



(10) 申请公布号 CN 120152946 A

(43) 申请公布日 2025.06.13

(21) 申请号 202380076655.4

(22) 申请日 2023.11.02

(30) 优先权数据

2022-176790 2022.11.02 JP

2022-208405 2022.12.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/039628 2023.11.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/096102 JA 2024.05.10

(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 中野贵理博 榎木信介 丹羽贵广

(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 蔡晓茵

(51) Int.Cl.

C04B 35/486 (2006.01)

A61C 13/083 (2006.01)

A61K 6/818 (2006.01)

A61K 6/824 (2006.01)

A61L 27/10 (2006.01)

C01G 25/00 (2006.01)

C01G 25/02 (2006.01)

权利要求书3页 说明书41页

(54) 发明名称

氧化锆预烧体和组合物以及它们的制造方法

(57) 摘要

本发明提供用于获得在最高烧结温度下的保持时间为10分钟以下的短时间烧结后能够维持与长时间烧结相同程度的高透光性的氧化锆烧结体的预烧体和组合物、以及它们的制造方法。本发明涉及氧化锆预烧体,其是氧化锆颗粒彼此固结至不达到烧结这一程度而成的氧化锆预烧体,其含有能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂,将在1550°C下烧结120分钟而制作的第一烧结体的 $\Delta L_1^*(W-B)$ 与在1550°C下烧结10分钟而制作的第二烧结体的 $\Delta L_2^*(W-B)$ 加以对比时,满足下述式(1)。 $\Delta L_2^*(W-B) / \Delta L_1^*(W-B) \geq 0.85$
(1)。

1. 氧化锆预烧体,其是氧化锆颗粒彼此固结至不达到烧结这一程度而成的氧化锆预烧体,

其含有氧化锆和能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂,将所述氧化锆预烧体在1550°C下烧结120分钟而制作的第一烧结体的 $\Delta L_1^*(W-B)$ 与在1550°C下烧结10分钟而制作的第二烧结体的 $\Delta L_2^*(W-B)$ 加以对比时,满足下述式(1),

$$\Delta L_2^*(W-B) / \Delta L_1^*(W-B) \geq 0.85 \quad (1)。$$

2. 根据权利要求1所述的氧化锆预烧体,其满足以下的条件(i)或(ii)中的任一者,

(i) 所述氧化锆包含正方晶系的氧化锆,所述稳定化剂的一部分是未固溶于氧化锆的稳定化剂;或者

(ii) 所述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆。

3. 根据权利要求1或2所述的氧化锆预烧体,其中,所述稳定化剂为氧化钇(Y_2O_3)。

4. 根据权利要求3所述的氧化锆预烧体,其满足以下的条件(A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-5)或(A-6)中的任一者,

(A-1) 所述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆和正方晶系的氧化锆,所述单斜晶系的含有率为55%以上,所述正方晶系的含有率为10%以上,且所述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇;

(A-2) 所述氧化锆包含正方晶系的氧化锆,不符合(A-1),所述正方晶系的含有率为10%以上,且所述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇;

(A-3) 所述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆,且所述单斜晶系的含有率为55%以上,且所述立方晶系的含有率为15%以上;

(A-4) 所述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆,不符合(A-3),且所述立方晶系的含有率为15%以上;

(A-5) 所述氧化锆包含正方晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆,所述正方晶系的含有率为5%以上且小于50%,所述立方晶系的含有率为50%以上且小于95%,且所述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇;

(A-6) 所述氧化锆包含正方晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆,不符合(A-5),所述立方晶系的含有率为10%以上且小于50%,且所述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇,

所述(A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-5)或(A-6)中的正方晶系、立方晶系和单斜晶系的含有率分别根据以下的式子来计算,

$$\text{正方晶率} f_t (\%) = I_t / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100 \quad (2-1)$$

$$\text{立方晶率} f_c (\%) = I_c / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100 \quad (2-2)$$

$$\text{单斜晶率} f_m (\%) = I_m / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100 \quad (2-3)$$

式中, f_m 表示单斜晶率(%), f_t 表示正方晶率(%), f_c 表示立方晶率(%),在XRD测定中, I_m 表示出现单斜晶系的主峰的峰顶的 $2\theta = 28.2^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_t 表示出现正方晶系的主峰的峰顶的 $2\theta = 30.2^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_c 表示出现立方晶系的主峰的峰顶的 $2\theta = 30.1^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_y 表示出现未固溶氧化钇的主峰的峰顶的 $2\theta = 29.2^\circ$ 附近的峰的面积强度。

5. 根据权利要求3或4所述的氧化锆预烧体,其中,钇元素分布的标准偏差为2mol%以

上且小于21mol%。

6. 根据权利要求4或5所述的氧化锆预烧体,其满足所述条件(A-1)或(A-2),未固溶于氧化锆的氧化钇的比例为1~25%。

7. 根据权利要求4或5所述的氧化锆预烧体,其满足所述条件(A-3)或(A-4),且所述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇,所述未固溶于氧化锆的氧化钇的比例为1~15%。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的氧化锆预烧体,其中,所述稳定化剂的含有率相对于氧化锆和稳定化剂的总摩尔为2~9mol%。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的氧化锆预烧体,其密度为3.6g/cm³以下。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的氧化锆预烧体,其平均一次粒径为40~110nm。

11. 氧化锆组合物,其含有氧化锆和能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂,

将所述氧化锆组合物在1550°C下烧结120分钟而制作的第一烧结体的 $\Delta L_1^*(W-B)$ 与在1550°C下烧结10分钟而制作的第二烧结体的 $\Delta L_2^*(W-B)$ 加以对比时,满足下述式(1),

$$\Delta L_2^*(W-B) / \Delta L_1^*(W-B) \geq 0.85 \quad (1)$$

12. 根据权利要求11所述的氧化锆组合物,其满足以下的条件(i)或(ii)中的任一者,

(i) 所述氧化锆包含正方晶系的氧化锆粉末(T),所述稳定化剂的一部分为未固溶于氧化锆的稳定化剂粉末;或者

(ii) 所述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆粉末(M)和立方晶系的氧化锆粉末(C)。

13. 根据权利要求12所述的氧化锆组合物,其满足所述条件(i),还包含单斜晶系的氧化锆粉末(M)。

14. 根据权利要求13所述的氧化锆组合物,其中,所述氧化锆粉末(T)和所述氧化锆粉末(M)的总质量与稳定化剂粉末的质量的比例为85.0质量%:15.0质量%~99.8质量%:0.2质量%。

15. 根据权利要求13或14所述的氧化锆组合物,其中,所述氧化锆粉末(M)在氧化锆粉末(T)和氧化锆粉末(M)的总质量中为0~85质量%。

16. 根据权利要求12~15中任一项所述的氧化锆组合物,其中,所述氧化锆粉末(T)包含已固溶的能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂,所述已固溶的稳定化剂的含有率相对于氧化锆和稳定化剂的总摩尔为2~4mol%。

17. 根据权利要求12所述的氧化锆组合物,其满足所述条件(ii),进而,所述稳定化剂的一部分为未固溶于氧化锆的稳定化剂。

18. 根据权利要求12或17所述的氧化锆组合物,其中,所述氧化锆粉末(M)和所述氧化锆粉末(C)的总质量与稳定化剂粉末的质量的比例为85.0质量%:15.0质量%~100质量%:0质量%。

19. 根据权利要求12、17或18所述的氧化锆组合物,其中,所述氧化锆粉末(C)在所述氧化锆粉末(M)和所述氧化锆粉末(C)的总质量中为15.0~95.0质量%。

20. 根据权利要求12、17~19中任一项所述的氧化锆组合物,其中,所述氧化锆粉末(M)中的稳定化剂的含有率相对于氧化锆粉末(M)和稳定化剂的总摩尔为0~1mol%。

21. 根据权利要求12、17~20中任一项所述的氧化锆组合物,其中,所述氧化锆粉末(C)包含已固溶的能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂,所述已固溶的稳定化剂的含有率相对于

所述氧化锆粉末(C)和稳定化剂的总摩尔为5mol%以上且15mol%以下。

22.根据权利要求12所述的氧化锆组合物,其满足所述条件(i),还包含立方晶系的氧化锆粉末(T),氧化锆粉末(T)和所述氧化锆粉末(C)的总质量与稳定化剂粉末的质量的比例为88.0质量%:12.0质量%~99.999质量%:0.001质量%。

23.根据权利要求11~22中任一项所述的氧化锆组合物,其中,所述氧化锆粉末(T)、氧化锆粉末(C)和氧化锆粉末(M)的平均一次粒径(r1)为40~110nm。

24.氧化锆预烧体的制造方法,其中,将权利要求11~23所述的氧化锆组合物煅烧至氧化锆颗粒彼此不达到烧结的程度。

25.氧化锆烧结体的制造方法,其中,将权利要求1~10所述的氧化锆预烧体进行烧结。

氧化锆预烧体和组合物以及它们的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氧化锆预烧体和组合物以及它们的制造方法。更详细而言,本发明涉及即便是短时间烧结也具有高透光性的氧化锆(氧化锆(IV); ZrO_2)预烧体和组合物、以及它们的制造方法。

背景技术

[0002] 氧化物陶瓷在工业上广泛利用,其中,包含氧化钇的氧化锆烧结体近年来因其高强度和审美性而被用于齿科用补缀物等齿科材料的用途。这种氧化锆烧结体的原料主要分别使用氧化锆粉末和氧化钇粉末或者使用固溶有它们而成的物质的情况较多。通过对这种原料进行粉碎混合、干燥、成型、热处理而得到预烧体(研磨坯料)后,将该预烧体机械加工成与作为目标的齿科用补缀物相近的形状,在此基础上,进一步进行烧结,由此制造齿科用补缀物等齿科材料。

[0003] 在齿科用补缀物的烧结中,重要的是:能够将治疗时间缩短至在短时间内结束的程度,并且,即便利用输出功率不同的各种煅烧炉使其烧结,补缀物的审美性也恒定,即,烧结耗费的时间无论是短时间还是长时间,透光性均是恒定的。

[0004] 作为氧化锆烧结体的制造方法,例如提出了专利文献1的制造方法。专利文献1中公开了下述氧化锆烧结体的制造方法,其中,将固溶有氧化锆和氧化钇的正方晶与固溶有氧化锆和氧化钇的立方晶进行混合。

[0005] 另一方面,氧化锆的烧结是边发生能量稳定化边进行的,所述能量稳定化伴有由物质移动导致的形状和晶相的变化。因此,在专利文献1的方法中,例如在短时间内停止烧结时,存在下述问题:致密化不足而透明性变低,或者,因结晶相变和/或结晶化不足而导致强度和/或透明性变低。

[0006] 为了解决这种短时间下的烧结问题而提出了专利文献2、3等。专利文献2中公开了:通过将氧化锆和氧化钇分别用于原料,且同时使用固溶有氧化锆和氧化钇的正方晶,从而通过将最高烧结温度下的保持时间设为30分钟的短时间滞留而得到的氧化锆烧结体与通过前述保持时间为2小时左右的长时间滞留而得到的氧化锆烧结体的透光性之差小,并公开了15分钟烧结下的透光性优异。

[0007] 进而,专利文献3中,作为用于制造烧结体的粉末材料或被切削体,公开了使用Zpex Smile(注册商标)等得到的空孔率为15~30%的齿科切削加工用氧化锆被切削体,并在特定实施方式中公开了通过短时间的烧结而能够得到透光性和强度优异的烧结体。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2018-52806号公报

[0011] 专利文献2:国际公开第2018/056330号

[0012] 专利文献3:日本特开2020-033338号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 另一方面,烧结时间越短则从制造成本的方面出发越有利。本发明人等在研究时确认到:为了进一步缩短烧结时间而将最高烧结温度下的保持时间自30分钟左右起进一步缩短,例如在设为10分钟的短时间滞留中,专利文献1所述的发明由于锆元素和钇元素的浓度没有能够将正方晶系和立方晶系的各结晶之间的物质移动利用于促进烧结这一程度的充分梯度,因此,存在例如与2小时左右的长时间滞留相比时透光性低的问题。

[0015] 另外,专利文献2中,在将最高烧结温度下的保持时间缩短至10分钟的情况下,存在下述问题:在预烧体中不发生相变而残留的单斜晶系的残留率高,反应速度不足以从单斜晶系相变为正方晶系或立方晶系,最高烧结温度下的保持时间例如为10分钟左右的短时间滞留与2小时左右的长时间滞留相比时,透光性低。

[0016] 进而,专利文献3中没有记载在最高烧结温度下的保持时间为2分钟的短时间烧结中使用未固溶氧化钇,仅公开了使用固溶于氧化锆的钇而成的氧化锆被切削体,参考例1中公开了:若不是用固溶于氧化锆的钇,就得不到充分的透光性。另外,没有明确记载:即便是短时间的烧结,通过前述保持时间为2分钟的短时间烧结而得到的氧化锆烧结体与通过前述保持时间为2小时的烧结而得到的氧化锆烧结体的透光性为相同程度。

[0017] 在专利文献3中,使用未固溶于氧化锆的钇化合物无法在短时间内进行烧结的原因在于,未固溶于氧化锆的钇化合物不是有利推进物质扩散的材料。

[0018] 因此,在氧化锆预烧体包含未固溶于氧化锆的钇化合物的情况下,例如存在通过最高烧结温度下的保持时间为10分钟左右的短时间滞留而得到的氧化锆烧结体与通过前述保持时间为2小时左右的长时间滞留而得到的氧化锆烧结体相比时透光性低的问题。

[0019] 本发明的目的在于,提供用于获得在最高烧结温度下的保持时间为10分钟以下的短时间烧结后,能够维持与长时间烧结相同程度的高透光性的氧化锆烧结体的氧化锆预烧体和组合物、以及它们的制造方法。

[0020] 用于解决问题的手段

[0021] 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:对于氧化锆预烧体(研磨坯料)而言,控制构成用于制造预烧体的原料粉末的颗粒的平均一次粒径的范围以及该颗粒内含的各结晶之间的锆元素与钇元素的浓度梯度的高度、即微相区域内的钇元素分布的标准偏差的范围对于有利推进物质扩散、获得在短时间烧结后能够维持与长时间烧结相同程度的高透光性的氧化锆烧结体而言是有用的,并根据该见解进一步进行研究,从而完成了本发明。

[0022] 即,本发明包括以下的技术方案。

[0023] [1]氧化锆预烧体,其是氧化锆颗粒彼此固结至不达到烧结这一程度而成的氧化锆预烧体,

[0024] 其含有氧化锆和能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂,将前述氧化锆预烧体在1550°C下烧结120分钟而制作的第一烧结体的 $\Delta L_1^*(W-B)$ 与在1550°C下烧结10分钟而制作的第二烧结体的 $\Delta L_2^*(W-B)$ 加以对比时,满足下述式(1)。

[0025] $\Delta L_2^*(W-B) / \Delta L_1^*(W-B) \geq 0.85$ (1)

[0026] [2]根据[1]所述的氧化锆预烧体,其满足以下的条件(i)或(ii)中的任一者。

[0027] (i) 前述氧化锆包含正方晶系的氧化锆, 前述稳定化剂的一部分为未固溶于氧化锆的稳定化剂; 或者

[0028] (ii) 前述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆。

[0029] [3] 根据[1]或[2]所述的氧化锆预烧体, 其中, 前述稳定化剂为氧化钇 (Y_2O_3)。

[0030] [4] 根据[3]所述的氧化锆预烧体, 其满足以下的条件 (A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-5) 或 (A-6) 中的任一者。

[0031] (A-1) 前述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆和正方晶系的氧化锆, 前述单斜晶系的含有率为55%以上, 前述正方晶系的含有率为10%以上, 且前述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇;

[0032] (A-2) 前述氧化锆包含正方晶系的氧化锆, 不符合 (A-1), 前述正方晶系的含有率为10%以上, 且前述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇;

[0033] (A-3) 前述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆, 且前述单斜晶系的含有率为55%以上, 且前述立方晶系的含有率为15%以上;

[0034] (A-4) 前述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆, 不符合 (A-3), 且前述立方晶系的含有率为15%以上;

[0035] (A-5) 前述氧化锆包含正方晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆, 前述正方晶系的含有率为5%以上且小于50%, 前述立方晶系的含有率为50%以上且小于95%, 且前述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇;

[0036] (A-6) 前述氧化锆包含正方晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆, 不符合 (A-5), 前述立方晶系的含有率为10%以上且小于50%, 且前述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇。

[0037] 前述 (A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-5) 或 (A-6) 中的正方晶系、立方晶系和单斜晶系的含有率分别根据以下的式子来计算。

$$[0038] \quad \text{正方晶率} f_t (\%) = I_t / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100 \quad (2-1)$$

$$[0039] \quad \text{立方晶率} f_c (\%) = I_c / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100 \quad (2-2)$$

$$[0040] \quad \text{单斜晶率} f_m (\%) = I_m / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100 \quad (2-3)$$

[0041] (式中, f_m 表示单斜晶率(%), f_t 表示正方晶率(%), f_c 表示立方晶率(%), 在XRD测定中, I_m 表示出现单斜晶系的主峰的峰顶的 $2\theta = 28.2^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_t 表示出现正方晶系的主峰的峰顶的 $2\theta = 30.2^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_c 表示出现立方晶系的主峰的峰顶的 $2\theta = 30.1^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_y 表示出现未固溶氧化钇的主峰的峰顶的 $2\theta = 29.2^\circ$ 附近的峰的面积强度。)

[0042] [5] 根据[3]或[4]所述的氧化锆预烧体, 其中, 钇元素分布的标准偏差为2mol%以上且小于21mol%。

[0043] [6] 根据[4]或[5]所述的氧化锆预烧体, 其满足前述条件 (A-1) 或 (A-2), 未固溶于氧化锆的氧化钇的比例为1~25%。

[0044] [7] 根据[4]或[5]所述的氧化锆预烧体, 其满足前述条件 (A-3) 或 (A-4), 且前述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇, 前述未固溶于氧化锆的氧化钇的比例为1~15%。

[0045] [8] 根据[1]~[7]中任一项所述的氧化锆预烧体, 其中, 前述稳定化剂的含有率相

对于氧化锆和稳定化剂的总摩尔为2~9mol%。

[0046] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的氧化锆预烧体,其密度为 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0047] [10]根据[1]~[9]中任一项所述的氧化锆预烧体,其平均一次粒径为40~110nm。

[0048] [11]氧化锆组合物,其含有氧化锆和能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂,

[0049] 将前述氧化锆组合物在 1550°C 下烧结120分钟而制作的第一烧结体的 $\Delta L_1^*(\text{W-B})$ 与在 1550°C 下烧结10分钟而制作的第二烧结体的 $\Delta L_2^*(\text{W-B})$ 加以对比时,满足下述式(1)。

[0050] $\Delta L_2^*(\text{W-B}) / \Delta L_1^*(\text{W-B}) \geq 0.85$ (1)

[0051] [12]根据[11]所述的氧化锆组合物,其满足以下的条件(i)或(ii)中的任一者。

[0052] (i) 前述氧化锆包含正方晶系的氧化锆粉末(T),前述稳定化剂的一部分为未固溶于氧化锆的稳定化剂粉末;或者

[0053] (ii) 前述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆粉末(M)和立方晶系的氧化锆粉末(C)。

[0054] [13]根据[12]所述的氧化锆组合物,其满足前述条件(i),还包含单斜晶系的氧化锆粉末(M)。

[0055] [14]根据[13]所述的氧化锆组合物,其中,前述氧化锆粉末(T)和前述氧化锆粉末(M)的总质量与稳定化剂粉末的质量的比例为85.0质量%:15.0质量%~99.8质量%:0.2质量%。

[0056] [15]根据[13]或[14]所述的氧化锆组合物,其中,前述氧化锆粉末(M)在氧化锆粉末(T)与氧化锆粉末(M)的总质量中为0~85质量%。

[0057] [16]根据[12]~[15]中任一项所述的氧化锆组合物,其中,前述氧化锆粉末(T)包含已固溶的能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂,前述已固溶的稳定化剂的含有率相对于氧化锆和稳定化剂的总摩尔为2~4mol%。

[0058] [17]根据[12]所述的氧化锆组合物,其满足前述条件(ii),进而,前述稳定化剂的一部分为未固溶于氧化锆的稳定化剂。

[0059] [18]根据[12]或[17]所述的氧化锆组合物,其中,前述氧化锆粉末(M)和前述氧化锆粉末(C)的总质量与稳定化剂粉末的质量的比例为85.0质量%:15.0质量%~100质量%:0质量%。

[0060] [19]根据[12]、[17]或[18]所述的氧化锆组合物,其中,前述氧化锆粉末(C)在前述氧化锆粉末(M)和前述氧化锆粉末(C)的总质量中为15.0~95.0质量%。

[0061] [20]根据[12]、[17]~[19]中任一项所述的氧化锆组合物,其中,前述氧化锆粉末(M)中的稳定化剂的含有率相对于氧化锆粉末(M)和稳定化剂的总摩尔为0~1mol%。

[0062] [21]根据[12]、[17]~[20]中任一项所述的氧化锆组合物,其中,前述氧化锆粉末(C)包含已固溶的能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂,前述已固溶的稳定化剂的含有率相对于前述氧化锆粉末(C)和稳定化剂的总摩尔为5mol%以上且15mol%以下。

[0063] [22]根据[12]所述的氧化锆组合物,其满足前述条件(i),还包含立方晶系的氧化锆粉末(T),氧化锆粉末(T)和前述氧化锆粉末(C)的总质量与稳定化剂粉末的质量的比例为88.0质量%:12.0质量%~99.999质量%:0.001质量%。

[0064] [23]根据[11]~[22]中任一项所述的氧化锆组合物,其中,前述氧化锆粉末(T)、氧化锆粉末(C)和氧化锆粉末(M)的平均一次粒径(r_1)为40~110nm。

[0065] [24]氧化锆预烧体的制造方法,其中,将[11]~[23]所述的氧化锆组合物煅烧至

氧化锆颗粒彼此不达到烧结的程度。

[0066] [25]氧化锆烧结体的制造方法,其中,将[1]~[10]所述的氧化锆预烧体进行烧结。

[0067] 发明效果

[0068] 通过使用本发明的氧化锆预烧体和组合物、以及它们的制造方法,从而能够得到在最高烧结温度下的保持时间为10分钟以下的短时间烧结后,能够维持与长时间烧结相同程度的高透光性的氧化锆烧结体。

[0069] 另外,通过使用本发明的氧化锆预烧体和组合物、以及它们的制造方法,从而能够得到在最高烧结温度低于1600°C(特别适合于1560°C以下)且该最高烧结温度下的保持时间为10分钟以下的短时间烧结后,能够维持与长时间烧结相同程度的高透光性的氧化锆烧结体。因此,制造效率优异,在工业上有利。

具体实施方式

[0070] 本发明的氧化锆预烧体含有氧化锆和能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂,将在1550°C下烧结120分钟而制作的第一烧结体的 $\Delta L_1*(W-B)$ 与在1550°C下烧结10分钟而制作的第二烧结体的 $\Delta L_2*(W-B)$ 加以对比时,满足下述式(1)。

[0071] $\Delta L_2*(W-B) / \Delta L_1*(W-B) \geq 0.85$ (1)

[0072] 氧化锆预烧体可成为氧化锆烧结体的前体(中间制品)。在本说明书中,氧化锆预烧体是指氧化锆颗粒彼此固结至不达到烧结的程度而成的物质。

[0073] “不达到烧结的程度”是指未完全烧结的状态(半烧结状态),完全烧结状态下的烧结体随着烧结,相对密度会上升而进行致密化,因此,氧化锆烧结体的相对密度为95%以上。相对密度可以利用阿基米德法而测得的实测密度相对于理论密度的比例的形式来计算。

[0074] 需要说明的是,在本说明书中,数值范围(由各成分的含有率、各成分算出的值和各物性等)的上限值和下限值可以适当组合。

[0075] 另外,在本说明书中,利用下述式(2-1)、(2-2)、(2-3)和(2-4)而算出的正方晶率 f_t 、立方晶率 f_c 、单斜晶率 f_m 、未固溶氧化钇的含有率 f_y 的总量不超过100%。

[0076] [氧化锆预烧体]

[0077] 本发明的氧化锆预烧体含有氧化锆和能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂(以下也简称为“稳定化剂”)。

[0078] 作为该稳定化剂,可列举出例如氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)、氧化钇(Y_2O_3 ,以下也称为“氧化钇”)、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_2O_3 、 Pr_6O_{11})、氧化钐(Sm_2O_3)、氧化铕(Eu_2O_3)、氧化铥(Tm_2O_3)、氧化镓(Ga_2O_3)、氧化铟(In_2O_3)和氧化镱(Yb_2O_3)等氧化物,优选为氧化钇。该稳定化剂可以单独配混1种,也可以组合配混2种以上。

[0079] 本发明的氧化锆预烧体中的稳定化剂的含有率相对于氧化锆(氧化锆(IV); ZrO_2)和稳定化剂的总摩尔优选为2mol%以上、更优选为3mol%以上、进一步优选为3.5mol%以上、特别优选为4mol%以上。在2mol%以上的情况下,从氧化锆烧结体内含的晶形中的立方晶系变多、透光性提高的观点出发是优选的。

[0080] 另外,从能够抑制烧结体的强度降低的观点出发,前述稳定化剂的含有率优选为9mol%以下、更优选为8mol%以下、进一步优选为7.5mol%以下、特别优选为7mol%以下。

[0081] 前述稳定化剂的含有率可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述稳定化剂的含有率优选为2~9mol%、更优选为3~8mol%、进一步优选为3.5~7.5mol%、特别优选为4~7mol%。

[0082] 本发明的氧化锆预烧体中的前述稳定化剂的含有率可通过调整后述氧化锆组合物中的未固溶的稳定化剂的含有率或者调整固溶于氧化锆的稳定化剂的含有率高的立方晶系氧化锆的含有率等还考虑到各晶系中的已固溶的稳定化剂的含有率后的配混比率的变更等来进行调整。

[0083] 在本说明书中,稳定化剂的含有率是指已固溶于氧化锆的稳定化剂和未固溶于氧化锆的稳定化剂的总含有率。

[0084] 本发明的氧化锆预烧体中的稳定化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(XRF)等来进行测定。

[0085] 将本发明的氧化锆预烧体在1550°C下烧结120分钟而制作的第一烧结体的 $\Delta L_1^*(W-B)$ 与在1550°C下烧结10分钟而制作的第二烧结体的 $\Delta L_2^*(W-B)$ 加以对比时,满足下述式(1)。

$$[0086] \quad \Delta L_2^*(W-B) / \Delta L_1^*(W-B) \geq 0.85 \quad (1)$$

[0087] 第一烧结体的 $\Delta L_1^*(W-B)$ 和第二烧结体的 $\Delta L_2^*(W-B)$ 均是使用L*a*b*表色系(JIS Z 8781-4:2013测色-第四部分:CIE 1976L*a*b*色空间)中的亮度(色空间)的L*值而算出的值。亮度L*值可使用例如奥林巴斯公司制的分光测色计(商品名“Crystaleye”)、柯尼卡美能达公司制的分光测色计CM-3610A、CM-36dGV等,并利用D65光源来进行测定。

[0088] 关于第一烧结体的 $\Delta L_1^*(W-B)$ 和第二烧结体的 $\Delta L_2^*(W-B)$,均测定将试样(氧化锆烧结体)的背景设为白色而测得的亮度(LW*)以及针对测定过LW*的同一个试样,利用相同的测定装置、测定模式和光源在黑色背景下测定色度时的亮度(LB*),表示两者之差($\Delta L^* = (LW^*) - (LB^*)$),其是透光性的指标。

[0089] 在第一烧结体的 $\Delta L_1^*(W-B)$ 和第二烧结体的 $\Delta L_2^*(W-B)$ 的评价中,最高烧结温度均为1550°C,升温速度和降温速度为相同的条件。

[0090] 第一烧结体的 $\Delta L_1^*(W-B)$ 的评价中,该最高烧结温度下的保持时间(滞留时间)为120分钟(以下,也将最高烧结温度下的保持时间设为120分钟的烧结称为“120分钟烧结”或“长时间烧结”)。

[0091] 第二烧结体的 $\Delta L_2^*(W-B)$ 的评价中,该最高烧结温度下的保持时间(滞留时间)为10分钟(以下,也将最高烧结温度下的保持时间设为10分钟的煅烧称为“10分钟烧结”或“短时间烧结”)。

[0092] 作为本发明的氧化锆预烧体可提供在最高烧结温度下的保持时间为10分钟以下的短时间烧结后也能够维持与长时间烧结相同程度的高透光性的氧化锆烧结体的原因,可以考虑以下的原因。

[0093] 以下,以稳定化剂为氧化钇的情况为例来进行说明,但本发明不限于稳定化剂为氧化钇的情况。

[0094] 通常,若将最高烧结温度下的保持时间缩短至10分钟,则在氧化锆的晶系中,稳定

化剂的金属元素(适合为钇元素)的浓度梯度小时,几乎不会发生物质之间的钇元素或钇离子的移动。因此,存在与物质移动相伴的能量稳定化不充分、烧结变得不充分、透光性降低之类的由10分钟烧结导致的困难性。

[0095] 与此相对,通过如下述条件(i)或(ii)(例如条件(A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-5)或(A-6)等)中任意者所述的实施方式所示那样地,根据固溶有氧化钇的量等来选择特定晶系的氧化锆粉末和氧化钇粉末并制成预烧体,从而在氧化锆预烧体的体系内存在供给钇元素或钇离子的供给源以及钇元素或钇离子发生移动的移动目的地,在两者之间达成适度的钇元素或钇离子的浓度梯度,在烧结时钇元素或钇离子在氧化锆晶系中的结晶彼此之间发生移动。

[0096] 可以认为:通过这样地使氧化锆预烧体的体系内存在作为供给钇元素或钇离子的供给源的氧化锆的晶系或钇源,且存在作为钇元素或钇离子能够移动的移动目的地的氧化钇的晶系,从而增大烧结时的存在于体系内的物质之间的钇元素或钇离子的浓度差,在烧结时颗粒彼此边固结边发生物质移动,由此,在10分钟以下之类的短时间烧结中,也会充分进行钇元素或钇离子的移动,在与具有规定平均粒径的原料粉末加以组合时,一体地发挥作用,在所得氧化锆烧结体中,钇元素更均匀地分布,氧化锆烧结体的透光性满足上述式(1)。

[0097] 专利文献3中公开了只要在使用固溶于氧化锆的钇为4mol%以上且5.5mol%以下的氧化锆粉末的情况下才能够将最高烧结温度下的保持时间缩短至2分钟的实施例。

[0098] 然而,专利文献3中,能够缩短保持时间的实施例并未如其它实施例那样地使未固溶的钇化合物分散至氧化锆颗粒的最表面,而是通过下述方法来达成的:在仅使用固溶于氧化锆的钇的基础上,实施多次(具体为5~10次)CIP处理,由此降低被切削体的空孔率,进而,在将最高烧结温度设为1600°C的高温下进行烧结。像这样,在考虑到工业实用性的情况下,进行5次以上的反复CIP处理而得到被切削体,进而需要最高烧结温度为1600°C的高温处理这两者的制造方法的制造效率差,从成本方面出发,在工业上不利,存在改善的余地。

[0099] 与此相对,如上所述那样,在本发明中,通过增大烧结时存在于体系内的物质之间的钇元素或钇离子的浓度差,促进在烧结时发生的物质移动,从而在10分钟以下的短时间烧结中,进而,即便其是低于1600°C的最高烧结温度,透光性也优异。因此,如专利文献3那样,在制造成型体时,5次以上的反复CIP处理也不是必须的,最高烧结温度为更低温度且是短时间的烧结,因此,兼顾了最高烧结温度的降低和烧结时间的缩短,在工业上有利。

[0100] 在本发明中,对于与专利文献3的晶系不同的晶系等(例如构成氧化锆预烧体的氧化锆中的单斜晶系的含有率为55%以上的晶系等)而言,只要能够促进钇元素或钇离子的移动,就能够发挥出本发明的效果。

[0101] 如上那样,在本发明中,即便在使用未固溶于氧化锆的氧化钇(以下也称为“未固溶氧化钇”)的情况下,也能够发挥出本发明的效果。这是与专利文献3不同的优点,所述专利文献3的参考例1中示出:如果不使用4mol%以上的已固溶的钇,已固溶的钇的量就不足,无法通过短时间烧结来充分助长相变,得不到充分的透光性。

[0102] 以下,作为适合的实施方式,以稳定化剂为氧化钇的情况为例进行说明。

[0103] 本发明不限于稳定化剂为氧化钇的情况。因此,在使用其它稳定化剂的情况下,可以将“氧化钇的含有率”理解为其它稳定化剂的含有率,可以将“钇元素分布”理解为其它

金属元素的元素分布。

[0104] 本发明的氧化锆预烧体中,从在短时间烧结中容易发生钇元素或钇离子的移动、所得氧化锆烧结体具有优异透光性的观点出发,钇元素分布的标准偏差优选为2mol%以上,从透光性更优异的观点出发,更优选为2.1mol%以上、进一步优选为2.5mol%以上、特别优选为3mol%以上。

[0105] 另外,关于前述钇元素分布的标准偏差,从在短时间烧结中容易发生烧结时存在于体系内的物质之间的钇元素或钇离子的移动、所得氧化锆烧结体具有更优异透光性的观点出发,优选小于21mol%、更优选为20mol%以下、进一步优选为18mol%以下、特别优选为15mol%以下。

[0106] 前述钇元素分布的标准偏差可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述钇元素分布的标准偏差优选为2mol%以上且小于21mol%、更优选为2.1mol%以上且20mol%以下、进一步优选为2.5mol%以上且18mol%以下、特别优选为3mol%以上且15mol%以下。

[0107] 作为某个适合实施方式,可列举出氧化锆预烧体,其中,钇元素分布的标准偏差为2.1mol%以上且15mol%以下。

[0108] 前述钇元素分布的标准偏差可通过未固溶氧化钇的含有率 f_y 、用作钇源的原料粉末的规定平均粒径、原料组合物中的规定原料粉末的含有率、配混比例等来调整,尤其是可通过未固溶氧化钇的含有率 f_y 、用作钇源的原料粉末的规定平均粒径来更简便地进行调整。

[0109] 钇元素分布的标准偏差的计算方法如后述实施例记载的那样。

[0110] 本发明的氧化锆预烧体中,从在短时间烧结中容易发生钇元素或钇离子的移动、所得氧化锆烧结体具有优异透光性的观点出发,优选为满足以下的条件(i)或(ii)中任一者的氧化锆预烧体。

[0111] (i) 前述氧化锆包含正方晶系的氧化锆,前述稳定化剂的一部分为未固溶于氧化锆的稳定化剂;或者

[0112] (ii) 前述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆。

[0113] 作为条件(i)的实施方式,可列举出例如氧化锆预烧体,其中,前述氧化锆仅包含正方晶系的氧化锆,前述稳定化剂的一部分为未固溶于氧化锆的稳定化剂;氧化锆预烧体,其中,前述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆和正方晶系的氧化锆,前述稳定化剂的一部分为未固溶于氧化锆的稳定化剂;氧化锆预烧体,其中,前述氧化锆包含正方晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆,前述稳定化剂的一部分为未固溶于氧化锆的稳定化剂。

[0114] 作为条件(i)的实施方式,具体而言,可列举出满足以下的条件(A-1)或(A-2)、(A-5)或(A-6)中任一者的氧化锆预烧体。

[0115] 作为条件(ii)的实施方式,具体而言,优选为满足以下的条件(A-3)或(A-4)中任一者的氧化锆预烧体。

[0116] 需要说明的是,在任意实施方式中,氧化钇的含有率、钇元素分布的标准偏差等均可以在本说明书中记载的范围内适当组合来进行选择。

[0117] (A-1) 前述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆和正方晶系的氧化锆,前述单斜晶系的含有率为55%以上,前述正方晶系的含有率为10%以上,且前述氧化钇的一部分为未固溶

于氧化锆的氧化钇；

[0118] (A-2) 前述氧化锆包含正方晶系的氧化锆, 不符合(A-1), 前述正方晶系的含有率为10%以上, 且前述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇；

[0119] (A-3) 前述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆, 且前述单斜晶系的含有率为55%以上, 且前述立方晶系的含有率为15%以上；

[0120] (A-4) 前述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆, 不符合(A-3), 且前述立方晶系的含有率为15%以上；

[0121] (A-5) 前述氧化锆包含正方晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆, 前述正方晶系的含有率为5%以上且小于50%, 前述立方晶系的含有率为50%以上且小于95%, 且前述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇；

[0122] (A-6) 前述氧化锆包含正方晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆, 不符合(A-5), 前述立方晶系的含有率为10%以上且小于50%, 且前述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇。

[0123] 前述(A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-5)或(A-6)中的正方晶系、立方晶系和单斜晶系的含有率分别根据以下的式子来计算。

$$[0124] \quad \text{正方晶率} f_t (\%) = I_t / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100 \quad (2-1)$$

$$[0125] \quad \text{立方晶率} f_c (\%) = I_c / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100 \quad (2-2)$$

$$[0126] \quad \text{单斜晶率} f_m (\%) = I_m / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100 \quad (2-3)$$

[0127] (式中, f_m 表示单斜晶率(%), f_t 表示正方晶率(%), f_c 表示立方晶率(%), 在XRD测定中, I_m 表示出现单斜晶系的主峰的峰顶的 $2\theta = 28.2^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_t 表示出现正方晶系的主峰的峰顶的 $2\theta = 30.2^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_c 表示出现立方晶系的主峰的峰顶的 $2\theta = 30.1^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_y 表示出现未固溶氧化钇的主峰的峰顶的 $2\theta = 29.2^\circ$ 附近的峰的面积强度。)

[0128] 以下, 针对实施方式(A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-5)和(A-6), 作为适合实施方式的例子, 分实施方式来进行说明。

[0129] 需要说明的是, 实施方式(A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-5)和(A-6)中的正方晶系、立方晶系和单斜晶系的含有率分别根据上述式(2-1)、(2-2)和(2-3)来计算。正方晶系、立方晶系和单斜晶系的含有率的测定方法如后述实施例中记载的那样。

[0130] <实施方式(A-1)>

[0131] 作为某个适合实施方式(A-1), 可列举出氧化锆预烧体, 其中, 氧化锆包含单斜晶系的氧化锆和正方晶系的氧化锆,

[0132] 前述单斜晶系的含有率为55%以上, 且前述正方晶系的含有率为10%以上, 且前述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇(以下也称为“实施方式(A-1)”)。

[0133] 实施方式(A-1)中, 单斜晶系的含有率优选为55%以上、更优选为56%以上、进一步优选为58%以上、特别优选为60%以上。

[0134] 另外, 前述单斜晶系的含有率优选为85%以下、更优选为80%以下、进一步优选为75%以下、特别优选为70%以下。

[0135] 前述单斜晶系的含有率可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如, 前述单斜晶系的含有率优选为55%以上且85%以下、更优选为56%以上且80%以下、进一步优选

为58%以上且75%以下、特别优选为60%以上且70%以下。

[0136] 在单斜晶系的含有率为前述范围内的情况下,与规定含有率的正方晶系氧化锆进行组合时,能够将烧结时的体系内的钇元素或钇离子的浓度差设为期望范围,在与具有规定平均粒径的原料粉末进行组合时,一体地发挥作用,在10分钟以下的短时间烧结中,也充分进行构成稳定化剂的金属元素或其离子的移动,所得氧化锆烧结体的透光性优异。

[0137] 需要说明的是,在本说明书中,前述浓度差只要是在烧结后的氧化锆烧结体中能够获得期望的标准偏差的范围、能够获得满足式(1)的透光性的范围,就没有特别限定。

[0138] 单斜晶系的含有率的测定方法如后述实施例中记载的那样。

[0139] 实施方式(A-1)中,正方晶系的含有率优选为10%以上、更优选为15%以上、进一步优选为20%以上、特别优选为25%以上。

[0140] 另外,前述正方晶系的含有率优选为44%以下、更优选为42%以下、进一步优选为40%以下、特别优选为38%以下。

[0141] 前述正方晶系的含有率可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述正方晶系的含有率优选为10%以上且44%以下、更优选为15%以上且42%以下、进一步优选为20%以上且40%以下、特别优选为25%以上且38%以下。

[0142] 在正方晶系的含有率为前述范围内的情况下,在与作为钇元素或钇离子的移动目的地而供给的单斜晶系氧化锆进行组合时,能够将烧结时的体系内的构成稳定化剂的金属元素或其离子的浓度差设为期望范围,在与具有规定平均粒径的原料粉末进行组合时,一体地发挥作用,在10分钟以下的短时间烧结中,也充分进行构成稳定化剂的金属元素或其离子的移动,所得氧化锆烧结体的透光性优异。

[0143] 正方晶系的含有率的测定方法如后述实施例中记载的那样。

[0144] 作为另一适合实施方式,可列举出氧化锆预烧体,其中,前述单斜晶系的含有率为55%以上且75%以下,前述正方晶系的含有率为25%以上且45%以下。

[0145] 实施方式(A-1)中,作为再一适合实施方式,可列举出氧化锆预烧体,其中,前述未固溶于氧化锆的氧化钇的比例为1~25%。

[0146] 实施方式(A-1)所述的氧化锆预烧体中,未固溶于氧化锆的氧化钇的比例(以下也称为“未固溶氧化钇的含有率 f_y ”或“ f_y ”)可根据下述式(2-4)来计算。

[0147] $f_y(\%) = I_y / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100$ (2-4)

[0148] (式中, f_y 表示未固溶氧化钇的比例(%),在XRD测定中, I_m 表示出现单斜晶系的主峰的峰顶的 $2\theta = 28.2^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_t 表示出现正方晶系的主峰的峰顶的 $2\theta = 30.2^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_c 表示出现立方晶系的主峰的峰顶的 $2\theta = 30.1^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_y 表示出现未固溶氧化钇的主峰的峰顶的 $2\theta = 29.2^\circ$ 附近的峰的面积强度。)

[0149] 实施方式(A-1)中,在将正方晶系氧化锆与单斜晶系氧化锆进行组合的情况下,能够将钇元素的浓度梯度设为期望范围,从在短时间烧结中也容易发生钇元素的移动、所得氧化锆烧结体具有优异透光性的观点出发,未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为1%以上、更优选为2%以上、进一步优选为3%以上、特别优选为3.5%以上。

[0150] 另外,从能够抑制烧结体的强度降低的观点出发,未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为25%以下,从能够减小钇元素分布的标准偏差、在短时间的烧结中容易发生钇元素的移动、所得氧化锆烧结体具有更优异透光性的观点出发,更优选为20%以下、进一步优选为

18%以下、特别优选为16%以下。

[0151] 前述未固溶氧化钇的含有率 f_y 可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为1~25%、更优选为2~20%、进一步优选为3~18%、特别优选为3.5~16%。

[0152] 前述未固溶氧化钇的含有率 f_y 可通过用作钇源的氧化钇粉末的规定平均粒径、原料组合物中的规定的氧化钇粉末的含有率、配混比例等来进行调整。

[0153] 实施方式(A-1)中,氧化锆预烧体中的氧化锆可以含有立方晶系,从容易促进钇元素或钇离子的移动的观点出发,优选不含立方晶系。换言之,实施方式(A-1)中,氧化锆预烧体中优选不同时存在立方晶系和正方晶系。

[0154] <实施方式(A-2)>

[0155] 作为某个适合实施方式(A-2),可列举出氧化锆预烧体,其中,氧化锆包含正方晶系的氧化锆,不符合(A-1),前述正方晶系的含有率为10%以上,且前述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇(以下也称为“实施方式(A-2)”)。

[0156] 实施方式(A-2)中,氧化锆预烧体中的氧化锆包含正方晶系。正方晶系的含有率优选为10%以上、更优选为15%以上、进一步优选为20%以上、特别优选为25%以上。

[0157] 另外,从能够抑制烧结体的强度降低的观点出发,前述正方晶系的含有率优选小于98%、更优选为97.5%以下、进一步优选为97%以下、特别优选为96.5%以下。

[0158] 前述正方晶系的含有率可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述正方晶系的含有率优选为10%以上且98%以下、更优选为15%以上且97.5%以下、进一步优选为20%以上且97%以下、特别优选为25%以上且96.5%以下。

[0159] 作为其它实施方式,不含单斜晶系氧化锆,例如,前述正方晶系的含有率优选超过45%且小于98%,更优选为55%以上且97.5%以下,进一步优选为70%以上且97%以下,特别优选为80%以上且96.5%以下。

[0160] 在正方晶系的含有率为前述范围内的情况下,在与未固溶氧化钇进行组合时,能够将烧结时的体系内的钇元素或钇离子的浓度差设为期望范围,在与具有规定平均粒径的原料粉末进行组合时,一体地发挥作用,在10分钟以下的短时间烧结中,也充分进行构成稳定化剂的金属元素或其离子的移动,所得氧化锆烧结体的透光性优异。

[0161] 正方晶系的含有率的测定方法如后述实施例中记载的那样。

[0162] 实施方式(A-2)不符合(A-1),因此,单斜晶系的含有率为0%以上且小于55%。

[0163] 单斜晶系的含有率优选为1%以上、更优选为2%以上、进一步优选为2.5%以上、特别优选为10%以上。

[0164] 另外,前述单斜晶系的含有率优选小于55%、更优选为50%以下、进一步优选为40%以下、特别优选为30%以下。

[0165] 前述单斜晶系的含有率可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述单斜晶系的含有率优选为1%以上且小于55%、更优选为2%以上且50%以下、进一步优选为2.5%以上且40%以下、特别优选为10%以上且30%以下。

[0166] 作为另一适合实施方式,可列举出氧化锆预烧体,其中,氧化锆预烧体中的氧化锆包含正方晶系,单斜晶系的含有率为0%,正方晶系的含有率为80%以上且97%以下,且前述稳定化剂的一部分为未固溶于氧化锆的稳定化剂。

[0167] 另外,实施方式(A-2)中,氧化锆预烧体所包含的氧化钇之中,稳定化剂的一部分为未固溶氧化钇。

[0168] 实施方式(A-2)所述的氧化锆预烧体中,未固溶氧化钇的含有率 f_y 可根据上述式(2-4)进行计算。

[0169] 实施方式(A-2)中,从在与正方晶系氧化锆进行组合时能够将钇元素的浓度梯度设为期望范围、在短时间烧结中也容易发生钇元素的移动、所得氧化锆烧结体具有优异透光性的观点出发,未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选超过2%、更优选为2.5%以上、进一步优选为3%以上、特别优选为3.5%以上。

[0170] 另外,从能够抑制烧结体的强度降低的观点出发,未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为25%以下,从能够减小钇元素分布的标准偏差、在短时间烧结中容易发生钇元素的移动、所得氧化锆烧结体具有更优异透光性的观点出发,更优选为20%以下、进一步优选为18%以下、特别优选为16%以下。

[0171] 前述未固溶氧化钇的含有率 f_y 可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为1~25%、更优选为2~20%、进一步优选为3~18%、特别优选为3.5~16%。

[0172] 实施方式(A-2)中,氧化锆预烧体中的氧化锆可以含有立方晶系,从容易促进钇元素或钇离子的移动的观点出发,优选不含立方晶系。换言之,实施方式(A-2)中,氧化锆预烧体中优选不同时存在立方晶系和正方晶系。

[0173] <实施方式(A-3)>

[0174] 作为某个适合实施方式(A-3),可列举出氧化锆预烧体,其中,氧化锆包含单斜晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆,

[0175] 前述单斜晶系的含有率为55%以上,且前述立方晶系的含有率为15%以上(以下也称为“实施方式(A-3)”)。

[0176] 实施方式(A-3)中,单斜晶系的含有率优选为55%以上、更优选为56%以上、进一步优选为58%以上、特别优选为60%以上。

[0177] 另外,前述单斜晶系的含有率优选为85%以下、更优选为80%以下、进一步优选为75%以下、特别优选为70%以下。

[0178] 前述单斜晶系的含有率可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述单斜晶系的含有率优选为55%以上且85%以下、更优选为56%以上且80%以下、进一步优选为58%以上且75%以下、特别优选为60%以上且70%以下。

[0179] 在单斜晶系的含有率为前述范围内的情况下,将规定含有率的立方晶系氧化锆进一步根据需要与未固溶氧化钇进行组合的情况下,能够将烧结时的体系内的钇元素或钇离子的浓度差设为期望范围,在与具有规定平均粒径的原料粉末进行组合时,一体地发挥作用,在10分钟以下的短时间烧结中,也充分进行构成稳定化剂的金属元素或其离子的移动,所得氧化锆烧结体的透光性优异。

[0180] 单斜晶系的含有率的测定方法如后述实施例中记载的那样。

[0181] 实施方式(A-3)中,立方晶系的含有率优选为15%以上、更优选为18%以上、进一步优选为20%以上、特别优选为25%以上。

[0182] 另外,前述立方晶系的含有率优选为44%以下、更优选为42%以下、进一步优选为

40%以下、特别优选为38%以下。

[0183] 前述立方晶系的含有率可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述立方晶系的含有率优选为15%以上且44%以下、更优选为15%以上且42%以下、进一步优选为20%以上且40%以下、特别优选为25%以上且38%以下。

[0184] 在立方晶系的含有率为前述范围内的情况下,在与作为钇元素或钇离子的移动目的地而存在的单斜晶系氧化锆进行组合时,能够将烧结时的体系内的构成稳定化剂的金属元素或其离子的浓度差设为期望范围,在与具有规定平均粒径的原料粉末进行组合时,一体地发挥作用,在10分钟以下的短时间烧结中,也充分进行构成稳定化剂的金属元素或其离子的移动,所得氧化锆烧结体的透光性优异。

[0185] 立方晶系的含有率的测定方法如后述实施例中记载的那样。

[0186] 实施方式(A-3)中,作为另一适合实施方式,可列举出氧化锆预烧体,其中,氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇,前述未固溶于氧化锆的氧化钇的比例为1~15%。

[0187] 实施方式(A-3)所述的氧化锆预烧体中,未固溶氧化钇的含有率 f_y 可根据上述式(2-4)进行计算。

[0188] 实施方式(A-3)中,从在将立方晶系氧化锆与单斜晶系氧化锆进行组合时能够将钇元素的浓度梯度设为期望范围、在短时间烧结中也容易发生钇元素的移动、所得氧化锆烧结体具有优异透光性的观点出发,未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为1%以上、更优选为2%以上、进一步优选为3%以上、特别优选为3.5%以上。

[0189] 另外,从能够抑制烧结体的强度降低的观点出发,未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为15%以下,能够减小钇元素分布的标准偏差、在短时间的烧结中容易发生钇元素的移动、所得氧化锆烧结体具有更优异透光性的观点出发,更优选为14%以下、进一步优选为12%以下、特别优选为11%以下。

[0190] 前述未固溶氧化钇的含有率 f_y 可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为1~15%、更优选为2~14%、进一步优选为3~12%、特别优选为3.5~11%。

[0191] 实施方式(A-3)中,氧化锆预烧体中的氧化锆可以含有正方晶系,从容易促进钇元素或钇离子的移动的观点出发,优选不含正方晶系。换言之,实施方式(A-3)中,氧化锆预烧体中优选不同时存在立方晶系和正方晶系。

[0192] <实施方式(A-4)>

[0193] 作为某个适合实施方式(A-4),可列举出氧化锆预烧体,其中,氧化锆包含立方晶系的氧化锆和单斜晶系的氧化锆,不符合(A-3),前述立方晶系的含有率为15%以上(以下也称为“实施方式(A-4)”)。

[0194] 实施方式(A-4)中,氧化锆预烧体中的氧化锆包含立方晶系的氧化锆。立方晶系的含有率优选为15%以上、更优选为20%以上、进一步优选为30%以上、特别优选为40%以上。

[0195] 另外,前述立方晶系的含有率优选为98%以下、更优选为97%以下、进一步优选为96.5%以下、特别优选为96%以下。

[0196] 前述立方晶系的含有率可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述立方晶系的含有率优选为15%以上且98%以下、更优选为20%以上且97%以下、进一步优选

为30%以上且96.5%以下、特别优选为40%以上且96%以下。

[0197] 在立方晶系的含有率为前述范围内的情况下,在与作为钇元素或钇离子的移动目的地而供给的单斜晶系氧化锆进行组合时,能够将烧结时的体系内的构成稳定化剂的金属元素或其离子的浓度差设为期望范围,在与具有规定平均粒径的原料粉末进行组合时,一体地发挥作用,在10分钟以下的短时间烧结中,也充分进行构成稳定化剂的金属元素或其离子的移动,所得氧化锆烧结体的透光性优异。

[0198] 立方晶系的含有率的测定方法如后述实施例中记载的那样。

[0199] 实施方式(A-4)中,氧化锆预烧体中的氧化锆包含单斜晶系氧化锆。单斜晶系的含有率优选为1%以上、更优选为2%以上、进一步优选为2.5%以上、特别优选为3%以上。

[0200] 另外,前述单斜晶系的含有率优选小于55%、更优选为50%以下、进一步优选为45%以下、特别优选为40%以下。

[0201] 前述单斜晶系的含有率可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述单斜晶系的含有率优选为1%以上且小于55%、更优选为2%以上且50%以下、进一步优选为2.5%以上且45%以下、特别优选为3%以上且40%以下。

[0202] 在单斜晶系的含有率为前述范围内的情况下,将作为钇元素或钇离子的供给源的立方晶系氧化锆进一步根据需与未固溶氧化钇进行组合时,能够将烧结时的体系内的构成稳定化剂的金属元素或其离子的浓度差设为期望范围,在与具有规定平均粒径的原料粉末进行组合时,一体地发挥作用,在10分钟以下的短时间烧结中,也充分进行构成稳定化剂的金属元素或其离子的移动,所得氧化锆烧结体的透光性优异。

[0203] 单斜晶系的含有率的测定方法如后述实施例中记载的那样。

[0204] 实施方式(A-4)中,作为另一适合实施方式,可列举出氧化锆预烧体,其中,氧化锆包含立方晶系的氧化锆和单斜晶系的氧化锆,立方晶系的含有率为40%以上且90%以下,且前述单斜晶系的含有率为10%以上且小于55%。

[0205] 实施方式(A-4)中,作为另一适合实施方式,可列举出氧化锆预烧体,其中,氧化锆包含立方晶系的氧化锆和单斜晶系的氧化锆,立方晶系的含有率为70%以上且97%以下,且前述单斜晶系的含有率为3%以上且30%以下。

[0206] 实施方式(A-4)中,作为另一适合实施方式,可列举出氧化锆预烧体,其中,氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇,前述未固溶于氧化锆的氧化钇的比例为1~15%。

[0207] 实施方式(A-4)所述的氧化锆预烧体中,未固溶氧化钇的含有率 f_y 可根据上述式(2-4)进行计算。

[0208] 实施方式(A-4)中,从将立方晶系氧化锆与单斜晶系氧化锆进行组合时能够将钇元素的浓度梯度设为期望范围、在短时间烧结中也容易发生钇元素的移动、所得氧化锆烧结体具有优异透光性的观点出发,未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为1%以上、更优选为2%以上、进一步优选为3%以上、特别优选为3.5%以上。

[0209] 另外,从能够抑制烧结体的强度降低的观点出发,未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为15%以下,从能够减小钇元素分布的标准偏差、在短时间的烧结中容易发生钇元素的移动、所得氧化锆烧结体具有更优异透光性的观点出发,更优选为14%以下、进一步优选为12%以下、特别优选为11%以下。

[0210] 前述未固溶氧化钇的含有率 f_y 可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,

前述未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为1~15%、更优选为2~14%、进一步优选为3~12%、特别优选为3.5~11%。

[0211] 实施方式(A-4)中,氧化锆预烧体中的氧化锆可以含有正方晶系,从容易促进钇元素或钇离子的移动的观点出发,优选不含正方晶系。换言之,实施方式(A-4)中,氧化锆预烧体中优选不同时存在立方晶系和正方晶系。

[0212] <实施方式(A-5)>

[0213] 作为某个适合实施方式(A-5),可列举出氧化锆预烧体,其中,氧化锆包含正方晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆,

[0214] 前述正方晶系的含有率为5%以上且小于50%,前述立方晶系的含有率为50%以上且小于95%,且前述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇(以下也称为“实施方式(A-5)”)。

[0215] 实施方式(A-5)中,正方晶系的含有率优选为6%以上、更优选为8%以上、进一步优选为9%以上、特别优选为10%以上。

[0216] 另外,前述正方晶系的含有率优选小于49%、更优选小于48%、进一步优选小于46%、特别优选小于40%。

[0217] 前述正方晶系的含有率可以设为由它们中的任意组合构成的范围。

[0218] 例如,某个实施方式中,前述正方晶系的含有率优选为6%以上且小于49%、更优选为8%以上且小于48%、进一步优选为9%以上且小于46%、特别优选为10%以上且小于40%。

[0219] 在正方晶系的含有率为前述范围内的情况下,在将规定含有率的立方晶系氧化锆与未固溶氧化钇进行组合时,能够将烧结时的体系内的钇元素或钇离子的浓度差设为期望范围,在与具有规定平均粒径的原料粉末进行组合时,一体地发挥作用,在10分钟以下的短时间烧结中,也充分进行构成稳定化剂的金属元素或其离子的移动,所得氧化锆烧结体的透光性优异。

[0220] 正方晶系的含有率的测定方法如后述实施例中记载的那样。

[0221] 实施方式(A-5)中,立方晶系的含有率优选为51%以上、更优选为52%以上、进一步优选为54%以上、特别优选为60%以上。

[0222] 另外,前述立方晶系的含有率优选小于94%、更优选小于92%、进一步优选小于91%、特别优选小于90%。

[0223] 前述立方晶系的含有率可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述立方晶系的含有率优选为51%以上且小于94%、更优选为52%以上且小于92%、进一步优选为54%以上且小于91%、特别优选为60%以上且小于90%。

[0224] 在立方晶系的含有率为前述范围内的情况下,在将未固溶氧化钇与作为钇元素或钇离子的移动目的地而存在的正方晶系氧化锆进行组合时,能够将烧结时的体系内的构成稳定化剂的金属元素或其离子的浓度差设为期望范围,在与具有规定平均粒径的原料粉末进行组合时,一体地发挥作用,在10分钟以下的短时间烧结中,也充分进行构成稳定化剂的金属元素或其离子的移动,所得氧化锆烧结体的透光性优异。

[0225] 立方晶系的含有率的测定方法如后述实施例中记载的那样。

[0226] 另外,实施方式(A-5)中,氧化锆预烧体所包含的氧化钇之中,稳定化剂的一部分

为未固溶氧化钇。

[0227] 实施方式(A-5)所述的氧化锆预烧体中,未固溶氧化钇的含有率 f_y 可根据上述式(2-4)进行计算。

[0228] 实施方式(A-5)中,从在将立方晶系氧化锆与正方晶系氧化锆进行组合时能够将钇元素的浓度梯度设为期望范围、在短时间烧结中也容易发生钇元素的移动、所得氧化锆烧结体具有优异透光性的观点出发,未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为0.001%以上、更优选为0.01%以上、进一步优选为0.02%以上、特别优选为0.05%以上、最优选为0.1%以上。

[0229] 另外,从能够抑制烧结体的强度降低的观点出发,未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为12%以下,从能够减小钇元素分布的标准偏差、在短时间的烧结中容易发生钇元素的移动、所得氧化锆烧结体具有更优异透光性的观点出发,更优选为10%以下、进一步优选为9%以下、特别优选为8%以下、最优选为5%以下。

[0230] 前述未固溶氧化钇的含有率 f_y 可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为0.001~12%、更优选为0.01~10%、进一步优选为0.02~9%、特别优选为0.05~8%、最优选为0.1~5%。

[0231] 实施方式(A-5)中,从容易促进钇元素或钇离子的移动的观点出发,氧化锆预烧体中的氧化锆优选不含单斜晶系。

[0232] <实施方式(A-6)>

[0233] 作为某个适合实施方式(A-6),可列举出氧化锆预烧体,其中,氧化锆包含正方晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆,不符合(A-5),前述立方晶系的含有率为10%以上且小于50%,且前述氧化钇的一部分为未固溶于氧化锆的氧化钇(以下也称为“实施方式(A-6)”)。

[0234] 实施方式(A-6)不符合(A-5),因此,正方晶系的含有率为50%以上且小于90%。

[0235] 实施方式(A-6)中,正方晶系的含有率优选为51%以上、更优选为52%以上、进一步优选为54%以上、特别优选为60%以上。

[0236] 另外,前述正方晶系的含有率优选小于89%、更优选小于88%、进一步优选小于86%、特别优选小于85%。

[0237] 前述正方晶系的含有率可以设为由它们中的任意范围内的数值的组合构成的范围。

[0238] 例如,某个实施方式中,前述正方晶系的含有率优选为51%以上且小于89%、更优选为52%以上且小于88%、进一步优选为54%以上且小于86%、特别优选为60%以上且小于85%。

[0239] 在正方晶系的含有率为前述范围内的情况下,在将规定含有率的立方晶系氧化锆与未固溶氧化钇进行组合时,能够将烧结时的体系内的钇元素或钇离子的浓度差设为期望范围,在与具有规定平均粒径的原料粉末进行组合时,一体地发挥作用,在10分钟以下的短时间烧结中,也充分进行构成稳定化剂的金属元素或其离子的移动,所得氧化锆烧结体的透光性优异。

[0240] 正方晶系的含有率的测定方法如后述实施例中记载的那样。

[0241] 实施方式(A-6)中,立方晶系的含有率优选为11%以上、更优选为12%以上、进一步优选为14%以上、特别优选为15%以上。

[0242] 另外,前述立方晶系的含有率优选小于49%、更优选小于48%、进一步优选小于

46%、特别优选小于40%。

[0243] 前述立方晶系的含有率可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述立方晶系的含有率优选为11%以上且小于49%、更优选为12%以上且小于48%、进一步优选为14%以上且小于46%、特别优选为15%以上且小于40%。

[0244] 在立方晶系的含有率为前述范围内的情况下,在将未固溶氧化钇与作为钇元素或钇离子的移动目的地而存在的正方晶系氧化锆进行组合时,能够将烧结时的体系内的构成稳定化剂的金属元素或其离子的浓度差设为期望范围,在与具有规定平均粒径的原料粉末进行组合时,一体地发挥作用,在10分钟以下的短时间烧结中,也充分进行构成稳定化剂的金属元素或其离子的移动,所得氧化锆烧结体的透光性优异。

[0245] 立方晶系的含有率的测定方法如后述实施例中记载的那样。

[0246] 另外,实施方式(A-6)中,氧化锆预烧体所包含的氧化钇之中,稳定化剂的一部分为未固溶氧化钇。

[0247] 实施方式(A-6)所述的氧化锆预烧体中,未固溶氧化钇的含有率 f_y 可根据上述式(2-4)进行计算。

[0248] 实施方式(A-6)中,从将立方晶系氧化锆与正方晶系氧化锆进行组合时能够将钇元素的浓度梯度设为期望范围、在短时间烧结中也容易发生钇元素的移动、所得氧化锆烧结体具有优异透光性的观点出发,未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为0.001%以上、更优选为0.01%以上、进一步优选为0.02%以上、特别优选为0.05%以上、最优选为0.1%以上。

[0249] 另外,从能够抑制烧结体的强度降低的观点出发,未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为12%以下,从能够减小钇元素分布的标准偏差、在短时间的烧结中容易发生钇元素的移动、所得氧化锆烧结体具有更优异透光性的观点出发,更优选为10%以下、进一步优选为9%以下、特别优选为8%以下、最优选为5%以下。

[0250] 前述未固溶氧化钇的含有率 f_y 可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述未固溶氧化钇的含有率 f_y 优选为0.001~12%、更优选为0.01~10%、进一步优选为0.02~9%、特别优选为0.05~8%、最优选为0.1~5%。

[0251] 实施方式(A-6)中,从容易促进钇元素或钇离子的移动的观点出发,氧化锆预烧体中的氧化锆优选不含单斜晶系。

[0252] 实施方式(A-1)~(A-6)中,通过使稳定化剂为氧化钇,钇元素分布的标准偏差为2mol%以上且小于21mol%,从而在10分钟以下的短时间烧结中,也充分进行烧结时的体系内的物质之间的钇元素或钇离子的移动,所得氧化锆烧结体的透光性能够满足上述式(1)。

[0253] 作为本发明的氧化锆预烧体,如上所述那样,从容易获得期望的钇元素分布的标准偏差的范围的观点出发,优选不含例如氧化锆仅为正方晶系的氧化锆和立方晶系的氧化锆,且不含未固溶于氧化锆的稳定化剂的氧化锆预烧体;氧化锆仅为立方晶系的氧化锆,且稳定化剂的一部分为未固溶于氧化锆的稳定化剂的氧化锆预烧体;氧化锆仅为立方晶系的氧化锆,且不含未固溶于氧化锆的稳定化剂的氧化锆预烧体;氧化锆包含单斜晶系的氧化锆和正方晶系的氧化锆,且不含未固溶于氧化锆的稳定化剂的氧化锆预烧体;氧化锆仅为正方晶系的氧化锆,且不含未固溶于氧化锆的稳定化剂的氧化锆预烧体。

[0254] 另外,作为某个实施方式,可以不含空孔率为15~30%的氧化锆预烧体。前述空孔率是根据下述式而算出的值。

[0255] 空孔率(%) = 细孔容积 / (细孔容积 + 骨架体积) × 100

[0256] 细孔容积是利用汞压法对不含具有约5nm ~ 250μm的直径的封闭气孔的连通孔进行测定而确定的值。骨架体积是根据利用气相置换法而测得的真密度来算出的值。前述骨架体积是根据骨架体积(cm^3/g) = 1 / 真密度(g/cm^3)而算出的值。

[0257] 细孔容积和骨架体积可如下测定:将切削加工成棱柱状(5mm × 5mm × 5mm)而成的氧化锆预烧体作为试样,使用该试样,针对细孔容积,使用全自动多功能汞压测孔仪(POREMASTER、Anton Paar, Japan公司制)进行测定(测定条件为:水银表面张力:480erg/cm²、接触角:140°、排出接触角:140°、压力:0 ~ 50000psia),关于骨架体积,可使用干式自动密度计(AccuPycIII1340、株式会社岛津制作所制)测定真密度来进行计算。

[0258] 本发明的氧化锆预烧体的密度优选为3.6g/cm³以下、更优选为3.5g/cm³以下、进一步优选为3.4g/cm³以下。

[0259] 另外,本发明的氧化锆预烧体的密度优选为2.5g/cm³以上、更优选为2.7g/cm³以上、进一步优选为2.9g/cm³以上。

[0260] 氧化锆预烧体的密度可通过(氧化锆预烧体的质量) / (氧化锆预烧体的体积)来计算。关于氧化锆预烧体的密度,例如,边变更氧化锆预烧体的切出位置,边切出任意部位的10mm见方的试验体(n=3),测定所得试验体的质量和体积,计算测定值的平均值,使用平均值并根据上述式来计算密度。

[0261] 本发明的氧化锆预烧体中的颗粒的平均一次粒径优选为40nm以上、更优选为45nm以上、进一步优选为50nm以上。

[0262] 另外,本发明的氧化锆预烧体中的颗粒的平均一次粒径优选为110nm以下、更优选为105nm以下、进一步优选为100nm以下。

[0263] 前述氧化锆预烧体中的颗粒的平均一次粒径可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述平均一次粒径优选为40 ~ 110nm、更优选为45 ~ 105nm、进一步优选为50 ~ 100nm。

[0264] 氧化锆预烧体中的颗粒的平均一次粒径的测定方法如后述实施例中记载的那样。

[0265] 本发明的氧化锆预烧体只要发挥出本发明的效果,就可以含有除氧化锆和稳定化剂之外的添加剂。作为该添加剂,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、乳化剂、消泡剂、pH调节剂、润滑剂、透光性调节剂等。添加剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0266] 作为前述颜料,可列举出例如选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Y、Zr、Sn、Sb、Bi、Ce、Sm、Eu、Gd和Er的组中的至少1种元素的氧化物。

[0267] 作为前述复合颜料,可列举出例如(Zr, V)O₂、Fe(Fe, Cr)₂O₄、(Ni, Co, Fe)(Fe, Cr)₂O₄ · ZrSiO₄、(Co, Zn)Al₂O₄等。

[0268] 本发明的氧化锆预烧体可以包含荧光剂。通过使氧化锆预烧体包含荧光剂,从而氧化锆烧体具有荧光性。荧光剂的种类没有特别限定,可以使用能够利用任意波长的光而发出荧光的荧光剂中的1种或2种以上。

[0269] 作为荧光剂,可列举出包含金属元素的荧光剂。作为该金属元素,可列举出例如Ga、Bi、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Tm等。荧光剂可以单独包含这些金属元素之中的1种,也可以包含2种以上。这些金属元素之中,优选为Ga、Bi、Eu、Gd、Tm,更优选为Bi、Eu。

[0270] 作为荧光剂,可列举出例如上述金属元素的氧化物、氢氧化物、乙酸盐、硝酸盐等。另外,荧光剂可以为 $Y_2SiO_5:Ce$ 、 $Y_2SiO_5:Tb$ 、 $(Y,Gd,Eu)BO_3$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $YAG:Ce$ 、 $ZnGa_2O_4:Zn$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 等。

[0271] 氧化锆预烧体中的荧光剂的含有率没有特别限定,可根据荧光剂的种类或氧化锆烧结体的用途等进行适当调整,从可优选地用作齿科用补缀物等观点出发,相对于氧化锆预烧体中包含的氧化锆100质量%,按照荧光剂中包含的金属元素的氧化物换算计,优选为0.001质量%以上、更优选为0.005质量%以上、进一步优选为0.01质量%以上。

[0272] 另外,荧光剂的含有率按照荧光剂中包含的金属元素的氧化物换算计,优选为1质量%以下、更优选为0.5质量%以下、进一步优选为0.1质量%以下。通过使该含有率为上述下限以上,从而即便与人的天然齿相比,荧光性也不差,另外,通过使该含有率为上述上限以下,从而能够抑制透光性和机械强度降低。

[0273] 作为粘结剂,可列举出例如聚乙烯醇、甲基纤维素、羧甲基纤维素、丙烯酸系粘结剂、蜡系粘结剂、聚乙烯醇缩丁醛、聚甲基丙烯酸甲酯、乙基纤维素等。为了提高透光性,本发明的氧化锆组合物中的粘结剂的含有率相对于氧化锆100质量%优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为3质量%以下。

[0274] 作为增塑剂,可列举出例如聚乙二醇、甘油、丙二醇、二丁基苯二甲酸等。

[0275] 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。

[0276] 作为乳化剂,可列举出例如烷基醚、苯基醚、脱水山梨糖醇衍生物、铵盐等。

[0277] 作为消泡剂,可列举出例如醇、聚醚、聚乙二醇、有机硅、蜡等。

[0278] 作为pH调节剂,可列举出例如氨、铵盐(包含四甲基氢氧化铵等氢氧化铵)等。

[0279] 作为润滑剂,可列举出例如聚氧乙烷基化物醚、蜡等。

[0280] 作为透光性调节剂,可列举出例如氧化铝(Al_2O_3)、氧化钛(TiO_2)、二氧化硅(SiO_2)、锆石、硅酸锂、二硅酸锂等。

[0281] [氧化锆预烧体的制造方法]

[0282] 本发明的氧化锆预烧体可通过将氧化锆组合物(例如成型体)煅烧(预烧)至氧化锆颗粒彼此不达到烧结的程度来制造。

[0283] 在本说明书中,氧化锆组合物是含有氧化锆粉末和能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂的粉末的组合物。

[0284] 氧化锆组合物例如可以为经成型的成型体。

[0285] 成型体是对包含氧化锆系颗粒的粉末施加外力并成型而成的。氧化锆组合物和氧化锆成型体是煅烧前的物体,因此意味着其未缩颈(固着)。

[0286] 作为某个实施方式,可列举出氧化锆组合物,其为含有氧化锆和能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂的氧化锆组合物,

[0287] 将前述氧化锆组合物在 $1550^{\circ}C$ 下烧结120分钟而制作的第一烧结体的 $\Delta L_1^*(W-B)$ 与在 $1550^{\circ}C$ 下烧结10分钟而制作的第二烧结体的 $\Delta L_2^*(W-B)$ 加以对比时,满足下述式(1)。

[0288] $\Delta L_2^*(W-B) / \Delta L_1^*(W-B) \geq 0.85$ (1)

[0289] 关于 $\Delta L_1*(W-B)$ 和 $\Delta L_2*(W-B)$, 如在氧化锆预烧体中说明的那样。

[0290] 通过氧化锆组合物的预烧来去除有机物, 能够得到使期望量的稳定化剂固溶于氧化锆且一次颗粒进行了缩颈的氧化锆预烧体。

[0291] 从在其后的烧结工序中能够在短时间内获得优异的透光性、能够去除有机物、不对其后的烧结工序造成不良影响的观点出发, 氧化锆组合物的煅烧温度(预烧温度) 优选为 200°C 以上, 更优选为 300°C 以上, 进一步优选为 400°C 以上。

[0292] 另外, 预烧温度优选为 900°C 以下, 更优选为 700°C 以下, 进一步优选为 600°C 以下。

[0293] 预烧温度可以设为由它们中的任意组合构成的范围。预烧温度例如优选为 200 ~ 900°C, 更优选为 300 ~ 700°C, 进一步优选为 400 ~ 600°C。

[0294] 预烧时的压力没有特别限定, 可以为常压。

[0295] 在前述预烧温度下进行处理的时间(预烧时间) 优选为 30 分钟以上, 更优选为 120 分钟以上。通过设为 120 分钟以上, 从而能够去除有机物, 容易规避其后的烧结工序中的不良影响。

[0296] 另外, 预烧时间优选为 360 分钟以下, 更优选为 240 分钟以下。通过设为 240 分钟以下, 从而能够抑制稳定化剂的扩散距离, 维持稳定化剂的浓度梯度, 因此, 从在其后的烧结工序中能够在短时间内获得优异透光性的观点出发是优选的。

[0297] 预烧时间可以设为由它们中的任意组合构成的范围。预烧时间例如优选为 30 ~ 360 分钟, 更优选为 120 ~ 240 分钟。

[0298] [氧化锆组合物的制造方法]

[0299] 氧化锆组合物的制造方法可列举出例如下述制造方法, 其包括: 制造氧化锆粉末的工序; 制造能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂的粉末(以下也称为“稳定化剂粉末”)的工序; 以及将氧化锆粉末与稳定化剂粉末进行混合, 制造包含氧化锆系颗粒的粉末的工序。

[0300] 在本说明书中, 将包含氧化锆颗粒和稳定化剂颗粒的颗粒称为“氧化锆系颗粒”。

[0301] • 氧化锆粉末和稳定化剂粉末的制造方法

[0302] 作为原料粉末的氧化锆粉末和氧化钇粉末的制备方法没有特别限定, 可以采用例如对粗颗粒进行粉碎~解碎, 进行微粉化的破坏(break down)工艺; 通过核形成和生长过程而由原子~离子进行合成的聚集(building up)工艺等。

[0303] 作为前述氧化锆粉末, 可列举出正方晶系的氧化锆粉末(T)、单斜晶系的氧化锆粉末(M)和立方晶系的氧化锆粉末(C)。

[0304] 从在短时间烧结中得到的氧化锆预烧体的透光性优异的观点出发, 前述氧化锆粉末的平均一次粒径(r_1) (以下也称为“平均粒径(r_1)”) 优选为 40nm 以上、更优选为 45nm 以上、进一步优选为 50nm 以上。

[0305] 另外, 从在短时间烧结中得到的氧化锆预烧体的透光性优异的观点出发, 氧化锆粉末的平均粒径(r_1) 优选为 110nm 以下、更优选为 105nm 以下、进一步优选为 100nm 以下。

[0306] 氧化锆粉末的平均粒径(r_1) 可分别设为由它们中的任意组合构成的范围。例如, 氧化锆粉末(氧化锆粉末(T)、氧化锆粉末(C)和氧化锆粉末(M))的平均粒径(r_1) 优选为 40 ~ 110nm、更优选为 45 ~ 105nm、进一步优选为 50 ~ 100nm。

[0307] 通过使正方晶系的氧化锆粉末(T)、单斜晶系的氧化锆粉末(M)和立方晶系的氧化锆粉末(C)的平均粒径处于前述平均粒径(r_1)的范围内, 从而在选择特定的晶系并使用时,

在10分钟以下的短时间烧结中,也充分进行构成稳定化剂的金属元素或其离子的移动,所得氧化锆烧结体的透光性优异。

[0308] 从在短时间烧结中得到的氧化锆预烧体的透光性优异的观点出发,能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂粉末的平均一次粒径(r2)(以下也称为“平均粒径(r2)”)优选为20nm以上、更优选为40nm以上、进一步优选为45nm以上、特别优选为50nm以上。

[0309] 另外,从在短时间烧结中得到的氧化锆预烧体的透光性优异的观点出发,稳定化剂粉末的平均粒径(r2)优选为350nm以下、更优选为300nm以下、进一步优选为250nm以下、特别优选为200nm以下。

[0310] 稳定化剂粉末的平均粒径(r2)可分别设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,氧化锆粉末的平均粒径(r1)优选为20~350nm、更优选为40~300nm、进一步优选为45~250nm、特别优选为50~200nm、最优选为60~110nm。

[0311] 通过使稳定化剂粉末的平均粒径(r2)处于前述范围内,从而在与具有特定晶系、具有前述规定的平均粒径(r1)的氧化锆粉末进行组合时,在10分钟以下的短时间烧结中,也充分进行构成稳定化剂的金属元素或其离子的移动,所得氧化锆烧结体的透光性优异。

[0312] 某个实施方式中,稳定化剂粉末的平均粒径(r2)可以超过60nm。作为该实施方式,可列举出例如稳定化剂粉末的平均粒径(r2)超过60nm且为300nm以下的氧化锆组合物。

[0313] 前述平均粒径(r1)和平均粒径(r2)为平均一次粒径,例如,可以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”),对用水稀释的浆料进行30分钟的超声波照射,其后,边接触超声波边按照体积基准进行测定。

[0314] 以下,针对氧化锆粉末的制备方法,举例进行说明。氧化锆粉末的制备方法除特别记载的情况之外,也可以针对稳定化剂颗粒的制备方法同样进行使用。

[0315] 作为某个适合实施方式,可列举出氧化锆组合物,其满足以下的条件(i)或(ii)中的任一者。

[0316] (i) 前述氧化锆包含正方晶系的氧化锆粉末(T),前述稳定化剂的一部分为未固溶于氧化锆的稳定化剂粉末;或者

[0317] (ii) 前述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆粉末(M)和立方晶系的氧化锆粉末(C)。

[0318] 作为满足前述条件(i)的适合实施方式,可列举出例如氧化锆组合物,其中,前述氧化锆仅包含正方晶系的氧化锆粉末(T),前述稳定化剂的一部分为未固溶于氧化锆的稳定化剂粉末;氧化锆组合物,其中,前述氧化锆包含单斜晶系的氧化锆粉末(M)和正方晶系的氧化锆粉末(T),前述稳定化剂的一部分为未固溶于氧化锆的稳定化剂粉末;氧化锆组合物,其中,前述氧化锆包含正方晶系的氧化锆粉末(T)和立方晶系的氧化锆粉末(C),前述稳定化剂的一部分为未固溶于氧化锆的稳定化剂粉末。

[0319] 另外,作为另一适合实施方式,可列举出氧化锆组合物,其满足前述条件(i),还包含单斜晶系的氧化锆粉末(M)。

[0320] 另外,作为另一适合实施方式,可列举出氧化锆组合物,其满足前述条件(ii),进而,前述稳定化剂的一部分为未固溶于氧化锆的稳定化剂。

[0321] 作为用于制造氧化锆粉末的氧化锆原料,可以分别使用正方晶系的氧化锆、单斜晶系的氧化锆、立方晶系的氧化锆。这些氧化锆原料可以使用例如通过日本特许第6543926号中记载的制造方法而制造的原料(通过水解反应而制造的原料)。另外,这些氧化锆原料

可分别使用市售品。

[0322] 作为市售品,可列举出例如氧化锆粉末“TZ-0”(单斜晶0Y(氧化钇为0mol%))、固溶有3mol%氧化钇的氧化锆粉末“TZ-3Y-E”(正方晶3Y)、固溶有6mol%氧化钇的氧化锆粉末“TZ-6Y”(立方晶6Y)、固溶有10mol%氧化钇的氧化锆粉末“TZ-10Y”(立方晶10Y),以上为东曹公司制造等。

[0323] 作为破坏工艺,可以分晶系地将氧化锆原料的粗颗粒分别粉碎,分别制作调整至前述平均粒径(r_2)的范围内的正方晶系的氧化锆粉末(T)、单斜晶系的氧化锆粉末(M)、立方晶系的氧化锆粉末(C)。

[0324] 另外,从容易控制期望的平均粒径(r_1)和(r_2)的观点出发,优选的是:与稳定化剂粉末的原料(例如氧化钇原料)分开地将氧化锆原料粉碎,制作氧化锆粉末。

[0325] 关于稳定化剂粉末,通过利用公知方法(例如球磨机)将原料化合物(例如氧化钇)进行粉碎,从而能够调整至前述平均粒径(r_2)。通过粉碎而能够调整至前述平均粒径(r_2)的范围内即可,因此,原料化合物的平均粒径没有特别限定。

[0326] 具有前述平均粒径(r_1)的氧化锆粉末、具有前述平均粒径(r_2)的稳定化剂粉末可通过将原料的粉末粉碎等公知方法而调整至平均粒径。

[0327] 从容易调整至前述规定的平均粒径(r_1)和平均粒径(r_2)的观点出发,粉碎优选使用微小尺寸的粉碎介质,例如,优选使用100 μm 以下的粉碎介质。

[0328] 另外,优选的是:在将粗颗粒粉碎后,对所得氧化锆粉末进行分级。

[0329] 分级可以使用公知的方法和装置。作为公知的方法,例如,可以利用由取决于粒径的分散性引起的沉降速度差来进行淘析(淘洗),也可以对其使用离心分离机来加速沉降。作为公知装置,可列举出例如多孔膜(具有100nm的孔径的膜滤器等)、分级装置(湿式分级装置、干式分级装置)等。

[0330] 根据需要包括变更粉碎时间等在内,通过粉碎、分级等操作,能够制成具有期望平均粒径的原料粉末。

[0331] 通过制成具有期望平均粒径的原料粉末,从而对于氧化锆的晶系而言,在选择规定的晶系和/或未固溶氧化钇时,容易将钇元素或钇离子的浓度梯度设为规定的范围内。其结果,可以认为:在烧结时颗粒彼此边固结边发生物质移动,由此,在10分钟以下的短时间烧结中,也充分进行钇元素或钇离子的移动,在所得氧化锆烧结体中,钇元素更均匀地发生分布,氧化锆烧结体的透光性满足上述式(1)。

[0332] 另外,以下,以稳定化剂为氧化钇的情况为例来进行说明,但本发明不限于稳定化剂为氧化钇的情况。

[0333] 作为氧化锆原料,固溶于正方晶系氧化锆的氧化钇的含有率(以下也称为“氧化钇的固容量”)相对于氧化锆与氧化钇的总摩尔优选为2mol%以上、更优选为2.2mol%以上、进一步优选为2.5mol%以上。

[0334] 另外,前述正方晶系的氧化锆中的氧化钇的固容量优选小于5mol%、更优选为4.8mol%以下、进一步优选为4.5mol%以下、特别优选为4.0mol%以下、最优选为3.8mol%以下。

[0335] 前述正方晶系氧化锆中的氧化钇的固容量可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述正方晶系氧化锆中的氧化钇的固容量优选小于2mol%以上且5mol%、更优

选为2.0mol%以上且4.8mol%以下、进一步优选为2.2mol%以上且4.5mol%以下、特别优选为2.2mol%以上且4.0mol%以下、最优选为2.5mol%以上且3.8mol%以下。

[0336] 由氧化锆原料得到的正方晶系氧化锆粉末(T)中的氧化钇的固容量也与氧化锆原料的氧化钇的固容量相同。

[0337] 本发明所使用的单斜晶系氧化锆中的氧化钇的固容量相对于氧化锆与氧化钇的总摩尔优选为0~1mol%、更优选为0~0.5mol%、进一步优选为0mol%。

[0338] 由氧化锆原料得到的单斜晶系的氧化锆粉末(M)中的氧化钇的固容量也与氧化锆原料的氧化钇的固容量相同。

[0339] 作为氧化锆原料,立方晶系氧化锆中的氧化钇的固容量相对于氧化锆与氧化钇的总摩尔优选为5mol%以上、更优选为5.5mol%以上、进一步优选为6mol%以上。

[0340] 另外,前述立方晶系氧化锆中的氧化钇的固容量优选为15mol%以下、更优选为12mol%以下、进一步优选为10mol%以下。

[0341] 前述立方晶系氧化锆中的氧化钇的固容量可以设为由它们中的任意组合构成的范围。例如,前述立方晶系氧化锆中的氧化钇的固容量优选超过5mol%且为15mol%以下、更优选为5.5mol%以上且12mol%以下、进一步优选为6mol%以上且10mol%以下。

[0342] 由氧化锆原料得到的立方晶系的氧化锆粉末(C)中的氧化钇的固容量也与氧化锆原料的氧化钇的固容量相同。

[0343] 作为正方晶系、单斜晶系和立方晶系的氧化锆中的氧化钇的固容量的测定方法,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(XRF)等来进行测定。

[0344] 本发明的氧化锆组合物只要发挥出本发明的效果,就可以含有除氧化锆和稳定化剂之外的添加剂。作为该添加剂,可列举出例如着色剂(包括颜料、复合颜料和荧光剂)、粘结剂、分散剂、乳化剂、消泡剂、pH调节剂、润滑剂、氧化铝(Al_2O_3)、氧化钛(TiO_2)、二氧化硅(SiO_2)等。添加剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。添加剂可列举出与氧化锆预烧体的例示相同的物质。

[0345] 前述添加剂可以在原料的混合或粉碎时进行添加,也可以添加至粉碎后的粉末中。

[0346] 本发明的氧化锆组合物的制造中,氧化锆粉末与稳定化剂粉末的混合可以为干式混合,也可以为湿式混合。

[0347] 氧化锆粉末与稳定化剂粉末的混合比率可根据实施方式(例如实施方式(A-1)~(A-6)等),以成为期望的晶系的含有率的方式进行适当调整。

[0348] 例如,在满足条件(i)的氧化锆组合物中,进一步根据需要而包含单斜晶系的氧化锆粉末(M)时,氧化锆粉末(T)和前述氧化锆粉末(M)的总质量与稳定化剂粉末的质量的比例优选为85.0质量%:15.0质量%~99.8质量%:0.2质量%。

[0349] 另外,在满足条件(i)的氧化锆组合物中,氧化锆粉末(T)和前述氧化锆粉末(M)各自的含量可以在前述范围内进行调整,用以获得实施方式(A-1)和(A-2)中的正方晶系的含有率和单斜晶系的含有率。

[0350] 另外,作为某个实施方式,在满足条件(i)的氧化锆组合物中,该氧化锆组合物如实施方式(A-1)和(A-2)那样地包含氧化锆粉末(M)时,氧化锆组合物中的氧化锆粉末(M)的

含有率在氧化锆粉末(T)和氧化锆粉末(M)的总质量中优选为0~85质量%、更优选为0~82质量%、进一步优选为0~80质量%。

[0351] 作为满足条件(i)的氧化锆组合物,氧化锆粉末(T)优选包含已固溶的能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂。

[0352] 另外,氧化锆粉末(T)中的已固溶的能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂的含有率相对于氧化锆和稳定化剂的总摩尔优选为2~4mol%、更优选为2~3.5mol%、进一步优选为2~3mol%。

[0353] 另外,在满足条件(ii)的氧化锆组合物中,氧化锆粉末(M)和前述氧化锆粉末(C)的总质量与稳定化剂粉末的质量的比例优选为85.0质量%:15.0质量%~100质量%:0质量%。

[0354] 另外,在满足条件(ii)的氧化锆组合物中,氧化锆粉末(M)和前述氧化锆粉末(C)各自的含量可以在前述范围内进行调整,用以获得实施方式(A-3)和(A-4)中的单斜晶系的含有率和立方晶系的含有率。

[0355] 另外,作为某个实施方式,满足条件(ii)的氧化锆组合物中的氧化锆粉末(C)的含有率在前述氧化锆粉末(M)和前述氧化锆粉末(C)的总质量中优选为15.0~95.0质量%、更优选为18.0~82.0质量%、进一步优选为20.0~80.0质量%。

[0356] 在满足条件(ii)的氧化锆组合物中,氧化锆粉末(M)中的已固溶的能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂的含有率相对于氧化锆和稳定化剂的总摩尔优选为0~1mol%、更优选为0~0.5mol%、进一步优选为0mol%。

[0357] 在满足条件(ii)的氧化锆组合物中,氧化锆粉末(C)中的已固溶的能够抑制氧化锆的相变的稳定化剂的含有率相对于氧化锆和稳定化剂的总摩尔优选为5mol%以上且15mol%以下、更优选为5.5mol%以上且12mol%以下、进一步优选为6mol%以上且10mol%以下。

[0358] 另外,在满足条件(i)的氧化锆组合物中,进一步根据需要而包含立方晶系的氧化锆粉末(T)时,氧化锆粉末(T)和前述氧化锆粉末(C)的总质量与稳定化剂粉末的质量的比例优选为88.0质量%:12.0质量%~99.999质量%:0.001质量%、更优选为90.0质量%:10.0质量%~99.99质量%:0.01质量%、进一步优选为91.0质量%:9.0质量%~99.98质量%:0.02质量%、特别优选为92.0质量%:8.0质量%~99.95质量%:0.05质量%、最优选为95.0质量%:5.0质量%~99.9质量%:0.1质量%。

[0359] 另外,在满足条件(i)的氧化锆组合物中,进一步根据需要而包含立方晶系的氧化锆粉末(T)时,氧化锆粉末(T)和前述氧化锆粉末(C)各自的含量可以在前述范围内进行调整,用以获得实施方式(A-5)和(A-6)中的正方晶系的含有率和立方晶系的含有率。

[0360] 作为湿式混合中使用的溶剂,只要包含水就没有特别限定,可以使用有机溶剂,可以使用水与有机溶剂的混合溶剂,也可以仅使用水。

[0361] 作为有机溶剂,可列举出例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-2-丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇、二乙二醇单丁基醚、甘油等醇;丙酮、甲乙酮等酮;四氢呋喃、二乙基醚、二异丙基醚、1,4-二噁烷、二甲氧基乙烷等醚(包括丙二醇单甲基醚乙酸酯(通称“PGMEA”)等改性醚类(优选为醚改性醚类和/或酯改性醚类,更优选为醚改性亚烷基二醇类和/或酯改性亚烷基二醇类));乙酸乙酯、乙酸丁

酯等酯;己烷、甲苯等烃;氯仿、四氯化碳等卤代烃等。有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0362] 本发明的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,氧化锆组合物可以采用粉末状、糊剂状、浆料状等形态。

[0363] 将前述各原料在包含水的溶剂中进行湿式混合的方法没有特别限定,例如,可以利用公知的粉碎混合装置(球磨机等)对各原料进行湿式粉碎混合,形成包含氧化锆系颗粒的浆料,其后,使包含氧化锆系颗粒的浆料进行干燥并造粒,制作颗粒状的氧化锆组合物。

[0364] 以下,也将通过氧化锆粉末与稳定化剂粉末的混合而得到的混合粉末称为“包含氧化锆系颗粒的粉末”。

[0365] 在使浆料进行干燥并造粒的情况下,干燥方法没有特别限定,可以采用例如喷雾干燥(喷干)、超临界干燥、冻结干燥、热风干燥、减压干燥等。其中,从在干燥时能够抑制颗粒彼此的聚集、能够得到更致密的氧化锆烧结体等出发,优选为喷雾干燥、超临界干燥和冻结干燥之中的任一者,更优选为喷雾干燥和超临界干燥之中的任一者,进一步优选为喷雾干燥。

[0366] 供于干燥的包含氧化锆系颗粒的浆料可以是分散介质为水的浆料,从在干燥时能够抑制颗粒彼此的聚集、能够获得更致密的氧化锆烧结体等出发,优选为有机溶剂等除水之外的分散介质的浆料。

[0367] 从在干燥时能够抑制颗粒彼此的聚集、能够得到更致密的氧化锆烧结体等出发,供于干燥的包含氧化锆系颗粒的浆料中的水分量优选为3质量%以下、更优选为1质量%以下、进一步优选为0.1质量%以下。该水分量可使用卡尔费休水分量计来进行测定。

[0368] 各干燥方法中的干燥条件没有特别限定,可以适当采用公知的干燥条件。需要说明的是,在使用有机溶剂作为分散介质的情况下,为了降低干燥时的爆炸风险,优选在不燃性气体的存在下进行干燥,更优选在氮气的存在下进行干燥。

[0369] 进行超临界干燥时的超临界流体没有特别限定,可以使用例如水、二氧化碳等,从能够抑制颗粒彼此的聚集、能够获得更致密的氧化锆烧结体等出发,超临界流体优选为二氧化碳。

[0370] 另外,尤其在采用喷雾干燥的情况下,若供于干燥的包含氧化锆系颗粒的浆料的分散介质包含25°C下的表面张力为50mN/m以下的液体,则在干燥时能够抑制氧化锆颗粒彼此的聚集,能够获得更致密的氧化锆烧结体,故而优选。从这种观点出发,前述液体的表面张力优选为40mN/m以下、更优选为30mN/m以下。

[0371] 25°C下的表面张力可以使用例如HandbookofChemistry andphysics中记载的值,针对其中没有记载的液体,可以使用国际公开第2014/126034号公报中记载的值。关于它们均未记载的液体,可通过公知的测定方法来求出,可利用例如吊环法、Wilhelmy法等来进行测定。25°C下的表面张力优选使用协和界面科学公司制的自动表面张力计“CBVP-Z”或KSVINSTRUMENTS LTD公司(现:Biolin Scientific AB公司(瑞典))制的“SIGMA702”来进行测定。

[0372] 作为前述液体,可以使用具有前述表面张力的有机溶剂。作为该有机溶剂,可以使用上述有机溶剂之中具有前述表面张力的有机溶剂,从在干燥时能够抑制颗粒彼此的聚集、能够得到更致密的氧化锆烧结体等出发,优选为选自甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、1,4-二

噁烷、2-乙氧基乙醇和2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇中的至少1种,更优选为选自甲醇、乙醇、2-乙氧基乙醇和2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇中的至少1种。

[0373] 从在干燥时能够抑制颗粒彼此的聚集、能够得到更致密的氧化锆烧结体等出发,分散介质中的上述液体的含有率优选为50质量%以上、更优选为80质量%以上、进一步优选为95质量%以上、特别优选为99质量%以上。

[0374] 除水之外的分散介质的浆料是分散介质为水的浆料,与此相对,可通过置换分散介质来获得。分散介质的置换方法没有特别限定,可以采用例如向分散介质为水的浆料中添加除水之外的分散介质(有机溶剂等)后,再蒸馏去除水的方法。在水的蒸馏去除中,可以同时蒸馏去除除水之外的分散介质的一部分或全部。该除水之外的分散介质的添加和水的蒸馏去除可以反复进行多次。另外,也可以采用向分散介质为水的浆料中添加除水之外的分散介质后,再使分散质进行沉淀的方法。进而,针对分散介质为水的浆料,在利用特定的有机溶剂对分散介质进行置换后,可以进一步利用其它有机溶剂进行置换。

[0375] 需要说明的是,荧光剂可以在置换分散介质后再行添加,从能够得到更均匀且物性优异的氧化锆烧结体等出发,优选在置换分散介质之前进行添加。同样地,在使浆料包含着色剂和/或透光性调节剂的情况下,可以在置换分散介质后再行添加,从能够得到更均匀且物性优异的氧化锆烧结体等出发,优选在置换分散介质之前进行添加。

[0376] 另一方面,作为聚集工艺,可列举出例如边使蒸气压高的金属离子的含氧酸盐或有机金属化合物发生气化边进行热分解而使氧化物析出的气相热分解法;通过蒸气压高的金属化合物的气体与反应气体的气相化学反应来进行合成的气相反应法;通过将原料加热而使其气化,在规定压力的非活性气体中进行骤冷,从而使蒸气凝缩成微粒状的蒸发浓缩法;将熔液以小液滴的形式进行冷却固化,制成粉末的熔液法;使溶剂蒸发来提高液体中浓度,制成过饱和状态而使其析出的溶剂蒸发法;通过与沉淀剂的反应、水解而将溶质浓度制成过饱和状态,历经核生成-生长过程而使氧化物、氢氧化物等难溶性化合物发生析出的沉淀法等。

[0377] 沉淀法可进一步细分为通过化学反应而在溶液内生成沉淀剂,消除沉淀剂浓度的局部不均的均匀沉淀法;通过添加沉淀剂而使共存在液体中的多种金属离子同时沉淀的共沉淀法;通过水解而由金属盐溶液、金属醇盐等的醇溶液得到氧化物或氢氧化物的水解法;由高温高压的流体得到氧化物或氢氧化物的溶剂热合成法等,溶剂热合成法进一步细分为将水用作溶剂的水热合成法;将水、二氧化碳等超临界流体用作溶剂的超临界合成法等。

[0378] 需要说明的是,本发明中,针对氧化锆粉末和稳定化剂粉末,从各种颗粒具有期望的平均粒径(r_1)和(r_2)的观点出发,优选不采用使用氧化锆和稳定化剂进行的共沉淀法。

[0379] 作为聚集工艺中的锆源,可以使用例如硝酸盐、乙酸盐、氯化物、醇盐等。作为锆源,具体而言,可列举出二氯化锆、乙酸锆、硝酸氧锆等。

[0380] 氧化锆粉末在利用聚集工艺等方法进行制造时,只要氧化锆颗粒的平均粒径处于期望范围,就可以不进行干燥处理地以包含氧化锆颗粒的浆料形态用于将氧化锆粉末与稳定化剂粉末进行混合的工序。包含前述氧化锆颗粒的浆料的制备方法没有特别限定,例如可以历经上述破坏工艺、聚集工艺来获得。

[0381] 本发明的氧化锆组合物为干燥状态时,可通过使包含氧化锆颗粒的浆料进行干燥来获得。

[0382] 本发明的氧化锆组合物可历经成型工序而制成成型体。

[0383] “成型体”是指未达到半烧结状态(预烧状态)、烧结状态这两者的物体。即,成型体在通过成型而制成成型体后未经煅烧这一点上与预烧体和烧结体有所区分。

[0384] 该成型工序的种类没有特别限定,从能够容易地获得本发明的氧化锆成型体、进而本发明的氧化锆预烧体和氧化锆烧结体等出发,该成型工序优选为下述工序中的至少任一者,更优选为具有将氧化锆系颗粒、多元醇和粘结剂进行成型而得到氧化锆成型体的成型工序的方法。

[0385] (i) 对包含氧化锆系颗粒的浆料进行粉浆浇注的工序;

[0386] (ii) 对包含氧化锆系颗粒的浆料进行凝胶浇注的工序;

[0387] (iii) 对包含氧化锆系颗粒的粉末进行加压成型的工序;

[0388] (iv) 对包含氧化锆系颗粒和树脂的组合物进行成型的工序;

[0389] (v) 使包含氧化锆系颗粒和聚合性单体和/或低聚物的组合物进行聚合的工序;以及

[0390] (vi) 将包含氧化锆系颗粒的颗粒进行层叠造形的工序。

[0391] (i) 粉浆浇注

[0392] 通过具有将包含氧化锆系颗粒的浆料进行粉浆浇注的工序的方法来制造氧化锆成型体时,粉浆浇注的具体方法没有特别限定,可以采用例如在向模具中流入包含氧化锆系颗粒的浆料后使其干燥的方法。

[0393] 从容易向模具中流入浆料且能够防止干燥耗费大量时间、也能够增加模具的使用次数等出发,所使用的包含氧化锆系颗粒的浆料中的分散介质的含有率优选为80质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为20质量%以下。

[0394] 浆料向模具中的流入可以在常压下进行,从生产效率的观点出发,优选在加压条件下进行。粉浆浇注中使用的模具的种类没有特别限定,可以使用例如由石膏、树脂、陶瓷等形成的多孔模具等。由树脂、陶瓷形成的多孔模具在耐久性方面是优异的。

[0395] 粉浆浇注中使用的上述包含氧化锆系颗粒的浆料可以进一步包含上述那样的粘结剂、增塑剂、分散剂、乳化剂、消泡剂、pH调节剂、润滑剂等其它成分之中的1种或2种以上。

[0396] (ii) 凝胶浇注

[0397] 通过具有对包含氧化锆系颗粒的浆料进行凝胶浇注的工序的方法来制造氧化锆成型体时,凝胶浇注的具体方法没有特别限定,可以采用例如在包含氧化锆颗粒和荧光剂的浆料在模具内发生凝胶化等,得到经赋形的湿润体后,使其干燥的方法。

[0398] 从能够防止干燥耗费大量时间、也能够抑制在干燥时产生裂纹等出发,所使用的包含氧化锆系颗粒的浆料中的分散介质的含有率优选为80质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为20质量%以下。

[0399] 上述凝胶化可通过例如添加凝胶化剂来进行,也可以通过在添加聚合性单体后将其聚合来进行。所使用的模具的种类没有特别限定,可以使用例如由石膏、树脂、陶瓷等形成的多孔模具;由金属、树脂等形成的无孔模具等。

[0400] 凝胶化剂的种类没有限定,可以使用例如水溶性凝胶化剂,具体而言,可优选使用琼脂糖、明胶等。凝胶化剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。凝胶化剂的用量只要不产生烧结时的裂纹等问题就没有特别限定,根据配混凝胶化剂后的浆料质量,可以设

为10质量%以下,可以设为5质量%以下,也可以设为1质量%以下。

[0401] 另外,聚合性单体的种类没有特别限定,可列举出例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸10-羟基癸酯、丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、赤藓醇单(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯系单体;N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-双(2-羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺系单体等。

[0402] 聚合性单体可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0403] 聚合性单体的用量只要不发生烧结时的裂纹等问题,就没有特别限定,根据配混聚合性单体后的浆料质量,可以设为10质量%以下,可以设为5质量%以下,也可以设为1质量%以下。

[0404] 通过聚合性单体的聚合来进行凝胶化时,该聚合优选使用聚合引发剂来进行。聚合引发剂的种类没有特别限定,特别优选为光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,可以从通常在工业界中使用的光聚合引发剂内适当选择来使用,其中,优选为齿科用途中使用的光聚合引发剂。

[0405] 作为具体的光聚合引发剂,可列举出例如(双)酰基氧化膦类(包括盐)、噻吨酮类(包括季铵盐等盐)、缩酮类、 α -二酮类、香豆素类、蒽醌类、苯偶姻烷基醚化合物类、 α -氨基酮系化合物等。光聚合引发剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。这些光聚合引发剂之中,优选使用选自(双)酰基氧化膦类和 α -二酮类中的至少1种。由此,能够在紫外区域(包括近紫外区域)和可见光区域这两者进行聚合(凝胶化),尤其是,即便使用Ar激光、He-Cd激光等激光;卤素灯、氙灯、金属卤化物灯、发光二极管(LED)、汞灯、荧光灯等照明等中的任意光源,也能够充分进行聚合(凝胶化)。

[0406] 上述(双)酰基氧化膦类之中,作为酰基氧化膦类,可列举出例如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(通称“TPO”)、2,6-二甲氧基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,6-二氯苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基甲氧基苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦、2,3,5,6-四甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、苯甲酰基二(2,6-二甲氧基苯基)膦酸酯、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基氧化膦的钠盐、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦的钾盐、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦的铵盐等。

[0407] 上述(双)酰基氧化膦类之中,作为双酰基氧化膦类,可列举出例如双(2,6-二氯苯甲酰基)苯基氧化膦、双(2,6-二氯苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双(2,6-二氯苯甲酰基)-4-丙基苯基氧化膦、双(2,6-二氯苯甲酰基)-1-萘基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、双(2,3,6-三甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦等。进而,也可以使用日本特开2000-159621号公报中记载的化合物等。

[0408] 这些(双)酰基氧化膦类之中,优选为2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基甲氧基苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基氧化膦的钠盐。

[0409] 作为 α -二酮类,可列举出例如联乙酰、联苯酰、樟脑醌、2,3-戊二酮、2,3-辛二酮、9,10-菲醌、4,4'-氧基联苯酰、茚醌等。这些之中,尤其在使用可见光区域的光源时等,优选

为樟脑酊。

[0410] 关于凝胶浇注中使用的上述包含氧化锆系颗粒的浆料,也与粉浆浇注中使用的浆料同样地,可以进一步包含上述那样的粘结剂、增塑剂、分散剂、乳化剂、消泡剂、pH调节剂、润滑剂等其它成分之中的1种或2种以上。

[0411] 使经赋形的湿润体进行干燥时的干燥方法没有特别限定,可列举出例如自然干燥、热风干燥、真空干燥、介电加热干燥、感应加热干燥、恒温恒湿干燥等。它们可以仅采用1种,也可以采用2种以上。这些之中,从能够抑制在干燥时产生裂纹等出发,优选为自然干燥、介电加热干燥、感应加热干燥、恒温恒湿干燥。

[0412] (iii) 加压成型

[0413] 通过具有对包含氧化锆系颗粒的粉末进行加压成型的工序的方法来制造氧化锆成型体时,加压成型的具体方法没有特别限定,可以使用公知的加压成型机来进行。

[0414] 作为加压成型的具体方法,可列举出例如单轴加压等。

[0415] 加压成型中的加压压力根据作为目标的成型体的尺寸、开放气孔率、二轴弯曲强度、原料粉末的粒径而适当设定至最佳值,通常为5MPa以上且1000MPa以下。通过提高前述制造方法中的成型时的加压压力,从而进一步填埋所得成型体的气孔,能够将开放气孔率设定得低,能够提高成型体的密度。另外,为了提高所得氧化锆成型体的密度,可以在单轴加压后进一步实施冷等静压加压(CIP)处理。

[0416] 加压成型中使用的上述包含氧化锆系颗粒的粉末可以进一步包含上述那样的粘结剂、增塑剂、分散剂、乳化剂、消泡剂、pH调节剂、润滑剂、透光性调节剂等其它成分中的1种或2种以上。这些成分可以在制备粉末时进行配混。

[0417] (iv) 包含树脂的组合物的成型

[0418] 通过具有对包含氧化锆系颗粒和树脂的组合物进行成型的工序的方法来制造氧化锆成型体时,用于将该组合物成型的具体方法没有特别限定,可以采用例如注射成型、注模成型、挤出成型等。另外,可以采用通过热溶解法(FDM)对该组合物进行造形的方法、喷墨法、粉末/粘结剂层叠法等层叠造形法(3D打印等)。这些成型方法之中,优选为注射成型和注模成型,更优选为注射成型。

[0419] 上述树脂的种类没有特别限定,可优选使用作为粘结剂而发挥功能的树脂。作为该树脂的具体例,可列举出例如石蜡、聚乙烯醇、聚乙烯、聚丙烯、乙酸乙烯酯共聚物、聚苯乙烯、无规立构聚丙烯、甲基丙烯酸类树脂、硬脂酸等脂肪酸等。这些树脂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0420] 上述包含氧化锆系颗粒和树脂的组合物可以进一步包含上述那样的增塑剂、分散剂、乳化剂、消泡剂、pH调节剂、润滑剂等其它成分中的1种或2种以上。

[0421] (v) 包含聚合性单体和/或低聚物的组合物的聚合

[0422] 通过使包含氧化锆系颗粒以及聚合性单体和/或低聚物的组合物进行聚合,从而该组合物中的聚合性单体发生聚合而能够使组合物发生固化。

[0423] 通过具有该聚合工序的方法来制造氧化锆成型体时,其具体方法没有特别限定,可以采用例如(a)使包含氧化锆系颗粒以及聚合性单体和/或低聚物的组合物在模具内发生聚合的方法;(b)使用包含氧化锆系颗粒以及聚合性单体和/或低聚物的组合物进行的光造形(立体平版印刷;SLA)法等。这些之中,优选为(b)的光造形法。

[0424] 根据光造形法,能够在制造氧化锆成型体的时刻赋予与最终得到的氧化锆烧结体的期望形状对应的形状。因此,尤其在将本发明的氧化锆烧结体用作齿科用补綴物等齿科材料时等,有时适合为该光造形法。

[0425] 上述包含氧化锆系颗粒以及聚合性单体和/或低聚物的组合物中的聚合性单体的种类没有特别限定,可以为单官能性的(甲基)丙烯酸酯、单官能性的(甲基)丙烯酰胺等单官能性的聚合性单体、以及二官能性的芳香族化合物、二官能性的脂肪族化合物、三官能性以上的化合物等多官能性的聚合性单体之中的任一者。聚合性单体可以单独使用1种,也可以使用2种以上。

[0426] 低聚物只要是2个以上的前述聚合性单体发生键合而具有聚合性的化合物,就没有特别限定。

[0427] 这些之中,尤其在采用光造形法时等,优选使用多官能性的聚合性单体。

[0428] 作为单官能性的(甲基)丙烯酸酯,可列举出例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸10-羟基癸酯、丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、赤藓醇单(甲基)丙烯酸酯等具有羟基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等(甲基)丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等脂环式(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯等含有芳香族基团的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸2,3-二溴丙酯、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、11-(甲基)丙烯酰氧基十一烷基三甲氧基硅烷等具有官能团的(甲基)丙烯酸酯等。

[0429] 作为单官能性的(甲基)丙烯酰胺,可列举出例如(甲基)丙烯酰胺、N-(甲基)丙烯酰基吗啉、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二正丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二正丁基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二正己基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二正辛基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二-2-乙基己基(甲基)丙烯酰胺、N-羟乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-双(2-羟乙基)(甲基)丙烯酰胺等。

[0430] 这些单官能性的聚合性单体之中,从聚合性优异的观点出发,优选为(甲基)丙烯酰胺,更优选为N-(甲基)丙烯酰基吗啉、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺。

[0431] 作为二官能性的芳香族化合物,可列举出例如2,2-双((甲基)丙烯酰氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(2-羟基-3-丙烯酰氧基丙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基)丙烷(通称“Bis-GMA”)、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基四乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基五乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基二丙氧基苯基)丙烷、2-(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)-2-(4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷、2-(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)-2-(4-(甲基)丙烯酰氧基三乙氧基苯基)丙烷、2-(4-(甲基)丙烯酰氧基二丙氧基苯基)-2-(4-(甲基)丙烯酰氧基三乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯

酰氧基丙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基异丙氧基苯基)丙烷、1,4-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)苯均四酸酯等(甲基)丙烯酸酯。这些之中,从聚合性和所得氧化锆成型体的机械强度优异的观点出发,优选为Bis-GMA、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷。2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷之中,优选为2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷(乙氧基的平均加成摩尔数:2.6、通称“D-2.6E”)。

[0432] 作为二官能性的脂肪族化合物,可列举出例如甘油二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-双(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)乙烷、2,2,4-三甲基六亚甲基双(2-氨基酰氧基乙基)二甲基丙烯酸酯(通称“UDMA”)等(甲基)丙烯酸酯。这些之中,从聚合性和所得氧化锆成型体的机械强度优异的观点出发,优选为三乙二醇二甲基丙烯酸酯(通称“TEGDMA”)、2,2,4-三甲基六亚甲基双(2-氨基酰氧基乙基)二甲基丙烯酸酯。

[0433] 作为三官能性以上的化合物,可列举出例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、N,N-(2,2,4-三甲基六亚甲基)双(2-(氨基羧基)丙烷-1,3-二醇)四(甲基)丙烯酸酯、1,7-二丙烯酰氧基-2,2,6,6-四(甲基)丙烯酰氧基甲基-4-氧杂庚烷等(甲基)丙烯酸酯。这些之中,从聚合性和所得氧化锆成型体的机械强度优异的观点出发,优选为N,N-(2,2,4-三甲基六亚甲基)双(2-(氨基羧基)丙烷-1,3-二醇)四甲基丙烯酸酯、1,7-二丙烯酰氧基-2,2,6,6-四丙烯酰氧基甲基-4-氧杂庚烷。

[0434] 在上述(a)和(b)的任意方法中,组合物的聚合均优选使用聚合引发剂来进行,该组合物优选还包含聚合引发剂。聚合引发剂的种类没有特别限定,特别优选为光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,可以从通常在工业界中使用的光聚合引发剂内适当选择来使用,其中,优选为齿科用途中使用的光聚合引发剂。光聚合引发剂的具体例与对于凝胶浇注的说明而言在上文中记载的内容相同,此处省略重复说明。

[0435] 上述包含氧化锆系颗粒和聚合性单体的组合物可以还包含上述那样的增塑剂、分散剂、乳化剂、消泡剂、pH调节剂、润滑剂等其它成分之中的1种或2种以上。

[0436] 通过使用包含氧化锆系颗粒和聚合性单体的组合物进行的光造形法来制造氧化锆成型体时,光造形法的具体方法没有特别限定,可以适当采用公知方法来进行光造形。可以采用例如下述方法等:通过使用光造形装置,利用紫外线、激光等将液态组合物进行光聚合,从而依次形成具有期望形状的各层,由此能够得到作为目标的氧化锆成型体的方法等。

[0437] 通过光造形法而得到氧化锆成型体时,从后述烧结性的观点等出发,包含氧化锆系颗粒和聚合性单体的组合物中的氧化锆系颗粒的含有率优选尽可能多。具体而言,该组合物中的氧化锆颗粒的含有率优选为20质量%以上、更优选为30质量%以上、进一步优选为40质量%以上、特别优选为50质量%以上。另一方面,在光造形法中,从其层叠成型的原理出发,该组合物的粘度优选处于某个规定范围内。因此,上述组合物中的氧化锆系颗粒的

含有率优选为90质量%以下、更优选为80质量%以下、进一步优选为70质量%以下、特别优选为60质量%以下。在实施通过从容器下侧穿过该容器底面来照射光而使层发生固化,一层层地依次形成氧化锆成型体的限制液面法时,该组合物的粘度调整对于使已固化的层仅上升一层的量,且向该已固化的层的下表面与容器的底面之间顺利地流入用于形成下一层的组合物而言有时尤为重要。

[0438] 作为上述组合物的具体粘度,以25°C下的粘度计,优选为20,000mPa·s以下、更优选为10,000mPa·s以下、进一步优选为5,000mPa·s以下。另外,作为粘度,优选为100mPa·s以上。该组合物存在氧化锆颗粒的含有率越高则粘度越会上升的倾向,因此优选的是:根据所使用的光造形装置的性能等,边考虑光造形时的速度与所得氧化锆成型体的精度的平衡等,边适当调整上述组合物中的氧化锆颗粒的含有率与粘度的平衡。需要说明的是,该粘度可使用E模具粘度计来进行测定。

[0439] 本发明的氧化锆成型体的制造方法中,为了进一步提高氧化锆成型体的密度,可以在对氧化锆成型体实施加湿处理后,再实施CIP处理。

[0440] 在进行加压成型的情况下,可以在对加压成型前的包含氧化锆颗粒的粉末实施加湿处理后,再进行加压成型。加湿处理的方法可以无任何限制地使用公知方法,可以利用喷雾器等来吹撒水、使用恒湿器或恒温恒湿器进行处理。基于加湿处理的水分增加量也取决于所包含的氧化锆颗粒的粒径、稳定化剂颗粒的粒径等,相对于湿润前粉末(加湿处理前粉末)和成型体的质量,优选超过2质量%,更优选超过3质量%,进一步优选超过4质量%,特别优选超过5质量%,另外,优选为15质量%以下,更优选为13质量%以下,进一步优选为11质量%以下。需要说明的是,基于加湿处理的水分增加量可通过由湿润粉末(加湿处理后粉末)和成型体的质量减去湿润前粉末和成型体的质量而得到的值除以湿润前粉末和成型体的质量而以百分率的形式来求出。

[0441] CIP处理的压力与对于加压成型的说明而言在上文中记载的内容相同。

[0442] (vi)对包含氧化锆系颗粒的颗粒进行层叠造形的工序

[0443] 在制造包含氧化锆系颗粒的颗粒的情况下,具体方法没有特别限定。例如,可以采用在获得浆料后利用喷雾干燥器进行干燥而制成颗粒状的方法,所得颗粒可以用于粉末层叠造形。

[0444] 作为粉末层叠造形的方式,没有特别限定,可列举出粉末床方式、SLS方式(选择性激光烧结方式)、SLM方式(选择性激光熔融方式)、电子束方式、电弧放电方式、粘结剂喷射方式等。关于在层叠造形时不含有有机物更好的方式,优选在颗粒的制造阶段中也不使用有机物。

[0445] [氧化锆烧结体]

[0446] 接着,对本发明的氧化锆烧结体进行说明。本发明的氧化锆烧结体可使用氧化锆预烧体来制造。具体而言,本发明的氧化锆烧结体通过例如对前述氧化锆预烧体进行烧结来获得。

[0447] 氧化锆烧结体通过烧结而使氧化锆颗粒彼此固结,随着烧结,相对密度上升,进行致密化,呈现相对密度为95%以上的完全烧结的状态。

[0448] 本发明的氧化锆烧结体中的稳定化剂的含有率与氧化锆预烧体中的稳定化剂的含有率相同。

[0449] 将本发明的氧化锆烧结体在1550°C下烧结120分钟而制作的氧化锆烧结体的第一透光性 $\Delta L_1*(W-B)$ 与在1550°C下烧结10分钟而制作的氧化锆烧结体的第二透光性 $\Delta L_2*(W-B)$ 加以对比时,满足上述式(1)。

[0450] 因此,本发明的氧化锆烧结体在最高烧结温度下的保持时间为10分钟以下的短时间烧结后,能够维持与长时间烧结相同程度的高透光性。

[0451] 本发明的氧化锆烧结体可以包含荧光剂。荧光剂与氧化锆预烧体中的荧光剂相同。本发明的氧化锆烧结体可以单独包含它们中的1种,也可以组合包含2种以上。

[0452] 在本说明书中,关于荧光剂,可以将“相对于氧化锆预烧体中包含的氧化锆100质量%”理解为“相对于氧化锆烧结体中包含的氧化锆100质量%”。

[0453] 本发明的氧化锆烧结体可以包含着色剂。着色剂可列举出与氧化锆预烧体中的着色剂相同的着色剂。

[0454] 氧化锆烧结体中的着色剂的含有率没有特别限定,可根据着色剂的种类、氧化锆烧结体的用途等进行适当调整,从可优选用作齿科用补綴物等观点出发,相对于氧化锆烧结体中包含的氧化锆100质量%,以着色剂中包含的金属元素的氧化物换算计,优选为0.001质量%以上、更优选为0.005质量%以上、进一步优选为0.01质量%以上。另外,着色剂的含有率以着色剂中包含的金属元素的氧化物换算计,优选为5质量%以下、更优选为1质量%以下、进一步优选为0.5质量%以下,可以为0.1质量%以下,进而可以为0.05质量%以下。

[0455] 为了调整本发明的氧化锆烧结体的透光性,本发明的氧化锆烧结体可以包含透光性调节剂。透光性调节剂可列举出与氧化锆预烧体中的透光性调节剂相同的物质。

[0456] 氧化锆烧结体中的透光性调节剂的含有率没有特别限定,可根据透光性调节剂的种类、氧化锆烧结体的用途等进行适当调整,从可优选用作齿科用补綴物等观点出发,相对于氧化锆烧结体中包含的氧化锆100质量%,优选为0.1质量%以下。

[0457] [氧化锆烧结体的制造方法]

[0458] 作为本发明的氧化锆烧结体的制造方法,可列举出氧化锆烧结体的制造方法,其中,对前述氧化锆预烧体进行烧结。优选为包括将前述氧化锆预烧体在常压下、超过900°C且为1700°C以下进行烧结这一工序的制造方法。通过这种制造方法,能够容易地制造在最高烧结温度下的保持时间为10分钟以下的短时间烧结后,能够维持与长时间烧结相同程度的高透光性的本发明的氧化锆烧结体。

[0459] 本发明的氧化锆烧结体也可以通过将本发明的氧化锆预烧体在常压下进行烧结来制造。

[0460] 将本发明的氧化锆预烧体进行烧结来制造烧结体时,可烧结温度(例如最高烧结温度)优选为氧化锆烧结体的透光性达到最大的条件。

[0461] 从容易在常压下获得作为目标的氧化锆烧结体等观点出发,可烧结温度优选超过900°C、更优选为1000°C以上、进一步优选为1050°C以上,另外,优选为1700°C以下、更优选为1650°C以下、进一步优选低于1600°C。

[0462] 某个适合实施方式中,从即便是更低温度的可烧结温度,在短时间烧结下的透光性也优异的观点出发,可列举出氧化锆烧结体的制造方法,其中,在常压下、超过900°C且为1560°C以下,将氧化锆预烧体进行烧结。与现有技术相比,在基于更低温度的可烧结温度的

短时间烧结中,透光性优异,因此,在工业上有利。

[0463] 通过使可烧结温度为上述下限以上,使可烧结温度为上述上限以下,从而能够充分进行烧结,能够容易地获得致密的烧结体。另外,通过使可烧结温度为上述上限以下,从而能够抑制荧光剂的失活。

[0464] 在制造烧结体的情况下,只要最高烧结温度下的保持时间为10分钟以下,烧结时间就没有特别限定,从能够以良好的生产率有效且稳定地获得作为目标的氧化锆烧结体等出发,可烧结温度(例如最高烧结温度)下的保持时间优选为10分钟以下、更优选为9分钟以下、进一步优选为8分钟以下、更进一步优选为7分钟以下、特别优选为6分钟以下、最优选为5分钟以下。该保持时间优选为1分钟以上、更优选为2分钟以上、进一步优选为3分钟以上。

[0465] 在制造烧结体的情况下,能够缩短用于制作烧结体的烧结时间而不使所制作的氧化锆烧结体的透光性降低。尤其是,能够将用于制作烧结体的最高烧结温度下的保持时间缩短至10分钟以下。由此,能够提高生产效率,在将本发明的氧化锆预烧体应用于齿科用制品的情况下,能够确定在治疗中使用的齿科用制品的尺寸,能够缩短从切削加工起至能够利用该齿科用制品进行治疗为止的时间,能够减轻患者的时间负担。另外,能够降低能量成本。

[0466] 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。例如,升温速度可根据煅烧炉的性能以在最短时间内达到最高烧结温度的方式进行设定。至最高烧结温度为止的升温速度例如可以设为10°C/分钟以上、50°C/分钟以上、100°C/分钟以上、120°C/分钟以上、150°C/分钟以上或200°C/分钟以上。降温速度优选设定为烧结体不产生裂纹等缺陷那样的速度。例如,在加热结束后,可以将烧结体在室温下自然冷却。

[0467] 本发明中的烧结可以使用烧结炉来进行。烧结炉的种类没有特别限定,可以使用例如通常在工业界中使用的电炉和脱脂炉等。尤其在齿科材料用途中使用的情况下,除以往的齿科用氧化锆用烧结炉之外,也可以使用可烧结温度(例如最高烧结温度)较低的齿科用陶瓷炉。

[0468] 本发明的氧化锆烧结体即便不进行HIP处理也能够容易地制造,但通过在上述常压下的烧结后再进行HIP处理,从而能够进一步提高透光性和机械强度。

[0469] (氧化锆烧结体的用途)

[0470] 本发明的氧化锆烧结体的用途没有特别限定。

[0471] 本发明的氧化锆烧结体因透光性优异、直线光透射率优异而特别适合作为齿科用补缀物等齿科材料等,其中,不仅作为在齿颈部使用的齿科用补缀物,作为在白齿咬合面、门牙切端部使用的齿科用补缀物也极其有用。

[0472] 本发明的氧化锆烧结体尤其是作为在门牙切端部使用的齿科用补缀物也极其有用。

[0473] 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成的实施方式。

[0474] 实施例

[0475] 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,具有本领域公知常识的人员可以在本发明的技术思想范围内进行多种变形。

- [0476] [原料粉末]
- [0477] 单斜晶0Y:氧化锆粉末(东曹公司制的“TZ-0”)
- [0478] 正方晶3Y:固溶有3mol%氧化钇的氧化锆粉末(东曹公司制的“TZ-3Y-E”)
- [0479] 立方晶6Y:固溶有6mol%氧化钇的氧化锆粉末(东曹公司制的“TZ-6Y”)
- [0480] 立方晶10Y:固溶有10mol%氧化钇的氧化锆粉末(东曹公司制的“TZ-10Y”)
- [0481] 立方晶15Y:将对二氯化锆水溶液进行水解反应而得到的水合氧化锆溶胶与氧化钇进行混合和干燥后,将所得粉末在大气中、1160°C下进行2小时的热处理,得到氧化钇含量为15mol%的含有氧化钇的氧化锆粉末。
- [0482] 氧化钇:氧化钇粉末(Treibacher Industrie AG公司制的 Y_2O_3)
- [0483] <实施例1~15和比较例1~6>
- [0484] [实施例1~15和比较例1~3的氧化锆组合物的制作]
- [0485] 为了制作各实施例和比较例的颗粒状原料组合物,将上述原料粉末以成为表1中记载的组成的方式进行混合,添加水,利用球磨机进行20小时的湿式粉碎混合,向粉碎后的浆料中添加粘结剂后,利用喷雾干燥器使其干燥,得到颗粒状的氧化锆组合物。
- [0486] 需要说明的是,在下述表1和表2中,“总氧化钇量”表示氧化钇相对于氧化锆和氧化钇的总摩尔的含有率。
- [0487] [比较例4、5的氧化锆组合物的制作]
- [0488] 将上述原料粉末以成为表1中记载的组成的方式进行混合,添加水,利用球磨机进行20小时的湿式粉碎混合,向粉碎后的浆料中添加粘结剂后,利用喷雾干燥器使其干燥,得到颗粒。将该颗粒以10°C/分钟升温至1000°C,并滞留2小时后,添加水,利用球磨机进行20小时的湿式粉碎混合,向粉碎后的浆料中添加粘结剂后,利用喷雾干燥器使其干燥,得到颗粒状的氧化锆组合物。
- [0489] [比较例6的氧化锆组合物的制作]
- [0490] 将上述单斜晶0Y的粉末与正方晶3Y的粉末以成为表1中记载的组成的方式进行混合,添加水,利用球磨机湿式粉碎混合15小时,得到浆料。
- [0491] 向该浆料中以成为表1中记载的组成的方式混合氧化钇粉末,添加水,进一步利用球磨机湿式粉碎混合5小时,向粉碎后的浆料中添加粘结剂后,利用喷雾干燥器使其干燥,得到颗粒状的氧化锆组合物。
- [0492] [氧化锆预烧体的制作]
- [0493] 针对各实施例和比较例,以获得透光性评价用氧化锆烧结体的样品的方式,如下那样地制作粒料形状的预烧体。
- [0494] 首先,使用直径19mm的圆柱状模具,以烧结后的加工性氧化锆复合烧结体的厚度成为1.2mm的方式,将前述原料组合物投入至模具中。接着,利用单轴加压成型机,以200MPa的表面压力对原料组合物进行加压成型,制作粒料形状的成型体。使用SK医疗电子公司制的煅烧炉“Noritake KATANA(注册商标)F-1”,将所得粒料形状的成型体以10°C/分钟升温至1000°C,并滞留2小时后,进行冷却,由此得到氧化锆预烧体。
- [0495] [氧化锆烧结体的制作]
- [0496] 针对所得粒料形状的预烧体,使用SK医疗电子公司制的煅烧炉“Noritake KATANA(注册商标)F-1”,得到在1550°C下烧结120分钟而制作的第一烧结体的 $\Delta L_1^*(W-B)$ 的测定

用试样和在1550°C下烧结10分钟而制作的第二烧结体的 $\Delta L_2^*(W-B)$ 的测定用试样。

[0497] 针对各实施例和比较例中制造的氧化锆烧结体,利用以下的方法来测定各特性。

[0498] <氧化锆组合物中的颗粒的平均一次粒径的测定方法>

[0499] 关于氧化锆组合物中的各种颗粒(氧化锆颗粒、氧化钇颗粒),分别使用各原料粉末,针对构成通过上述氧化锆组合物的制作方法而得到的颗粒的一次颗粒,作为平均一次粒径,利用以下的方法进行测定。

[0500] 对于所得颗粒状的粉体而言,利用扫描电子显微镜(商品名“VE-9800”、基恩士公司制)来获得表面的摄像(SEM图像)。在所得图像中记载各颗粒的粒界后,通过图像分析来计算平均一次粒径。

[0501] 粒径的测量使用图像分析软件(商品名“Image-Pro Plus ver.7.0.1”、伯东公司制),将读取的SEM图像进行二值化,以粒界清晰的方式调节亮度范围,根据视野(区域)来识别颗粒。

[0502] 利用Image-Pro Plus而得到的粒径是指穿过颗粒重心的直径,穿过颗粒重心的直径是指:以重心为中心,以2度的刻度测定将穿过根据颗粒的外形线求出的重心的外形线彼此连接而成的线段的长度,对测得的数值(180个)进行平均化而成的直径。

[0503] 在粒径的测量中,以不涉及图像端部的颗粒作为测量对象。“不涉及图像端部的颗粒”是指:在SEM照片图像的画面内,去除外形线未全部落入的颗粒(外形线在上下左右的边界线上被切断的颗粒)后的颗粒。所有未涉及图像端部的颗粒的粒径通过在Image-Pro Plus中去除所有边界线上的颗粒的选项来选择。

[0504] 针对各实施例和比较例中的1个样品,得到3个视野的各颗粒的粒径,计算平均一次粒径。

[0505] <氧化锆组合物和氧化锆预烧体中的稳定化剂的含有率(mol%)>

[0506] 氧化锆组合物、氧化锆预烧体中的稳定化剂的含有率(mol%)以稳定化剂相对于氧化锆和稳定化剂的总摩尔的含有率计,使用荧光X射线分析(XRF)装置(RX3000、Matsusada Precision公司制)进行测定。

[0507] <氧化锆预烧体的晶相率的评价>

[0508] 氧化锆预烧体的正方晶率 f_t 、立方晶率 f_c 和单斜晶率 f_m 通过氧化锆预烧体中的晶相的分析来求出。

[0509] 具体而言,作为X射线衍射的测定,使用全自动水平型多目的X射线衍射装置(SmartLab、理学公司制)和X射线分析统合软件(SmartLab Studio II、理学公司制),利用以下的条件来进行测定,求出各个峰的面积强度(峰的面积强度I)。

[0510] X射线源:Cu K α ($\lambda=1.54186\text{\AA}$)

[0511] 测角器长度:300mm

[0512] 光学系统:集中法

[0513] 检测器:高速一维X射线检测器(D/teX Ultra250)

[0514] 单色化:K β 滤色器

[0515] 管电压:40kV

[0516] 管电流:30mA

[0517] 扫描轴:2 θ / θ

[0518] 扫描速度:0.2°/分钟

[0519] 取样步骤:0.01°

[0520] 关于晶相率,将各个峰归属于晶相,分别根据下述式(2-1)、(2-2)和(2-3)来计算。

$$[0521] \quad \text{正方晶率} f_t (\%) = I_t / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100 \quad (2-1)$$

$$[0522] \quad \text{立方晶率} f_c (\%) = I_c / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100 \quad (2-2)$$

$$[0523] \quad \text{单斜晶率} f_m (\%) = I_m / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100 \quad (2-3)$$

[0524] (式中, f_m 表示单斜晶率(%), f_t 表示正方晶率(%), f_c 表示立方晶率(%),在XRD测定中, I_m 表示出现单斜晶系的主峰的峰顶的 $2\theta=28.2^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_t 表示出现正方晶系的主峰的峰顶的 $2\theta=30.2^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_c 表示出现立方晶系的主峰的峰顶的 $2\theta=30.1^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_y 表示出现未固溶氧化钇的主峰的峰顶的 $2\theta=29.2^\circ$ 附近的峰的面积强度。)

[0525] 测定中,将各实施例和比较例的圆盘状氧化锆预烧体用作试样。

[0526] <氧化锆预烧体的未固溶于氧化锆的氧化钇的比例的测定>

[0527] 关于氧化锆预烧体中的未固溶氧化钇的含有率 f_y ,进行基于CuK α 射线的X射线衍射(XRD)测定,根据下式(2-4)来求出。

$$[0528] \quad f_y (\%) = I_y / (I_m + I_t + I_c + I_y) \times 100 \quad (2-4)$$

[0529] (式中, f_y 表示未固溶氧化钇的比例(%),在XRD测定中, I_m 表示出现单斜晶系的主峰的峰顶的 $2\theta=28.2^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_t 表示出现正方晶系的主峰的峰顶的 $2\theta=30.2^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_c 表示出现立方晶系的主峰的峰顶的 $2\theta=30.1^\circ$ 附近的峰的面积强度, I_y 表示出现未固溶氧化钇的主峰的峰顶的 $2\theta=29.2^\circ$ 附近的峰的面积强度。)

[0530] <氧化锆预烧体中的钇元素分布的标准偏差的测定>

[0531] 关于氧化锆预烧体的钇元素分布,使用场释放型扫描电子显微镜(FE-SEM Reglus8220、HitachiHigh-Tech公司制)和能量色散型X射线分析装置(Aztec EnergyX-Max50、OxfordInstruments公司制),利用以下的条件进行测定,钇元素利用1.923keV进行观测。

[0532] 求出源自稳定化剂的10个颗粒的钇元素的标准偏差(mol%)。

[0533] 测定倍率:2万倍

[0534] 分析模式:点分析

[0535] 加速电压:5kV

[0536] 工作距离:15mm \pm 1mm

[0537] X射线取出角度:30度

[0538] 空载时间:7%

[0539] 测定时间:100秒

[0540] <氧化锆预烧体中的颗粒的平均一次粒径的测定方法>

[0541] 对于实施例或比较例中得到的氧化锆预烧体而言,利用扫描电子显微镜(商品名“VE-9800”、基恩士公司制)来获得表面的摄像(SEM图像)。在所得图像中记载各结晶颗粒的粒界后,利用图像分析来测量各结晶颗粒的一次粒径。

[0542] 粒径的测量使用图像分析软件(商品名“Image-Pro Plusver.7.0.1”、伯东公司制),将读取的SEM图像进行二值化,以粒界清晰的方式调节亮度范围,根据视野(区域)来识

别颗粒。

[0543] 利用Image-Pro Plus而得到的粒径是指穿过颗粒重心的直径,穿过颗粒重心的直径是指:以重心为中心,以2度的刻度测定将穿过根据颗粒的外形线而求出的重心的外形线彼此连接而成的线段的长度,对测得的数值(180个)进行平均化而成的直径。

[0544] 在粒径的测量中,以不涉及图像端部的颗粒作为测量对象。“不涉及图像端部的颗粒”是指:在SEM照片图像的画面内,去除外形线未全部落入的颗粒(外形线在上下左右的边界线上被切断的颗粒)后的颗粒。所有不涉及图像端部的颗粒的粒径通过在Image-Pro Plus中去除所有边界线上的颗粒的选项来选择。

[0545] 针对各实施例和比较例中的1个样品,得到3个视野的各结晶颗粒的粒径,计算平均一次粒径。

[0546] <氧化锆烧结体的透光性的评价($\Delta L^*(W-B)$ 的测定)>

[0547] 将最高烧结温度设定至1550°C,将该最高烧结温度下的保持时间设为120分钟(120分钟烧结),对实施例和比较例中得到的预烧体进行煅烧,制作氧化锆烧结体(第一烧结体)。

[0548] 接着,针对通过相同的方法而制作的预烧体,将最高烧结温度设定至1550°C,将该最高烧结温度下的保持时间设为10分钟(10分钟烧结),进行煅烧,制作氧化锆烧结体(第二烧结体)。

[0549] 关于升温速度和降温速度,10分钟烧结和120分钟烧结同样设定。

[0550] 将所得两种氧化锆烧结体分别研磨加工成厚度1.20mm的平板试样,作为透光性的测定试样。该试样的透光性的测定使用奥林巴斯公司制的分光测色计(商品名“Crystaleye”),利用测定模式:7band LED光源来进行。

[0551] 具体而言,关于作为平板试样的氧化锆烧结体的透光性,测定在白色背景下测定色度时的亮度(LW*)以及利用相同试样、相同的测定装置、测定模式和光源在黑色背景下测定色度时的亮度(LB*),将两者之差($\Delta L^* = (LW^*) - (LB^*)$)设为透光性($\Delta L^*(W-B)$)(n=3的平均值)。L*值是L*a*b*表色系(JIS Z 8781-4:2013)中的色度(色空间)的L*值。

[0552] 求出在1550°C下烧结120分钟而制作的第一烧结体的第一透光性 $\Delta L_1^*(W-B)$ 和在1550°C下烧结10分钟而制作的第二烧结体的第二透光性 $\Delta L_2^*(W-B)$,计算 $\Delta L_2^*(W-B)$ 相对于 $\Delta L_1^*(W-B)$ 的比率($\Delta L_2^*(W-B) / \Delta L_1^*(W-B)$)来作为透光性的变化率。

[0553] 作为透光性的变化率,将0.85以上(85%以上)设为合格。

[0554] 将氧化锆预烧体和氧化锆烧结体的评价结果示于表2。

[0555]

[表1]

	氧化锆组合物												总氧化锆量 [摩尔%]
	单斜晶0Y		正方晶3Y		正方晶6Y		立方晶10Y		立方晶15Y		氧化钇		
	混合比 [质量份]	平均粒径 [nm]	混合比 [质量份]	平均粒径 [nm]	混合比 [质量份]	平均粒径 [nm]	混合比 [质量份]	平均粒径 [nm]	混合比 [质量份]	平均粒径 [nm]	混合比 [质量份]	平均粒径 [nm]	
实施例1		95	99.0	95							1.0	137	4.0
实施例2		95	93.8								6.2	137	9.0
实施例3	80.0	96					20.0	96					2.0
实施例4	67.0	96		33.0	96								2.0
实施例5	10.0	96					90.0	96					9.0
实施例6	60.5	96	33.3								6.2	137	5.0
实施例7	73.8	96	20.0								6.2	137	5.0
实施例8	81.3	96		12.0	96						6.7	137	5.0
实施例9	50.2	96		45.8	96						4.0	137	5.0
实施例10			48.8	95	96						0.1	137	5.0
实施例11			21.2	95	96		78.7	96			0.1	137	9.0
实施例12			90.6	95	96						0.1	137	3.7
实施例13	85.2	96							14.8	96			2.0
实施例14	37.2	96							62.8	96			9.0
实施例15			48.1	95					51.8	96	0.1	137	9.0
比较例1			66.7	95	96								4.0
比较例2					96								5.0
比较例3			100.0	95									3.0
比较例4	78.0	130	16.5	95							5.5	137	6.0
比较例5			98.3	181							1.7	137	4.5
比较例6	78.0	96	16.5	95							5.5	400	6.0

[0556]

[表2]

	氧化锆预烧体					氧化锆烧结体				
	单斜晶率 fm[%]	正方晶率 ft[%]	立方晶率 fc[%]	未固溶氧化钇 fy[%]	Y元素分布的 标准偏差 (摩尔%)	平均一次粒径 (nm)	总氧化钇量 [摩尔%]	$\Delta L1 * (W-B)$	$\Delta L2 * (W-B)$	$\Delta L2 * (W-B) / \Delta L1 * (W-B)$
实施例 1		96.2		3.8	2.1	97.3	4.0	12.8	10.9	0.85
实施例 2		90.1		9.9	11.0	99.5	9.0	18.2	15.6	0.86
实施例 3	62.5		37.5		3.5	97.9	2.0	9.6	8.3	0.86
实施例 4	49.7		50.3		3.5	97.9	2.0	9.9	8.7	0.88
实施例 5	5.3		94.7		4.3	97.9	9.0	19.2	16.5	0.86
实施例 6	52.4	31.7		15.9	12.7	100.2	5.0	16.1	14.7	0.91
实施例 7	63.9	26.0		10.1	12.7	100.3	5.0	15.9	14.2	0.89
实施例 8	62.0		27.5	10.5	12.7	100.7	5.0	15.0	12.9	0.86
实施例 9	34.6		58.4	7.0	12.7	99.6	5.0	15.2	13.3	0.88
实施例 10		32.2	67.5	0.2	2.1	97.4	5.0	14.9	12.7	0.85
实施例 11		11.8	88.0	0.2	8.3	110.1	9.0	18.0	15.4	0.86
实施例 12		82.8	17.0	0.2	3.3	96.3	3.7	12.3	10.5	0.85
实施例 13	75.6		25.4		3.8	98.5	2.0	9.8	8.6	0.88
实施例 14	23.4		76.6		4.5	98.5	9.0	19.4	17.0	0.88
实施例 15		37.0	62.8	0.2	8.5	111.5	9.0	18.5	16.3	0.88
比较例 1		59.0	41.0		1.5	97.2	4.0	14.9	12.1	0.81
比较例 2			100.0		0.2	97.9	5.0	15.4	11.5	0.75
比较例 3	4.6	95.4			0.3	96.9	3.0	11.5	7.3	0.63
比较例 4	83.9	6.9		9.2	11.3	127.1	6.0	10.6	6.1	0.58
比较例 5		98.0		2.0	0.8	180.2	4.5	14.3	10.1	0.71
比较例 6	78.0	6.9		15.1	21.2	113.7	6.0	9.8	6.4	0.65

[0557] 如表2所示那样,比较例1~6中,与最高烧结温度下的滞留时间为2小时的烧结相比,在该最高烧结温度下的滞留时间为10分钟的短时间烧结中,透光性降低。

[0558] 与此相对,实施例1~15中,在该最高烧结温度下的滞留时间为10分钟的短时间烧结中,也能够得到与该最高烧结温度下的滞留时间为2小时的烧结相同程度的透光性。

[0559] 产业利用性

[0560] 本发明的氧化锆预烧体和组合物、以及它们的制造方法在齿科用补缀物等齿科材料的用途中是有用的。