の焼成炉「ノリタケカタナ（登録商標）F-1」を用いて、700℃にて60時間係留することにより、ペレット形状及びブロック形状のジルコニア複合焼結体（焼き戻し処理後の焼結体）の試料を得た。得られた試料のサイズについて、ペレット形状は直径15mm×厚さ1.2mmであり、ブロック形状は幅15.7mm×長さ16.5mm×高さ14.5mmであった。

[0149] なお、表1～表3における焼結体の各成分の含有率は、原料の仕込み量から算出した値である。

表1～表3におけるキャッピング元素又はイオンの含有率（mol%）は、ZrO₂、HfO₂、前記安定化剤（イットリア）、Nb₂O₅、及びTa₂O₅の合計100mol%に対する外部添加率である。

表1～表3におけるZrO₂、HfO₂、前記安定化剤、Nb₂O₅、及びT

a_2O_5 のそれぞれの含有率 (mol%) は、 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%における各成分の含有率である。 ZrO_2 及び HfO_2 についてのみ、 ZrO_2 及び HfO_2 の合計含有率として示す。

表1～表3における TiO_2 及び Al_2O_3 の含有率 (質量%) は、 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100質量%に対する外部添加率である。

表1～表3におけるA/Bは、 Y_2O_3 の含有率をAmol%とし、 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率をBmol%としたときのBに対するAの比率を表す。

[0150] [ジルコニア複合焼結体の透光性評価]

各実施例及び比較例のペレット形状のジルコニア複合焼結体 (焼き戻し処理後の焼結体) の試料 (直径約15mm×厚さ1.2mm) をそのまま用いて、透光性を以下の方法により評価した (n=3)。測定装置として、オリンパス株式会社製歯科用測色装置「クリスタルアイ」 (7band LED光源) を用い、まず、試料の背景 (下敷き) を白色にして (試料に対して測定装置と反対側を白色にして) $L^*a^*b^*$ 表色系 (JIS Z 8781-4:2013 測色-第4部: CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 色空間) の L^* 値を測定し、第1の L^* 値とした。次に、第1の L^* 値を測定した同一の試料について、試料の背景 (下敷き) を黒色にして (試料に対して測定装置と反対側を黒色にして) $L^*a^*b^*$ 表色系の L^* 値を測定し、第2の L^* 値とした。

本発明においては、第1の L^* 値と第2の L^* 値との差 (第1の L^* 値から第2の L^* 値を控除した値) を透光性とし、 ΔL^* と表記した。 ΔL^* が高ければ透光性が高く、 ΔL^* が低ければ透光性が低いことを示す。色度測定の際に背景 (下敷き) とする黒色及び白色は、JIS K 5600-4-1:1999に記載される塗料に関する測定に使用する隠ぺい率試験紙を使用した。各試料の ΔL^* の平均値を結果として表1～表3に示す。

ΔL^* としては、10以上を合格とした。

[0151] [ジルコニア複合焼結体の色調評価]

各実施例及び比較例のペレット形状のジルコニア複合焼結体（焼き戻し処理後の焼結体）の試料（直径約15mm×厚さ1.2mm）をそのまま用いて、色調を以下の方法により評価した（ $n=3$ ）。測定装置として、オリンパス株式会社製歯科用測色装置「クリスタルアイ」（7band LED光源）を用い、試料の背景（下敷き）を白色にして（試料に対して測定装置と反対側を白色にして） $L^*a^*b^*$ 表色系（JIS Z 8781-4:2013 測色-第4部: CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 色空間）の L^* 、 b^* を測定した。測定の際に背景（下敷き）とする白色は、JIS K 5600-4-1:1999に記載される塗料に関する測定に使用する隠ぺい率試験紙を使用した。

[0152] 実施例29では、 L^* が87.9であり、 b^* が8.2であった。

実施例30では、 L^* が84.3であり、 b^* が5.3であった。

実施例31では、 L^* が80.6であり、 b^* が10.4であった。

実施例32では、 L^* が89.4であり、 b^* が3.5であった。

[0153] [ジルコニア複合焼結体の強度評価]

各実施例及び比較例のペレット形状のジルコニア複合焼結体（焼き戻し処理後の焼結体）の試料をそのまま用いて、2軸曲げ強さを、万能試験機「AGS-X」（株式会社島津製作所製）を用いて、クロスヘッドスピードを1.0mm/minに設定して、ISO 6872:2015に従って測定した（ $n=5$ ）。平均値を測定結果として表1～表3に示す。強度としては、300MPa以上を合格とした。

[0154] [焼結体中の平均結晶粒径の測定方法]

各実施例及び比較例のペレット形状のジルコニア複合焼結体（焼き戻し処理後の焼結体）において、走査電子顕微鏡（商品名「VE-9800」、株式会社キーエンス製）にて表面の撮像を得た。得られた像に各結晶粒子の粒界を記載した後、画像解析にて平均結晶粒径を算出した。

平均結晶粒径の計測には画像解析ソフトウェア（商品名「Image-Pro Plus」、伯東株式会社製）を用い、取り込んだSEM像を二値化して、粒界が鮮明となるように輝度範囲を調節し、視野（領域）から粒子を認識させた。Image-Pro Plusで得られる結晶粒径とは、結晶粒子の外形線から求まる重心を通る外形線同士を結んだ線分の長さを、重心を中心として2度刻みに測定して平均化したものであり、各実施例及び比較例のSEM写真像（3視野）において、画像端にかかっていない粒子全ての結晶粒径の平均値を、焼結体中の平均結晶粒径（個数基準）とした。

「画像端にかかっていない粒子」とは、SEM写真像の画面内に、外形線が入りきらない粒子（上下左右の境界線上で外形線が途切れる粒子）を除いた粒子を意味する。画像端にかかっていない粒子全ての結晶粒径は、Image-Pro Plusにおいて、すべての境界線上の粒子を除外するオプションで選択した。

[0155] 実施例1のジルコニア複合焼結体における結晶粒子の平均結晶粒径は2.7 μm であり、実施例13のジルコニア複合焼結体における結晶粒子の平均結晶粒径は2.2 μm であった。

[0156] [ジルコニア複合焼結体の加工性評価]

各実施例及び比較例のブロック形状のジルコニア複合焼結体（焼き戻し処理後の焼結体）の試料について、幅約15.7 mm×高さ14.5 mmの面に金属製の治具を接着した試料を30個用意し、CERECシステム「MC-XL」（Dentsply Sirona社製）を用いて一般的な前歯の歯冠形状に加工した。加工プログラムはソフトウェア「inLab（登録商標）CAM version 20.0.1.203841」を用い、Manufacture: IVOCLAR VIVADENT、Material name: IPS e.max CAD、Production Method: Grinding、Block size: C16を選択し、加工用工具はStep Bur 12、Cylinder Pointed Bur 12 Sを用いた。

[0157] [加工時間]

表1～表3に示した加工時間は、新品の加工用工具を用い、上記の〔ジルコニア複合焼結体の加工性評価〕に記載の条件で試料の加工を開始し、1つ目の試料1個を加工完了するまでに要した時間である。

また、加工時の負荷等によってエラーが起き、CERECシステム「MC-XL」が加工途中で停止した場合は、新品の加工用工具に付け換え、加工を再開した。試料1個を加工完了するまで、この操作を繰り返し、要した時間を加工時間とした。

[0158] [加工個数]

表1～表3に示した加工個数とは、新品の1組の加工用工具を用い、上記の〔ジルコニア複合焼結体の加工性評価〕に記載の条件で試料の加工を開始し、加工用工具を一度も交換せずに前歯の歯冠形状に加工できた試料数である。試験に使用する試料は最大30個とし、30個まで1つの加工用工具で加工が完了できた場合は、追加の加工試験は行わず、一律に「30個以上」とした。

また、1個目の試料の加工を完了する前に、加工時の負荷等によってエラーが起き、MC-XLが加工途中で停止した場合は新品の加工用工具に付け換え、加工を再開する。試料1個を加工完了するまで、この操作を繰り返し、使用した加工用工具の数の逆数を加工個数とした。例えば、表3の比較例1の「0.2個」は、5個の加工用工具を使用して、1個の前歯の歯冠形状に加工された試料が得られたことを意味する。結果を下記表1～表3に示す。

[0159]

[表1]

	原料		製造条件		ジルコニア複合焼結体										物性値		
					各成分の含有率					A/B	機械加工性		透光性 ΔL*	2軸 曲げ強さ [MPa]			
					単位[mol%]						任意成分 (TiO ₂ 又は Al ₂ O ₃) [質量%]	加工時間			加工回数		
					① ZrO ₂ 及び HfO ₂	② Y ₂ O ₃ (A)	③ Nb ₂ O ₅ (B)	④ Ta ₂ O ₅ (B)	①~④ 合計	キャッピン 剤由来の 元素又はイ オン [mol%]							
	ZrO ₂ 、安定化剤(Y ₂ O ₃)、 Nb ₂ O ₅ 又はTa ₂ O ₅	任意成分	最高焼結 温度 [°C]	HIP処理 温度 [°C]	①	②	③	④	①~④ 合計	キャッピン 剤由来の 元素又はイ オン [mol%]	任意成分 (TiO ₂ 又は Al ₂ O ₃) [質量%]	A/B	加工時間	加工回数	透光性 ΔL*	2軸 曲げ強さ [MPa]	
実施例1	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	TiO ₂	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.18	3.00	1.2	19分43秒	30個以上	15.5	604	
実施例2	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	TiO ₂	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.18	3.50	1.2	19分37秒	30個以上	15.3	594	
実施例3	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	TiO ₂	1550	1450	90.40	5.20	4.40	0.00	100.00	0.18	2.73	1.2	19分23秒	30個以上	15.2	615	
実施例4	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	TiO ₂	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	2.86	2.74	1.2	17分30秒	30個以上	15.1	440	
実施例5	TZ-3Y ^{#1} , TZ-6Y ^{#1} , Nb ₂ O ₅	TiO ₂	1550	1450	90.40	5.20	4.40	0.00	100.00	0.21	2.73	1.2	21分13秒	30個以上	15.2	598	
実施例6	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	TiO ₂	1550	1450	90.00	5.40	4.60	0.00	100.00	0.19	2.80	1.2	24分5秒	30個以上	14.7	587	
実施例7	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	TiO ₂	1550	1450	90.30	5.10	4.60	0.00	100.00	0.19	2.73	1.1	19分34秒	30個以上	15.4	554	
実施例8	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	LiOH	1550	1450	90.70	5.20	4.10	0.00	100.00	0.15	2.80	1.3	24分56秒	30個以上	14.6	602	
実施例9	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	KOH	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.18	2.67	1.3	24分56秒	30個以上	14.7	587	
実施例10	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Ta ₂ O ₅	NaOH	1550	1450	90.40	5.20	0.00	4.40	100.00	0.22	2.73	1.2	18分30秒	30個以上	13.2	550	
実施例11	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	なし	1550	1450	90.40	5.20	4.40	0.00	100.00	0.18	0.00	1.2	21分15秒	30個以上	14.5	300	
実施例12	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	NaOH	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.18	4.61	1.2	21分15秒	30個以上	16.0	380	
実施例13	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	NaOH	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.04	3.50	1.2	45分50秒	2個	15.2	612	
実施例14	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	NaOH	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.06	3.50	1.2	28分44秒	10個	15.1	602	
実施例15	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	NaOH	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.10	3.50	1.2	25分50秒	16個	15.4	614	
実施例16	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	NaOH	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.50	3.50	1.2	18分17秒	30個以上	15.8	578	
実施例17	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	NaOH	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	1.00	3.50	1.2	16分28秒	30個以上	16.1	517	
実施例18	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	NaOH	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	2.00	3.50	1.2	16分5秒	30個以上	16.7	437	
実施例19	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	NaOH	1550	1450	91.40	5.36	3.24	0.00	100.00	0.18	3.50	1.7	36分23秒	3個	14.2	563	
実施例20	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	NaOH	1550	1450	92.40	4.00	3.60	0.00	100.00	0.18	3.50	1.1	24分48秒	30個以上	14.8	553	
実施例21	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	NaOH	1550	1450	88.50	6.00	5.50	0.00	100.00	0.18	3.50	1.1	19分40秒	30個以上	14.1	427	
実施例22	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	NaOH	1550	1450	86.50	7.00	6.50	0.00	100.00	0.18	3.50	1.1	18分56秒	30個以上	15.4	411	

*1 東ソー株式会社製のイットリア固溶系原料を表す。

[表2]

原料		製造条件		各成分の含有率						A/B		物性値			
ZrO ₂ 安定化剤 (Y ₂ O ₃)、 Nb ₂ O ₅ 又はTa ₂ O ₅	キャッピング剤 任意成分	最高焼結 温度 [°C]	HIP処理 温度 [°C]	単位[mol%]						任意成分 (TiO ₂ 又は Al ₂ O ₃) [質量%]	A/B	機械加工性		透光性 ΔL* [MPa]	2軸 曲げ強さ [MPa]
				① ZrO ₂ 及び HfO ₂	② Y ₂ O ₃ (A)	③ Nb ₂ O ₅ (B)	④ Ta ₂ O ₅ (B)	①~④ 合計	キャッピン 剤由来の 元素又はイ オン [mol%]			加工時間	加工個数		
実施例23	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.40	5.20	4.40	0.00	100.00	1.70	3.00	1.2	28分14秒	11個	15.1	571
実施例24	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	3.00	2.95	1.2	24分20秒	30個以上	14.7	526
実施例25	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.85	5.10	4.20	0.05	100.00	0.60	2.74	1.2	30分14秒	7個	10.1	512
実施例26	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.20	5.20	4.60	0.00	100.00	1.88	2.90	1.1	26分34秒	14個	10.2	536
実施例27	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	1.05	2.86	1.3	17分27秒	30個以上	12.3	476
実施例28	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.40	5.20	4.40	0.00	100.00	0.18	0.01	1.2	19分35秒	30個以上	14.2	603
実施例29	TZ-6Y ^{*1} , Nb ₂ O ₅	1550	1450	89.22	5.70	5.08	0.00	100.00	0.17	2.70	1.1	19分24秒	30個以上	13.8	491
実施例30	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , TZ-6Y ^{*1} , Nb ₂ O ₅	1550	1450	89.22	5.70	5.08	0.00	100.00	0.17	2.70	1.1	19分33秒	30個以上	14.2	488
実施例31	TZ-6Y ^{*1} , Y ₂ O ₃ , CeO ₂ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	85.60	7.60 ^{*2}	6.80	0.00	100.00	0.17	2.70	0.5	18分32秒	30個以上	10.5	334
実施例32	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	89.22	5.70	5.08	0.00	100.00	0.17	2.70	1.1	19分20秒	30個以上	14.1	497
実施例33	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.70	5.20	4.10	0.00	100.00	0.67	2.80	1.3	23分25秒	30個以上	14.9	602
実施例34	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.70	5.20	4.10	0.00	100.00	1.33	2.80	1.3	20分40秒	30個以上	15.0	535
実施例35	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.70	5.20	4.10	0.00	100.00	4.00	2.80	1.3	17分32秒	30個以上	15.5	434
実施例36	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.05	2.67	1.3	27分28秒	13個	14.8	623
実施例37	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.10	2.67	1.3	24分46秒	30個以上	15.1	612
実施例38	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.50	2.67	1.3	18分10秒	30個以上	15.4	511
実施例39	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.10	2.67	1.3	22分45秒	30個以上	15.5	593
実施例40	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.05	2.67	1.3	25分47秒	18個	15.2	613
実施例41	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.10	2.67	1.3	21分23秒	30個以上	15.6	490
実施例42	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.05	2.67	1.3	23分14秒	30個以上	15.3	581
実施例43	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.50	5.30	4.20	0.00	100.00	0.02	2.67	1.3	47分52秒	2個	14.8	612

*1 真ソー株式会社製のイットリア固溶系原料を表す。

*2 5.46mol%のY₂O₃+2.14mol%のCeO₂

[表3]

原料		製造条件		各成分の含有率						A/B		物性値		
				単位[mo%]								機械加工性	透光性	2軸
ZrO ₂ 、安定化剤 (Y ₂ O ₃ 、 Nb ₂ O ₅ 又はTa ₂ O ₅)	キャッピング剤 任意成分	最高焼結 温度 [°C]	HIP処理 温度 [°C]	① ZrO ₂ 及び HfO ₂	② Y ₂ O ₃	③ Nb ₂ O ₅ (B)	④ Ta ₂ O ₅ (B)	①~④ 合計	キャッピ ン剤由来の 元素又はイ オン [mo%]	任意成分 (TiO ₂ 又は Al ₂ O ₃) [質量%]	加工時間	加工個数	透光性 ΔL*	曲げ強さ [MPa]
比較例1	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.40	5.20	4.40	0.00	100.00	0.00	2.73	98分	0.2個	15.2	603
比較例2	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.60* ³	3.00	95分	0.2個	0.5	567
比較例3	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.50* ³	3.00	92分	0.17個	0.4	574
比較例4	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.18* ³	3.00	101分	0.17個	3.8	587
比較例5	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.18* ³	3.00	95分	0.2個	2.6	575
比較例6	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	85.60	5.20	9.20	0.00	100.00	0.18	3.00	-	-	-	-
比較例7	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	93.90	5.20	0.90	0.00	100.00	0.18	3.00	220分	0.1個	13.1	685
比較例8	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	80.70	14.90	4.40	0.00	100.00	0.18	3.00	178分	0.13個	16.9	422
比較例9	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	94.90	0.70	4.40	0.00	100.00	0.18	3.00	-	-	-	-
比較例10	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1550	1450	90.30	5.30	4.40	0.00	100.00	0.00	0.00	87分	0.33個	14.8	316

※3 キャッピング剤として作用せず、キャッピング剤には相当しないが、便宜上、当該欄に記載した。

[0162] 上記結果から、本発明のジルコニア複合焼結体は、歯科用として好適な強度と透光性を有し、かつ機械加工性に優れることが確認できた。また、実施例 1～43 では、加工用工具の消耗を抑制でき、1つの加工用工具で連続して加工できる歯科用補綴物の個数を従来技術に比べて増加させることができた。

また、実施例 29～31 では、歯科用として好適な強度と透光性を有し、かつ機械加工性に優れることができ、さらに黄色味を付与できた。

[0163] 一方、キャッピング元素又はイオンを含まない比較例 1 及び 10 では、加工時間の短縮が十分ではなかった。

キャッピング元素に含まれない金属元素である 2 価の金属元素を含む比較例 2 及び 4 では、加工時間の短縮が十分ではなかった。

キャッピング元素に含まれない金属元素である 3 価の金属元素を含む比較例 3 及び 5 では、加工時間の短縮が十分ではなかった。

Nb_2O_5 の含有率が少なすぎる比較例 7 では、加工時間の短縮が十分ではなかった。

Y_2O_3 の含有率が多すぎる比較例 8 では、加工時間の短縮が十分ではなかった。

Nb_2O_5 の含有率が多すぎる比較例 6 及び Y_2O_3 の含有率が少なすぎる比較例 9 では、試料に欠け又は剥離が発生し、物性を測定できなかった。

[0164] また、 TiO_2 は、特許文献 1 では、添加量を増加すると、添加量に比例して強度が低下することが示されているが（図 7）、本発明のジルコニア複合焼結体において、実施例 3 と 11 との対比から、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 が成分として含まれる場合に、さらにキャッピング元素又はイオンを含むことによって TiO_2 は一体的に作用し、ジルコニア複合焼結体の強度を向上させることが確認された。

産業上の利用可能性

[0165] 本発明のジルコニア複合焼結体は、好適な強度と透光性を有し、かつ機械加工性に優れる。特に、歯科治療用途を目的とした歯科用補綴物等の歯科材

料として有用である。

符号の説明

- [0166]
- 1 ギルコニア粒子
 - 2 剥離成分
 - 3 接着性成分
 - 4 剥離成分が存在しない粒界

請求の範囲

- [請求項1] ZrO_2 と、 HfO_2 と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、 Nb_2O_5 及び／又は Ta_2O_5 とを含み、
 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%において、
 ZrO_2 及び HfO_2 の合計含有率が、78～97.5mol%であり、
前記安定化剤の含有率が1～12mol%であり、
 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率が1～9mol%であり、
さらにキャッピング剤由来の元素又はイオンを含む、ジルコニア複合焼結体。
- [請求項2] 前記キャッピング剤由来の元素又はイオンの含有率が、 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%に対して、0mol%超5mol%以下である、請求項1に記載のジルコニア複合焼結体。
- [請求項3] 前記キャッピング剤由来の元素又はイオンが、周期表の第2～第7周期に属し、第一イオン化エネルギーが、同一周期の第18族元素より小さい元素又はそのイオン、及び／又は電子親和力が高い元素又はそのイオンである、請求項1又は2に記載のジルコニア複合焼結体。
- [請求項4] 前記キャッピング剤由来の元素又はイオンが、Cu、Ag、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、At、I、Br、Cl、及びFからなる群より選択される少なくとも1つの元素又はそのイオンを含む、請求項3に記載のジルコニア複合焼結体。
- [請求項5] 前記安定化剤の含有率をA mol%とし、 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率をB mol%とするとき、
 A/B が0.9以上3以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載のジルコニア複合焼結体。
- [請求項6] 前記安定化剤が、 Y_2O_3 及び／又は CeO_2 を含む、請求項1～5

のいずれか1項に記載のジルコニア複合焼結体。

[請求項7] さらにジルコニア強化剤を含み、前記ジルコニア強化剤の含有率が、 ZrO_2 と、 HfO_2 と、前記安定化剤と、 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 との合計100質量%に対して、0質量%超5.0質量%以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載のジルコニア複合焼結体。

[請求項8] 前記ジルコニア強化剤が、 TiO_2 及び/又は Al_2O_3 を含む、請求項7に記載のジルコニア複合焼結体。

[請求項9] 前記ジルコニア強化剤が TiO_2 を含み、 TiO_2 の含有率が0.6～3.7質量%である、請求項7に記載のジルコニア複合焼結体。

[請求項10] 前記ジルコニア複合焼結体の平均結晶粒径が0.5～5.0 μm である、請求項1～9のいずれか1項に記載のジルコニア複合焼結体。

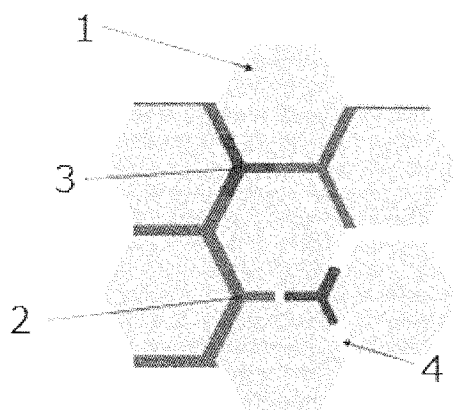
[請求項11] ZrO_2 と、 HfO_2 と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、 Nb_2O_5 及び/又は Ta_2O_5 とを含み、
 ZrO_2 、 HfO_2 、前記安定化剤、 Nb_2O_5 、及び Ta_2O_5 の合計100mol%において、
 ZrO_2 及び HfO_2 の合計含有率が、78～97.5mol%であり、
前記安定化剤の含有率が、1～12mol%であり、
 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 の合計含有率が、1～9mol%であり、
さらにキャッピング剤を含む、原料組成物を用いて成形体を作製する工程と、

前記成形体を焼結する工程とを含む、
請求項1に記載のジルコニア複合焼結体の製造方法。

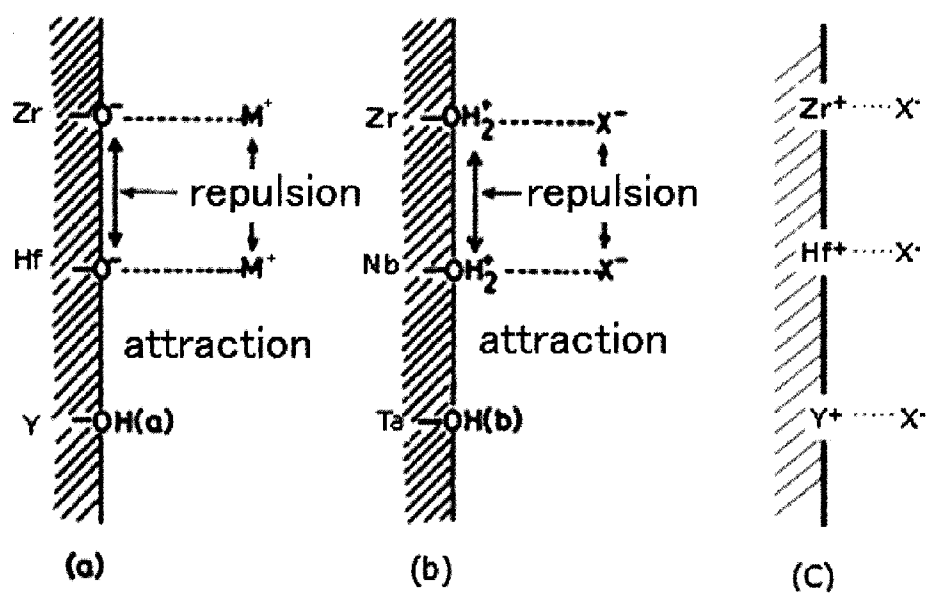
[請求項12] 前記原料組成物に含まれる前記キャッピング剤が、1価のイオンとなりえる化合物であり、
前記原料組成物の各原料を、水を含む溶媒中で湿式混合して原料組成物を得る工程をさらに含む、
請求項11に記載のジルコニア複合焼結体の製造方法。

- [請求項13] 前記原料組成物において、前記安定化剤が、 ZrO_2 及び HfO_2 に対して固溶していない安定化剤を含む、請求項11又は12に記載のジルコニア複合焼結体の製造方法。
- [請求項14] 前記成形体を焼結する工程において、
1300～1680℃で焼結する工程と、
1200℃以上でHIP処理する工程を含む、
請求項11～13のいずれか1項に記載のジルコニア複合焼結体の製造方法。
- [請求項15] 前記HIP処理する工程後に、1400℃以下で大気中又は酸素過剰雰囲気にて熱処理する工程を含む、
請求項14に記載のジルコニア複合焼結体の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/020508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C04B 35/488</i> (2006.01)i; <i>A61C 5/70</i> (2017.01)i; <i>A61C 13/083</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/645</i> (2006.01)i FI: C04B35/488; A61C5/70; A61C13/083; C04B35/645 500		
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) C04B35/488; A61C5/70; A61C13/083; C04B35/645		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
A	JP 2015-127294 A (ACUCELA INC) 09 July 2015 (2015-07-09) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2018-505829 A (BYD COMPANY LIMITED) 01 March 2018 (2018-03-01) entire text, all drawings	1-15
A	CN 112500159 A (CHANGYU HOLDINGS GROUP CO LTD) 16 March 2021 (2021-03-16) whole document	1-15
A	JP 2019-508349 A (DENTSPLY SIRONA INC.) 28 March 2019 (2019-03-28) entire text, all drawings	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 13 July 2023		Date of mailing of the international search report 25 July 2023
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/JP2023/020508

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-127294	A	09 July 2015	US 2015/0183690 whole document, whole drawing	A1
				EP 2889279	A1
				KR 10-2015-0077356	A
JP	2018-505829	A	01 March 2018	US 2017/0327425 whole document, whole drawing	A1
				WO 2016/091062	A1
				EP 3231781	A1
				CN 105565806	A
				KR 10-2017-0086096	A
CN	112500159	A	16 March 2021	(Family: none)	
JP	2019-508349	A	28 March 2019	US 2017/0183270 whole document, whole drawing	A1
				WO 2017/114777	A1
				EP 3397194	A1
				CN 108472110	A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 35/488(2006.01)i; A61C 5/70(2017.01)i; A61C 13/083(2006.01)i; C04B 35/645(2006.01)i FI: C04B35/488; A61C5/70; A61C13/083; C04B35/645 500</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C04B35/488; A61C5/70; A61C13/083; C04B35/645</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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								
A	JP 2015-127294 A (アキュセラ インコーポレイテッド) 09.07.2015 (2015 - 07 - 09) 全文, 全図	1-15								
A	JP 2018-505829 A (ビーワイディー カンパニー リミテッド) 01.03.2018 (2018 - 03 - 01) 全文, 全図	1-15								
A	CN 112500159 A (CHANGYU HOLDINGS GROUP CO LTD) 16.03.2021 (2021 - 03 - 16) whole document	1-15								
A	JP 2019-508349 A (デンツプライ・シロナ・インコーポレイテッド) 28.03.2019 (2019 - 03 - 28) 全文, 全図	1-15								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 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</p>										
国際調査を完了した日	13.07.2023	国際調査報告の発送日 25.07.2023								
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） 田中 永一 4T 9539 電話番号 03-3581-1101 内線 3465									

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/JP2023/020508

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-127294 A	09.07.2015	US 2015/0183690 A1 whole document, whole drawing EP 2889279 A1 KR 10-2015-0077356 A	
JP 2018-505829 A	01.03.2018	US 2017/0327425 A1 whole document, whole drawing WO 2016/091062 A1 EP 3231781 A1 CN 105565806 A KR 10-2017-0086096 A	
CN 112500159 A	16.03.2021	(ファミリーなし)	
JP 2019-508349 A	28.03.2019	US 2017/0183270 A1 whole document, whole drawing WO 2017/114777 A1 EP 3397194 A1 CN 108472110 A	