

(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  
2024年10月3日(03.10.2024)



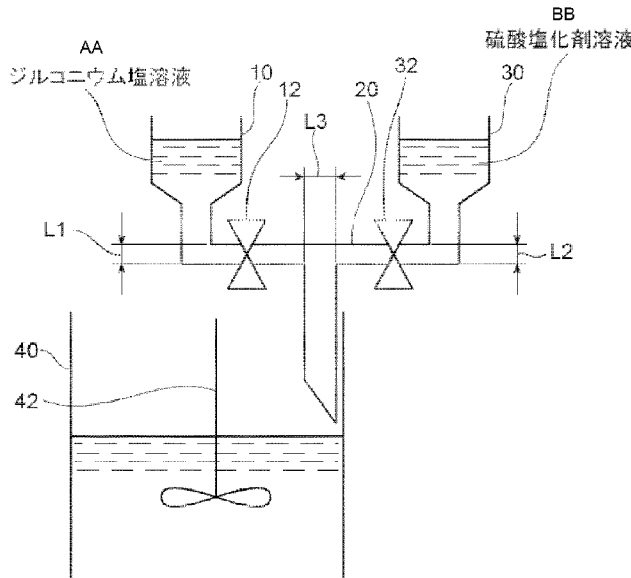
(10) 国際公開番号  
**WO 2024/203828 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C04B 35/488 (2006.01) A61K 6/818 (2020.01)  
A61C 8/00 (2006.01) C01G 25/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/011255
- (22) 国際出願日: 2024年3月22日(22.03.2024)
- (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 2023-057562 2023年3月31日(31.03.2023) JP
- (71) 出願人: 第一稀元素化学工業株式会社(DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目4番9号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 小松 裕貴(KOMATSU, Yuki); 〒5590025 大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38号 第一稀元素化学工業株式会社内 Osaka (JP).  
高井 優行(TAKAI, Masayuki); 〒5590025 大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38号 第一稀元素化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人ユニアス国際特許事務所(UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館2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,

(54) Title: SILVER-CONTAINING ZIRCONIA SINTERED BODY, SILVER-CONTAINING STABILIZED ZIRCONIA POWDER, METHOD FOR PRODUCING SILVER-CONTAINING STABILIZED ZIRCONIA POWDER, AND METHOD FOR PRODUCING SILVER-CONTAINING ZIRCONIA SINTERED BODY

(54) 発明の名称: 銀含有ジルコニア焼結体、銀含有安定化ジルコニア粉末、銀含有安定化ジルコニア粉末の製造方法、及び、銀含有ジルコニア焼結体の製造方法

[図1]



AA Zirconium salt solution  
BB Sulfatization agent solution

(57) Abstract: Provided is a silver-containing zirconia sintered body comprising silver particles, zirconia, and a stabilizing agent, wherein the silver particles have an average particle diameter of 0.5  $\mu\text{m}$  or less, stabilized zirconia has an average crystal grain diameter of 0.35  $\mu\text{m}$  or less, and the relative sintered density is 98% or more.

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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

(57) 要約: 銀粒子とジルコニアと安定化剤とを含み、銀粒子の平均粒子径が  $0.5 \mu\text{m}$  以下であり、安定化ジルコニアの平均結晶粒径が  $0.35 \mu\text{m}$  以下であり、相対焼結密度が98%以上である銀含有ジルコニア焼結体。

## 明 細 書

発明の名称：

銀含有ジルコニア焼結体、銀含有安定化ジルコニア粉末、銀含有安定化ジルコニア粉末の製造方法、及び、銀含有ジルコニア焼結体の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、銀含有ジルコニア焼結体、銀含有安定化ジルコニア粉末、銀含有安定化ジルコニア粉末の製造方法、及び、銀含有ジルコニア焼結体の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] ジルコニアセラミックス（ジルコニア焼結体）に抗菌作用を付与する方法としては、セラミックス表面を抗菌物質でコーティングすることが一般的である。抗菌物質としては、抗菌スペクトルが広い銀や、光触媒として機能する酸化チタンが使用される。

[0003] 歯科インプラントなどの補綴物においては、感染症の原因となるバイオフィルムの形成を抑制するために銀が使用される。非特許文献1、及び、非特許文献2には、補綴物を銀ナノ粒子でコーティングすることで抗菌作用を付与することが開示されている。

[0004] また、従来、セラミックス包丁では、酸化チタンを表面に焼付コーティングすることで、抗菌作用を付与したものが販売されている。

### 先行技術文献

#### 非特許文献

[0005] 非特許文献1：Kaijin Xu, *Ceram. Int.*, 2011, 37, p2109-2115. 「Microorganism adhesion inhibited by silver doped Yttria-stabilized zirconia ceramics」

非特許文献2：Yamada, R., *Mater. Sci. Eng. C*, 2017, 78, p1054-1060. 「Ag nanoparticle-coated zirconia for antibacterial prosthesis」

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記のようなコーティングは摩耗により剥がれる可能性があり、抗菌作用の持続性は低い。

[0007] 本発明者らは、鋭意検討した結果、ジルコニア焼結体の系内に抗菌物質を組み込むことができれば、摩耗による抗菌作用の低下を抑制できる可能性があることに想到した。

[0008] 銀は、同じく抗菌作用を有する銅や亜鉛より、抗菌スペクトルが広く、抗菌作用が強いとされる。しかしながら、本発明者らがさらなる検討を行った結果、銀と安定化ジルコニアとを混合して銀含有ジルコニア粉末とし、該銀含有ジルコニア粉末を焼結させてジルコニア焼結体を作製すると、機械的特性、焼結性、及び、水熱劣化耐性が著しく低下することが明らかとなった。

なお、銅や亜鉛は、安定化ジルコニアと混合して焼結させても、焼結性、水熱劣化耐性は低下しない。

[0009] 本発明は、上述した課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、機械的特性、焼結性、及び、水熱劣化耐性に優れた銀含有ジルコニア焼結体を提供することにある。また、焼結させることにより、当該銀含有ジルコニア焼結体を得ることが可能な銀含有安定化ジルコニア粉末を提供することにある。また、当該銀含有安定化ジルコニア粉末の製造方法を提供することにある。また、当該銀含有ジルコニア焼結体の製造方法を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上述した課題に対して、銀含有ジルコニア焼結体に関して、鋭意研究を行った。その結果、下記構成を採用することにより、機械的特性、焼結性、及び、水熱劣化耐性に優れた銀含有ジルコニア焼結体を提供することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は、以下を提供する。

[1] 銀粒子と、

ジルコニアと安定化剤とを含む安定化ジルコニアとを含み、

前記銀粒子の平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、  
前記安定化ジルコニアの平均結晶粒径が $0.35\ \mu\text{m}$ 以下であり、  
相対焼結密度が $98\%$ 以上であることを特徴とする銀含有ジルコニア焼結体。

[0012] 前記 [ 1 ] の構成によれば、銀粒子が焼結体の表面にコーティングされているのではなく、銀含有ジルコニア焼結体自体に含まれている。そのため、銀含有ジルコニア焼結体の表面が磨耗しても、内部から銀粒子が露出し、抗菌作用を維持することができる。

[0013] また、銀は、延性、展性に優れるため、粉砕による微粒化が困難である。しかしながら、本発明においては、後述する製造方法を採用することにより、銀含有ジルコニア焼結体中の銀粒子を微粒化することができる。具体的には、銀粒子の平均粒子径を $0.5\ \mu\text{m}$ 以下とすることができる。銀粒子が微粒であると、銀含有ジルコニア焼結体内で銀粒子が偏析することを抑制することができる。その結果、低温で焼結が可能となる。また、機械的特性の低下が抑制される。つまり、銀含有ジルコニア焼結体中の銀粒子の分散性が向上することにより、緻密化が可能となり（相対焼結密度を高くすることが可能となり）、銀含有ジルコニア焼結体の機械的特性の低下が抑制される。具体的に、相対焼結密度を $98\%$ 以上とすることにより、銀含有ジルコニア焼結体の機械的特性の低下が抑制される。

[0014] また、相対焼結密度は、焼結温度を高温（例えば、 $1500^{\circ}\text{C}$ 超）にすることも改善することができるが、焼結温度を高温にすると、ジルコニアの結晶粒径が増大し、水熱劣化耐性が低下することとなる。

しかしながら、本発明においては、焼結温度を比較的低くすることにより、安定化ジルコニアの平均結晶粒径を $0.35\ \mu\text{m}$ 以下としている。その結果、水熱劣化耐性の低下が抑制されている。

[0015] 以上、前記 [ 1 ] の構成によれば、銀粒子の平均粒子径を $0.5\ \mu\text{m}$ 以下とすることにより、焼結性の低下が抑制され、且つ、緻密化が可能となり（相対焼結密度が $98\%$ 以上となり）、機械的特性の低下が抑制される。また

、前記安定化ジルコニアの平均結晶粒径が $0.35\ \mu\text{m}$ 以下であるため、水熱劣化耐性の低下が抑制される。

[0016] さらに、本発明は、以下を提供する。

[2] 前記安定化ジルコニアの平均結晶粒径が $0.25\ \mu\text{m}$ 以下である前記[1]に記載の銀含有ジルコニア焼結体。

[0017] 前記安定化ジルコニアの平均結晶粒径が $0.25\ \mu\text{m}$ 以下であると、焼結温度はより低温であるといえる。

[0018] さらに、本発明は、以下を提供する。

[3] ジルコニアと安定化剤との合計を $100$ 質量%としたときに、銀粒子を $\text{Ag}_2\text{O}$ 換算で $0.025$ 質量%以上 $20$ 質量%以上の範囲内で含む前記[1]又は[2]に記載の銀含有ジルコニア焼結体。

[0019] 前記銀粒子の含有量が $0.025$ 質量%以上であると、抗菌特性に優れる。また、前記銀粒子の含有量が $20$ 質量%以下であると、機械的特性、及び、焼結性により優れる。

[0020] さらに、本発明は、以下を提供する。

[4] 3点曲げ強度が $600\text{MPa}$ 以上である前記[1]～[3]のいずれか1に記載の銀含有ジルコニア焼結体。

[0021] 3点曲げ強度が $600\text{MPa}$ 以上であると、より高強度であるといえる。

[0022] さらに、本発明は、以下を提供する。

[5] IF法による靱性値が $5\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上である前記[1]～[4]のいずれか1に記載の銀含有ジルコニア焼結体。

[0023] 前記靱性値が $5\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上であると、より高靱性であるといえる。

[0024] さらに、本発明は、以下を提供する。

[6]  $134^\circ\text{C}$ 、 $0.3\text{MPa}$ 、 $15$ 時間水熱処理後の単斜晶比率が $10\%$ 以下である前記[1]～[5]のいずれか1に記載の銀含有ジルコニア焼結体。

[0025]  $134^\circ\text{C}$ 、 $0.3\text{MPa}$ 、 $15$ 時間水熱処理後の単斜晶比率が $10\%$ 以下であると、より水熱劣化耐性に優れるといえる。

[0026] さらに、本発明は、以下を提供する。

[7] 前記安定化剤が $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Er_2O_3$ 、及び、 $CaO$ からなる群から選ばれる1種以上である前記[1]～[6]のいずれか1に記載の銀含有ジルコニア焼結体。

[0027] 前記安定化剤が $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Er_2O_3$ 、及び、 $CaO$ からなる群から選ばれる1種以上であると、低温焼結性、及び、機械的強度により優れる。

[0028] さらに、本発明は、以下を提供する。

[8] ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記安定化剤の含有量が15mol%以下である前記[1]～[7]のいずれか1に記載の銀含有ジルコニア焼結体。

[0029] 前記安定化剤の含有量が、15mol%以下であると、機械的強度により優れる。

[0030] さらに、本発明は、以下を提供する。

[9] ジルコニアと安定化剤とを含む安定化ジルコニアと、平均粒子径0.5 $\mu m$ 以下の、銀及び／又は酸化銀とを含むことを特徴とする銀含有安定化ジルコニア粉末。

[0031] 酸化銀の粒子は、熱分解させると銀粒子となる。前記[9]の銀含有安定化ジルコニア粉末によれば、安定化ジルコニアと、平均粒子径0.5 $\mu m$ 以下の、銀及び／又は酸化銀とを含むため、当該銀含有安定化ジルコニア粉末を焼結させれば、平均粒子径0.5 $\mu m$ 以下の銀（銀粒子）を含む焼結体を得ることができる。

つまり、前記銀含有安定化ジルコニア粉末が平均粒子径0.5 $\mu m$ 以下の酸化銀のみを含有する場合、前記銀含有安定化ジルコニア粉末が平均粒子径0.5 $\mu m$ 以下の銀と平均粒子径0.5 $\mu m$ 以下の酸化銀との両方を含有する場合、前記銀含有安定化ジルコニア粉末が平均粒子径0.5 $\mu m$ 以下の銀のみを含有する場合、のいずれの場合であっても、酸化銀の粒子は、熱分解させると銀粒子となるため、当該銀含有安定化ジルコニア粉末を焼結させれば、平均粒子径0.5 $\mu m$ 以下の銀（銀粒子）を含む焼結体を得ることがで

きる。

特に、前記〔9〕の構成によれば、銀及び／又は酸化銀の平均粒子径を0.5 μm以下と小さくし、安定化ジルコニアの粉末に高分散させている。その結果、焼結して得られるジルコニア焼結体中の安定化ジルコニアの結晶粒径を容易に0.35 μm以下に制御でき、所望の水熱劣化特性や機械特性を得ることができる。

[0032] さらに、本発明は、以下を提供する。

〔10〕水銀圧入法に基づく細孔分布における10 nm以上0.5 μm以下の範囲において、細孔容積分布のピークトップ径が30 nm以上100 nm以下であり、細孔容積が0.25 ml/g以上0.46 ml/g以下であり、細孔分布幅が40 nm以上120 nm以下である前記〔9〕に記載の銀含有安定化ジルコニア粉末。

[0033] 銀及び／又は酸化銀の平均粒子径を0.5 μm以下と小さくし、銀及び／又は酸化銀を安定化ジルコニアの粉末に高分散させることに加えて、銀含有安定化ジルコニア粉末の細孔分布を前記〔10〕のように制御（最適化）すると、焼結して得られるジルコニア焼結体中の安定化ジルコニアの結晶粒径を容易に0.25 μm以下に制御でき、所望の水熱劣化特性や機械特性を得ることができる。

[0034] さらに、本発明は、以下を提供する。

〔11〕ジルコニアと安定化剤とを含む安定化ジルコニアと、平均粒子径0.5 μm以下の酸化銀とを混合する工程を含む銀含有安定化ジルコニア粉末の製造方法。

[0035] 銀は、延性、展性に優れるため、粉砕による微粒化が困難である。一方、酸化銀は、その性質上、粉砕による微粒化が可能である。

前記〔10〕の構成によれば、平均粒子径0.5 μm以下に微粒化された酸化銀と、安定化ジルコニアとを混合することにより、安定化ジルコニアと、平均粒子径0.5 μm以下の酸化銀とを含むジルコニア粉末を得ることができる。ここで、前記酸化銀の粒子は、加熱して熱分解させることにより銀

粒子とすることができる。従って、前記〔10〕の製造方法により得られる銀含有安定化ジルコニア粉末を焼結させれば、平均粒子径0.5 $\mu$ m以下の銀（銀粒子）を含む焼結体を得ることができる。

[0036] さらに、本発明は、以下を提供する。

〔12〕 前記〔9〕又は〔10〕に記載の銀含有安定化ジルコニア粉末を成型し、成型体を得る工程Xと、

前記工程Xの後、前記成型体を1250℃以上1500℃以下、1時間以上5時間以下の条件で焼結する工程Yとを有することを特徴とする銀含有ジルコニア焼結体の製造方法。

[0037] 前記〔12〕の構成によれば、前記〔9〕又は〔10〕に記載の銀含有安定化ジルコニア粉末を用いるため、1250℃以上1500℃以下という低温での焼結条件にて、高焼結密度の焼結体を得ることが可能となる。また、低温焼結させているため、得られる焼結体は、水熱劣化耐性に優れる。

### 発明の効果

[0038] 本発明によれば、機械的特性、焼結性、及び、水熱劣化耐性に優れた銀含有ジルコニア焼結体を提供することができる。また、焼結させることにより、当該銀含有ジルコニア焼結体を得ることが可能な銀含有安定化ジルコニア粉末を提供することができる。また、当該銀含有安定化ジルコニア粉末の製造方法を提供することができる。また、当該銀含有ジルコニア焼結体の製造方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0039] [図1]本実施形態に係る銀含有安定化ジルコニア粉末の製造方法を説明するための模式図である。

[図2]圧痕長さとクラック長さを説明するための模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0040] 以下、本発明の実施形態について説明する。ただし、本発明はこれらの実施形態のみに限定されるものではない。なお、本明細書において、ジルコニア（酸化ジルコニウム）とは一般的なものであり、ハフニアを含めた10質

量%以下の不純物金属化合物を含むものである。また、本明細書において、「含有」及び「含む」なる表現については、「含有」、「含む」、「実質的にからなる」及び「のみからなる」という概念を含む。

[0041] [銀含有ジルコニア焼結体]

以下、本実施形態に係る銀含有ジルコニア焼結体の一例について説明する。ただし、本発明の銀含有ジルコニア焼結体は、以下の例示に限定されない。

[0042] 本実施形態に係る銀含有ジルコニア焼結体は、

銀粒子と、

ジルコニアと安定化剤とを含む安定化ジルコニアと

含み、

銀粒子とジルコニアと安定化剤とを含み、

前記銀粒子の平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、

前記安定化ジルコニアの平均結晶粒径が $0.35\ \mu\text{m}$ 以下であり、

相対焼結密度が98%以上である。

[0043] 前記銀含有ジルコニア焼結体は、銀粒子を含む。前記銀粒子の平均粒子径は $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である。銀粒子の平均粒子径は $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であるため、銀含有ジルコニア焼結体内で銀粒子が偏析することを抑制することができる。その結果、焼結性の低下が抑制される。また、機械的特性の低下が抑制される。つまり、銀含有ジルコニア焼結体中の銀粒子の分散性が向上することにより、緻密化が可能となり（相対焼結密度を高くすることが可能となり）、銀含有ジルコニア焼結体の機械的特性の低下が抑制される。

[0044] 前記銀粒子の平均粒子径は、好ましくは $0.4\ \mu\text{m}$ 以下である。前記銀粒子の平均粒子径は、小さいほど好ましいが、例えば、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上等である。

前記銀粒子の平均粒子径は、好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下である。

前記銀粒子の平均粒子径の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0045] 前記銀粒子の含有量は、ジルコニアと安定化剤との合計を100質量%としたときに、 $Ag_2O$ 換算で0.025質量%以上20質量%以下の範囲内であることが好ましい。前記銀粒子の含有量が0.025質量%以上であると、抗菌特性に優れる。また、前記銀粒子の含有量が20質量%以下であると、機械的特性、及び、焼結性により優れる。

[0046] 前記銀粒子の含有量は、ジルコニアと安定化剤との合計を100質量%としたときに、 $Ag_2O$ 換算で0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることがさらに好ましく、0.5質量%以上であることが特に好ましい。

前記銀粒子の含有量は、ジルコニアと安定化剤との合計を100質量%としたときに、 $Ag_2O$ 換算で16質量%以下であることがより好ましく、12質量%以下であることがさらに好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。

前記銀粒子の含有量は、ジルコニアと安定化剤との合計を100質量%としたときに、 $Ag_2O$ 換算で0.05質量%以上16質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以上12質量%以下であることがさらに好ましく、0.5質量%以上10質量%以下であることが特に好ましい。

[0047] 前記銀含有ジルコニア焼結体は、ジルコニアと安定化剤とを含む安定化ジルコニアを含む。

[0048] 前記銀含有ジルコニア焼結体中の、ジルコニアと安定化剤との合計含有量（安定化ジルコニアの含有量）は、前記銀含有ジルコニア焼結体全体を100質量%としたときに、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。ジルコニアと安定化剤との合計含有量は、前記銀含有ジルコニア焼結体全体を100質量%としたときに、99.9質量%以下、99質量%以下等とすることができる。

前記銀含有ジルコニア焼結体中の、ジルコニアと安定化剤との合計含有量は、前記銀含有ジルコニア焼結体全体を100質量%としたときに、70質量%以上99.9質量%以下であることがより好ましく、80質量%以上9

9. 9質量%以下であることがさらに好ましい。

[0049] 前記安定化剤は、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる1種以上の酸化物であることが好ましい。前記アルカリ土類金属とは、Ca、Sr、Ba、Raをいう。前記希土類元素とは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luをいう。前記安定化剤は、なかでも、 $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Er_2O_3$ 、及び、CaOからなる群から選ばれる1種以上であることが好ましい。前記安定化剤が $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Er_2O_3$ 、及び、CaOからなる群から選ばれる1種以上であると、低温焼結性、及び、機械的強度により優れる。

[0050] 前記安定化剤の含有量は、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記安定化剤の含有量が15mol%以下であることが好ましい。安定化剤の含有量が、15mol%以下であると、機械的強度により優れる。

[0051] 前記安定化剤の含有量は、1.4mol%以上が好ましく、1.5mol%以上がより好ましく、1.6mol%以上がさらに好ましい。

前記安定化剤の含有量は、1.4mol%以下が好ましく、1.3mol%以下がより好ましく、1.2.5mol%以下がさらに好ましい。

前記安定化剤の含有量は、1.4mol%以上1.4mol%以下がより好ましく、1.5mol%以上1.3mol%以下がさらに好ましく、1.6mol%以上1.2.5mol%以下が特に好ましい。

[0052] 前記安定化剤として $Y_2O_3$ を用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記 $Y_2O_3$ の含有量は、1.4mol%以上7.5mol%以下であることが好ましい。前記 $Y_2O_3$ の含有量は、より好ましくは1.5mol%以上、さらに好ましくは1.6mol%以上である。前記 $Y_2O_3$ の含有量は、より好ましくは6.5mol%以下、さらに好ましくは6mol%特に好ましくは5.6mol%以下、特別に好ましくは5mol%以下、格別に好ましくは4.5mol%以下である。前記 $Y_2O_3$ の含有量が1.4mol%以上7.5mol%以下であると、当該銀含有ジルコニア焼結体は、機械的強度により優れる。

前記安定化剤として $Y_2O_3$ を用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記 $Y_2O_3$ の含有量は、 $1.5\text{mol}\%$ 以上 $6.5\text{mol}\%$ 以下であることがより好ましく、 $1.6\text{mol}\%$ 以上 $6\text{mol}\%$ 以下であることがさらに好ましい。

[0053] 前記安定化剤として $CeO_2$ を用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記 $CeO_2$ の含有量は、 $10\text{mol}\%$ 以上 $15\text{mol}\%$ 以下であることが好ましい。前記 $CeO_2$ の含有量は、より好ましくは $11\text{mol}\%$ 以上、さらに好ましくは $11.5\text{mol}\%$ 以上である。前記 $CeO_2$ の含有量は、より好ましくは $14\text{mol}\%$ 以下、さらに好ましくは $13\text{mol}\%$ 以下、特に好ましくは $12.5\text{mol}\%$ 以下、特別に好ましくは $14\text{mol}\%$ 以下、格別に好ましくは $12\text{mol}\%$ 以下である。前記 $CeO_2$ の含有量が $10\text{mol}\%$ 以上 $15\text{mol}\%$ 以下であると、当該当該銀含有ジルコニア焼結体は、機械的強度により優れる。なかでも、前記 $CeO_2$ の含有量は、 $10\text{mol}\%$ 以上 $14\text{mol}\%$ 以下であることが好ましい。

前記安定化剤として $CeO_2$ を用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記 $CeO_2$ の含有量は、 $11\text{mol}\%$ 以上 $14\text{mol}\%$ 以下であることがより好ましく、 $11.5\text{mol}\%$ 以上 $13\text{mol}\%$ 以下であることがさらに好ましく、 $11.5\text{mol}\%$ 以上 $12.5\text{mol}\%$ 以下であることが特に好ましい。

[0054] 前記安定化剤として $Sc_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ のいずれかを用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、その含有量は、 $1.4\text{mol}\%$ 以上 $7.5\text{mol}\%$ 以下であることが好ましい。前記 $Sc_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ のいずれかを用いる場合の含有量は、より好ましくは $1.5\text{mol}\%$ 以上、さらに好ましくは $1.6\text{mol}\%$ 以上である。前記 $Sc_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ のいずれかを用いる場合の含有量は、より好ましくは $6.5\text{mol}\%$ 以下、さらに好ましくは $6\text{mol}\%$ 特に好ましくは $5.6\text{mol}\%$ 以下、特別に好ましくは $5\text{mol}\%$ 以下、格別に好ましくは $4.5\text{mol}\%$ 以下である。前記 $Sc_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ のいずれかを用いる場

合の含有量が1.4 mol%以上7.5 mol%以下であると、当該当該銀含有ジルコニア焼結体は、は、機械的強度により優れる。

前記安定化剤として $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ のいずれかを用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、その含有量は、1.5 mol%以上6.5 mol%以下であることがより好ましく、1.6 mol%以上6 mol%以下であることがさらに好ましい。

[0055] 前記安定化剤として $\text{CaO}$ を用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記 $\text{CaO}$ の含有量は、3.5 mol%以上15 mol%以下であることが好ましい。前記 $\text{CaO}$ の含有量は、より好ましくは3.8 mol%以上、さらに好ましくは4.0 mol%以上である。前記 $\text{CaO}$ の含有量は、より好ましくは12.0 mol%以下、さらに好ましくは9.0 mol%以下である。前記 $\text{CaO}$ の含有量が3.5 mol%以上15 mol%以下であると、当該当該銀含有ジルコニア焼結体は、機械的強度により優れる。

前記安定化剤として $\text{CaO}$ を用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記 $\text{CaO}$ の含有量は、3.8 mol%以上12 mol%以下であることがより好ましく、4 mol%以上9 mol%以下であることがさらに好ましい。

[0056] 前記安定化剤として $\text{CaO}$ と $\text{Y}_2\text{O}_3$ とを用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記安定化剤の総量は、酸化物換算で2.5 mol%以上6.5 mol%以下であり、 $[\text{CaOの量 (mol\%)}] / [\text{安定化剤の総量 (mol\%)}]$ の割合が、50%以上98%以下であることが好ましい。

前記 $[\text{CaOの量 (mol\%)}] / [\text{安定化剤の総量 (mol\%)}]$ の割合は、より好ましくは55%以上、さらに好ましくは60%以上である。

前記 $[\text{CaOの量 (mol\%)}] / [\text{安定化剤の総量 (mol\%)}]$ の割合は、より好ましくは90%以下、さらに好ましくは80%以下である。

前記 $[\text{CaOの量 (mol\%)}] / [\text{安定化剤の総量 (mol\%)}]$ の割

合は、より好ましくは55%以上90%以下、さらに好ましくは60%以上80%以下である。

[0057] 前記安定化剤としてCaOとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記安定化剤の総量は、酸化物換算で2.5mol%以上6.5mol%以下であることが好ましい。前記安定化剤の総量が、酸化物換算で2.5mol%以上であると、得られるジルコニア焼結体中の単斜晶相率を少なくすることができ、当該ジルコニア粉末を焼結して得られるジルコニア焼結体に亀裂が生じてしまうことを防止することができる。また、安定化剤の総量が、酸化物換算で6.5mol%以下であると、機械特性（強度、靱性）の低い立方晶相率を減らし、機械特性の高い正方晶相率を高くすることができる。

前記安定化剤の総量は、酸化物換算で2.7mol%以上が好ましく、2.9mol%以上がより好ましく、3.0mol%以上がさらに好ましい。

前記安定化剤の総量は、酸化物換算で6.0mol%以下が好ましく、5.5mol%以下がより好ましく、5.0mol%以下がさらに好ましく、4.5mol%以下が特に好ましい。

前記安定化剤の総量は、酸化物換算で2.7mol%以上6.0mol%以下が好ましく、2.9mol%以上5.5mol%以下がより好ましく、3.0mol%以上5.0mol%以下がさらに好ましく、3.0mol%以上4.5mol%以下が特に好ましい。

[0058] 前記安定化ジルコニアの平均結晶粒径は、0.35μm以下である。前記安定化ジルコニアの平均結晶粒径が0.35μm以下であるため、水熱劣化耐性に優れる。なお、焼結温度を高温にすると、安定化ジルコニアの結晶粒径が増大することとなるが、前記安定化ジルコニアの平均結晶粒径が0.35μm以下であるため、焼結温度は低温であるといえる。

[0059] 前記安定化ジルコニアの平均結晶粒径は、好ましくは0.3μm以下、より好ましくは0.25μm以下、さらに好ましくは0.2μm以下である。前記安定化ジルコニアの平均結晶粒径は、小さいほど好ましいが、例えば、

0.05  $\mu\text{m}$ 以上、0.1  $\mu\text{m}$ 以上等である。

前記安定化ジルコニアの平均結晶粒径は、好ましくは0.05  $\mu\text{m}$ 以上0.3  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは0.05  $\mu\text{m}$ 以上0.25  $\mu\text{m}$ 以下である。前記安定化ジルコニアの平均結晶粒径の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0060] 前記銀含有ジルコニア焼結体は、ジルコニアと安定化剤との合計を100質量%としたときに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ （アルミナ）を25質量%以下の範囲内で含んでもよい。アルミナを25質量%以下の範囲内で含むと、ジルコニア粉末を焼結して当該銀含有ジルコニア焼結体を得る際に、焼結助剤として働く。

[0061] 前記銀含有ジルコニア焼結体が $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む場合、前記 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量は、焼結助剤として好適に機能させる観点から、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。

前記銀含有ジルコニア焼結体が $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む場合、前記 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量は、焼結助剤として好適に機能させる観点から、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは0.25質量%以上である。

前記銀含有ジルコニア焼結体が $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む場合、前記 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量は、より好ましくは0.1質量%以上10質量%以下、さらに好ましくは0.25質量%以上1質量%以下である。

[0062] 前記銀含有ジルコニア焼結体は、アルミナ以外にも、強度等の特性の向上を目的として、焼結可能なセラミックスや熱硬化性樹脂等を含んでも構わない。

[0063] 前記銀含有ジルコニア焼結体は、Fe、V、Mn、Co、Zn、Cu及び、Tiからなる群より選ばれる1種以上を含んでもよい。Fe、V、Mn、Co、Zn、Cu及び、Tiからなる群より選ばれる1種以上を含むと、好適に着色することができる。

[0064] <水熱処理前の単斜晶相率>

前記銀含有ジルコニア焼結体の結晶相に含まれる単斜晶相率（水熱処理前の単斜晶相率）は、0%以上10%以下であることが好ましい。前記単斜晶

相率は0%が好ましいが、0.1以上、0.5%以上等である。前記単斜晶相率は、より好ましくは5%以下、さらに好ましくは1%以下である。

前記単斜晶相率は、より好ましくは0%以上10%以下、さらに好ましくは0%以上1%以下である。

前記単斜晶相率が0%以上10%以下であると、より機械特性（抗折強度、破壊靱性値）に優れる。

前記単斜晶相率は、例えば、銀粒子の平均粒子径、銀粒子の含有量、安定化剤の含有量、含有比率、焼結温度等により制御することができる。

前記単斜晶相率の求め方は、実施例に記載の方法による。

#### [0065] <水熱劣化耐性>

前記銀含有ジルコニア焼結体は、134℃、0.3MPa（絶対圧力0.3MPa）、15時間水熱処理後の単斜晶相率が80%以下であることが好ましい。前記水熱処理後の単斜晶相率が80%以下であると、より水熱劣化耐性に優れるといえる。前記水熱処理後の単斜晶相率は、例えば、銀粒子の平均粒子径、銀粒子の含有量、安定化剤の含有量、含有比率、焼結温度等により制御することができる。

[0066] 前記水熱処理後の単斜晶相率は、より好ましくは50%以下、さらに好ましくは10%以下である。前記水熱処理後の単斜晶相率は、小さいほど好ましいが、例えば、0.1%以上、0.5%以上である。

前記水熱処理後の単斜晶相率は、より好ましくは0%以上50%以下、さらに好ましくは0%以上10%以下である。

#### [0067] <機械強度>

前記銀含有ジルコニア焼結体は、3点曲げ強度が600MPa以上であることが好ましい。

[0068] 前記3点曲げ強度は、より好ましくは700MPa以上、さらに好ましくは800MPa以上である。前記3点曲げ強度は、大きいほど好ましいが、例えば、1500MPa以下、1200MPa以下等とすることができる。

前記3点曲げ強度は、より好ましくは700MPa以上1500MPa以

下、さらに好ましくは800MPa以上1500MPa以下である。

[0069] 前記3点曲げ強度が600MPa以上であると、より高強度であるといえる。前記3点曲げ強度の求め方は、実施例に記載の方法による。

[0070] <靱性>

前記銀含有ジルコニア焼結体は、IF法による靱性値が $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であることが好ましい。

[0071] 前記靱性値は、より好ましくは $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上、さらに好ましくは $10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上である。前記靱性値は、大きいほど好ましいが、例えば、 $20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以下、 $25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以下等とすることができる。

前記靱性値は、より好ましくは $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上 $20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以下、さらに好ましくは $10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上 $20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以下である。

[0072] 前記靱性値が $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であると、より高靱性であるといえる。前記靱性値の求め方は、実施例に記載の方法による。

[0073] <相対焼結密度>

前記銀含有ジルコニア焼結体の相対焼結密度は、98%以上であることが好ましく、98.5%以上であることがより好ましい。前記相対焼結密度が98%以上であると、当該銀含有ジルコニア焼結体は、焼結が充分に行われているといえる。また、前記相対焼結密度が98%以上であると、当該銀含有ジルコニア焼結体は、より高強度といえる。

[0074] <銀含有ジルコニア焼結体の相対焼結密度の測定方法>

前記相対焼結密度は、下記式(1)で表される相対焼結密度のことをいう。

$$\text{相対焼結密度 (\%)} = (\text{焼結密度} / \text{理論焼結密度}) \times 100 \dots (1)$$

ここで、理論焼結密度( $\rho_0$ とする)は、下記式(2-1)によって算出される値である。

$$\rho_0 = (100 + Y + Z) / [(100 / \rho_z) + (Y / 3.987) + ($$

$$Z / 10.49) ] \cdots (2-1)$$

ただし、Yはアルミナ濃度（重量%）、Zは銀濃度（重量%）である。原料として酸化銀を用いた場合、式（2-2）から銀濃度（重量%）を算出する。

$$Z = [107.868 \times (\text{酸化銀濃度 (重量\%)})] / (231.736 \times 2) \cdots (2-2)$$

$\rho z$ は、下記式（2-3）によって算出される値である。

$$\rho z = [124.25 (100 - X) + [\text{安定化剤の分子量}] \times X] / 150 [150.5 (100 + X) A^2 C] \cdots (2-3)$$

ここで、前記安定化剤の分子量は、前記安定化剤が $Y_2O_3$ の場合225.81、 $Er_2O_3$ の場合382.52、 $Yb_2O_3$ の場合394.11を用いる。また、Xは安定化剤濃度（モル%）である。また、A及びCはそれぞれ、下記式（2-4）及び（2-5）によって算出される値である。

$$A = 0.5080 + 0.06980X / (100 + X) \cdots (2-4)$$

$$C = 0.5195 - 0.06180X / (100 + X) \cdots (2-5)$$

式（1）において、理論焼結密度は、粉末の組成によって変動する。

例えば、イットリア含有ジルコニアの理論焼結密度は、イットリア含有量が2mol%であれば6.117g/cm<sup>3</sup>、3mol%であれば6.098g/cm<sup>3</sup>、5.5mol%であれば6.051g/cm<sup>3</sup>である（ $Al_2O_3 = 0$ 重量%の場合）。

安定化剤が $Sc_2O_3$ の場合、 $\rho z$ は下記式（3）によって算出される値である。

$$\rho z = -0.0402 (\text{Sc}_2\text{O}_3 \text{のモル濃度}) + 6.1294 \cdots (3)$$

安定化剤がCaOの場合、 $\rho z$ は下記式（3-1）によって算出される値である。

$$\rho z = -0.0400 (\text{CaOのモル濃度}) + 6.1700 \cdots (3-1)$$

また、着色剤を含む場合の理論焼結密度（ $\rho 1$ とする）は、

$$\rho 1 = 100 / [ (Z / V) + (100 - Z) / \rho 0 ] \cdots (2 - 5)$$

また、Zは着色剤濃度（重量％）Vは着色剤理論密度（g/cm<sup>3</sup>）である。着色剤理論密度は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が5.24 g/cm<sup>3</sup>、ZnOが5.61 g/cm<sup>3</sup>、MnO<sub>2</sub>が5.03 g/cm<sup>3</sup>、CoOが6.10 g/cm<sup>3</sup>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が5.22 g/cm<sup>3</sup>、TiO<sub>2</sub>が4.23 g/cm<sup>3</sup>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>が7.80 g/cm<sup>3</sup>、CuOが6.31 g/cm<sup>3</sup>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が3.36 g/cm<sup>3</sup>とする。

また、焼結密度は、アルキメデス法にて計測する。

[0075] 本実施形態に係る銀含有ジルコニア焼結体は、例えば、後述する銀含有ジルコニア焼結体の製造方法により得ることができる。

[0076] 本実施形態に係る銀含有ジルコニア焼結体は、産業部品、審美性部品、歯科材料として使用することができる。より具体的には、宝飾品、時計用部品、時計の文字盤、人工歯、成型加工用部材、耐摩耗部材、耐薬品部材等を使用することができる。

特に、前記銀含有ジルコニア焼結体により刃物を作製すれば、使用に伴う摩耗や刃研ぎによる抗菌作用の低下を抑制できる。また、低温焼結により水熱劣化耐性を向上させているため、食器洗い機のような水熱劣化を引き起こす条件下でも安定した機械的特性を発揮することができる。

[0077] [銀含有安定化ジルコニア粉末]

本実施形態に係る銀含有安定化ジルコニア粉末は、ジルコニアと安定化剤とを含む安定化ジルコニアと、平均粒子径0.5 μm以下の、銀及び／又は酸化銀とを含む。

[0078] 前記銀含有安定化ジルコニア粉末は、ジルコニアを主成分とする安定化ジルコニアの一次粒子を含む。前記一次粒子の全部又は一部は、凝集して二次粒子を形成している。すなわち、前記銀含有安定化ジルコニア粉末は、凝集していない安定化ジルコニアの一次粒子、及び、一次粒子が凝集した二次粒子を含む。

ただし、前記銀含有安定化ジルコニア粉末において、二次粒子とはならず

、凝集しない一次粒子の状態が存在する一次粒子の量はごく微量であり、例えば、一次粒子全体（凝集していない一次粒子と、凝集して二次粒子となった一次粒子との合計）のうちの1質量%未満である。つまり、前記銀含有安定化ジルコニア粉末は、凝集していない一次粒子をごく微量含み得るが、大部分が二次粒子で構成されている。

なお、「ジルコニアを主成分とする」とは、一次粒子を100質量%としたときに、当該一次粒子にジルコニアを70質量%以上含むことをいう。すなわち、本明細書において、ジルコニアを主成分とする一次粒子とは、ジルコニアを70質量%以上含む一次粒子をいう。一次粒子に含まれるジルコニアの含有量は、74質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、85質量%以上がさらに好ましい。

[0079] <組成>

本実施形態に係る銀含有安定化ジルコニア粉末は、平均粒子径0.5  $\mu\text{m}$ 以下の、銀及び／又は酸化銀を含む。

[0080] 酸化銀の粒子は、熱分解させると銀粒子となる。前記銀含有安定化ジルコニア粉末によれば、安定化ジルコニアと、平均粒子径0.5  $\mu\text{m}$ 以下の、銀及び／又は酸化銀とを含むため、当該銀含有安定化ジルコニア粉末を焼結させれば、平均粒子径0.5  $\mu\text{m}$ 以下の銀（銀粒子）を含む焼結体を得ることができる。

つまり、前記銀含有安定化ジルコニア粉末が平均粒子径0.5  $\mu\text{m}$ 以下の酸化銀のみを含有する場合、前記銀含有安定化ジルコニア粉末が平均粒子径0.5  $\mu\text{m}$ 以下の銀と平均粒子径0.5  $\mu\text{m}$ 以下の酸化銀との両方を含有する場合、前記銀含有安定化ジルコニア粉末が平均粒子径0.5  $\mu\text{m}$ 以下の銀のみを含有する場合、のいずれの場合であっても、酸化銀の粒子は、熱分解させると銀粒子となるため、当該銀含有安定化ジルコニア粉末を焼結させれば、平均粒子径0.5  $\mu\text{m}$ 以下の銀（銀粒子）を含む焼結体を得ることができる。

[0081] なお、本明細書において、銀及び／又は酸化銀の平均粒径とは、銀と酸化

銀とを区別せずに、銀と酸化銀との全体の平均粒子径をいう。銀及び／又は酸化銀の平均粒径の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0082] 前記銀及び／又は酸化銀の平均粒径は、好ましくは $0.4\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 以下である。前記銀及び／又は酸化銀の平均粒径は、小さいほど好ましいが、例えば、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上等である。

前記銀及び／又は酸化銀の平均粒径は、好ましくは $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0083] 前記銀及び／又は酸化銀の含有量は、ジルコニアと安定化剤との合計を100質量%としたときに、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 換算で0.025質量%以上20質量%以下の範囲内であることが好ましい。前記銀及び／又は酸化銀の含有量が0.025質量%以上であると、抗菌特性に優れる。また、前記銀及び／又は酸化銀の含有量が20質量%以下であると、焼結性により優れる。また、前記銀及び／又は酸化銀の含有量が20質量%以下であると、得られる焼結体の機械的特性がより優れる。

[0084] 前記銀及び／又は酸化銀の含有量は、ジルコニアと安定化剤との合計を100質量%としたときに、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 換算で0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることがさらに好ましく、0.5質量%以上であることが特に好ましい。

前記銀及び／又は酸化銀の含有量は、ジルコニアと安定化剤との合計を100質量%としたときに、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 換算で16質量%以下であることがより好ましく、12質量%以下であることがさらに好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。

前記銀及び／又は酸化銀の含有量は、ジルコニアと安定化剤との合計を100質量%としたときに、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 換算で0.05質量%以上16質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以上12質量%以下であることがさらに好ましく、0.5質量%以上10質量%以下であることが特に好ましい。

- [0085] 前記銀含有安定化ジルコニア粉末は、ジルコニアと安定化剤とを含む安定化ジルコニアを含有する。
- [0086] 前記安定化ジルコニアは、安定化剤を含む。前記安定化剤は、固溶する等の形態にて前記一次粒子に含まれる。安定化剤を含むため、銀含有安定化ジルコニア粉末を好適に低温焼結させることができる。
- [0087] 前記安定化剤は、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる1種以上の酸化物であることが好ましい。前記アルカリ土類金属とは、Ca、Sr、Ba、Raをいう。前記希土類元素とは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luをいう。前記安定化剤は、なかでも、 $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Er_2O_3$ 、及び、CaOからなる群から選ばれる1種以上であることが好ましい。前記安定化剤が $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Er_2O_3$ 、及び、CaOからなる群から選ばれる1種以上であると、低温焼結性に優れ、且つ、得られる焼結体の機械的強度がより優れる。
- [0088] 前記安定化剤の含有量は、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記安定化剤の含有量が15mol%以下であることが好ましい。安定化剤の含有量が、15mol%以下であると、得られる焼結体の機械的強度がより優れる。
- [0089] 前記安定化剤の含有量は、1.4mol%以上が好ましく、1.5mol%以上がより好ましく、1.6mol%以上がさらに好ましい。
- 前記安定化剤の含有量は、14mol%以下が好ましく、13mol%以下がより好ましく、12.5mol%以下がさらに好ましい。
- 前記安定化剤の含有量は、1.4mol%以上14mol%以下がより好ましく、1.5mol%以上13mol%以下がさらに好ましく、1.6mol%以上12.5mol%以下が特に好ましい。
- [0090] 前記安定化剤として $Y_2O_3$ を用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記 $Y_2O_3$ の含有量は、1.4mol%以上7.5mol%以下であることが好ましい。前記 $Y_2O_3$ の含有量は、より好ましくは1.5

m o l %以上、さらに好ましくは1.6 m o l %以上である。前記 $Y_2O_3$ の含有量は、より好ましくは6.5 m o l %以下、さらに好ましくは6 m o l %、特に好ましくは5.6 m o l %以下、特別に好ましくは5 m o l %以下、格別に好ましくは4.5 m o l %以下である。前記 $Y_2O_3$ の含有量が1.4 m o l %以上7.5 m o l %以下であると、当該銀含有安定化ジルコニア粉末を焼結させることにより得られるジルコニア焼結体は、機械的強度により優れる。

前記安定化剤として $Y_2O_3$ を用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記 $Y_2O_3$ の含有量は、1.5 m o l %以上6.5 m o l %以下であることがより好ましく、1.6 m o l %以上6 m o l %以下であることがさらに好ましい。

[0091] 前記安定化剤として $CeO_2$ を用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記 $CeO_2$ の含有量は、10 m o l %以上15 m o l %以下であることが好ましい。前記 $CeO_2$ の含有量は、より好ましくは11 m o l %以上、さらに好ましくは11.5 m o l %以上である。前記 $CeO_2$ の含有量は、より好ましくは14 m o l %以下、さらに好ましくは13 m o l %以下、特に好ましくは12.5 m o l %以下、特別に好ましくは12 m o l %以下である。前記 $CeO_2$ の含有量が10 m o l %以上15 m o l %以下であると、当該銀含有安定化ジルコニア粉末を焼結させることにより得られるジルコニア焼結体は、機械的強度により優れる。なかでも、前記 $CeO_2$ の含有量は、10 m o l %以上14 m o l %以下であることが好ましい。

前記安定化剤として $CeO_2$ を用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記 $CeO_2$ の含有量は、11 m o l %以上14 m o l %以下であることがより好ましく、11.5 m o l %以上13 m o l %以下であることがさらに好ましく、11.5 m o l %以上12.5 m o l %以下であることが特に好ましい。

[0092] 前記安定化剤として $Sc_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ のいずれかを用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、その含有量は、1.4 m

○ 1%以上7.5m○ 1%以下であることが好ましい。前記 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ のいずれかを用いる場合の含有量は、より好ましくは1.5m○ 1%以上、さらに好ましくは1.6m○ 1%以上である。前記 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ のいずれかを用いる場合の含有量は、より好ましくは6.5m○ 1%以下、さらに好ましくは6m○ 1%特に好ましくは5.6m○ 1%以下、特別に好ましくは5m○ 1%以下、格別に好ましくは4.5m○ 1%以下である。前記 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ のいずれかを用いる場合の含有量が1.4m○ 1%以上7.5m○ 1%以下であると、当該銀含有安定化ジルコニア粉末を焼結させることにより得られるジルコニア焼結体は、機械的強度により優れる。

前記安定化剤として $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ のいずれかを用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、その含有量は、1.5m○ 1%以上6.5m○ 1%以下であることがより好ましく、1.6m○ 1%以上6m○ 1%以下であることがさらに好ましい。

[0093] 前記安定化剤として $\text{CaO}$ を用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記 $\text{CaO}$ の含有量は、3.5m○ 1%以上15m○ 1%以下であることが好ましい。前記 $\text{CaO}$ の含有量は、より好ましくは3.8m○ 1%以上、さらに好ましくは4.0m○ 1%以上である。前記 $\text{CaO}$ の含有量は、より好ましくは12.0m○ 1%以下、さらに好ましくは9.0m○ 1%以下である。前記 $\text{CaO}$ の含有量が3.5m○ 1%以上15m○ 1%以下であると、当該銀含有安定化ジルコニア粉末を焼結させることにより得られるジルコニア焼結体は、機械的強度により優れる。

前記安定化剤として $\text{CaO}$ を用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記 $\text{CaO}$ の含有量は、3.8m○ 1%以上12m○ 1%以下であることがより好ましく、4m○ 1%以上9m○ 1%以下であることがさらに好ましい。

[0094] 前記安定化剤として $\text{CaO}$ と $\text{Y}_2\text{O}_3$ とを用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記安定化剤の総量は、酸化物換算で2.5m○

1%以上6.5mol%以下であり、 $[\text{CaOの量 (mol\%)}] / [\text{安定化剤の総量 (mol\%)}]$ の割合が、50%以上98%以下であることが好ましい。

前記 $[\text{CaOの量 (mol\%)}] / [\text{安定化剤の総量 (mol\%)}]$ の割合は、より好ましくは55%以上、さらに好ましくは60%以上である。

前記 $[\text{CaOの量 (mol\%)}] / [\text{安定化剤の総量 (mol\%)}]$ の割合は、より好ましくは90%以下、さらに好ましくは80%以下である。

前記 $[\text{CaOの量 (mol\%)}] / [\text{安定化剤の総量 (mol\%)}]$ の割合は、より好ましくは55%以上90%以下、さらに好ましくは60%以上80%以下である。

[0095] 前記安定化剤としてCaOと $\text{Y}_2\text{O}_3$ とを用いる場合、ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記安定化剤の総量は、酸化物換算で2.5mol%以上6.5mol%以下であることが好ましい。前記安定化剤の総量が、酸化物換算で2.5mol%以上であると、得られるジルコニア焼結体中の単斜晶相率を少なくすることができ、当該ジルコニア粉末を焼結して得られるジルコニア焼結体に亀裂が生じてしまうことを防止することができる。また、安定化剤の総量が、酸化物換算で6.5mol%以下であると、機械特性（強度、靱性）の低い立方晶相率を減らし、機械特性の高い正方晶相率を高くすることができる。

前記安定化剤の総量は、酸化物換算で2.7mol%以上が好ましく、2.9mol%以上がより好ましく、3.0mol%以上がさらに好ましい。

前記安定化剤の総量は、酸化物換算で6.0mol%以下が好ましく、5.5mol%以下がより好ましく、5.0mol%以下がさらに好ましく、4.5mol%以下が特に好ましい。

前記安定化剤の総量は、酸化物換算で2.7mol%以上6.0mol%以下が好ましく、2.9mol%以上5.5mol%以下がより好ましく、3.0mol%以上5.0mol%以下がさらに好ましく、3.0mol%以上4.5mol%以下が特に好ましい。

[0096] 前記銀含有ジルコニア粉末は、ジルコニアと安定化剤との合計を100質量%としたときに、 $Al_2O_3$ （アルミナ）を25質量%以下の範囲内で含んでもよい。アルミナを25質量%以下の範囲内で含むと、当該ジルコニア粉末を焼結して銀含有ジルコニア焼結体を得る際に、焼結助剤として働く。

[0097] 前記銀含有ジルコニア粉末が $Al_2O_3$ を含む場合、前記 $Al_2O_3$ の含有量は、焼結助剤として好適に機能させる観点から、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。

前記銀含有ジルコニア粉末が $Al_2O_3$ を含む場合、前記 $Al_2O_3$ の含有量は、焼結助剤として好適に機能させる観点から、より好ましくは0.1質量%以下、さらに好ましくは0.25質量%以下である。

前記銀含有ジルコニア焼結体が $Al_2O_3$ を含む場合、前記 $Al_2O_3$ の含有量は、より好ましくは0.1質量%以上10質量%以下、さらに好ましくは0.25質量%以上1質量%以下である。

銀含有安定化ジルコニア粉末中のアルミナの形態が粉末である場合、アルミナの一次粒子の平均粒子径に特に制限はないが、例えば、0.02~0.4 $\mu m$ 、好ましくは0.05~0.3 $\mu m$ 、より好ましくは0.07~0.2 $\mu m$ である。

なお、前記銀含有安定化ジルコニア粉末は、下記細孔容積分布を有する場合、低温焼結が可能である。そのため、焼結助剤を含まない構成としたとしても低温焼結が可能である。

[0098] 前記銀含有安定化ジルコニア粉末は、アルミナ以外にも、強度等の特性の向上を目的として、焼結可能なセラミックスや熱硬化性樹脂等を含んでも構わない。

[0099] 前記銀含有安定化ジルコニア粉末は、Fe、V、Mn、Co、Cr、Tb、Zn、Cu及び、Tiからなる群より選ばれる1種以上を含んでもよい。Fe、V、Mn、Co、Cr、Tb、Zn、Cu及び、Tiからなる群より選ばれる1種以上を着色元素として含むと、当該銀含有安定化ジルコニア粉末を焼結させることにより得られるジルコニア焼結体を好適に着色する

ことができる。

[0100] <細孔分布>

1. 一次粒子間隙のピークトップ径

前記銀含有安定化ジルコニア粉末は、水銀圧入法に基づく細孔分布における10 nm以上0.5 μm以下の範囲において、細孔容積分布のピークトップ径が20 nm以上200 nm以下であることが好ましい。前記ピークトップ径は、好ましくは25 nm以上、より好ましくは30 nm以上、さらに好ましくは32 nm以上、特に好ましくは35 nm以上である。前記ピークトップ径は、好ましくは150 nm以下、より好ましくは120 nm以下、さらに好ましくは100 nm以下、特に好ましくは85 nm以下である。

前記ピークトップ径は、好ましくは25 nm以上150 nm以下、より好ましくは30 nm以上120 nm以下である。

なお、細孔分布の10 nm以上0.5 μm以下の範囲に複数のピークが存在する場合、本明細書でいう「細孔容積分布のピークトップ径が20 nm以上200 nm以下である」とは、細孔分布の10 nm以上0.5 μm以下の範囲におけるすべてのピークトップ径が20 nm以上200 nm以下の範囲内にあることをいう。

[0101] 2. 一次粒子間隙の細孔分布幅

前記銀含有安定化ジルコニア粉末は、水銀圧入法に基づく細孔分布における10 nm以上0.5 μm以下の範囲において、細孔分布幅が40 nm以上200 nm以下であることが好ましい。前記細孔分布幅は、好ましくは43 nm以上、より好ましくは46 nm以上、さらに好ましくは50 nm以上、特に好ましくは55 nm以上である。前記細孔分布幅は、好ましくは150 nm以下、より好ましくは120 nm以下、さらに好ましくは110 nm以下、特に好ましくは100 nm以下、特別に好ましくは80 nm以下である。

前記細孔分布幅は、好ましくは43 nm以上150 nm以下、より好ましくは46 nm以上120 nm以下である。

ここで、細孔分布幅は、 $\log$  微分細孔容積が  $0.1 \text{ mL/g}$  以上となるピークの幅をいう。

なお、細孔分布の  $10 \text{ nm}$  以上  $0.5 \mu\text{m}$  以下の範囲に複数のピークが存在する場合、本明細書でいう「細孔分布幅が  $40 \text{ nm}$  以上  $200 \text{ nm}$  以下である」とは、横軸を細孔径、縦軸を  $\log$  微分細孔容積とした細孔分布を示すグラフにおいて、細孔径が小さい方から見て初めて  $\log$  微分細孔容積  $0.1 \text{ mL/g}$  と交差した点（上昇しながら交差した点）を最小径とし、 $\log$  微分細孔容積  $0.1 \text{ mL/g}$  と再び交差した点（下降しながら交差した点）を最大径とし、その最大径と最小径の差が  $40 \text{ nm}$  以上  $200 \text{ nm}$  以下であることをいう。

[0102] 3. 一次粒子間隙の細孔容積

前記銀含有安定化ジルコニア粉末は、水銀圧入法に基づく細孔分布における  $10 \text{ nm}$  以上  $0.5 \mu\text{m}$  以下の範囲において、細孔容積が  $0.2 \text{ mL/g}$  以上  $0.5 \text{ mL/g}$  未満であることが好ましい。前記細孔容積は、好ましくは  $0.22 \text{ mL/g}$  以上、より好ましくは  $0.25 \text{ mL/g}$  以上、さらに好ましくは  $0.3 \text{ mL/g}$  以上、特に好ましくは  $0.35 \text{ mL/g}$  以上、特別に好ましくは  $0.4 \text{ mL/g}$  以上である。前記細孔容積は、好ましくは  $0.48 \text{ mL/g}$  以下、より好ましくは  $0.46 \text{ mL/g}$  以下、特に好ましくは  $0.44 \text{ mL/g}$  以下である。

前記細孔容積は、好ましくは  $0.22 \text{ mL/g}$  以上  $0.48 \text{ mL/g}$  以下、より好ましくは  $0.25 \text{ mL/g}$  以上  $0.46 \text{ mL/g}$  以下である。

[0103] 「水銀圧入法に基づく細孔分布における  $10 \text{ nm}$  以上  $0.5 \mu\text{m}$  以下の範囲」は、銀含有安定化ジルコニア粉末の一次粒子間隙としての細孔が存在し得る範囲である。

水銀圧入法に基づく細孔分布における  $10 \text{ nm}$  以上  $0.5 \mu\text{m}$  以下の範囲において、細孔容積分布のピークトップ径が  $20 \text{ nm}$  以上  $200 \text{ nm}$  以下であり、細孔分布幅が  $40 \text{ nm}$  以上  $200 \text{ nm}$  以下であると、各細孔（各一次粒子間隙）の大きさが小さく、且つ、揃っている（分布がシャープである）

。

従って、二次粒子を構成する各一次粒子が、均一に、且つ、密に凝集しており、大きな気孔が存在しない。

ここで、ジルコニアの粒子（一次粒子、二次粒子を含む）は、細孔容積が大きいと焼結しにくくなるという特徴を持つ。つまり、低温で焼結するには、二次粒子内の一次粒子間隙由来の細孔の大きさを小さく、且つ、分布をシャープにするだけでなく、一次粒子間隙由来の細孔容積も同時に小さくしなければならない。

そこで、水銀圧入法に基づく細孔分布における10nm以上0.5μm以下の範囲の細孔容積が0.2ml/g以上0.5ml/g未満であると、一次粒子間隙由来の細孔容積が少なく、且つ、大きな気孔が存在しない構成となり、高焼結密度の焼結体を得ることが可能となる。

このように、一次粒子間隙の細孔径、細孔分布、及び、細孔容積を制御することにより、低温焼結が可能であり、且つ、高焼結密度の焼結体を得ることが可能となる。

[0104] <粒子径 $D_{50}$ >

前記銀含有安定化ジルコニア粉末の粒子径 $D_{50}$ は、0.1μm以上1.5μm以下であることが好ましい。前記粒子径 $D_{50}$ は、好ましくは0.1μm以上、より好ましくは0.20μm以上、さらに好ましくは0.25μm以上、特に好ましくは0.30μm以上である。前記粒子径 $D_{50}$ は、好ましくは1.2μm以下、より好ましくは1.0μm以下、さらに好ましくは0.8μm以下、特に好ましくは0.7μm以下、特別に好ましくは0.6μm以下、格別に好ましくは0.5μm未満である。

前記銀含有安定化ジルコニア粉末の粒子径 $D_{50}$ は、0.1μm以上1.5μm以下であることが好ましく、0.20μm以上1.0μm以下であることがより好ましい。

前記粒子径 $D_{50}$ は、実施例に記載の方法により得られた値をいう。

なお、前記粒子径 $D_{50}$ は、測定する際に、二次粒子のみならず、凝集して

いない一次粒子も含まれ得るが、前記銀含有安定化ジルコニア粉末に含まれ得る凝集していない一次粒子の量はごく微量である。従って、前記粒子径 $D_{50}$ は、二次粒子の粒子径 $D_{50}$ 、すなわち、二次粒子の平均粒子径を表しているとみなしてよい。

前記銀含有安定化ジルコニア粉末の粒子径 $D_{50}$ が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であると、二次粒子の粒径が比較的小さいため、二次粒子間隙を小さくすることができる。その結果、低温焼結性に優れる。また、二次粒子間隙が小さいため、高焼結密度の焼結体を得ることができる。

[0105] <比表面積>

前記銀含有安定化ジルコニア粉末の比表面積は、 $5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $60\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。前記比表面積は、好ましくは $5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $9\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $13\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $15\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上である。前記比表面積は、好ましくは $50\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $40\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $35\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $30\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下である。

前記銀含有安定化ジルコニア粉末の比表面積は、 $9\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $40\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $13\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $35\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましく、 $15\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $30\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが特に好ましい。

従来よりも低温である $1300^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$ 程度で安定化ジルコニア粉末を焼結させるためには、比表面積に関しては、大きくすることが有効である。しかしながら、従来は、安定化ジルコニア粉末製造時の粒成長速度の制御が難しく、気孔が安定化ジルコニア粉末内になるべく残存しないようにするには、比表面積を $15\ \text{m}^2/\text{g}$ 未満とすることが好ましいとされてきた。

一方、一次粒子間隙を上記のように制御すれば、比表面積を $15\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上としても気孔が銀含有安定化ジルコニア粉末内に多く残存することがない。従って、比表面積が $15\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上とすることにより、低温焼結性を向上させることができる。

前記比表面積は、実施例に記載の方法により得られた値をいう。

[0106] 以上、本実施形態に係る銀含有安定化ジルコニア粉末について説明した。

[0107] [銀含有安定化ジルコニア粉末の製造方法]

以下、銀含有安定化ジルコニア粉末の製造方法の一例について説明する。  
ただし、銀含有安定化ジルコニア粉末の製造方法は、以下の例示に限定されない。

[0108] 本実施形態に係る銀含有安定化ジルコニア粉末の製造方法は、

ジルコニアと安定化剤とを含む安定化ジルコニアと、平均粒子径 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の酸化銀とを混合する工程を含む。

[0109] 前記銀含有安定化ジルコニア粉末の製造方法は、好ましくは、

ジルコニウム塩溶液及び硫酸塩化剤溶液をそれぞれ別々に $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下に加熱する工程1、

前記加熱後のジルコニウム塩溶液と前記加熱後の硫酸塩化剤溶液とを、接触開始から終了までの間に混合液の濃度が変化しないように接触させることにより、混合液として塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液を得る工程2、

工程2で得られた塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液を、 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上で3時間以上熟成する工程3、

工程3で得られた熟成後の塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液に安定化剤を添加する工程4、

工程4で得られた塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液にアルカリを添加することにより、ジルコニウム含有水酸化物を得る工程5、

工程5で得られたジルコニウム含有水酸化物を熱処理することにより、安定化ジルコニアを得る工程6、

工程6で得られた安定化ジルコニアと平均粒子径 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の酸化銀とを混合する工程7を含み、

前記工程2では、当該接触開始から終了まで、混合液中の $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 重量比率を $0.3\sim 0.8$ の範囲に維持するとともに、混合液の温度を $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上に維持する。

以下、工程ごとに詳細に説明する。

[0110] <工程 1>

工程 1 では、出発原料であるジルコニウム塩溶液及び硫酸塩化剤溶液をそれぞれ別々に 95℃以上 100℃以下に加熱する。

前記ジルコニウム塩溶液を作製するために用いるジルコニウム塩としては、ジルコニウムイオンを供給するものであればよく、例えば、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム等を使用できる。これらは 1 種又は 2 種以上で使用できる。この中でも、工業的規模での生産性が高い点でオキシ塩化ジルコニウムが好ましい。

[0111] 前記ジルコニウム塩溶液を作製するために用いる溶媒としては、ジルコニウム塩の種類等に応じて選択すればよい。通常は水（純水、イオン交換水、以下同様）が好ましい。

[0112] 前記ジルコニウム塩溶液の濃度は、特に制限されないが、一般的には溶媒 1000 g に対して酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) 換算で 5~250 g 含有されることが好ましく、20~150 g 含有されることがより好ましい。

[0113] 硫酸塩化剤としては、ジルコニウムイオンと反応して硫酸塩を生成させるもの（すなわち、硫酸塩化させる試薬）であればよく、例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素カリウム、硫酸水素ナトリウム、二硫酸カリウム、二硫酸ナトリウム、三酸化硫黄等が例示される。硫酸塩化剤は、粉末状、溶液状等のいずれの形態でもよいが、溶液（特に水溶液）が好ましい。溶媒については、前記ジルコニウム塩溶液を作製するために用いる溶媒と同様のものを使用することができる。

[0114] 前記ジルコニウム塩溶液の酸濃度は 0.1~2.0 N とすることが好ましい。酸濃度を上記範囲に設定することによって、銀含有安定化ジルコニア粉末を構成する粒子の凝集状態を好適な状態に制御することができる。酸濃度の調整は、例えば、塩酸、硝酸、水酸化ナトリウム等を用いることにより実施することができる。

[0115] 前記硫酸塩化剤（前記硫酸塩化剤溶液）の濃度は、特に制限されないが、

一般的には溶媒 1000 g に対して硫酸塩化剤を 5 ~ 250 g、特に 20 ~ 150 g とすることが好ましい。

[0116] 前記ジルコニウム塩溶液及び前記硫酸塩化剤溶液を調製する容器は、前記ジルコニウム塩溶液及び前記硫酸塩化剤溶液をそれぞれ十分攪拌できる容量を備えていれば、材質は特に限定されない。ただし、各溶液の温度が 95℃ を下回らないように適宜加熱できる設備を有していることが好ましい。

前記ジルコニウム塩溶液及び前記硫酸塩化剤溶液の加熱温度は、95℃ 以上 100℃ 以下であればよく、好ましくは 97℃ 以上である。前記ジルコニウム塩溶液及び前記硫酸塩化剤溶液の温度が 95℃ 未満のまま工程 2 を実施すると、ジルコニウム塩溶液と硫酸塩化剤とが十分に反応せず、収率が低下する。

[0117] <工程 2>

工程 2 では、前記加熱後のジルコニウム塩溶液と前記加熱後の硫酸塩化剤溶液とを、接触開始から終了までの間に混合液の濃度が変化しないように接触させることにより、混合液として塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液を得る。ここで、当該接触開始から終了まで、混合液中の  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  重量比率を 0.3 ~ 0.8 の範囲に維持するとともに、混合液の温度を 95℃ 以上に維持する。

以下、工程 2 について、図面を参照しつつ、説明する。

[0118] 図 1 は、本実施形態に係る銀含有安定化ジルコニア粉末の製造方法を説明するための模式図である。図 1 に示すように、容器 10 は、バルブ 12 を介して T 字管 20 の上方の一端（図 1 では左側）に接続されている。容器 30 は、バルブ 32 を介して T 字管 20 の上方の他端（図 1 では右側）に接続されている。容器 10 には、95℃ 以上 100℃ 以下に加熱されたジルコニウム溶液が貯蓄されている。容器 30 には、95℃ 以上 100℃ 以下に加熱された硫酸塩化剤溶液が貯蓄されている。

工程 2 では、バルブ 12 を開くとともにバルブ 32 を開くことにより、ジルコニウム溶液と硫酸塩化剤溶液とを接触させる。接触することにより得ら

れた混合液（塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液）は、T字管20の下方から直ちに熟成用容器40に流入する。工程2では、このような手法により、ジルコニウム溶液と硫酸塩化剤溶液との接触を開始してから終了するまでの間に反応液の濃度（T字管20内における反応液の濃度）が変化しないようにしている。工程2では、接触開始時から終了時までの $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ の濃度変化を抑制しているため、均一な反応物が得られる。このような工程（工程2）を採用することにより、一次粒子のピークトップ径、細孔容積、細孔分布幅を制御することができる。すなわち、二次粒子内の一次粒子間隙由来の細孔の大きさを小さく、且つ、分布をシャープにでき、さらに、一次粒子間隙由来の細孔容積も小さくすることができる。

工程2における混合液中の $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 重量比率は、0.3~0.8の範囲内が好ましく、より好ましくは0.4~0.7、さらに好ましくは0.45~0.65である。混合液中の $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 重量比率を0.3以上とすることにより、反応生成物である塩基性硫酸ジルコニウムの収率を高めることができる。また、混合液中の $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 重量比率を0.8以下とすることにより、硫酸ジルコニウムの可溶性塩が生成することを抑制し、塩基性硫酸ジルコニウムの収率が低下することを抑制することができる。

工程2では、混合液の温度を95℃以上に維持するために、各溶液を供給する配管（例えば、T字管20）等にヒーターを設置することが好ましい。

[0119] 以下、工程2の一例につき具体的に説明する。

T字管20として、上方の一端（図1では左側）の管径L1が10mm、上方の多端（図1では右側）の管径L2が10mm、下方の管径L3が15mmのT字管を用い、25質量%硫酸ナトリウム水溶液213gと、 $\text{ZrO}_2$ 換算で16質量%オキシ塩化ジルコニウム水溶液450gとを接触させる場合、接触開始から接触終了まで（容器10内の塩化ジルコニウム水溶液及び容器30内の硫酸塩化剤溶液がなくなるまで）の時間（接触時間）としては、好ましくは30秒~300秒、より好ましくは60秒~200秒、さらに好ましくは90秒~150秒である。

## [0120] &lt;工程 3&gt;

工程 3 では、工程 2 で得られた塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液を、95℃以上で3時間以上熟成する。工程 3 では、例えば、熟成用容器 40 に流入した塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液を攪拌機 42 で攪拌しつつ、95℃以上で3時間以上熟成する。熟成時間の上限は特に制限されないが、例えば、7時間以下である。工程 3 における混合液（塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液）の温度（熟成温度）は、好ましくは95℃以上、より好ましくは97℃以上100℃以下である。熟成温度を95℃以上且つ熟成時間を3時間以上とすることにより、塩基性硫酸ジルコニウムが十分に生成し、収率を高めることができる。

なお、上記混合液は、塩基性硫酸ジルコニウムを主成分として含んでおり、塩基性硫酸ジルコニウムスラリーである。

## [0121] &lt;工程 4&gt;

工程 4 では、工程 3 で得られた熟成後の塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液に安定化剤を添加する。

## [0122] &lt;工程 5&gt;

工程 5 では、工程 4 で得られた塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液にアルカリを添加し、中和反応を行う。中和により、ジルコニウム含有水酸化物が生成する。

アルカリとしては限定されず、例えば、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アンモニア、ヒドラジン炭酸水素アンモニウム等が挙げられる。アルカリの濃度は特に限定されないが、水で希釈し、通常5～30%のものが用いられる。

アルカリの添加方法としては、（1）塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液にアルカリ溶液を添加する、（2）アルカリ溶液に塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液を添加する、の2つの方法があるが、特に限定されず、どちらの方法を用いてもよい。

中和後、スラリーを濾過することにより、ジルコニウム含有水酸化物が得られる。このジルコニウム含有水酸化物は、必要に応じて、純水等で水洗す

ることにより、不純物を除去することが好ましい。水洗後は、必要に応じて乾燥等を行うことができる。

[0123] <工程6>

工程6では、工程5で得られたジルコニウム含有水酸化物を熱処理（焼成）することにより、ジルコニウム含有水酸化物を酸化し、安定化ジルコニアを得る。

ジルコニウム含有水酸化物の熱処理温度（焼成温度）、及び、熱処理時間（焼成時間）は、特に限定されないが、通常は600～1050℃程度で1時間～10時間行う。前記焼成温度は、650℃以上1000℃以下であることがより好ましく、700℃以上980℃以下であることがさらに好ましい。前記焼成温度は、2時間～6時間がより好ましく、2時間～4時間がさらに好ましい。熱処理温度を600℃以上1200℃以下とすることにより、得られる安定化ジルコニアの比表面積を好適な範囲（例えば、5 m<sup>2</sup>/g以上60 m<sup>2</sup>/g以下）とすることができる。熱処理雰囲気は、特に限定されないが、通常は大気中又は酸化性雰囲気中とすればよい。

[0124] <工程7>

工程7では、工程6で得られた安定化ジルコニアと平均粒子径0.5 μm以下の酸化銀とを混合する。混合する際、安定化ジルコニアの粉末と酸化銀とを均一化するため、スラリー化してもよい。これにより、銀含有安定化ジルコニア粉末が得られる。

[0125] <工程8>

工程7の後、必要に応じて、得られた銀含有安定化ジルコニア粉末を粉砕してスラリー化してもよい。その際、成型性を向上させるためにバインダーを添加してもよい。スラリー化しない場合（粉砕しない場合）は、バインダーと銀含有安定化ジルコニア粉末とを混練機で均一に混合してもよい。

前記バインダーとしては、有機系バインダーが好ましい。有機系バインダーは、酸化雰囲気の加熱炉にて成型体から除去しやすく、脱脂体を得ることができるので、最終的に焼結体中に不純物が残存しにくくなる。

前記有機バインダーとしては、アルコールに対して溶解するもの、又は、アルコール、水、脂肪族ケトン及び芳香族炭化水素からなる群より選ばれる2種以上の混合液に対して溶解するものが挙げられる。前記有機バインダーとしては、例えば、ポリエチレングリコール、グリコール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリビニルブチラール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル及びプロピオン酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が挙げられる。前記有機バインダーは、さらに、アルコールもしくは上記混合液に対して不溶である1種以上の熱可塑性樹脂を含んでもよい。

前記有機バインダー添加した後は、公知の方法を適用して乾燥、粉碎等の処理をすることにより、目的とする銀含有安定化ジルコニア粉末を得ることができる。

工程8の粉碎により、銀含有安定化ジルコニア粉末の粒子径 $D_{50}$ をコントロールすることができる。例えば、工程5で得られた銀含有安定化ジルコニア粉末の状態に応じて粉碎を行い、銀含有安定化ジルコニア粉末の粒子径 $D_{50}$ をコントロールすることができる。

[0126] 工程7の直後の銀含有安定化ジルコニア粉末は、安定化ジルコニアと酸化銀とを含む銀含有安定化ジルコニア粉末であり、通常、銀を含まない。工程7の後、加熱を行うことにより、酸化銀の全部、又は、一部が分解され、銀となる。例えば、工程7の後、乾燥を行った際の熱により、酸化銀の全部、又は、一部が分解され、銀となる。

このように、本実施形態に係る銀含有安定化ジルコニア粉末の製造方法によれば、

(1) 工程7の後、加熱を行わなければ、安定化ジルコニアと、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の酸化銀を含み、銀を含まない銀含有安定化ジルコニア粉末が得られ、

(2) 工程7の後、酸化銀の一部が分解する程度に加熱を行えば、安定化ジルコニアと、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の、銀及び酸化銀を含む銀含有安定

化ジルコニア粉末が得られ、

(3) 工程7の後、酸化銀の全部が分解する程度に加熱を行えば、安定化ジルコニアと、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の銀を含み、酸化銀を含まない銀含有安定化ジルコニア粉末が得られる。

[0127] 焼結助剤や、着色剤等を添加する場合、前記工程7において添加、混合することにより、焼結助剤、着色剤等を含む銀含有安定化ジルコニア粉末を得ることができる。混合のより詳細な方法としては、純水等に分散させてスラリー化して湿式混合することが好ましい。

また、前記工程7を行う場合には、工程7を行う際に、焼結助剤や、着色剤等を添加してもよい。

[0128] 以上、本実施形態に係る銀含有安定化ジルコニア粉末について説明した。

[0129] [ジルコニア焼結体の製造方法]

以下、ジルコニア焼結体の製造方法の一例について説明する。ただし、本発明のジルコニア焼結体の製造方法は、以下の例示に限定されない。

[0130] 本実施形態に係るジルコニア焼結体の製造方法は、  
前記銀含有安定化ジルコニア粉末を成型し、成型体を得る工程Xと、  
前記工程Xの後、前記成型体を $1250^{\circ}\text{C}$ 以上 $1500^{\circ}\text{C}$ 以下、1時間以上5時間以下の条件で焼結する工程Yとを有する。

[0131] 本実施形態に係るジルコニア焼結体の製造方法においては、まず、銀含有安定化ジルコニア粉末を準備する。前記銀含有安定化ジルコニア粉末としては、[銀含有安定化ジルコニア粉末]の項で説明したものをを用いることができる。

[0132] 次に、前記銀含有安定化ジルコニア粉末を成型し、成型体を得る(工程X)。成型は、市販の金型成型機や冷間等方圧加圧法(CIP)を採用できる。また、一旦、銀含有安定化ジルコニア粉末を金型成型機で仮成型した後、プレス成型で本成型してもよい。プレス成型は通常、 $0.1\text{t}\sim 3\text{t}/\text{cm}^2$ の範囲でよい。好ましくは、 $0.5\text{t}\sim 2.5\text{t}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは $0.8\text{t}\sim 2.2\text{t}/\text{cm}^2$ 、さらに好ましくは $1\text{t}\sim 2\text{t}/\text{cm}^2$ である。

[0133] 次に、前記成型体を1250℃以上1500℃以下、1時間以上5時間以下の条件で焼結する（工程Y）。

本実施形態では、前記銀含有安定化ジルコニア粉末を用いるため、焼結温度を1250～1500℃と低温に設定することができる。焼結温度は、より好ましくは、1300℃以上1450℃以下であり、特に好ましくは1350℃以上1400℃以下である。焼結時の保持時間も特に限定されないが、例えば、好ましくは1～5時間程度、より好ましくは1時間～3時間である。焼結雰囲気は、大気中又は酸化性雰囲気中とすることができる。焼結は、常圧下でよく、加圧は特に必要ない。

なお、前記銀含有安定化ジルコニア粉末に酸化銀が残存している場合、この焼結の工程（工程Y）により、全ての酸化銀は熱分解されて銀となる。なお、焼結条件によっては、酸化銀が一部（例えば、極微量）残存する場合もあり得る。

[0134] 以上により、銀粒子とジルコニアと安定化剤とを含み、前記銀粒子の平均粒子径が0.5μm以下であり、前記安定化ジルコニアの平均結晶粒径が0.35μm以下であり、相対焼結密度が98%以上である銀含有ジルコニア焼結体を得ることができる。

[0135] 以上、本実施形態に係るジルコニア焼結体の製造方法について説明した。

## 実施例

[0136] 以下、本発明に関し実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例における銀含有安定化ジルコニア粉末、及び、銀含有ジルコニア焼結体には、不可避不純物としてハフニウムがジルコニウムに対して1～3質量%含まれる（下記式（X）にて算出）。

<式（X）>

$$\left( \frac{[\text{酸化ハフニウムの質量}]}{([\text{酸化ジルコニウムの質量}] + [\text{酸化ハフニウムの質量}])} \right) \times 100 (\%)$$

[0137] 以下の実施例で示される各成分の含有量の最大値、最小値は、他の成分の

含有量に関係なく、本発明の好ましい最小値、好ましい最大値と考慮されるべきである。

また、以下の実施例で示される測定値の最大値、最小値は、各成分の含有量（組成）に関係なく、本発明の好ましい最小値、最大値であると考慮されるべきである。

[0138] [銀含有安定化ジルコニア粉末の作製]

(実施例1)

25質量%硫酸ナトリウム水溶液213g及び $ZrO_2$ 換算で16質量%となるオキシ塩化ジルコニウム水溶液450g（酸濃度：1N）をそれぞれ別々に95℃に加熱した（工程1）。

その後、混合液の $SO_4^{2-}/ZrO_2$ 質量比率が0.50となるように、2分間かけて、加熱された水溶液同士を接触させた（工程2）。

次に、得られた塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液を、95℃で4時間保持して熟成し、塩基性硫酸ジルコニウムを得た（工程3）。

次に、熟成された溶液を室温まで冷却した後、 $Y_2O_3$ 換算で10質量%の塩化イットリウム水溶液を、 $Y_2O_3$ が3.2mol%となるように添加し、均一に混合した（工程4）。

次に、得られた混合溶液に25質量%水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pHが1.3以上になるまで中和し、水酸化物沈澱を生成させた（工程5）。

上記操作は、具体的には、図1を用いて説明したような装置にて行った。

得られた水酸化物沈澱をろ過し、十分に水洗した。得られた水酸化物を大気中1000℃（焼成温度）で4時間熱処理し、未粉碎の安定化ジルコニア（イットリア安定化ジルコニアの粉末）を得た（工程6）。

得られた未粉碎の安定化ジルコニアに、酸化銀粉末（三津和化学薬品社製、製品名：酸化銀（I）、平均粒径：20 $\mu$ m）を、安定化ジルコニアに対して1質量%加え、さらに、一次粒子の平均粒子径0.1 $\mu$ mのアルミナ粉末を、安定化ジルコニアに対して0.5質量%加え、水を分散媒とした湿式ボールミルにて40時間粉碎混合した（工程7）。粉碎にはジルコニアビー

ズφ 5 mmを用いた。粉碎後に得られたジルコニアスラリーを110℃にて乾燥させ、実施例1に記載の銀含有安定化ジルコニア粉末を得た。

[0139] (実施例2－実施例5)

酸化銀の添加量を表1に記載の通りに変更したこと、アルミナ粉末を添加しなかったこと、及び、焼成温度を850℃に変更したこと以外は、実施例1と同様にして実施例2－5に係る銀含有安定化ジルコニア粉末を得た。

[0140] (実施例6)

アルミナ粉末を添加しなかったこと、及び、焼成温度を1150℃に変更したこと以外は、実施例1と同様にして実施例6に係る銀含有安定化ジルコニア粉末を得た。

[0141] (実施例7)

アルミナ粉末を添加しなかったこと、及び、焼成温度を830℃に変更したこと以外は、実施例1と同様にして実施例7に係る銀含有安定化ジルコニア粉末を得た。

[0142] (実施例8)

実施例3の銀含有安定化ジルコニア粉末と同じ粉末を、実施例8に係る銀含有安定化ジルコニア粉末とした。

[0143] (実施例9－実施例10)

$Y_2O_3$ の添加量を表1に記載の通りに変更したこと、焼成温度を850℃に変更したこと以外は、実施例1と同様にして実施例9－10に係る銀含有安定化ジルコニア粉末を得た。

[0144] (実施例11)

塩化イットリウム水溶液を添加する代わりに、 $Er_2O_3$ 換算で10質量%の塩化エルビウム水溶液を $Er_2O_3$ が3.2mol%となるように添加したこと、焼成温度を850℃に変更したこと以外は、実施例1と同様にして実施例11に係る銀含有安定化ジルコニア粉末を得た。

[0145] (実施例12)

塩化イットリウム水溶液を添加する代わりに、 $CeO_2$ 換算で12質量%の

塩化セリウム水溶液を $CeO_2$ が12mol%となるように添加したこと、アルミナ粉末の添加量を0.25質量%に変更したこと以外は、実施例1と同様にして実施例12に係る銀含有安定化ジルコニア粉末を得た。

[0146] (実施例13)

$Y_2O_3$ 換算で10質量%の塩化イットリウム水溶液を $Y_2O_3$ が3.2mol%となるよう添加する代わりに、塩化イットリウム水溶液を $Y_2O_3$ が0.9mol%となるように添加し、かつ、炭酸カルシウム( $CaCO_3$ )を $CaO$ 換算で2.1mol%となるように添加したこと、アルミナ粉末を添加しなかったこと、焼成温度を950°Cに変更したこと以外は、実施例1と同様にして実施例13に係る銀含有安定化ジルコニア粉末を得た。

[0147] (実施例14)

アルミナ粉末の添加量を20質量%に変更したこと、焼成温度を850°Cに変更したこと以外は、実施例1と同様にして実施例14に係る銀含有安定化ジルコニア粉末を得た。

[0148] (比較例1)

25質量%硫酸ナトリウム水溶液213g及び $ZrO_2$ 換算で16質量%となるオキシ塩化ジルコニウム水溶液450g(酸濃度:1N)をそれぞれ別々に95°Cに加熱した(工程1)。

その後、混合液の $SO_4^{2-}/ZrO_2$ 質量比率が0.50となるように、2分間かけて、加熱された水溶液同士を接触させた(工程2)。

次に、得られた塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液を、95°Cで4時間保持して熟成し、塩基性硫酸ジルコニウムを得た(工程3)。

次に、熟成された溶液を室温まで冷却した後、 $Y_2O_3$ 換算で10質量%の塩化イットリウム水溶液を、 $Y_2O_3$ が3.2mol%となるように添加し、均一に混合した(工程4)。

次に、得られた混合溶液に25質量%水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pHが1.3以上になるまで中和し、水酸化物沈澱を生成させた(工程5)。

上記操作は、具体的には、図1を用いて説明したような装置にて行った。

得られた水酸化物沈澱をろ過し、十分に水洗した。得られた水酸化物を大気中850℃（焼成温度）で4時間熱処理し、未粉碎の安定化ジルコニア（イットリア安定化ジルコニアの粉末）を得た（工程6）。

得られた未粉碎の安定化ジルコニアに銀粉末（三津和化学薬品社製、製品名：銀（粒）、粒径：2～4 μm）を、安定化ジルコニアに対して1質量%加え、水を分散媒とした湿式ボールミルにて40時間粉碎混合した（工程7）。粉碎にはジルコニアビーズφ5mmを用いた。粉碎後に得られたジルコニアスラリーを110℃にて乾燥させ、実施例1に係る銀含有安定化ジルコニア粉末を得た。

[0149] （比較例2）

三津和化学薬品社製、銀（粉末）（～525 mesh）99%を400℃で2時間熱処理した。これにより、粒径を粗大化させた。得られた銀粉末を用いたこと以外、実施例3と同様にして、比較例2に係る銀含有安定化ジルコニア粉末を得た。

[0150] [銀含有安定化ジルコニア粉末の組成測定]

実施例、比較例の銀含有安定化ジルコニア粉末の組成（酸化物換算）を、ICP-AES（「ULTIMA-2」HORIBA製）を用いて分析した。結果を表1に示す。

[0151] [銀含有安定化ジルコニア粉末中の銀粒子及び／又は酸化銀粒子の粒子径の測定]

実施例、比較例の銀含有安定化ジルコニア粉末について、SEM「Phenom Pro-x」（Phenom world社製）でCOMPO像を取得した。画像解析ソフト「Image-Pro」（Media Cybernetics社製）を用いて、酸化銀粒子、もしくは銀粒子のハイウッド径を測定した。具体的には画像解析ソフト上で銀粒子の輪郭を手動で囲む（なぞる）ことで、囲んだ銀粒子の面積を計測し、ハイウッド径に変換した。合計10個のハイウッド径を計測し、平均粒子径を算出した。結果を表1に示す。

## [0152] [銀含有安定化ジルコニア粉末の比表面積測定]

実施例、比較例の銀含有安定化ジルコニア粉末の比表面積を、比表面積計（「マックス」マウンテック製）を用いてBET法にて測定した。結果を表1に示す。

[0153] [銀含有安定化ジルコニア粉末の粒子径 $D_{50}$ の測定]

実施例、比較例の銀含有安定化ジルコニア粉末0.15gと40mlの0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液とを50mlビーカーに投入し、超音波ホモジナイザー「ソニファイア-S-450D」（日本エマソン株式会社）で5分間分散した後、装置（レーザー回折式粒子径分布測定装置（「SALD-2300」島津製作所社製））に投入し測定した。結果を表1に示す。

## [0154] [銀含有安定化ジルコニア粉末の細孔容積の測定]

実施例、比較例のジルコニア粉末について、細孔分布測定装置（「オートポアIV9500」マイクロメリティクス製）を用い、水銀圧入法にて細孔分布を得た。測定条件は下記の通りとした。

<測定条件>

測定装置：細孔分布測定装置（マイクロメリティクス製オートポアIV9500）

測定範囲：0.0036～10.3 $\mu\text{m}$

測定点数：120点

水銀接触角：140degrees

水銀表面張力：480dyne/cm

[0155] 得られた細孔分布を用い、10nm以上0.5 $\mu\text{m}$ 以下の範囲におけるピークトップ径、細孔容積、及び、細孔分布幅を求めた。結果を表1に示す。

ここで、細孔分布幅は、log微分細孔容積が0.1ml/g以上となるピークの幅をいう。

## [0156] [ジルコニア焼結体の作製]

まず、実施例、比較例のジルコニア粉末を冷間等方圧加圧法（CIP）に

て、成型体を得た。成型圧は、 $2 \text{ t} / \text{cm}^2$ とした。

この際、成型体の相対成型密度を下記により求めた。結果を表 2 に示す。

次に、前記成型体を、表 2 に記載の「焼結温度」にて 2 時間の条件で焼結させ、銀含有ジルコニア焼結体を得た。

なお、比較例 3 の銀含有ジルコニア焼結体は、比較例 2 の銀含有安定化ジルコニア粉末を焼結温度  $1550^\circ\text{C}$  で焼結させた銀含有ジルコニア焼結体である。比較例 2 の銀含有安定化ジルコニア粉末のように、銀粒子が大きい場合、緻密化には  $1550^\circ\text{C}$  で焼結する必要があるが、比較例 2 の銀含有安定化ジルコニア粉末を焼結温度  $1550^\circ\text{C}$  で焼結させた比較例 3 の銀含有ジルコニア焼結体は、焼結温度を上げたため、水熱劣化耐性が悪化していることが分かる。

[0157] <相対焼結密度>

前記相対焼結密度は、下記式 (1) で表される相対焼結密度のことをいう。

$$\text{相対焼結密度 (\%)} = (\text{焼結密度} / \text{理論焼結密度}) \times 100 \dots (1)$$

ここで、理論焼結密度 ( $\rho_0$  とする) は、下記式 (2-1) によって算出される値である。

$$\rho_0 = (100 + Y + Z) / [(100 / \rho_z) + (Y / 3.987) + (Z / 10.49)] \dots (2-1)$$

ただし、Y はアルミナ濃度 (重量%)、Z は銀濃度 (重量%) である。原料として酸化銀を用いた場合、式 (2-2) から銀濃度 (重量%) を算出する。

$$Z = [107.868 \times \text{酸化銀濃度 (重量\%)}] / (231.736 \times 2) \dots (2-2)$$

$\rho_z$  は、下記式 (2-3) によって算出される値である。

$$\rho_z = [124.25 (100 - X) + [\text{安定化剤の分子量}] \times X] / 50 [150.5 (100 + X) A^2 C] \dots (2-3)$$

ここで、前記安定化剤の分子量は、前記安定化剤が  $Y_2O_3$  の場合 225.81、 $Er_2O_3$  の場合 382.52、 $Yb_2O_3$  の場合 394.11 を用いる。また、 $X$  は安定化剤濃度（モル%）である。また、 $A$  及び  $C$  はそれぞれ、下記式（2-4）及び（2-5）によって算出される値である。

$$A = 0.5080 + 0.06980X / (100 + X) \dots (2-4)$$

$$C = 0.5195 - 0.06180X / (100 + X) \dots (2-5)$$

式（1）において、理論焼結密度は、粉末の組成によって変動する。

例えば、イットリア含有ジルコニアの理論焼結密度は、イットリア含有量が 2 mol% であれば  $6.117 \text{ g/cm}^3$ 、3 mol% であれば  $6.098 \text{ g/cm}^3$ 、5.5 mol% であれば  $6.051 \text{ g/cm}^3$  である（ $Al_2O_3 = 0$  重量% の場合）。

安定化剤が  $Sc_2O_3$  の場合、 $\rho_z$  は下記式（3）によって算出される値である。

$$\rho_z = -0.0402 (\text{Sc}_2\text{O}_3 \text{ のモル濃度}) + 6.1294 \dots (3)$$

安定化剤が  $CaO$  の場合、 $\rho_z$  は下記式（3-1）によって算出される値である。

$$\rho_z = -0.0400 (\text{CaO のモル濃度}) + 6.1700 \dots (3-1)$$

また、着色剤を含む場合の理論焼結密度（ $\rho_1$  とする）は、

$$\rho_1 = 100 / [(Z/V) + (100 - Z) / \rho_0] \dots (2-5)$$

また、 $Z$  は着色剤濃度（重量%） $V$  は着色剤理論密度（ $\text{g/cm}^3$ ）である。

着色剤理論密度は、 $Fe_2O_3$  が  $5.24 \text{ g/cm}^3$ 、 $ZnO$  が  $5.61 \text{ g/cm}^3$ 、 $MnO_2$  が  $5.03 \text{ g/cm}^3$ 、 $CoO$  が  $6.10 \text{ g/cm}^3$ 、 $Cr_2O_3$  が  $5.22 \text{ g/cm}^3$ 、 $TiO_2$  が  $4.23 \text{ g/cm}^3$ 、 $Tb_4O_7$  が  $7.80 \text{ g/cm}^3$ 、 $CuO$  が  $6.31 \text{ g/cm}^3$ 、 $V_2O_5$  が  $3.36 \text{ g/cm}^3$  とする。

また、焼結密度は、アルキメデス法にて計測した。

[0158] <相対成型密度>

$$\text{相対成型密度 (\%)} = (\text{成型密度} / \text{理論焼結密度}) \times 100 \dots (4)$$

ここで、理論焼結密度 ( $\rho_0$ とする) は、上記式 (2-1) によって算出される値である。

[0159] [銀含有ジルコニア焼結体中の銀粒子の粒子径]

実施例、比較例の焼結体表面を研削、研磨することで銀を含有する部分を露出させ、SEM「Phenom Pro-x」(Phenom world社製)でCOMPO像を取得した。画像解析ソフト「Image-Pro」(Media Cybernetics社製)を用いて、銀粒子のハイウッド径を測定した。具体的には画像解析ソフト上で銀粒子の輪郭を手動で囲む(なぞる)ことで、囲んだ銀粒子の面積を計測し、ハイウッド径に変換した。合計100個のハイウッド径を計測し、銀粒子の平均粒子径を算出した。結果を表2に示す。

[0160] [銀含有ジルコニア焼結体中の安定化ジルコニアの平均結晶粒径]

実施例、比較例のジルコニア焼結体中の安定化ジルコニアの結晶粒径を下記により求めた。結果を表2に示す。

走査型電子顕微鏡観察により得られた焼結体試料のSEM観察図を取得した。SEM観察用の試料は、JIS R1633に基づいて調整した。SEM観察図は1視野に安定化ジルコニアの結晶粒子数が150個以上となるようにした。SEM観察図中に任意の大きさの長方形を描き、その長方形の辺上ならびに対角線上に存在する粒子の個数を算出した。実施例・比較例では、倍率30,000倍とし、 $3.497\mu\text{m} \times 2.375\mu\text{m}$ の長方形を描いた。長方形の各辺は視野の8割以上の長さとなるように設定した。粒子の個数と長方形の四辺ならびに対角線の長さから平均結晶粒径を算出した。

平均結晶粒径は、具体的には、以下の式により算出した。

$$(\text{平均結晶粒径}) = \{ [X / (x_1 + x_2)] + [Y / (y_1 + y_2)] + [D / (d_1 + d_2)] \} \times 2 / 3$$

なお、式中、X、 $x_1$ 、 $x_2$ 、Y、 $y_1$ 、 $y_2$ 、D、 $d_1$ 、 $d_2$ は、以下を表す。

X ( $\mu\text{m}$ ) : 長方形の長辺の長さ

- Y ( $\mu\text{m}$ ) : 長方形の短辺の長さ  
D ( $\mu\text{m}$ ) : 長方形の対角線の長さ  
x 1 (個) : 一方の長辺上の粒子個数  
x 2 (個) : 他方の長辺上の粒子個数  
y 1 (個) : 一方の短辺上の粒子個数  
y 2 (個) : 他方の短辺上の粒子個数  
d 1 (個) : 一方の対角線上の粒子個数  
d 2 (個) : 他方の対角線上の粒子個数

同様の操作を各水準 3 視野ずつ行い、3 視野の平均結晶粒径を、最終的な平均結晶粒径とした。結果を表 2 に示す。

なお、測定に先立ち、焼結体試料は鏡面研磨した後、熱エッチング処理を施すことで前処理とした。鏡面研磨は、平面研削盤で焼結体表面を削った後に、鏡面研磨装置で平均粒径  $9\ \mu\text{m}$ 、 $6\ \mu\text{m}$  及び、 $3\ \mu\text{m}$  のダイヤモンド砥粒を順番に用いて研磨した。

[0161] [銀含有ジルコニア焼結体の  $134^\circ\text{C}$ 、 $0.3\ \text{MPa}$ 、15 時間水熱処理後の単斜晶相率]

まず、上記で得られた実施例、比較例の銀含有ジルコニア焼結体を、 $134^\circ\text{C}$ 、絶対圧力  $0.3\ \text{MPa}$  (水中雰囲気下)、15 時間水熱処理した。その後、水熱処理後の銀含有ジルコニア焼結体の結晶相に含まれる単斜晶相率を求めた。

水熱処理後の実施例、比較例の銀含有ジルコニア焼結体を鏡面研磨し、結晶相に含まれる単斜晶相率を求めた。鏡面研磨は、平面研削盤で焼結体表面を削った後に、鏡面研磨装置で平均粒径  $9\ \mu\text{m}$ 、 $6\ \mu\text{m}$ 、及び  $3\ \mu\text{m}$  のダイヤモンド砥粒を順番に用いて研磨した。結果を表 2 に示す。

具体的に、各実施例、比較例の銀含有ジルコニア焼結体の単斜晶相率は、以下の [結晶相の同定] の通りにして求めた。

[0162] [結晶相の同定]

銀含有ジルコニア焼結体について、X線回折装置 (「RINT2500」

リガク製)を用い、X線回折スペクトルを得た。測定条件は下記の通りとした。

<測定条件>

測定装置：X線回折装置（リガク製、RINT2500）

線源：CuK $\alpha$ 線源

サンプリング間隔：0.02°

スキャン速度：2 $\theta$  = 1.0° /分

発散スリット（DS）：1°

発散縦制限スリット：5 mm

散乱スリット（SS）：1°

受光スリット（RS）：0.3 mm

モノクロ受光スリット：0.8 mm

管電圧：50 kV

管電流：300 mA

走査速度：2 $\theta$  = 26~36° : 4° /分

2 $\theta$  = 72~76° : 1° /分

[0163] その後、X線回折スペクトルから、結晶相の同定を行った。銀含有ジルコニア焼結体に含まれる結晶相の各相率は、以下の計算式で求めた。

$$\text{単斜晶相率 (\%)} = (I_m(111) + I_m(11-1)) / (I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(101) + I_c(111)) \times 100$$

$$\text{正方晶相率 (\%)} = (100\% - \text{単斜晶相 (\%)} ) \times ( (I_t(004) + I_t(220)) / (I_t(004) + I_t(220) + I_c(004)) ) \times 100$$

$$\text{立方晶相率 (\%)} = (100\% - \text{単斜晶相 (\%)} ) \times ( (I_c(004)) / (I_t(004) + I_t(220) + I_c(004)) ) \times 100$$

ここで、 $I_m(111)$  は単斜晶相の(111)の回折強度、 $I_m(11-1)$  は単斜晶相の(11-1)の回折強度である。

$I_t(101)$  は正方晶相の(101)の回折強度、 $I_t(220)$  は正

方晶相の(220)の回折強度、 $I_t(004)$ は正方晶相の(004)の回折強度である。

$I_c(004)$ は立方晶相の(004)の回折強度、 $I_c(111)$ は立方晶相の(111)の回折強度である。

ジルコニアの単斜晶相と、正方晶相及び立方晶相との判別はXRDスペクトルの $2\theta = 26 \sim 36^\circ$ 付近で行った。正方晶相と立方晶相との判別はXRDスペクトルの $2\theta = 72 \sim 76^\circ$ 付近で行った。立方晶相は安定化剤の添加量や製法によって歪むことがあり、ピーク位置がシフトする場合があるが、本実施例では正方晶相の(004)と(220)の間のピークを立方晶相のピークと捉え算出した。

#### [0164] [靱性]

上記で得られた実施例、比較例の銀含有ジルコニア焼結体の靱性を以下のようにして求めた。

IF法による靱性測定において加重を30kgf(294.2N)とし、JIS R1607(ファインセラミックスの室温破壊じん(靱)性試験方法)に準拠した方法で行った。ビッカース硬度計を用いて、圧痕の形が四角形である圧痕を7点選定して靱性を求め、それらのうち、値の最も小さいものと、値の最も大きいものを除外した5点の靱性の平均値を靱性値とした。ただし測定する圧痕は、圧痕からのクラックが伸びない場合は無効とし、四角形先端部から4か所亀裂が伸びた圧痕を採用した。

各靱性値は、下記式にて算出した。

$$Kc = 0.018 \times Hv \times a^{0.5} \times [(c-a) / a]^{-0.5} \times (Hv / E)^{-0.4}$$

$Kc$ 、 $Hv$ 、 $a$ 、 $c$ 、 $E$ は以下を意味する。 $a$ 、 $c$ を求める際の $X$ 、 $Y$ 軸の圧痕長さ、 $X$ 、 $Y$ 軸のクラック長さは、図2参照の通りである。

$Kc$  : 靱性値 [MPa・m<sup>0.5</sup>]

$Hv$  : ビッカース硬度 [GPa]

$a$  :  $X$ 、 $Y$ 軸の圧痕長さの平均値の半分 [ $\mu$ m]

c : X, Y軸のクラック長さの平均値の半分 [ $\mu\text{m}$ ]

E : ヤング率 [GPa]

ビッカース硬度は、JIS R 1610 (ファインセラミックスの硬さ試験方法) に準拠して求めた。ビッカース硬度は、下記式にて算出した。

$$H_v = 0.001854 \times [F / d^2 S_v]$$

F、dは以下を意味する。dを求める際のX軸圧痕長さとしてY軸圧痕長さは、図2参照の通りである。

H<sub>v</sub> : ビッカース硬度 [GPa]

F : 試験力 [N]

d : X軸圧痕長さとしてY軸圧痕長さとの平均値 [mm]

ヤング率は、一般的なイットリア安定化ジルコニアの値として知られている210GPaを使用した。

[0165] [3点曲げ強度]

上記で得られた実施例、比較例の銀含有ジルコニア焼結体の3点曲げ強度を、JIS R 1601の3点曲げ強さに準拠して測定した。結果を表2に示す。

[0166] [表1]

区別	銀の原料		安定化剤				A <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	粉末特性					
	種類	添加量 [wt%]	種類①	添加量① [mol%]	種類②	添加量② [mol%]		添加量 [wt%]	銀粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	S.A. [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	D <sub>50</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	ピークトップ径 [nm]	細孔分布幅 [nm]
実施例1	Ag <sub>2</sub> O	1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0.5	0.34	17.7	0.35	82	53	0.29
実施例2	Ag <sub>2</sub> O	0.025	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	0.17	31.2	0.55	43	54	0.30
実施例3	Ag <sub>2</sub> O	4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	0.38	35.7	1.20	74	106	0.40
実施例4	Ag <sub>2</sub> O	16	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	0.33	30.9	0.46	61	113	0.36
実施例5	Ag <sub>2</sub> O	20	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	0.41	32.1	0.54	82	100	0.33
実施例6	Ag <sub>2</sub> O	1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	0.21	9.1	0.60	186	185	0.20
実施例7	Ag <sub>2</sub> O	1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	0.25	36.8	0.54	41	45	0.35
実施例8	Ag <sub>2</sub> O	4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	0.38	35.7	1.20	74	106	0.40
実施例9	Ag <sub>2</sub> O	1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.65	-	-	0.5	0.19	32.0	0.63	44	65	0.39
実施例10	Ag <sub>2</sub> O	1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.6	-	-	0.5	0.25	32.7	0.55	65	57	0.29
実施例11	Ag <sub>2</sub> O	1	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0.5	0.22	30.5	0.55	74	69	0.39
実施例12	Ag <sub>2</sub> O	1	CeO <sub>2</sub>	12	-	-	0.25	0.39	14.8	0.34	83	50	0.29
実施例13	Ag <sub>2</sub> O	1	CaO	2.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	0	0.28	23.9	0.59	48	46	0.35
実施例14	Ag <sub>2</sub> O	1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	20	0.15	26.9	0.39	69	73	0.37
比較例1	Ag	4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	1342	34.0	-	-	-	-
比較例2	Ag	4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	54	35.1	0.39	70	115	0.36

[0167]

[表2]

区別	焼結体特性							
	焼結温度 [°C]	相対密度 [%]	銀粒子の 粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	結晶粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	水熱劣化前の m相比率 [%]	水熱劣化後の m相比率 [%]	破壊靱性値 [MPa $\cdot\text{m}^{0.5}$ ]	抗折強度 [MPa]
実施例1	1400	99.7	0.28	0.21	未検出	5.5	5.3	895
実施例2	1300	99.2	0.15	0.11	未検出	0.3	5.1	990
実施例3	1400	98.9	0.46	0.19	未検出	8.5	5.5	987
実施例4	1400	98.2	0.26	0.26	未検出	7.9	6.0	913
実施例5	1450	98.2	0.33	0.28	未検出	11.8	5.6	821
実施例6	1500	99.6	0.31	0.31	未検出	77.1	5.2	976
実施例7	1400	99.5	0.32	0.17	未検出	3.8	5.1	1010
実施例8	1500	99.5	0.25	0.34	未検出	79.5	5.1	1073
実施例9	1300	99.8	0.18	0.19	0.6	14.6	18.3	1121
実施例10	1350	99.6	0.18	0.19	未検出	0.2	5.1	605
実施例11	1350	99.4	0.30	0.22	未検出	1.0	5.5	1015
実施例12	1350	99.6	0.28	0.34	未検出	0.4	20.1	609
実施例13	1350	99.4	0.26	0.11	0.4	7.2	15.9	1050
実施例14	1500	99.7	0.24	0.32	未検出	3.0	5.3	1005
比較例1	成形できないため、評価不可。							
比較例2	1500	97.8	11.77	0.25	未検出	33.7	測定不可	513
比較例3	1550	99.2	13.53	0.53	未検出	92.5	測定不可	478

## 請求の範囲

- [請求項1] 銀粒子と、  
ジルコニアと安定化剤とを含む安定化ジルコニアとを  
含み、  
前記銀粒子の平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、  
前記安定化ジルコニアの平均結晶粒径が $0.35\ \mu\text{m}$ 以下であり、  
相対焼結密度が98%以上であることを特徴とする銀含有ジルコニア焼結体。
- [請求項2] 前記安定化ジルコニアの平均結晶粒径が $0.25\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の銀含有ジルコニア焼結体。
- [請求項3] ジルコニアと安定化剤との合計を100質量%としたときに、銀粒子を $\text{Ag}_2\text{O}$ 換算で0.025質量%以上20質量%以下の範囲内で含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の銀含有ジルコニア焼結体。
- [請求項4] 3点曲げ強度が600MPa以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の銀含有ジルコニア焼結体。
- [請求項5] IF法による靱性値が $5\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の銀含有ジルコニア焼結体。
- [請求項6]  $134^\circ\text{C}$ 、 $0.3\ \text{MPa}$ 、15時間水熱処理後の単斜晶比率が10%以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の銀含有ジルコニア焼結体。
- [請求項7] 前記安定化剤が $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、及び、 $\text{CaO}$ からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の銀含有ジルコニア焼結体。
- [請求項8] ジルコニア及び安定化剤を全体としたときに、前記安定化剤の含有量が15mol%以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の銀含有ジルコニア焼結体。
- [請求項9] ジルコニアと安定化剤とを含む安定化ジルコニアと、

平均粒子径 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の、銀及び／又は酸化銀とを含むことを特徴とする銀含有安定化ジルコニア粉末。

[請求項10]

水銀圧入法に基づく細孔分布における $10\ \text{nm}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の範囲において、細孔容積分布のピークトップ径が $30\ \text{nm}$ 以上 $100\ \text{nm}$ 以下であり、細孔容積が $0.25\ \text{ml/g}$ 以上 $0.46\ \text{ml/g}$ 以下であり、細孔分布幅が $40\ \text{nm}$ 以上 $120\ \text{nm}$ 以下であることを特徴とする請求項9に記載の銀含有安定化ジルコニア粉末。

[請求項11]

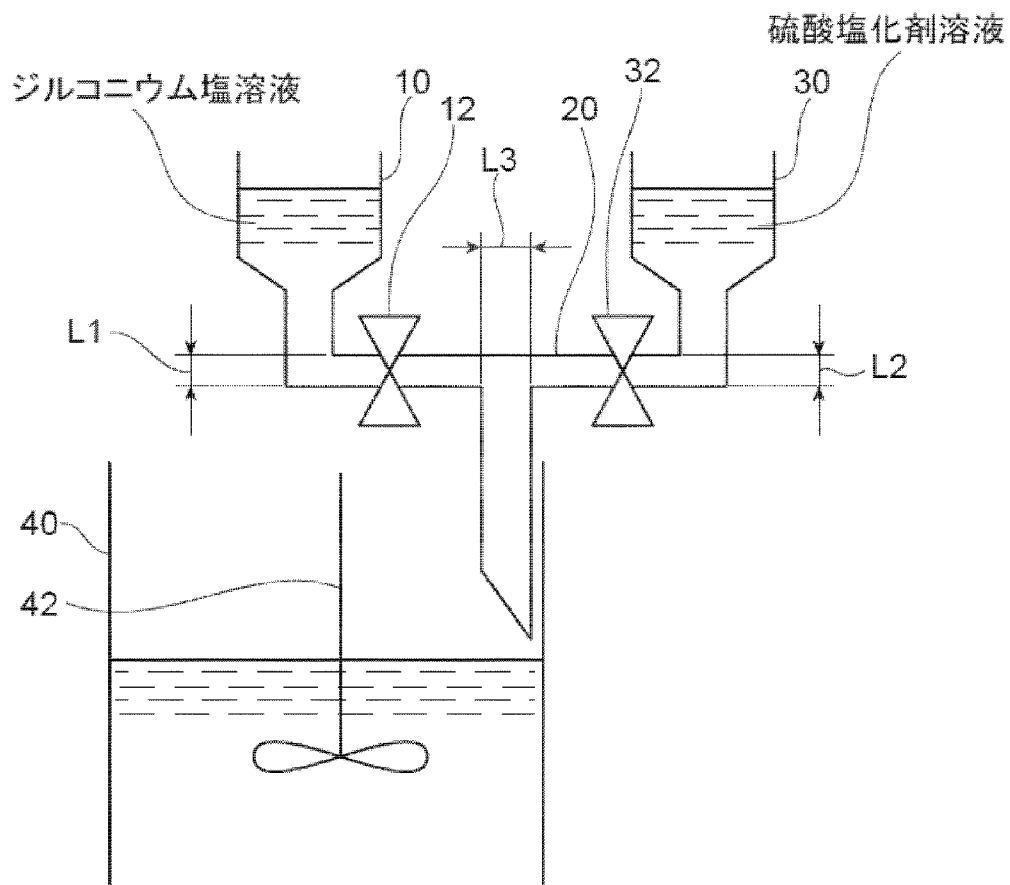
ジルコニアと安定化剤とを含む安定化ジルコニアと、平均粒子径 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の酸化銀とを混合する工程を含む銀含有安定化ジルコニア粉末の製造方法。

[請求項12]

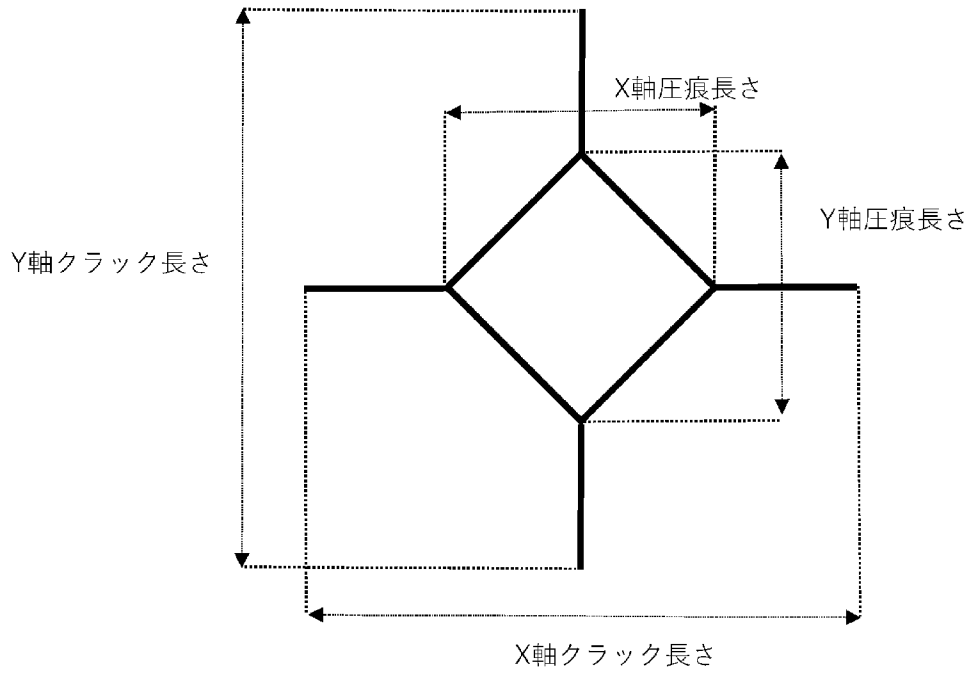
請求項9又は10に記載の銀含有安定化ジルコニア粉末を成型し、成型体を得る工程Xと、

前記工程Xの後、前記成型体を $1250^\circ\text{C}$ 以上 $1500^\circ\text{C}$ 以下、1時間以上5時間以下の条件で焼結する工程Yとを有することを特徴とする銀含有ジルコニア焼結体の製造方法。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/011255

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C04B 35/488</i> (2006.01)i; <i>A61C 8/00</i> (2006.01)i; <i>A61K 6/818</i> (2020.01)i; <i>C01G 25/02</i> (2006.01)i FI: C04B35/488; C01G25/02; A61C8/00 Z; A61K6/818		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B35/488; A61C8/00; A61K6/818; C01G25/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105367056 A (DONGGUAN CSG CERAMICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 March 2016 (2016-03-02) paragraphs [0025]-[0027], [0043], [0051], [0053], [0068], [0073], [0076]	1-9, 11-12
A	entire text, all drawings	10
X	US 2016/0015483 A1 (OSSEODYNE SURGICAL SOLUTIONS, LLC.) 21 January 2016 (2016-01-21) paragraphs [0027], [0253], [0261]	1-8
A	entire text, all drawings	9-12
A	JP 11-228320 A (HOKKO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 24 August 1999 (1999-08-24) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2007-063530 A (SAGA PREFECTURE) 15 March 2007 (2007-03-15) entire text, all drawings	1-12
<input checked="" 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>24 May 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>04 June 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2024/011255</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 105367056 A	02 March 2016	(Family: none)	
US 2016/0015483 A1	21 January 2016	WO 2015/168332 A2 paragraphs [0026], [0215], [0223]	
JP 11-228320 A	24 August 1999	(Family: none)	
JP 2007-063530 A	15 March 2007	(Family: none)	
WO 2020/049299 A1	12 March 2020	US 2021/0338889 A1 entire text, all drawings	

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 8/00(2006.01)i; A61K 6/818(2020.01)i; C01G 25/02(2006.01)i FI: C04B35/488; C01G25/02; A61C8/00 Z; A61K6/818		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C04B35/488; A61C8/00; A61K6/818; C01G25/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	CN 105367056 A (DONGGUAN CSG CERAMICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 02.03.2016 (2016 - 03 - 02) 段落[0025]-[0027], [0043], [0051], [0053], [0068], [0073], [0076]	1-9, 11-12
A	全文, 全図	10
X	US 2016/0015483 A1 (OSSEODYNE SURGICAL SOLUTIONS, LLC.) 21.01.2016 (2016 - 01 - 21) 段落[0027], [0253], [0261]	1-8
A	全文, 全図	9-12
A	JP 11-228320 A (北興化学工業株式会社) 24.08.1999 (1999 - 08 - 24) 全文, 全図	1-12
A	JP 2007-063530 A (佐賀県) 15.03.2007 (2007 - 03 - 15) 全文, 全図	1-12
A	WO 2020/049299 A1 (CAMBRIDGE NANOCERAMIX LIMITED) 12.03.2020 (2020 - 03 - 12) 全文, 全図	1-12
<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。		
* 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 24.05.2024	国際調査報告の発送日 04.06.2024	
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） 大西 美和 4T 2584 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/JP2024/011255

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 105367056 A	02.03.2016	(ファミリーなし)	
US 2016/0015483 A1	21.01.2016	WO 2015/168332 A2 段落[0026],[0215],[0223]	
JP 11-228320 A	24.08.1999	(ファミリーなし)	
JP 2007-063530 A	15.03.2007	(ファミリーなし)	
WO 2020/049299 A1	12.03.2020	US 2021/0338889 A1 全文,全図	