



(10) 申请公布号 CN 118451052 A

(43) 申请公布日 2024.08.06

(21) 申请号 202280086266.5

(22) 申请日 2022.12.26

(30) 优先权数据

2021-213271 2021.12.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/047908 2022.12.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/127793 JA 2023.07.06

(71) 申请人 可乐丽则武齿科株式会社

地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72) 发明人 丹羽贵广 榎木信介 中野贵理博

伊藤承央

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

专利代理师 马倩 王伦伟

(51) Int.Cl.

C04B 35/486 (2006.01)

C01G 25/02 (2006.01)

C01F 17/218 (2006.01)

权利要求书2页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

氧化锆烧结体及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供兼具在门牙和犬牙(尤其是中切齿、侧中切齿)中也能够适宜使用的高透光性和高强度的氧化锆烧结体及其制造方法。本发明涉及氧化锆烧结体,其为包含氧化锆和能够抑制氧化锆相变的稳定剂的氧化锆烧结体,前述氧化锆烧结体的结晶颗粒中,在个数基准的粒径分布中,以20~50%的比例包含粒径为0.45 μm以上且小于1 μm的颗粒,前述粒径为穿过颗粒重心的直径。

1. 氧化锆烧结体, 其为包含氧化锆和能够抑制氧化锆相变的稳定剂的氧化锆烧结体, 所述氧化锆烧结体的结晶颗粒中, 在个数基准的粒径分布中, 以20~50%的比例包含粒径为0.45 μm 以上且小于1 μm 的颗粒,

所述粒径为穿过颗粒重心的直径。

2. 根据权利要求1所述的氧化锆烧结体, 其中, 所述氧化锆烧结体的结晶颗粒中, 在个数基准的粒径分布中, 以20~70%的比例包含粒径小于0.45 μm 的颗粒。

3. 根据权利要求1或2所述的氧化锆烧结体, 其中, 所述氧化锆烧结体的结晶颗粒中, 在个数基准的粒径分布中, 以6~35%的比例包含粒径为1 μm 以上的颗粒。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的氧化锆烧结体, 其中, 所述氧化锆的晶系中, 利用下式(1)而算出的正方晶系相对于正方晶系与立方晶系的合计的比例为0~70%,

$$f_{t/(t+c)} = 100 \times I_t / (I_t + I_c) \quad (1)$$

式(1)中, $f_{t/(t+c)}$ 表示通过X射线衍射而测得的氧化锆烧结体中的正方晶系/(正方晶系+立方晶系)的比率; I_t 表示 $2\theta = 30.2^\circ$ 附近的峰的高度, 所述峰为基于正方晶系的峰; I_c 表示 $2\theta = 30.1^\circ$ 附近的峰的高度, 所述峰为基于立方晶系的峰。

5. 根据权利要求4所述的氧化锆烧结体, 其中, 正方晶系相对于所述正方晶系与立方晶系的合计的比例为40~65%。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的氧化锆烧结体, 其按照JIS T6526:2012而测得的双轴弯曲强度为550MPa以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的氧化锆烧结体, 其中, 所述稳定剂为氧化钇。

8. 根据权利要求7所述的氧化锆烧结体, 其中, 氧化钇的含有率相对于氧化锆与氧化钇的总摩尔为3.0~7.5mol%。

9. 权利要求1~8中任一项所述的氧化锆烧结体的制造方法, 其为制造包含氧化锆和能够抑制氧化锆相变的稳定剂的氧化锆烧结体的方法, 其中,

使用包含氧化锆粉末和能够抑制氧化锆相变的稳定剂粉末的原料粉末,

所述稳定剂粉末包含在体积基准的粒径分布中的粒径为0.05~0.40 μm 的范围内具有至少1个峰顶且在粒径为0.5 μm 以上的范围内具有至少1个峰顶的粉末。

10. 根据权利要求9所述的氧化锆烧结体的制造方法, 其中, 在所述稳定剂粉末的体积基准的粒径分布中, 粒径为0.05~0.40 μm 的范围内的峰顶的频率(A)与粒径为0.5 μm 以上的范围内的峰顶的频率(B)的比率(A):(B)为40:60~85:15。

11. 根据权利要求9或10所述的氧化锆烧结体的制造方法, 其中, 所述稳定剂为氧化钇。

12. 根据权利要求11所述的氧化锆烧结体的制造方法, 其中, 氧化钇的含有率相对于氧化锆与氧化钇的总摩尔为3.0~7.5mol%。

13. 根据权利要求9~12中任一项所述的氧化锆烧结体的制造方法, 其中, 将所述原料粉末成型来制作氧化锆成型体。

14. 根据权利要求13所述的氧化锆烧结体的制造方法, 其中, 将所述氧化锆成型体预烧来制作氧化锆预烧体。

15. 根据权利要求13或14所述的氧化锆烧结体的制造方法, 其中, 将所述氧化锆成型体或所述氧化锆预烧体烧成。

16. 氧化锆预烧体的制造方法, 其为制造包含氧化锆和能够抑制氧化锆相变的稳定剂

的氧化锆预烧体的方法,其中,

使用包含氧化锆粉末和能够抑制氧化锆相变的稳定剂粉末的原料粉末,

所述稳定剂粉末包含在体积基准的粒径分布中的粒径为 $0.05 \sim 0.40\mu\text{m}$ 的范围内具有至少1个峰顶且在粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的范围内具有至少1个峰顶的粉末。

17. 根据权利要求16所述的氧化锆预烧体的制造方法,其中,将所述原料粉末成型来制作氧化锆成型体。

18. 根据权利要求17所述的氧化锆预烧体的制造方法,其中,将所述氧化锆成型体预烧。

19. 含氧化锆组合物的制造方法,其为制造包含氧化锆和能够抑制氧化锆相变的稳定剂的含氧化锆组合物的制造方法,其中,

将所述氧化锆的原料粉碎来制作氧化锆粉末,

将所述稳定剂的原料粉碎来制作稳定剂粉末,

将所述氧化锆粉末与所述稳定剂粉末混合,制作作为原料粉末的氧化锆组合物,

所述稳定剂粉末包含在体积基准的粒径分布中的粒径为 $0.05 \sim 0.40\mu\text{m}$ 的范围内具有至少1个峰顶且在粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的范围内具有至少1个峰顶的粉末。

20. 根据权利要求19所述的含氧化锆组合物的制造方法,其中,所述稳定剂的原料的粉碎时间为30小时以下。

21. 根据权利要求19或20所述的含氧化锆组合物的制造方法,其中,所述氧化锆的原料的粉碎时间为20小时以上。

22. 根据权利要求19~21中任一项所述的含氧化锆组合物的制造方法,其中,所述稳定剂为氧化钇。

氧化锆烧结体及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氧化锆烧结体及其制造方法。详细而言,本发明涉及兼具在门牙和犬牙(尤其是中切齿、侧中切齿)中也能够适宜使用的高透光性和高强度的氧化锆烧结体及其制造方法。

背景技术

[0002] 陶瓷的烧结通常是指体系的自由能趋向于减少的物质移动现象。在对陶瓷粉末进行固相烧结的情况下,粉末中包含的一次颗粒取决于其粒径和烧成温度,随着烧成时间的流逝,表面积和界面边减少边进行颗粒生长。已知的是:粉末中包含的粒径越小且与物质移动目标的粒径之差越大,则越容易发生颗粒生长。

[0003] 另外已知的是:陶瓷烧结体通常存在烧结体中包含的粒径越小则晶界面积越会增加、越变为高强度和高韧性的倾向。进而,也已知的是:陶瓷烧结体中包含的以烧结体中包含的粒径计比可见光线的波长充分大的颗粒越多,则越会抑制由颗粒导致的光散射,存在烧结体的透光性变高的倾向。因此,为了兼顾陶瓷的强度和透光性,寻求存在烧结体中包含的粒径小的颗粒和充分大的颗粒。

[0004] 作为陶瓷,例如氧化锆具有高强度和高韧性,因此,使用固溶有少量氧化钇(氧化钇; Y_2O_3)作为稳定剂的氧化锆烧结体(以下有时也称为“部分稳定氧化锆烧结体”)。

[0005] 将部分稳定氧化锆烧结体用作齿科材料时,不仅从高强度和高韧性这一机械特性的观点出发,还从齿科用途特有的审美性的观点出发,也寻求透光性、色调等光学特性。至今为止,对于部分稳定氧化锆烧结体而言,进行了烧结体的强度和韧性高、出于模拟天然齿的目的而具有审美性的氧化锆烧结体的相关研究。

[0006] 可列举出例如专利文献1、2。专利文献1中公开了下述氧化锆烧结体,其中,在氧化锆烧结体的截面照片中计算各氧化锆颗粒的截面积,根据该截面积来计算将各氧化锆颗粒假设为圆形时的各氧化锆颗粒的换算粒径,将氧化锆粒径分类为小于 $0.4\mu m$ 、 $0.4\mu m$ 以上且小于 $0.76\mu m$ 、以及 $0.76\mu m$ 以上的三组,换算粒径小于 $0.4\mu m$ 的氧化锆颗粒的截面积比例为4%以上且35%以下,换算粒径为 $0.4\mu m$ 以上且小于 $0.76\mu m$ 的氧化锆颗粒的截面积比例为24%以上且57%以下,换算粒径为 $0.76\mu m$ 以上的氧化锆颗粒的截面积比例为16%以上且62%以下。进而公开了:前述氧化锆烧结体具有高的弯曲强度和破坏韧性,具有适度的透明度,在实施例1中公开了透射率为30%。

[0007] 另外,专利文献2中公开了下述透光性氧化锆烧结体,其含有超过 $4.0mol\%$ 且为 $6.5mol\%$ 以下的氧化钇以及小于 $0.1wt\%$ 的氧化铝,相对密度为99.82%以上,厚度为 $1.0mm$ 时对于 $600nm$ 波长的光而言的总透光率为37%以上且小于40%,并且,弯曲强度为 $500MPa$ 以上。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际公开2014/142080号

[0011] 专利文献2:日本特开2015-143178号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 本发明人等进行确认的结果,专利文献1的氧化锆烧结体虽然具有适度的透明度,但门牙和犬牙(尤其是中切齿、侧中切齿)所要求的透光性也逐渐提高,需要更高的透光性(例如中切齿等所寻求的透射率为40%左右以上等),因此,为了制造满足这种要求的门牙和犬牙用途的齿科用制品,关于氧化锆烧结体的透光性尚有进一步改善的余地。

[0014] 另外,本发明人等进行确认的结果,专利文献2的氧化锆烧结体的双轴弯曲强度低,关于强度尚有进一步改善的余地。

[0015] 本发明的目的在于,提供兼具在门牙和犬牙(尤其是中切齿、侧中切齿)中也能够适宜使用的高透光性和高强度的氧化锆烧结体及其制造方法。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本发明人等为了解决上述课题而反复进行深入研究,结果发现:通过使氧化锆烧结体的结晶颗粒在个数基准的粒径分布中以20~50%的比例包含粒径为0.45 μm 以上且小于1 μm 的颗粒,从而能够兼具高透光性和高强度,并根据该见解进一步进行研究,由此完成了本发明。

[0018] 即,本发明包括以下的技术方案。

[0019] [1]氧化锆烧结体,其为包含氧化锆和能够抑制氧化锆相变的稳定剂的氧化锆烧结体,

[0020] 前述氧化锆烧结体的结晶颗粒中,在个数基准的粒径分布中,以20~50%的比例包含粒径为0.45 μm 以上且小于1 μm 的颗粒,

[0021] 前述粒径为穿过颗粒重心的直径。

[0022] [2]根据[1]所述的氧化锆烧结体,其中,前述氧化锆烧结体的结晶颗粒中,在个数基准的粒径分布中,以20~70%的比例包含粒径小于0.45 μm 的颗粒。

[0023] [3]根据[1]或[2]所述的氧化锆烧结体,其中,前述氧化锆烧结体的结晶颗粒中,在个数基准的粒径分布中,以6~35%的比例包含粒径为1 μm 以上的颗粒。

[0024] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的氧化锆烧结体,其中,前述氧化锆的晶系中,利用下式(1)而算出的正方晶系相对于正方晶系与立方晶系的合计的比例为0~70%。

[0025]
$$f_{t/(t+c)} = 100 \times I_t / (I_t + I_c) \quad (1)$$

[0026] (式中, $f_{t/(t+c)}$ 表示通过X射线衍射而测得的氧化锆烧结体中的正方晶系/(正方晶系+立方晶系)的比率; I_t 表示 $2\theta = 30.2^\circ$ 附近的峰(基于正方晶系的峰)的高度; I_c 表示 $2\theta = 30.1^\circ$ 附近的峰(基于立方晶系的峰)的高度。)

[0027] [5]根据[4]所述的氧化锆烧结体,其中,前述正方晶系相对于正方晶系与立方晶系的合计的比例为40~65%。

[0028] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的氧化锆烧结体,其按照JIS T6526:2012而测得的双轴弯曲强度为550MPa以上。

[0029] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的氧化锆烧结体,其中,前述稳定剂为氧化钇。

[0030] [8]根据[7]所述的氧化锆烧结体,其中,氧化钇的含有率相对于氧化锆与氧化钇

的总摩尔为3.0~7.5mol%。

[0031] [9][1]~[8]中任一项所述的氧化锆烧结体的制造方法,其为制造包含氧化锆和能够抑制氧化锆相变的稳定剂的氧化锆烧结体的方法,其中,

[0032] 使用包含氧化锆粉末和能够抑制氧化锆相变的稳定剂粉末的原料粉末,

[0033] 前述稳定剂粉末包含在体积基准的粒径分布中的粒径为0.05~0.40 μm 的范围内具有至少1个峰顶且在粒径为0.5 μm 以上的范围内具有至少1个峰顶的粉末。

[0034] [10]根据[9]所述的氧化锆烧结体的制造方法,其中,在前述稳定剂粉末的体积基准的粒径分布中,粒径为0.05~0.40 μm 的范围内的峰顶的频率(A)与粒径为0.5 μm 以上的范围内的峰顶的频率(B)的比率(A):(B)为40:60~85:15。

[0035] [11]根据[9]或[10]所述的氧化锆烧结体的制造方法,其中,前述稳定剂为氧化钇。

[0036] [12]根据[11]所述的氧化锆烧结体的制造方法,其中,氧化钇的含有率相对于氧化锆与氧化钇的总摩尔为3.0~7.5mol%。

[0037] [13]根据[9]~[12]中任一项所述的氧化锆烧结体的制造方法,其中,将前述原料粉末成型来制作氧化锆成型体。

[0038] [14]根据[13]所述的氧化锆烧结体的制造方法,其中,将前述氧化锆成型体预烧来制作氧化锆预烧体。

[0039] [15]根据[13]或[14]所述的氧化锆烧结体的制造方法,其中,将前述氧化锆成型体或前述氧化锆预烧体烧成。

[0040] [16]氧化锆预烧体的制造方法,其为制造包含氧化锆和能够抑制氧化锆相变的稳定剂的氧化锆预烧体的方法,其中,

[0041] 使用包含氧化锆粉末和能够抑制氧化锆相变的稳定剂粉末的原料粉末,

[0042] 前述稳定剂粉末包含在体积基准的粒径分布中的粒径为0.05~0.40 μm 的范围内具有至少1个峰顶且在粒径为0.5 μm 以上的范围内具有至少1个峰顶的粉末。

[0043] [17]根据[16]所述的氧化锆预烧体的制造方法,其中,将前述原料粉末成型来制作氧化锆成型体。

[0044] [18]根据[17]所述的氧化锆预烧体的制造方法,其中,将前述氧化锆成型体预烧。

[0045] [19]含氧化锆组合物的制造方法,其为制造包含氧化锆和能够抑制氧化锆相变的稳定剂的含氧化锆组合物的方法,其中,

[0046] 将前述氧化锆的原料粉碎来制作氧化锆粉末,

[0047] 将前述稳定剂的原料粉碎来制作稳定剂粉末,

[0048] 将前述氧化锆粉末与前述稳定剂粉末混合,制作作为原料粉末的氧化锆组合物,

[0049] 前述稳定剂粉末包含在体积基准的粒径分布中的粒径为0.05~0.40 μm 的范围内具有至少1个峰顶且在粒径为0.5 μm 以上的范围内具有至少1个峰顶的粉末。

[0050] [20]根据[19]所述的含氧化锆组合物的制造方法,其中,前述稳定剂的原料的粉碎时间为30小时以下。

[0051] [21]根据[19]或[20]所述的含氧化锆组合物的制造方法,其中,前述氧化锆的原料的粉碎时间为20小时以上。

[0052] [22]根据[19]~[21]中任一项所述的含氧化锆组合物的制造方法,其中,前述稳

定剂为氧化钇。

[0053] 发明效果

[0054] 根据本发明,可提供兼具在门牙和犬牙(尤其是中切齿、侧中切齿)中也能够适宜使用的高透光性和高强度的氧化锆烧结体及其制造方法。另外,根据本发明的制造方法,可提供即便在短时间内进行烧成时也兼具高透光性和高强度的氧化锆烧结体。

附图说明

[0055] 图1表示实施例1~14的原料粉末中使用的氧化钇粉末的粒径分布(体积基准)。

[0056] 图2表示实施例5所述的氧化锆烧结体的基于电子显微镜的观察图像。

[0057] 图3表示比较例1所述的氧化锆烧结体的基于电子显微镜的观察图像。

[0058] 图4表示比较例4所述的氧化锆烧结体的基于电子显微镜的观察图像。

具体实施方式

[0059] 本发明为包含氧化锆和能够抑制氧化锆相变的稳定剂的氧化锆烧结体,前述氧化锆烧结体的结晶颗粒中,在个数基准的粒径分布中,以20~50%的比例包含粒径为0.45 μm 以上且小于1 μm 的颗粒。另外,前述粒径是指穿过颗粒重心的直径。个数基准的粒径分布的测定方法如后述实施例中记载的那样。测定部位没有特别限定,可以为氧化锆烧结体的表面,也可以为氧化锆烧结体的截面。

[0060] 需要说明的是,本说明书中,数值范围(各成分的含量、由各成分算出的值和各物性等)的上限值与下限值可以适当组合。

[0061] 本发明中,作为粒径分布,使用个数基准。例如专利文献1中,如表2所示那样,计算总面积,以选择面积比例的面积基准计研究了粒径分布。然而,根据本发明人等的研究而发现:以个数基准计进行研究时的粒径为0.45 μm 以上且小于1 μm 的颗粒(以下也称为“中颗粒”)出于其与稳定剂的影响之间的关系,根据比例的不同,向使透光性和强度降低的方向发生作用。专利文献1中以面积比例计进行了计算,因此,粒径大的颗粒仅增加1个,面积比例就会明显变化。与此相对,本发明中对颗粒的个数比例进行评价,因此,能够更有效地提高由各尺寸的颗粒的存在比引起的透光性和强度。

[0062] 关于本发明的氧化锆烧结体,在结晶颗粒中,在个数基准的粒径分布中,以20~50%的比例包含粒径为0.45 μm 以上且小于1 μm 的颗粒。在个数基准的粒径分布中,通过将中颗粒的比例设为规定比例,从而能够进一步提高主要由粒径为1 μm 以上的颗粒引起的透光性,提高主要由粒径小于0.45 μm 的颗粒引起的强度。

[0063] 从氧化锆烧结体的透光性和强度的观点出发,中颗粒的比例优选为21%以上、更优选为22%以上、进一步优选为23%以上、特别优选为24%以上。另外,从氧化锆烧结体的透光性和强度的观点出发,中颗粒的比例优选为49%以下、更优选为40%以下、进一步优选为36%以下、特别优选为30%以下。中颗粒的比例的优选范围可以从前述上限值和下限值中适当组合,例如可以为21~49%,可以为22~40%,可以为23~36%。

[0064] 若中颗粒的比例在粒径分布中超过50%,则氧化锆烧结体的强度和透光性会降低,故不优选。另外,若中颗粒的比例在粒径分布中小于20%,则粒径小于0.45 μm 的颗粒(以下也称为“小颗粒”)与粒径为1 μm 以上的颗粒(以下也称为“大颗粒”)的折射率差会变大,由

此有可能导致光发生散射、整体的透光性显著降低,故不优选。通过使中颗粒的比例以规定的比例而存在,从而缓冲折射率差异,抑制光从小颗粒向大颗粒透射时的光散射。

[0065] 另外,关于本发明的氧化锆烧结体,结晶颗粒中,在个数基准的粒径分布中,以20~70%的比例包含粒径小于0.45 μm 的颗粒。从进一步提高氧化锆烧结体的强度的观点出发,小颗粒的比例更优选为22%以上、进一步优选为30%以上、特别优选为35%以上。另外,从进一步提高氧化锆烧结体的强度的观点出发,小颗粒的比例更优选为69%以下、进一步优选为68.5%以下、特别优选为68%以下。

[0066] 另外,关于本发明的氧化锆烧结体,结晶颗粒中,在个数基准的粒径分布中,优选以6~35%的比例包含粒径为1 μm 以上的颗粒。从进一步提高氧化锆烧结体的透光性的观点出发,大颗粒的比例更优选为6.5%以上、进一步优选为7%以上、特别优选为8%以上。另外,从进一步提高氧化锆烧结体的透光性的观点出发,大颗粒的比例更优选为33%以下、进一步优选为30%以下、特别优选为20%以下。

[0067] 另外,关于本发明的氧化锆烧结体,从透光性和强度更优异的观点出发,在调整上述中颗粒、小颗粒和大颗粒的比例的基础上,可以调整各颗粒的配混平衡。作为本发明的氧化锆烧结体,从透光性和强度更优异的观点出发,在个数基准的粒径分布(%)内,优选小颗粒的比例在3种颗粒中是最多的,小颗粒的比例更优选为中颗粒的比例的1.5倍以上。另外,作为本发明的氧化锆烧结体,从透光性和强度更优异的观点出发,优选大颗粒的比例最少,大颗粒的比例更优选为中颗粒的比例的0.8倍以下。

[0068] 本发明的氧化锆烧结体的主要晶系可以为正方晶系和立方晶系中的任一者,从氧化锆烧结体的透光性和强度的观点出发,正方晶系和立方晶系优选以规定的比例混合存在。主要晶系是指:相对于氧化锆中的全部晶系(单斜晶系、正方晶系和立方晶系)的总量,与其它晶系相比比例最高的晶系。

[0069] 该氧化锆烧结体中,正方晶系/(正方晶系+立方晶系)的比率(以下也称为“正方晶系相对于正方晶系与立方晶系的合计的比例”)优选小于80%,从氧化锆烧结体的透光性和强度更优异的观点出发,更优选为70%以下、进一步优选为65%以下、特别优选为50%以下。另外,优选为0%以上,从氧化锆烧结体的强度优异的观点出发,更优选为30%以上,从氧化锆烧结体的透光性和强度更优异的观点出发,进一步优选为40%以上、特别优选为41%以上。正方晶系相对于正方晶系与立方晶系的合计的比例的优选范围可以从前述上限值和下限值中适当组合,例如可以为40%以上且65%以下,可以为41%以上且50%以下。

[0070] 关于本发明的氧化锆烧结体,在氧化锆所具有的晶系中,正方晶系相对于正方晶系与立方晶系的合计的比例利用下式(1)来计算。

$$f_{t/(t+c)} = 100 \times I_t / (I_t + I_c) \quad (1)$$

[0072] (式中, $f_{t/(t+c)}$ 表示通过X射线衍射而测得的氧化锆烧结体中的正方晶系/(正方晶系+立方晶系)的比率; I_t 表示 $2\theta = 30.2^\circ$ 附近的峰(基于正方晶系的峰)的高度; I_c 表示 $2\theta = 30.1^\circ$ 附近的峰(基于立方晶系的峰)的高度。)

[0073] 前述正方晶系相对于正方晶系与立方晶系的合计的比例可通过进行X射线衍射(XRD;X-Ray Diffraction)测定,使用测定结果并利用式(1)来计算。

[0074] 本发明的氧化锆烧结体的双轴弯曲强度优选为550MPa以上、更优选为600MPa以上、进一步优选为650MPa以上、特别优选为700MPa以上。双轴弯曲强度可按照JIS T 6526:

2012进行测定。具体而言,可利用后述实施例中进行记载的方法进行测定。

[0075] 从制作具有在天然齿之中尤其是与门牙和犬牙(例如中切齿、侧中切齿)相近的色调的补缀物的观点出发,本发明的氧化锆烧结体的透光性($\Delta L^*(W-B)$)优选为13以上,从尤其是容易制作具有与门牙更相近的色调的补缀物的观点出发,更优选为14、进一步优选为15。

[0076] 透光性($\Delta L^*(W-B)$)如下计算:使用オリンパス公司制的分光测色计(商品名“クリスタルアイ”),利用测定模式:7band LED光源,测定在白色背景下测定色度时的明度(L_w^*),并且,使用相同的试样,利用相同的测定装置、测定模式、光源,测定在黑色背景下测定色度时的明度(L_b^*),以两者之差($\Delta L^* = (L_w^*) - (L_b^*)$)的形式进行计算。试验片的尺寸等测定条件如后述实施例中记载的那样。

[0077] 能够抑制氧化锆相变的稳定剂(以下也简称为“稳定剂”)优选能够形成部分稳定氧化锆。作为该稳定剂,可列举出例如氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)、氧化钇(氧化钇; Y_2O_3)、氧化铈(CeO_2)、氧化钪(Sc_2O_3)、氧化铌(Nb_2O_5)、氧化镧(La_2O_3)、氧化铒(Er_2O_3)、氧化镨(Pr_6O_{11} 、 Pr_2O_3)、氧化钐(Sm_2O_3)、氧化铕(Eu_2O_3)和氧化铥(Tm_2O_3)等氧化物,优选为氧化钇。稳定剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0078] 本发明的氧化锆烧结体中的稳定剂的含有率可通过例如电感耦合等离子体(ICP; Inductively Coupled Plasma)发光分光分析、荧光X射线分析等进行测定。

[0079] 本发明的氧化锆烧结体中,该稳定剂的含有率相对于氧化锆与稳定剂的总摩尔优选为0.1~18mol%,更优选为1~15mol%,进一步优选为1.5~10mol%。

[0080] 本发明的氧化锆烧结体中,在稳定剂为氧化钇的情况下,从氧化锆烧结体的透光性和强度的观点出发,氧化钇的含有率相对于氧化锆与氧化钇的总摩尔优选为3.0mol%以上、更优选为4.5mol%以上,从氧化锆烧结体的透光性和强度更优异的观点出发,进一步优选为5.0mol%以上。

[0081] 另外,从氧化锆烧结体的透光性和强度的观点出发,氧化钇的含有率相对于氧化锆与氧化钇的总摩尔优选为7.5mol%以下、更优选为7.0mol%以下、进一步优选为6.5mol%以下。氧化钇的含有率的优选范围可以从前述上限值和下限值的范围内适当组合,例如可以为3.0mol%以上且7.5mol%以下,可以为4.5mol%以上且6.5mol%以下。在某个实施方式中,氧化钇的含有率可以为4.0mol%以上。

[0082] 另外,作为本发明的其它实施方式,可列举出氧化锆烧结体的制造方法,其使用包含氧化锆粉末和能够抑制氧化锆相变的稳定剂粉末的原料粉末,前述稳定剂粉末包含在体积基准的粒径分布中的粒径为0.05~0.40 μm 的范围内具有至少1个峰顶且在粒径为0.5 μm 以上的范围内具有至少1个峰顶的粉末。

[0083] 体积基准的粒径分布可通过使用例如株式会社堀场制作所制的激光衍射/散射式粒径分布测定装置(商品名“ParticaLA-950”),对用水稀释的浆料超声波照射30分钟,其后,边照射超声波边按照体积基准进行测定。

[0084] 关于氧化锆烧结体的制造方法中的能够抑制氧化锆相变的稳定剂,与氧化锆烧结体中说明的种类和含有率相同。

[0085] 对于烧成后的氧化锆烧结体而言,从能够得到上述期望的中颗粒、大颗粒、小颗粒的比例的方面出发,前述稳定剂粉末包含在体积基准的粒径分布中的粒径为0.05~0.40 μm

的范围内具有至少1个峰顶且在粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的范围内具有至少1个峰顶的粉末。例如,优选为后述实施例的结果(图1)那样的粒径分布。

[0086] 作为某个适合实施方式,从容易在烧成后的氧化锆烧结体中获得上述期望的中颗粒、大颗粒、小颗粒的比例的观点出发,可列举出下述氧化锆烧结体的制造方法,其使用包含氧化锆粉末和能够抑制氧化锆相变的稳定剂粉末的原料粉末,前述稳定剂粉末包含在体积基准的粒径分布中的粒径为 $0.05\sim 0.40\mu\text{m}$ 的范围内具有1个峰顶且在粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的范围内具有1个峰顶的粉末。

[0087] 在前述稳定剂粉末的粒径分布中,从能够得到上述期望的中颗粒、大颗粒、小颗粒的比例的方面出发,粒径为 $0.05\sim 0.40\mu\text{m}$ 的范围内的峰顶的频率(A)与粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的范围内的峰顶的频率(B)的比率(A):(B)优选为 $40:60\sim 85:15$ 、更优选为 $45:55\sim 82:18$ 、进一步优选为 $50:50\sim 80:20$ 。前述比率(A):(B)根据以下的2个式子来计算。

[0088] 比率(A) = 峰顶的频率(A) / (峰顶的频率(A) + 峰顶的频率(B)) $\times 100$

[0089] 比率(B) = 峰顶的频率(B) / (峰顶的频率(A) + 峰顶的频率(B)) $\times 100$

[0090] (式中,峰顶的频率(A)表示粒径为 $0.05\sim 0.40\mu\text{m}$ 的范围内的峰顶的频率(%);峰顶的频率(B)表示粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的范围内的峰顶的频率(%))。

[0091] 峰顶的频率(A)和峰顶的频率(B)在例如图1中可以以峰高度的形式分别确认。

[0092] 另外,在前述任一实施方式中,均可以将粒径的范围设为 $0.1\sim 0.40\mu\text{m}$ 的范围。例如,作为其它某个适合实施方式,可列举出下述氧化锆烧结体的制造方法,其使用包含氧化锆粉末和能够抑制氧化锆相变的稳定剂粉末的原料粉末,前述稳定剂粉末包含在体积基准的粒径分布中的粒径为 $0.1\sim 0.40\mu\text{m}$ 的范围内具有至少1个峰顶且在粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的范围内具有至少1个峰顶的粉末。

[0093] 另外,前述氧化锆烧结体的制造方法优选包括将原料粉末成型来制作氧化锆成型体的工序。成型方法没有特别限定,可以使用公知方法(例如加压成型等),成型为作为目标的期望形状(块状、圆盘状等)。

[0094] 从处理性的观点等出发,氧化锆成型体的双轴弯曲强度优选在 $2\sim 10\text{MPa}$ 的范围内、更优选在 $5\sim 8\text{MPa}$ 的范围内。需要说明的是,氧化锆成型体的双轴弯曲强度可按照JIS T 6526:2012进行测定。

[0095] 另外,前述氧化锆烧结体的制造方法优选包括将氧化锆成型体预烧来制作氧化锆预烧体的工序。

[0096] 本说明书中,氧化锆预烧体是指氧化锆颗粒(粉末)在发生缩颈(固着)、尚未完全烧结的状态下进行成块而得到的半烧结体。

[0097] 从提高氧化锆烧结体的透光性和强度的观点出发,本发明的氧化锆预烧体的密度优选为 $2.75\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,更优选为 $2.85\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,进一步优选为 $2.95\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0098] 为了确保能够进行机械加工的强度,本发明的氧化锆预烧体的弯曲强度优选为 15MPa 以上。另外,为了容易进行机械加工,预烧体的弯曲强度优选为 70MPa 以下,更优选为 60MPa 以下。

[0099] 前述弯曲强度可按照ISO 6872:2015(Dentistry-Ceramic materials)进行测定,仅变更试验片的尺寸条件,使用尺寸为 $5\text{mm}\times 10\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的试验片来进行测定。该试验片的面和C面(将试验片的角以 45° 的角度进行倒角而得到的面)利用600号的砂纸沿着长度方向

进行表面精加工。该试验片以最宽面朝向铅直方向(载荷方向)的方式进行配置。在三点弯曲试验测定中,将支点间距离(跨距)设为30mm,将十字头速度设为0.5mm/分钟。

[0100] 本发明的氧化锆预烧体中,只要发挥出本发明的效果,就可以含有除氧化锆和稳定剂之外的添加物。作为该添加物,可列举出例如着色剂(包含颜料、复合颜料和荧光剂)、粘结剂、分散剂、消泡剂、增塑剂、氧化铝(Al_2O_3)、氧化钛(TiO_2)、二氧化硅(SiO_2)等。添加物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0101] 作为颜料,可列举出例如选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Y、Zr、Sn、Sb、Bi、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb和Er的组中的至少1种元素的氧化物(具体而言, NiO 、 Cr_2O_3 等)。

[0102] 作为复合颜料,可列举出例如 $(\text{Zr}, \text{V})\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4 \cdot \text{ZrSiO}_4$ 、 $(\text{Co}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ 等复合氧化物。

[0103] 作为荧光剂,可列举出例如 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu})\text{BO}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Zn}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 等。

[0104] 作为粘结剂,可列举出例如有机粘结剂。作为有机粘结剂,可列举出例如丙烯酸系粘结剂、链烷烃系粘结剂、脂肪酸系粘结剂、聚乙烯醇系粘结剂等。

[0105] 作为分散剂,可列举出例如聚羧酸铵(柠檬酸三铵等)、聚丙烯酸铵、丙烯酸类共聚物树脂、丙烯酸酯共聚物、聚丙烯酸、皂土、羧甲基纤维素、阴离子系表面活性剂(例如聚氧乙烯月桂基醚磷酸酯等聚氧乙烷基醚磷酸酯等)、非离子系表面活性剂、油精甘油酯、胺盐型表面活性剂、寡糖醇、硬脂酸等。

[0106] 作为消泡剂,可列举出例如醇、聚醚、有机硅、蜡等。

[0107] 作为增塑剂,可列举出例如聚乙二醇、甘油、丙二醇、邻苯二甲酸二丁酯等。

[0108] 为了可靠地进行块化,预烧温度例如优选为 800°C 以上,更优选为 900°C 以上,进一步优选为 950°C 以上。另外,为了提高尺寸精度,预烧温度例如优选为 1200°C 以下,更优选为 1150°C 以下,进一步优选为 1100°C 以下。作为氧化锆预烧体的制造方法,优选为 $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 。如果为这种烧成温度,则可以认为稳定剂不会进行固溶。预烧没有特别限定,可以使用公知的烧成炉。

[0109] 本发明的氧化锆预烧体可进行切削加工来制作切削加工体。切削加工方法不限于特定方法,可根据目的来适当选择适合的方法。例如,在氧化锆预烧体为盘形状的情况下,可以利用CAD/CAM系统将该盘切削加工成齿科用制品(例如齿冠形状的补缀物)的形状来制作切削加工体。作为齿科用制品,可列举出例如内冠、框架件、牙冠、牙冠桥、基台、种植体、种植体螺钉、种植体固定物、种植牙桥、种植牙杆、牙套、假牙床、嵌体、高嵌体、矫正用丝、贴面等。

[0110] 另外,前述氧化锆烧结体的制造方法优选包括将氧化锆成型体或氧化锆预烧体烧成的工序。氧化锆烧结体可通过在氧化锆颗粒发生烧结的温度下将氧化锆成型体或氧化锆预烧体烧成来制作(烧结工序)。

[0111] 烧成温度(最高烧成温度)可根据氧化锆成型体或前述氧化锆预烧体的成分等进行适当变更,没有特别限定,优选为 1350°C 以上,更优选为 1450°C 以上,进一步优选为 1500°C 以上。烧成温度的上限没有特别限定,例如优选为 1700°C 以下,更优选为 1650°C 以下,进一步优选为 1600°C 以下。烧成没有特别限定,可以使用公知的烧成炉。

[0112] 在烧结工序中,可烧结温度(最高烧成温度)下的保持时间优选为120分钟以下,更

优选为90分钟以下,进一步优选为75分钟以下,更进一步优选为60分钟以下,特别优选为45分钟以下,最优选为30分钟以下。进而,在设为更短时间的烧成的情况下,该保持时间也可以设为25分钟以下、20分钟以下或15分钟以下。另外,该保持时间优选为1分钟以上,更优选为5分钟以上,进一步优选为10分钟以上。根据本发明,即便是这种短的烧成时间,也能够抑制所制作的氧化锆烧结体的透光性降低,也能够维持高强度。另外,通过缩短烧成时间,从而能够提高生产效率且降低能量成本。

[0113] 烧结工序中的升温速度和降温速度优选以烧结工序所需的时间变短的方式进行设定,没有特别限定。

[0114] 另外,作为本发明的其它实施方式,可列举出下述氧化锆预烧体的制造方法,其为制造包含氧化锆和能够抑制氧化锆相变的稳定剂的氧化锆预烧体的方法,其使用包含氧化锆粉末和能够抑制氧化锆相变的稳定剂粉末的原料粉末,前述稳定剂粉末包含在体积基准的粒径分布中的粒径为 $0.05 \sim 0.40\mu\text{m}$ 的范围内具有至少1个峰顶且在粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的范围内具有至少1个峰顶的粉末。

[0115] 关于氧化锆预烧体的制造方法中的能够抑制氧化锆相变的稳定剂,与氧化锆烧结体中说明的种类和含有率相同。另外,关于稳定剂粉末的峰顶、粒径为 $0.05 \sim 0.40\mu\text{m}$ 的范围内的峰顶的频率(A)与粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的范围内的峰顶的频率(B)的比率(A):(B),与氧化锆烧结体的制造方法中的比率相同。

[0116] 另外,前述氧化锆预烧体的制造方法优选包括将原料粉末成型来制作氧化锆成型体的工序。成型方法没有特别限定,可以使用公知方法(例如加压成型等),成型为作为目标的期望形状(块状、圆盘状等)。

[0117] 另外,前述氧化锆预烧体的制造方法优选包括将氧化锆成型体预烧来制作氧化锆预烧体的工序。

[0118] 关于氧化锆预烧体的制造方法中的预烧,与氧化锆烧结体的制造方法中的预烧温度和烧成炉相同。

[0119] 进而,作为本发明的其它实施方式,可列举出下述含氧化锆组合物的制造方法,其为制造包含氧化锆和能够抑制氧化锆相变的稳定剂的含氧化锆组合物的方法,其中,将前述氧化锆的原料粉碎来制作氧化锆粉末,将前述稳定剂的原料粉碎来制作稳定剂粉末,将前述氧化锆粉末与前述稳定剂粉末混合,制作作为原料粉末的氧化锆组合物,前述稳定剂粉末包含在体积基准的粒径分布中的粒径为 $0.05 \sim 0.40\mu\text{m}$ 的范围内具有至少1个峰顶且在粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的范围内具有至少1个峰顶的粉末。

[0120] 关于含氧化锆组合物的制造方法中的能够抑制氧化锆相变的稳定剂,与氧化锆烧结体中说明的种类和含有率相同。

[0121] 以稳定剂为氧化钇的情况为例,以下进行说明。

[0122] 利用公知方法(例如球磨机)将氧化钇原料粉碎,氧化钇原料的粉碎时间优选为30小时以下、更优选为20小时以下、进一步优选为15小时以下、特别优选为10小时以下。

[0123] 另外,氧化钇原料的粉碎时间优选为1小时以上、更优选为2小时以上、进一步优选为5小时以上。通过这种粉碎处理,能够得到稳定剂粉末包含在体积基准的粒径分布中的粒径为 $0.05 \sim 0.40\mu\text{m}$ 的范围内具有至少1个峰顶且在粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的范围内具有至少1个峰顶的粉末的物质。

- [0124] 粉碎时间可以以能够得到具有前述期望峰顶的氧化钇粉末的方式进行适当调整。
- [0125] 通过使含氧化锆组合物包含前述稳定剂粉末,从而在烧成后的氧化锆烧结体中能够得到上述期望的中颗粒、大颗粒、小颗粒的比例。
- [0126] 另外,与氧化钇原料另行地,将氧化锆的原料粉碎来制作氧化锆粉末。
- [0127] 分别进行氧化钇原料的粉碎和氧化锆的原料的粉碎的原因在于,为了将氧化钇原料制成具有期望峰顶的氧化钇粉末,针对氧化钇原料和氧化锆的原料,使用原料颗粒的尺寸不同的物质,区分粉碎时间等,对粉碎条件加以区分时更加优选。
- [0128] 从通过使用混合有氧化钇粉末和氧化锆粉末的原料粉末而在烧成后的氧化锆烧结体中得到上述期望的中颗粒、大颗粒、小颗粒的比例的方面出发,用于在粉碎后获得具有期望粒径分布的氧化钇粉末的氧化钇原料的平均粒径(平均一次粒径)优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以上。另外,从通过使用混合有氧化钇粉末和氧化锆粉末的原料粉末而在烧成后的氧化锆烧结体中得到上述期望的中颗粒、大颗粒、小颗粒的比例的方面出发,氧化钇原料的平均粒径优选小于 $10\mu\text{m}$ 、更优选为 $8\mu\text{m}$ 以下。关于前述平均粒径,可以使用例如株式会社堀场制作所制的激光衍射/散射式粒径分布测定装置(商品名“ParticaLA-950”),对用水稀释的浆料超声波照射30分钟,其后,边照射超声波边按照体积基准进行测定。
- [0129] 另外,从通过使用混合有氧化钇粉末和氧化锆粉末的原料粉末而在烧成后的氧化锆烧结体中得到上述期望的中颗粒、大颗粒、小颗粒的比例的方面出发,用于在粉碎后获得氧化锆粉末的氧化锆的原料的平均粒径(平均一次粒径)优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上。另外,氧化锆的原料的平均粒径优选小于 $1\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.6\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $0.4\mu\text{m}$ 以下。氧化锆的原料的平均粒径可利用与氧化钇原料的平均粒径相同的方法进行测定。
- [0130] 作为氧化锆的原料,从即便在短时间内烧成的情况下也维持强度且透光性优异的观点出发,优选包含单斜晶系。氧化锆的原料中的单斜晶系的比例 f_m 相对于单斜晶系、正方晶系和立方晶系的总量优选为60%以上,从即便在短时间内烧成的情况下透光性也更优异的观点出发,更优选为70%以上、进一步优选为80%以上、更进一步优选为90%以上、特别优选为95%以上。
- [0131] 单斜晶系的比例 f_m 可利用下式(2)来计算。
- [0132]
$$f_m = I_m / (I_m + I_t + I_c) \times 100 \quad (2)$$
- [0133] (式中, f_m 表示氧化锆的原料的单斜晶系的比例(%);在XRD测定中, I_m 表示 $2\theta=28^\circ$ 附近的单斜晶系的峰强度; I_t 表示 $2\theta=30.2^\circ$ 附近的正方晶系的峰强度; I_c 表示 $2\theta=30.1^\circ$ 附近的立方晶系的峰强度。)
- [0134] 通过使氧化锆的原料的单斜晶系的比例 f_m 为前述比例,从而所得氧化锆成型体、氧化锆预烧体也能够得到相同的单斜晶系的比例 f_m 。
- [0135] 本发明的含氧化锆组合物中,只要发挥出本发明的效果,就可以含有除氧化锆和稳定剂之外的添加物。作为该添加物,可列举出例如着色剂(包含颜料、复合颜料和荧光剂)、粘结剂、分散剂、消泡剂、氧化铝(Al_2O_3)、氧化钛(TiO_2)、二氧化硅(SiO_2)等。添加物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。
- [0136] 本发明的含氧化锆组合物可以为干燥状态,也可以为包含液体的状态或包含在液体中的状态。例如,含氧化锆组合物可以采取粉末状、糊剂状、浆料状等形态。

[0137] 本发明只要发挥出本发明的效果,就包括在本发明的技术思想范围内将上述构成加以各种组合而得到的实施方式。

[0138] 实施例

[0139] 接着,列举出实施例更具体地说明本发明,但本发明完全不限于这些实施例,在本发明的技术思想范围内,具有本领域常识的人员能够进行多种变形。

[0140] [原料]

[0141] 作为氧化锆的原料和氧化钇原料,使用以下的原料1、2、3。

[0142] 原料1使用单斜晶系为99%以上、平均一次粒径为100nm、平均粒径为11 μm 的作为二次颗粒的氧化锆粉末。

[0143] 原料2使用平均粒径为约3200nm的氧化钇粉末。

[0144] 原料3使用东曹公司制的氧化锆粉末“Zpex Smile(注册商标)”。

[0145] [实施例1~14]

[0146] <氧化锆浆料的制作>

[0147] 将氧化锆的原料(原料1)投入至水中。将其与氧化锆制珠投入至旋转型容器中,通过球磨机粉碎,将原料以浆料中包含的颗粒成为期望平均粒径(约100nm)的方式进行粉碎处理(解碎处理)。粒径通过使用株式会社堀场制作所制的激光衍射/散射式粒径分布测定装置(商品名“Partica LA-950”),对用水稀释的浆料超声波照射30分钟,其后,边照射超声波边按照体积基准进行测定。球磨机处理时间为约20小时,得到期望的氧化锆浆料。

[0148] <氧化钇浆料的制作>

[0149] 接着,将氧化钇原料(原料2)投入至水中。将其与氧化锆制珠投入至旋转型容器中,通过球磨机粉碎,将原料以浆料中包含的颗粒成为期望粒径(在0.05~0.40 μm 的范围内的峰顶频率(A)与0.50 μm 以上的范围内的峰顶频率(B)的比率(A):(B)为50:50~79:21)的方式进行粉碎处理。粒径通过使用株式会社堀场制作所制的激光衍射/散射式粒径分布测定装置(商品名“ParticaLA-950”),对用水稀释的浆料超声波照射30分钟,其后,边照射超声波边按照体积基准进行测定。球磨机处理时间为约6~20小时,得到期望的氧化钇浆料。

[0150] 接着,将所得氧化锆浆料与所得氧化钇浆料混合,添加有机粘结剂,利用旋转叶片进行搅拌。利用喷雾干燥器对搅拌后的浆料进行干燥造粒,得到粉末。粉末的平均粒径为40 μm 。将该粉末流入至柱状模具中,以33MPa的压力进行单轴加压压制后,以170MPa进一步进行CIP处理,得到成型体。将成型体投入至电炉中,以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟从室温开始升温,在500 $^{\circ}\text{C}$ 下滞留2小时,将有机成分脱脂,在1000 $^{\circ}\text{C}$ 下保持2小时,以-0.4 $^{\circ}\text{C}$ /分钟缓慢冷却,得到氧化锆预烧体。将所得氧化锆预烧体以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟升温至表1中记载的烧成温度(最高烧成温度),滞留表1中记载的时间,得到氧化锆烧结体。

[0151] [比较例1~3]

[0152] 将氧化锆的原料(原料1)和氧化钇原料(原料2)投入至水中。将它们和氧化锆制珠投入至旋转型容器中,利用球磨机进行粉碎。此时,调整球磨机处理的时间,制作平均粒径大的大粒径粉末(平均粒径为0.4 μm)和平均粒径小的小粒径粉末(0.08 μm)。粒径通过使用株式会社堀场制作所制的激光衍射/散射式粒径分布测定装置(商品名“Partica LA-950”),对用水稀释的浆料超声波照射30分钟,其后,边照射超声波边按照体积基准进行测定。

[0153] 接着,将大粒径粉末与小粒径粉末进行混合。将大粒径粉末与小粒径粉末的混合比设为1:2~2:1。向所得浆料中添加氧化钛、氧化铝、有机粘结剂,利用旋转叶片进行搅拌。利用喷雾干燥器对搅拌后的浆料进行干燥造粒,得到粉末。粉末的平均粒径为40 μm 。将该粉末流入至柱状模具中,以33MPa的压力进行单轴加压压制后,以170MPa进一步进行CIP处理,得到成型体。将成型体投入至电炉中,以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟从室温开始升温,在500 $^{\circ}\text{C}$ 下滞留2小时,将有机成分脱脂,在1000 $^{\circ}\text{C}$ 下保持2小时,以-0.4 $^{\circ}\text{C}$ /分钟缓慢冷却,得到氧化锆预烧体。将所得氧化锆预烧体以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟升温至表1中记载的烧成温度(最高烧成温度),滞留表1中记载的时间,得到氧化锆烧结体。

[0154] [比较例4]

[0155] 将东曹公司制的氧化锆粉末“Zpex Smile(注册商标)”(原料3)流入至柱状模具中,以33MPa的压力进行单轴加压压制后,以170MPa进一步进行CIP处理,得到成型体。将成型体投入至电炉中,以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟从室温开始升温,在500 $^{\circ}\text{C}$ 下滞留2小时,将有机成分脱脂,在1000 $^{\circ}\text{C}$ 下保持2小时,以-0.4 $^{\circ}\text{C}$ /分钟缓慢冷却,得到氧化锆预烧体。将所得氧化锆预烧体以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟升温至表1中记载的烧成温度(最高烧成温度),滞留表1中记载的时间,得到氧化锆烧结体。

[0156] 针对各实施例和比较例中制造的氧化锆烧结体,利用下述方法来测定各特性。

[0157] <粒径个数比例的测定方法>

[0158] 在各实施例或比较例中得到的烧结体中,利用扫描电子显微镜(商品名“VE-9800”、キーエンス公司制)来获得表面的摄像(SEM图像)。

[0159] 在所得图像上记载各结晶颗粒的晶界后,通过图像分析来计算结晶粒径。

[0160] 在粒径的测量中,使用图像分析软件(商品名“Image-Pro Plusver.7.0.1”、伯东公司制),对读取的SEM图像进行二值化,以晶界变得清晰的方式调节亮度范围,从视野(区域)中识别颗粒。

[0161] 利用Image-Pro Plus而得到的粒径是指穿过颗粒重心的直径,关于粒径,针对将穿过由颗粒的轮廓线求出的重心的轮廓线彼此连接而得到的线段的长度,以重心为中心且以2度的刻度进行测定,将所测得的数值(180个)进行平均化。

[0162] 将不涉及图像端部的颗粒设为测量对象。“不涉及图像端部的颗粒”是指:在SEM照片图像的画面内,除轮廓线未完全落入的颗粒(轮廓线在上下左右的边界线上断开的颗粒)之外的颗粒。

[0163] 不涉及图像端部的全部颗粒的结晶粒径在Image-Pro Plus中用排除全部边界线上的颗粒的选项来选择。

[0164] 针对各实施例和比较例的1个样品,得到3个视野的各颗粒的粒径。

[0165] 图2中示出实施例5的氧化锆烧结体的SEM图像。图3中示出比较例1的氧化锆烧结体的SEM图像,图4中示出比较例4的氧化锆烧结体的SEM图像。

[0166] 将各实施例、比较例中分别得到的各颗粒的粒径数据分类为小于0.45 μm 、0.45 μm 以上且小于1.0 μm 、1.0 μm 以上的3组,分别将全部数据数设为100%时,计算各个粒径范围的数据数的个数比例。

[0167] <烧结体的透光性的测定方法>

[0168] 针对所得氧化锆烧结体,对厚度1.20mm的平板试样进行研磨加工。针对该试样,使

用オリンパス公司制的分光测色计(商品名“クリスタルアイ”),利用测定模式:7band LED光源,测定在白色背景下测定色度时的明度(L_w^*),并且,利用相同的试样、相同的测定装置、测定模式、光源,测定在黑色背景下测定色度时的明度(L_b^*),将两者之差($\Delta L^* = (L_w^*) - (L_b^*)$)设为透光性($\Delta L^*(W-B)$)($n=3$)。

[0169] 将测定值的平均值示于表1。关于透光性 $\Delta L^*(W-B)$,将15以上评价为“○”,将13以上且小于15评价为“△”,将小于13评价为“×”。从制作具有与天然齿(尤其是门牙和犬牙)相近的色调的补缀物的观点出发, $\Delta L^*(W-B)$ 优选为13以上、更优选为14以上、进一步优选为15以上。

[0170] <烧结体的双轴弯曲强度的测定方法>

[0171] 针对所得氧化锆烧结体,得到直径15mm、厚度1.2mm的试样。针对所得试样的烧结体,按照JIS T 6526:2012,使用岛津制作所株式会社制的万能精密试验机Autograph(商品名“AG-I100kN”),以1.0mm/分钟的十字头速度测定双轴弯曲强度($n=5$)。关于双轴弯曲强度,将550MPa以上评价为“○”,将小于550MPa评价为“×”。

[0172] <正方晶系/立方晶系的晶系比的测定方法>

[0173] 对氧化锆烧结体的表面进行镜面加工,进行X射线衍射(XRD;X-Ray Diffraction)测定,利用下式来求出。

$$[0174] \quad f_{t/(t+c)} = 100 \times I_t / (I_t + I_c) \quad (1)$$

[0175] 此处, $f_{t/(t+c)}$ 表示氧化锆烧结体中的正方晶系/(正方晶系+立方晶系)的比率; I_t 表示 $2\theta = 30.2^\circ$ 附近的峰(基于正方晶系的峰)的高度; I_c 表示 $2\theta = 30.1^\circ$ 附近的峰(基于立方晶系的峰)的高度。

[0176]

[表1]	氧化钨粉末				氧化锆烧结合体			透光性△L*					
	氧化钨含有率(mol%)	粒径分布的峰顶频率(%)		比率(A) : (B)	烧成条件		晶系比 正方晶系/ (正方晶系+立方晶系) (%)						
		0.05~0.40μm的范围(A)	0.50μm以上的范围(B)		保持时间(分钟)	双轴弯曲强度(MPa)							
		个数基准的粒径分布(%)											
0.45μm以下		0.45μm以上		1.0μm以上									
实施例1	5.5	5.58	5.65	50 : 50	1550	7	63.0	24.7	12.3	45	923	○	14.3
实施例2	5.5	5.58	5.65	50 : 50	1550	30	55.4	26.2	18.4	44	895	○	14.2
实施例3	5.5	5.58	5.65	50 : 50	1550	60	35.6	36.2	28.2	45	887	○	14.0
实施例4	5.5	5.58	5.65	50 : 50	1550	120	28.8	42.3	28.9	44	832	○	14.4
实施例5	5.5	6.96	4.35	62 : 38	1550	7	64.1	27.0	8.9	43	920	○	15.8
实施例6	5.5	6.96	4.35	62 : 38	1550	30	49.2	27.9	22.9	42	877	○	15.6
实施例7	5.5	6.96	4.35	62 : 38	1550	60	48.4	31.0	20.6	43	857	○	15.5
实施例8	5.5	6.96	4.35	62 : 38	1550	120	24.4	44.2	31.4	42	803	○	16.1
实施例9	5.5	9.27	2.44	79 : 21	1550	7	67.1	25.0	7.9	42	859	○	15.1
实施例10	5.5	9.27	2.44	79 : 21	1550	30	61.7	28.3	10.0	41	827	○	15.9
实施例11	5.5	9.27	2.44	79 : 21	1550	60	41.5	30.7	27.8	42	810	○	15.7
实施例12	5.5	9.27	2.44	79 : 21	1550	120	22.7	45.6	31.7	42	801	○	15.7
实施例13	4.5	9.27	2.44	79 : 21	1550	120	28.7	49.1	22.2	70	936	○	13.8
实施例14	6.0	9.27	2.44	79 : 21	1550	60	33.7	36.0	30.3	0	708	○	16.1
比较例1	4.0		无法测定		1500	120	45.3	52.0	2.7	82	972	○	7.8
比较例2	4.0		无法测定		1500	120	20.1	62.7	17.2	78	943	○	8.4
比较例3	4.0		无法测定		1500	120	42.9	51.0	6.1	80	961	○	8.4
比较例4	5.5		原料固溶		1450	120	34.0	52.0	14.0	39	494	×	14.2

表中，氧化钨的含有率表示相对于氧化锆与氧化钨的总摩尔而言的含有率。

[0177] 根据上述结果可以确认：本发明的氧化锆烧结合体兼具在门牙和犬牙(尤其是中切齿、侧中切齿)中也能够适宜使用的高透光性和高强度。另外可确认：尽管在短时间内进行烧成，透光性也优异，与通常的烧成(在最高烧成温度下保持120分钟的烧成)相比，强度变

高,在短时间烧成中也会兼具高透光性和强度。

[0178] 与此相对,在比较例1~3中,得不到实施例那样的中颗粒的比例。因此,在比较例1~3中,得不到实施例那样的中颗粒的比例,得不到高透光性。另外,在与专利文献2相当的比较例4中,作为原料,未对氧化钇原料加以区分,因此,氧化钇固溶于氧化锆,得不到实施例那样的中颗粒的比例,得不到高强度。

[0179] 上述比较例1~3如下述表2所示那样,分别相当于专利文献1(国际公开2014/142080号)的实施例24、26和1。

[0180] [表2]

	专利文献1	个数基准的粒径分布(%)			专利文献1的方法中的粒径分布(面积比例) ※括号内是专利文献1的表5中记载的值		
		小于0.45 μm	0.45 μm 以上且 小于1.0 μm	1.0 μm 以上	小于0.4 μm	0.4 μm 以上且 小于0.76 μm	0.76 μm 以上
[0181] 比较例1	实施例24	45.3%	52.0%	2.3%	26% (28%)	26% (25%)	48% (47%)
比较例2	实施例26	20.1%	62.7%	17.2%	17% (15%)	26% (25%)	57% (60%)
比较例3	实施例1	42.9%	51.0%	6.1%	14% (11%)	39% (42%)	46% (47%)

[0182] 产业利用性

[0183] 本发明的氧化锆烧结体可适合地用于齿科用途。尤其是,本发明的氧化锆烧结体作为门牙和犬牙(尤其是中切齿、侧中切齿)的齿科用补缀物是有用的。

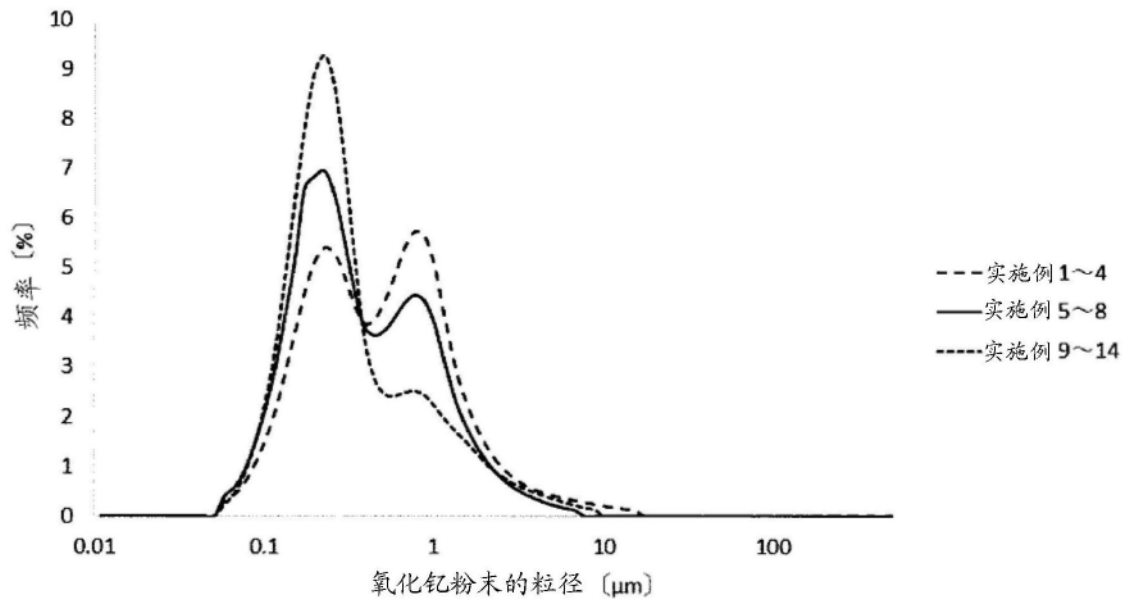


图1

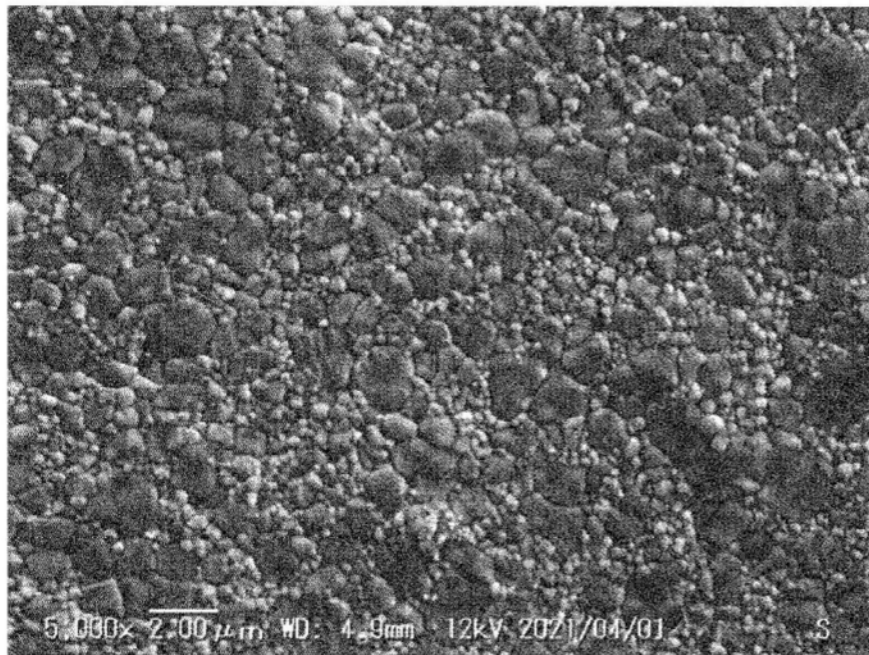


图2

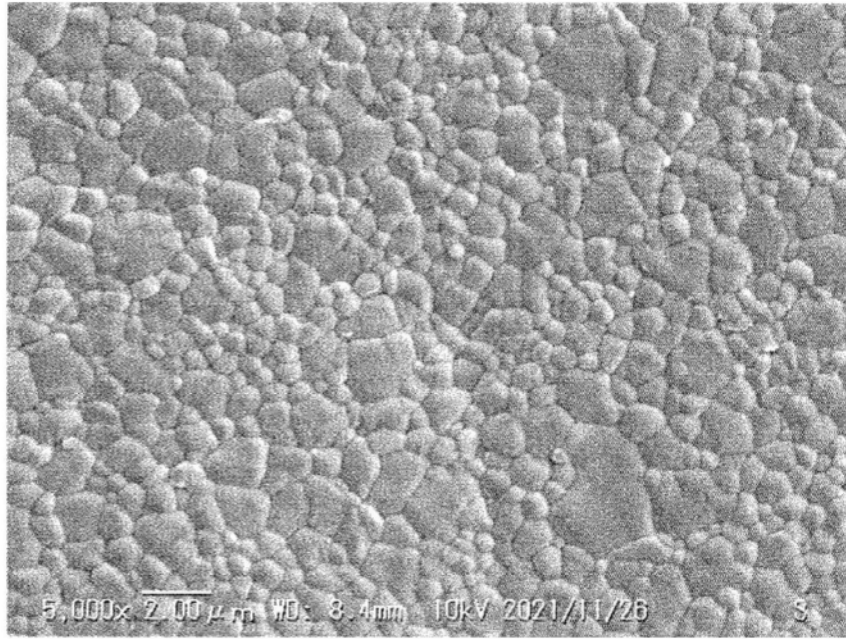


图3

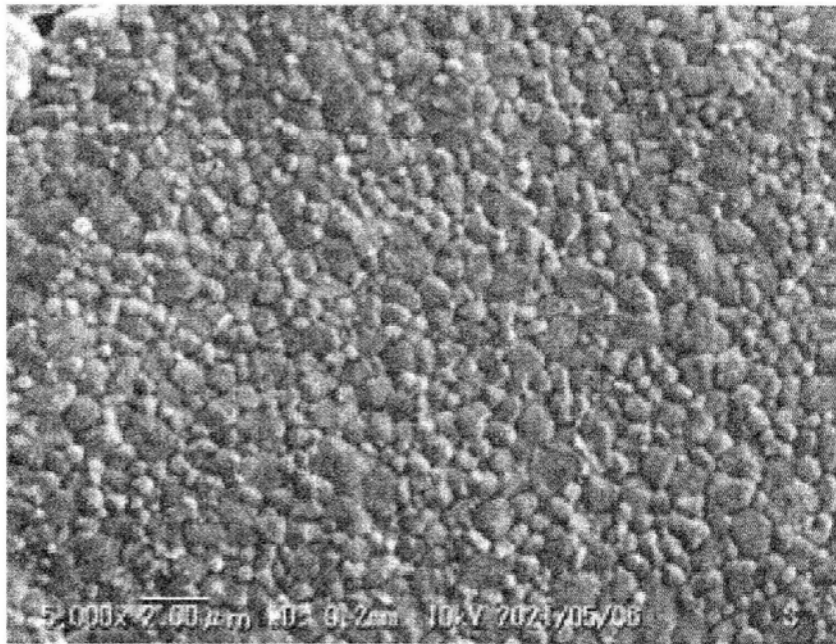


图4