

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7668293号  
(P7668293)

(45)発行日 令和7年4月24日(2025.4.24)

(24)登録日 令和7年4月16日(2025.4.16)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 4 B	35/488 (2006.01)	C 0 4 B	35/488
A 6 1 C	13/083 (2006.01)	A 6 1 C	13/083
A 6 1 K	6/15 (2020.01)	A 6 1 K	6/15
A 6 1 K	6/816(2020.01)	A 6 1 K	6/816
A 6 1 K	6/818(2020.01)	A 6 1 K	6/818

請求項の数 12 (全18頁)

(21)出願番号	特願2022-571468(P2022-571468)	(73)特許権者	301069384 クラレノリタケデンタル株式会社 岡山県倉敷市酒津1621番地
(86)(22)出願日	令和3年12月20日(2021.12.20)	(74)代理人	110004314 弁理士法人青藍国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/047096	(74)代理人	100107641 弁理士 鎌田 耕一
(87)国際公開番号	WO2022/138592	(74)代理人	100174779 弁理士 田村 康晃
(87)国際公開日	令和4年6月30日(2022.6.30)	(72)発明者	丹羽 貴広 愛知県みよし市三好町東山300番地 クラレノリタケデンタル株式会社内
審査請求日	令和6年2月13日(2024.2.13)	審査官	田中 永一
(31)優先権主張番号	特願2020-211858(P2020-211858)		
(32)優先日	令和2年12月21日(2020.12.21)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 針状金属酸化物を含むジルコニア焼結体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジルコニア、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤、焼結助剤、及び針状金属酸化物を含み、前記焼結助剤が、五酸化ニオブを含み、  
五酸化ニオブの含有量が、ジルコニアと安定化剤の合計100質量部に対して、5～15質量部である、ジルコニア焼結体。

【請求項2】

前記安定化剤が、イットリアを含み、  
イットリアの含有率が、ジルコニアとイットリアの合計mol数に対して、2.5～10mol%である、請求項1に記載のジルコニア焼結体。

【請求項3】

前記針状金属酸化物が、1：3～1：55のアスペクト比（平均繊維径：平均繊維長）を有する、請求項1又は2に記載のジルコニア焼結体。

【請求項4】

前記針状金属酸化物の含有量が、ジルコニアと安定化剤の合計100質量部に対して、0質量部超10質量部以下である、請求項1～3のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

【請求項5】

ビッカース硬度が1050HV以下である、請求項1～4のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

【請求項6】

破壊靱性値が  $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

【請求項 7】

3点曲げ強さが  $500 \text{ MPa}$  以上である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

【請求項 8】

平均結晶粒径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

【請求項 9】

前記針状金属酸化物が Al、Si、Y、Ti、Zr、及び Sn からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

10

【請求項 10】

前記針状金属酸化物が Al、Si、Ti、Sn からなる群から少なくとも 1 種以上選択される、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

【請求項 11】

前記針状金属酸化物が Al 及び Ti からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

【請求項 12】

前記針状金属酸化物が  $\text{TiO}_2$  を含む、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、加工可能なジルコニア焼結体に関する。

【背景技術】

【0002】

イットリアを含むジルコニア焼結体が、近年、歯科用補綴物等の歯科材料の用途に使用されている。これらの歯科用補綴物は、多くの場合、ジルコニア粒子をプレス成形したりジルコニア粒子を含むスラリーや組成物を用いて成形したりするなどして円盤状や角柱状等の所望の形状を有するジルコニア成形体とし、次いでこれを仮焼して仮焼体（ミルblank）とし、これを目的とする歯科用補綴物の形状に切削（ミリング）した上で、さらに焼結することにより製造されている。ジルコニア焼結体は、強度に優れるものの、優れた強度を有するがゆえに、通常は硬すぎて切削加工できない。切削加工機器（ミリングバー等）の摩耗が激しい点、或いは加工負荷が増大することで切削加工装置が自動的に停止してしまうこともある。このような事情から、上記のように、完全には焼結していない仮焼体（ミルblank）の状態、目的とする歯科用補綴物の形状に切削（ミリング）した上で、さらに焼結することが一般的になされている。

30

【0003】

しかしながら、この方法では、歯科医院で、型取りをして目的の歯科用補綴物の形状に切削加工した後、目的の形状に加工された仮焼体を、別途、焼成炉を有する歯科技工所に送り、焼成炉で焼結して焼結体を得て、次いで、該焼結体を再度歯科医院に送り、歯科医院で患者の口腔内に適用してかみ合わせを確認して微調整をするという手間を要することになっていた。そのため、歯科用補綴物が患者の歯に適用されるまでには多大なる時間を要していた。このような事情から、最近では、歯科治療においては、エネルギーコストの削減のみならず、患者が何度も歯科医院に通院せずとも治療が完了することが望まれている。このような観点から、焼結体として、優れた強度を維持しつつ、切削加工できるものが検討されている（特許文献 1、2）。特許文献 1 には焼結工程を省いたジルコニア焼結体について開示されており、焼結後粒径を大きくすることで硬度を下げ、加工性を上げて

40

【0004】

50

また、特許文献2には完全焼結されたジルコニア歯冠プリフォームの形状について開示されている。記載のプリフォームは、一般的なブロック形状に比べ加工体積が減ることで、歯冠形状への機械加工を可能にしており、また加工後の焼結を必要としない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2015-127294号公報

【文献】特開2017-077454号公報

【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、焼結後の焼結体として、優れた強度を維持しつつ、切削加工できるという性質を併せ持つことは、二律背反の関係にあり、両立は困難であった。そのため、特許文献1に記載されているジルコニア焼結体は強度が低く、強度と加工性の両立はできておらず、改善の余地があった。また、特許文献2のプリフォームでは、加工自体を減らすというアプローチであり、加工性と強度の両立という課題を回避することで解決しているものの、サイズが決まっているプリフォームにするため、このサイズを超える症例には対応できず、例えば3本ブリッジに適用できない等、歯冠形状の選択性が乏しくなる問題を有するものであった。

【0007】

本発明は、強度が高く、かつ機械加工可能なジルコニア焼結体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、ジルコニアと、安定化剤と、焼結助剤と、針状金属酸化物とを含む、ジルコニア成形体を焼結させることで強度と加工性を両立したジルコニア焼結体を得られることを初めて見出した。また、これによって歯冠形状の選択性に富むジルコニア焼結体を得られることを初めて見出した。そしてこのようなジルコニア焼結体が歯科用補綴物等の歯科材料などとして特に好適であることを見出した。本発明者らはこれらの知見に基づいてさらに検討を重ねて本発明を完成させた。

【0009】

すなわち、本発明は、以下の発明に関する。

[1] ジルコニア、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤、焼結助剤、及び針状金属酸化物を含む、ジルコニア焼結体。

[2] 前記焼結助剤が、五酸化ニオブを含み、

五酸化ニオブの含有量が、ジルコニアと安定化剤の合計100質量部に対して、5～15質量部である、[1]に記載のジルコニア焼結体。

[3] 前記安定化剤が、イットリアを含み、

イットリアの含有率が、ジルコニアとイットリアの合計mol数に対して、2.5～10mol%である、[1]又は[2]に記載のジルコニア焼結体。

[4] 前記針状金属酸化物が、1:3～1:55のアスペクト比(平均繊維径:平均繊維長)を有する、[1]～[3]のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

[5] 前記針状金属酸化物の含有量が、ジルコニアと安定化剤の合計100質量部に対して、0質量部超10質量部以下である、[1]～[4]のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

[6] ピッカーズ硬度が1050HV以下である、[1]～[5]のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

[7] 破壊靱性値が5MPa・m<sup>1/2</sup>以上である、[1]～[6]のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

[8] 3点曲げ強さが500MPa以上である、[1]～[7]のいずれかに記載のジル

10

20

30

40

50

コニア焼結体。

[ 9 ] 平均結晶粒径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  である、[ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

[ 10 ] 前記針状金属酸化物が Al、Si、Y、Ti、Zr、及び Sn からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、[ 1 ] ~ [ 9 ] のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

[ 11 ] 前記針状金属酸化物が Al、Si、Ti、Sn からなる群から少なくとも 1 種以上選択される、[ 1 ] ~ [ 10 ] のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

[ 12 ] 前記針状金属酸化物が Al 及び Ti からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、[ 1 ] ~ [ 11 ] のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

[ 13 ] 前記針状金属酸化物が  $\text{TiO}_2$  を含む、[ 1 ] ~ [ 12 ] のいずれかに記載のジルコニア焼結体。 10

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、強度が高く、かつ機械加工可能なジルコニア焼結体が提供される。また、本発明によれば、機械加工可能なジルコニア焼結体の形状は自由に選択できるため、歯冠形状の選択性に富む、機械加工可能なジルコニア焼結体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例1及び2で用いた針状金属酸化物の走査型電子顕微鏡の観察写真である。

【図2】比較例1で用いた金属酸化物の走査型電子顕微鏡の観察写真である。 20

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明は、ある実施形態として、ジルコニア、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤、焼結助剤、及び針状金属酸化物を含む、ジルコニア成形体を含む。該ジルコニア成形体を用いることにより、強度と加工性を両立したジルコニア焼結体を得ることができる。以下、本発明の実施形態として、まずジルコニア焼結体について説明する。本発明は、ジルコニア、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤（以下、「安定化剤」と称することがある）、焼結助剤、及び針状金属酸化物を含む、ジルコニア焼結体に関する。以下の記載は本発明を限定するものではない。ジルコニア焼結体とは、例えば、ジルコニア粒子（粉末）同士が焼結状態に至ったものを意味する。ジルコニア焼結体の相対密度は  $99.5\%$  以上であることが好ましい。相対密度は、理論密度に対する、アルキメデス法で測定した実測密度の割合として算出することができる。相対密度は、顆粒を特定型に充填し、圧力で特定形状にした成形体において、前記成形体を高温で焼結した焼結体の密度  $d_1$  を、理論的に（内部に空隙を含まない）ジルコニア密度  $d_2$  で割った値を意味する。なお、本発明において、各数値範囲（各成分の含有量、各要素（平均繊維径、平均繊維長、アスペクト比等）、及び各物性（3点曲げ強さ、ピッカース硬度、モース硬度、破壊靱性値等））の上限値及び下限値は適宜組み合わせ可能である。 30

【0013】

〔ジルコニア焼結体〕

本発明のジルコニア焼結体の平均結晶粒径は特に制限は無いが、加工性と強度の両立の観点から  $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  が好ましい。ジルコニア焼結体における平均結晶粒径は  $1 \mu\text{m}$  未満の場合には加工性が低下する。また、ジルコニア焼結体における平均結晶粒径は  $10 \mu\text{m}$  以上の場合には強度が低下する。強度と加工性を両立したジルコニア焼結体が得られることなどから、ジルコニア焼結体における平均結晶粒径は、 $1 \mu\text{m}$  以上であることが好ましく、 $1.5 \mu\text{m}$  以上であることがより好ましく、 $2 \mu\text{m}$  以上であることがさらに好ましい。また、ジルコニア焼結体における平均結晶粒径は、 $10 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $8 \mu\text{m}$  以下であることがより好ましく、 $6 \mu\text{m}$  以下であることがさらに好ましい。なお、ジルコニア焼結体における平均結晶粒径は、ジルコニア焼結体表面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を撮影し、その撮影画像内にある任意の粒子を 100 個選択し、各々の円相当径（同一面積の真円の直径）の平均値として求めることができる。 40

10

20

30

40

50

## 【0014】

本発明のジルコニア焼結体は安定化剤を含む。安定化剤としては、例えば、酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、イットリア ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ )、酸化スカンジウム ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )、酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、酸化エルビウム ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ )、酸化プラセオジウム ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ )、酸化サマリウム ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ )、酸化ユウロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) 及び酸化ツリウム ( $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ) 等の酸化物が挙げられ、強度及び透光性の点から、イットリアが好ましい。該安定化剤の含有率は、 $0.1 \sim 18 \text{ mol } \%$  が好ましく、 $1 \sim 15 \text{ mol } \%$  がより好ましく、 $2 \sim 10 \text{ mol } \%$  がさらに好ましい。安定化剤の含有率は、ジルコニアと安定化剤の合計  $\text{mol}$  数に対する安定化剤の  $\text{mol}$  数の割合 ( $\text{mol } \%$ ) を意味する。ジルコニア焼結体中の安定化剤の含有率は、例えば、誘導結合プラズマ (ICP: Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析、蛍光 X 線分析等によって測定することができる。

10

## 【0015】

ある好適な実施形態としては、安定化剤が、イットリアを含み、イットリアの含有率が、 $2.5 \sim 10 \text{ mol } \%$  である、ジルコニア焼結体が挙げられる。ジルコニア焼結体におけるイットリアの含有率が  $2.5 \text{ mol } \%$  未満の場合には結晶相が単斜晶系になり緻密な焼結体を得られない。また、ジルコニア焼結体におけるイットリアの含有率が  $10 \text{ mol } \%$  を超える場合には強度が低下する。強度が優れた緻密なジルコニア焼結体を得られることなどから、ジルコニア焼結体におけるイットリアの含有率は、 $2.5 \text{ mol } \%$  以上であることが好ましく、透光性に優れる点から、 $3.5 \text{ mol } \%$  以上であることがより好ましく、 $4.5 \text{ mol } \%$  以上であることがさらに好ましい。また、ジルコニア焼結体におけるイットリアの含有率は、 $10 \text{ mol } \%$  以下であることが好ましく、 $8.5 \text{ mol } \%$  以下であることがより好ましく、強度に優れる点から、 $7.0 \text{ mol } \%$  以下であることがさらに好ましい。強度をより重視する実施形態においては、 $6.5 \text{ mol } \%$  以下であってもよい。なお、ジルコニア焼結体におけるイットリアの含有率は、ジルコニアとイットリアの合計  $\text{mol}$  数に対するイットリアの  $\text{mol}$  数の割合 ( $\text{mol } \%$ ) を意味する。

20

## 【0016】

本発明のジルコニア焼結体は焼結助剤を含む。焼結助剤としては、五酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、五酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) 等が挙げられ、安定化剤及び針状金属酸化物と組み合わせた際の強度と加工性の両立の点から、五酸化ニオブが好ましい。ある好適な実施形態としては、焼結助剤が、五酸化ニオブを含み、五酸化ニオブの含有量が、ジルコニアと安定化剤の合計  $100$  質量部に対して、 $5 \sim 15$  質量部である、ジルコニア焼結体が挙げられる。ジルコニア焼結体における五酸化ニオブの含有量がジルコニアと安定化剤の合計  $100$  質量部に対して  $5$  質量部未満の場合には加工性が低下する。また、ジルコニア焼結体における五酸化ニオブの含有量がジルコニアと安定化剤の合計  $100$  質量部に対して  $15$  質量部を超える場合には結晶相が単斜晶系になり緻密な焼結体を得られない。加工性が優れた緻密なジルコニア焼結体を得られることなどから、ジルコニア焼結体における五酸化ニオブの含有量は、 $5$  質量部以上であることが好ましく、 $6.5$  質量部以上であることがより好ましく、 $8$  質量部以上であることがさらに好ましい。また、ジルコニア焼結体における五酸化ニオブの含有量は、 $15$  質量部以下であることが好ましく、 $13.5$  質量部以下であることがより好ましく、 $12$  質量部以下であることがさらに好ましい。

30

40

## 【0017】

本発明のジルコニア焼結体は針状金属酸化物を含む。ジルコニア焼結体が針状金属酸化物を含むことにより、安定化剤及び焼結助剤 (好適には五酸化ニオブ) と組み合わせた際に、焼結体としての加工性を維持しつつ、強度を向上させることができる。針状金属酸化物の種類に特に制限はなく、 $1$  種又は  $2$  種以上を用いることができる。針状金属酸化物は、図 1 にみられるような構造を有する。なお、本発明において、アスペクト比とは、長軸 ( $D$ ) と短軸 ( $d$ ) との比  $d : D$  である。以下、針状金属酸化物の長軸 ( $D$ ) を平均繊維長、短軸 ( $d$ ) を平均繊維径とする。平均繊維長及び平均繊維径は、SEM による撮影画像から画像解析装置を用いて算出できる。また、平均繊維長及び平均繊維径は、レーザー

50

回折式粒子径分布測定装置を用いても算出できる。

【0018】

針状金属酸化物のアスペクト比（平均繊維径：平均繊維長）としては、特に限定されないが、安定化剤及び焼結助剤（好適には五酸化ニオブ）と組み合わせた際に、焼結体としての加工性を維持しつつ強度をより向上できる点から、1：3以上が好ましく、1：5以上がより好ましく、1：10以上がさらに好ましい。また、針状金属酸化物のアスペクト比としては、安定化剤及び焼結助剤（好適には五酸化ニオブ）と組み合わせた際に、焼結体としての加工性を維持しつつ強度をより向上できる点から、1：55以下が好ましく、1：45以下がより好ましく、1：35以下がさらに好ましい。

【0019】

針状金属酸化物の平均繊維長としては、安定化剤及び焼結助剤（好適には五酸化ニオブ）と組み合わせた際に、焼結体としての加工性を維持しつつ強度をより向上できる点から、0.5 μm以上が好ましく、0.75 μm以上がより好ましく、1 μmがさらに好ましい。また、針状金属酸化物の平均繊維長としては、安定化剤及び焼結助剤（好適には五酸化ニオブ）と組み合わせた際に、焼結体としての加工性を維持しつつ強度をより向上できる点から、15 μm以下が好ましく、13.5 μm以下がより好ましく、12 μm以下がさらに好ましい。

【0020】

針状金属酸化物の平均繊維径としては、安定化剤及び焼結助剤（好適には五酸化ニオブ）と組み合わせた際に、焼結体としての加工性を維持しつつ強度をより向上できる点から、0.01 μm以上が好ましく、0.03 μm以上がより好ましく、0.05 μmがさらに好ましい。また、針状金属酸化物の平均繊維径としては、安定化剤及び焼結助剤（好適には五酸化ニオブ）と組み合わせた際に、焼結体としての加工性を維持しつつ強度をより向上できる点から、3 μm以下が好ましく、2 μm以下がより好ましく、1 μm以下がさらに好ましい。

【0021】

針状金属酸化物としては、針状の構造を有する無機金属酸化物であれば、特に限定されないが、例えば、Al、Si、Y、Ti、Zr、Snなどの針状金属酸化物が挙げられる。これらの針状金属酸化物は金属元素のうち1種を単独で含んでもよく、2種以上を含んでもよい。例えば、針状金属酸化物は、前記金属元素を2種以上含む複合酸化物であってもよい。また、本発明のジルコニア焼結体は針状金属酸化物と針状以外の形状を有する金属酸化物を併用していてもよい。これらの針状金属酸化物を構成する金属元素は、本発明の効果がより顕著に奏されることなどから、Al、Si、Ti、Snが好ましく、Al、Tiがより好ましく、Tiがさらに好ましい。針状金属酸化物としては、例えば、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が挙げられる。針状金属酸化物は、市販品を使用することもできる。市販品としては、例えば、FTL-100、FTL-200、FTL-300等のFTLシリーズ（石原産業株式会社製）等の針状酸化チタン；セラシユール BMIシリーズ等の針状アルミナフィラー等が挙げられる。

【0022】

ジルコニア焼結体における針状金属酸化物の含有量に特に制限はなく、針状金属酸化物の種類などに応じて適宜調整することができるが、強度の観点から、ジルコニアと安定化剤の合計100質量部に対して、0質量部超であることが好ましく、0.3質量部以上であることがより好ましく、0.5質量部以上であることがさらに好ましい。また、ジルコニア焼結体における針状金属酸化物の含有量は、ジルコニアと安定化剤の合計100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、6質量部以下であることがより好ましく、3質量部以下であることがさらに好ましい。当該含有量が上記下限以上及び上記上限以下であることにより、強度を向上させることができる。

【0023】

本発明のジルコニア焼結体は蛍光剤を含んでもよい。ジルコニア焼結体が蛍光剤を含むことにより蛍光性を有する。蛍光剤の種類に特に制限はなく、いずれかの波長の光で蛍光

10

20

30

40

50

を発することのできるもののうちの1種又は2種以上を用いることができる。このような蛍光剤としては金属元素を含むものが挙げられる。当該金属元素としては、例えば、Ga、Bi、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Tmなどが挙げられる。蛍光剤はこれらの金属元素のうちの1種を単独で含んでいてもよく、2種以上を含んでいてもよい。これらの金属元素の中でも、本発明の効果がより顕著に奏されることなどから、Ga、Bi、Eu、Gd、Tmが好ましく、Bi、Euがより好ましい。本発明のジルコニア焼結体を製造する際に使用される蛍光剤としては、例えば、上記金属元素の酸化物、水酸化物、酢酸塩、硝酸塩などが挙げられる。また蛍光剤は、 $Y_2SiO_5:Ce$ 、 $Y_2SiO_5:Tb$ 、 $(Y,Gd,Eu)BO_3$ 、イットリア： $Eu$ 、 $YAG:Ce$ 、 $ZnGa_2O_4:Zn$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ などであってもよい。

10

**【0024】**

ジルコニア焼結体における蛍光剤の含有率に特に制限はなく、蛍光剤の種類やジルコニア焼結体の用途などに応じて適宜調整することができるが、歯科用補綴物として好ましく使用できるなどの観点から、ジルコニア焼結体に含まれるジルコニアの質量に対して、蛍光剤に含まれる金属元素の酸化物換算で、0.001質量%以上であることが好ましく、0.005質量%以上であることがより好ましく、0.01質量%以上であることがさらに好ましい。また、ジルコニア焼結体における蛍光剤の含有率は、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることがさらに好ましい。当該含有率が上記下限以上であることにより、ヒトの天然歯と比較しても蛍光性に劣ることがなく、また、当該含有率が上記上限以下であることにより、透光性や強度の低下を抑制することができる。

20

**【0025】**

本発明のジルコニア焼結体は着色剤を含んでいてもよい。ジルコニア焼結体が着色剤を含むことにより着色されたジルコニア焼結体となる。着色剤の種類に特に制限はなく、セラミックスを着色するために一般的に使用される公知の顔料や、公知の歯科用の液体着色剤などを用いることができる。着色剤としては金属元素を含むものなどが挙げられ、具体的には、鉄、バナジウム、プラセオジウム、エルビウム、クロム、ニッケル、マンガン等の金属元素を含む酸化物、複合酸化物、塩などが挙げられる。また、市販されている着色剤を用いることもできる。市販品としては、例えば、Zirkonzahn社（イタリア）製のColour Liquid Prettan（登録商標）などを用いることもできる。ジルコニア焼結体は1種の着色剤を含んでいてもよいし、2種以上の着色剤を含んでいてもよい。

30

**【0026】**

ジルコニア焼結体における着色剤の含有率に特に制限はなく、着色剤の種類やジルコニア焼結体の用途などに応じて適宜調整することができるが、歯科用補綴物として好ましく使用できるなどの観点から、ジルコニア焼結体に含まれるジルコニアの質量に対して、着色剤に含まれる金属元素の酸化物換算で、0.001質量%以上であることが好ましく、0.005質量%以上であることがより好ましく、0.01質量%以上であることがさらに好ましい。また、ジルコニア焼結体における着色剤の含有率は、5質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましく、0.1質量%以下、さらには0.05質量%以下であってもよい。

40

**【0027】**

本発明のジルコニア焼結体は透光性調整剤を含んでいてもよい。具体的な透光性調整剤としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化チタン、二酸化ケイ素、ジルコン、リチウムシリケート、リチウムジシリケートなどが挙げられる。ただし、透光性調整剤としては、針状構造を有する金属酸化物を除く。ジルコニア焼結体は1種の透光性調整剤を含んでいてもよいし、2種以上の透光性調整剤を含んでいてもよい。

**【0028】**

ジルコニア焼結体における透光性調整剤の含有率に特に制限はなく、透光性調整剤の種類やジルコニア焼結体の用途などに応じて適宜調整することができるが、歯科用補綴物と

50

して好ましく使用できるなどの観点から、ジルコニア焼結体に含まれるジルコニアの質量に対して0.1質量%以下であることが好ましい。

【0029】

本発明のジルコニア焼結体はジルコニア粉末の成形体を焼結することで得られる。当該ジルコニア粉末に含まれるジルコニア粒子の平均一次粒子径は特に制限は無いが、焼結体の加工性及び強度の観点から0.07 $\mu\text{m}$ ~0.25 $\mu\text{m}$ が好ましい。ジルコニア粒子の平均一次粒子径は0.07 $\mu\text{m}$ 未満の場合には焼結体の加工性が低下する。また、ジルコニア粒子の平均一次粒子径は0.25 $\mu\text{m}$ 超の場合には焼結体の強度が低下する。焼結体の加工性及び強度を両立したジルコニア焼結体を得られることなどから、ジルコニア粒子の平均一次粒子径は、0.07 $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、0.1 $\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、ジルコニア粒子の一次粒子径は、0.25 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0.2 $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。ジルコニア粒子の平均一次粒子径は、レーザー回折散乱法を用いた測定により求めることができる。レーザー回折散乱法は、具体的に例えば、レーザー回折式粒子径分布測定装置(SALD-2300:株式会社島津製作所製)により、0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒に用いて体積基準で測定することができる。

10

【0030】

本発明のジルコニア粒子の調製方法に特に制限はなく、例えば、粗粒子を粉砕して微粉化するブレイクダウンプロセス、原子ないしイオンから核形成及び成長過程により合成するビルディングアッププロセスなどを採用することができる。このうち、高純度の微細なジルコニア粒子を得るためには、ビルディングアッププロセスが好ましい。

20

【0031】

ブレイクダウンプロセスは、例えば、ボールミルやビーズミルなどで粉砕することにより行うことができる。この際、微小サイズの粉砕メディアを使用することが好ましく、例えば、100 $\mu\text{m}$ 以下の粉砕メディアを使用することが好ましい。またジルコニア粒子を粉砕後に分級することが好ましい。

【0032】

一方、ビルディングアッププロセスとしては、例えば、蒸気圧の高い金属イオンの酸素酸塩又は有機金属化合物を気化させながら熱分解して酸化物を析出させる気相熱分解法；蒸気圧の高い金属化合物の気体と反応ガスとの気相化学反応により合成を行う気相反応法；原料を加熱し気化させ、所定圧力の不活性ガス中で急冷することにより蒸気を微粒子状に凝縮させる蒸発濃縮法；融液を小液滴として冷却固化して粉末とする融液法；溶媒を蒸発させ液中濃度を高め過飽和状態にして析出させる溶媒蒸発法；沈殿剤との反応や加水分解により溶質濃度を過飽和状態とし、核生成-成長過程を経て酸化物や水酸化物等の難溶性化合物を析出させる沈殿法などが挙げられる。

30

【0033】

沈殿法はさらに、化学反応により沈殿剤を溶液内で生成させ、沈殿剤濃度の局所的不均一をなくす均一沈殿法；液中に共存する複数の金属イオンを沈殿剤の添加によって同時に沈殿させる共沈法；金属塩溶液、金属アルコキシド等のアルコール溶液から加水分解によって酸化物又は水酸化物を得る加水分解法；高温高压の流体から酸化物又は水酸化物を得るソルボサーマル合成法などに細別され、ソルボサーマル合成法は、水を溶媒として用いる水熱合成法、水や二酸化炭素等の超臨界流体を溶媒として用いる超臨界合成法などにさらに細別される。

40

【0034】

いずれのビルディングアッププロセスについても、より微細なジルコニア粒子を得るために析出速度を速めることが好ましい。また得られたジルコニア粒子を分級することが好ましい。

【0035】

ビルディングアッププロセスにおけるジルコニウム源としては、例えば、硝酸塩、酢酸塩、塩化物、アルコキシドなどを用いることができ、具体的には、オキシ塩化ジルコニウ

50

ム、酢酸ジルコニウム、硝酸ジルコニルなどを用いることができる。

【0036】

イットリウム源としては、例えば、硝酸塩、酢酸塩、塩化物、アルコキシドなどを用いることができ、具体的には、塩化イットリウム、酢酸イットリウム、硝酸イットリウムなどを用いることができる。

【0037】

本発明のジルコニア焼結体は当該ジルコニア粉末の成形体、もしくは仮焼体を焼結することで得られる。当該ジルコニア粉末はジルコニア粒子を含むスラリーを乾燥することで得られるが、乾燥方法に特に制限は無く、例えば、噴霧乾燥（スプレードライ）、超臨界乾燥、凍結乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥などを採用することができる。このうち、乾燥時に粒子同士の凝集を抑制することができより緻密なジルコニア焼結体を得ることができることなどから、噴霧乾燥、超臨界乾燥及び凍結乾燥のうちのいずれかが好ましく、噴霧乾燥及び超臨界乾燥のうちのいずれかがより好ましく、噴霧乾燥がさらに好ましい。

10

【0038】

乾燥に供されるジルコニア粒子を含むスラリーは、分散媒に特に制限は無いが、均一に分散する観点から水、もしくは有機溶剤などを分散媒に用いることができるが、環境負荷の観点から水が好ましい。

【0039】

本発明のジルコニア焼結体はジルコニア成形体を焼結することで得られる。当該ジルコニア成形体は、ジルコニア粉末をプレス成形することで製造してもよく、プレス成形の具体的な方法に特に制限はなく、公知のプレス成形機を用いて行うことができる。プレス成形の具体的な方法としては、例えば、一軸プレスなどが挙げられる。また、得られるジルコニア成形体の密度を上げるため、一軸プレスした後にCIP（Cold Isostatic Pressing；冷間等方圧加圧）処理をさらに施すことが好ましい。

20

【0040】

本発明のジルコニア仮焼体はジルコニア成形体を仮焼することで得られる。当該ジルコニア仮焼体の製造方法としては、例えば、本発明のジルコニア成形体を200 以上1200 未満で仮焼する工程を含む製造方法が好ましい。仮焼温度は、目的とするジルコニア仮焼体が容易に得られるなどの観点から、200 以上であることが好ましく、300 以上であることがより好ましく、500 以上であることがさらに好ましい。また、仮焼温度は、1200 以下であることが好ましく、1150 以下であることがより好ましく、1100 以下であることがさらに好ましい。ジルコニア仮焼体とは、例えば、ジルコニア粒子（粉末）が完全には焼結していない状態でブロック化した半焼結体を意味する。

30

【0041】

本発明のジルコニア成形体を仮焼する際、昇温速度に特に制限はないが、0.1 /分以上であることが好ましく、0.2 /分以上であることがより好ましく、0.5 /分以上であることがさらに好ましい。また、昇温速度は、50 /分以下であることが好ましく、30 /分以下であることがより好ましく、20 /分以下であることがさらに好ましい。昇温速度が上記下限以上であることにより生産性が向上する。また、昇温速度が上記上限以下であることにより、ジルコニア成形体における内部と外部の体積差を抑制でき、また、ジルコニア成形体が有機物を含む場合に当該有機物の急激な分解を抑制できてクラックや破壊を抑制することができる。

40

【0042】

本発明のジルコニア焼結体はジルコニア成形体、及び本発明のジルコニア仮焼体を常圧下ないし非加圧下において焼結させた焼結体（ジルコニア一次焼結体）のみならず、HIP（Hot Isostatic Pressing；熱間等方圧加圧）によって焼結させてもよい。また、ジルコニア一次焼結体を、さらにHIP処理してもよい。

【0043】

本発明のジルコニア焼結体は当該ジルコニア成形体を焼結する際、及び当該ジルコニア

50

仮焼体を焼結する際のいずれにおいても、焼結温度に特に制限はないが、加工性及び強度が良好な焼結体を得ることができることなどから、焼結温度は、1350 以上であることが好ましく、1450 以上であることがより好ましく、1500 以上であることがさらに好ましい。また、焼結温度は、1800 以下であることが好ましく、1700 以下であることがより好ましく、1650 以下であることがさらに好ましい。

【0044】

本発明のジルコニア焼結体は当該ジルコニア成形体を焼結する際、及び当該ジルコニア仮焼体を焼結する際のいずれにおいても、昇温速度に特に制限はないが、0.1 /分以上であることが好ましく、0.2 /分以上であることがより好ましく、0.5 /分以上であることがさらに好ましい。また、昇温速度は、50 /分以下であることが好ましく、30 /分以下であることがより好ましく、20 /分以下であることがさらに好ましい。昇温速度が上記下限以上であることにより生産性が向上する。また、昇温速度が上記上限以下であることにより、ジルコニア成形体やジルコニア仮焼体における内部と外部の体積差を抑制でき、また、ジルコニア成形体が有機物を含む場合に当該有機物の急激な分解を抑制できてクラックや破壊を抑制することができる。

10

【0045】

本発明のジルコニア焼結体は当該ジルコニア成形体を焼結する際、及び当該ジルコニア仮焼体を焼結する際のいずれにおいても、焼結時間に特に制限はないが、目的とするジルコニア焼結体を生産性よく効率的に安定して得ることができることなどから、焼結時間は、5分以上であることが好ましく、8分以上であることがより好ましく、10分以上であることがさらに好ましい。また、焼結時間は、10時間以下であることが好ましく、7時間以下であることがより好ましく5時間以下であることがさらに好ましい。

20

【0046】

本発明のジルコニア焼結体は当該ジルコニア成形体をHIP処理する際、当該ジルコニア仮焼体をHIP処理する際、及び当該ジルコニア一次焼結体をHIP処理する際のいずれにおいても、HIP温度に特に制限は無いが、強度が高い緻密な焼結体を得ることができることなどから、HIP温度は、1000 以上であることが好ましく、1200 以上であることがより好ましく、1300 以上であることがさらに好ましい。また、HIP温度は、1700 以下であることが好ましく、1650 以下であることがより好ましく、1600 以下であることがさらに好ましい。

30

【0047】

本発明のジルコニア焼結体は当該ジルコニア成形体をHIP処理する際、当該ジルコニア仮焼体をHIP処理する際、及び当該ジルコニア一次焼結体をHIP処理する際のいずれにおいても、昇温速度に特に制限はないが、0.1 /分以上であることが好ましく、0.2 /分以上であることがより好ましく、0.5 /分以上であることがさらに好ましい。また、昇温速度は、50 /分以下であることが好ましく、30 /分以下であることがより好ましく、20 /分以下であることがさらに好ましい。昇温速度が上記下限以上であることにより生産性が向上する。また、昇温速度が上記上限以下であることにより、ジルコニア成形体やジルコニア仮焼体やジルコニア一次焼結体における内部と外部の体積差を抑制でき、また、ジルコニア成形体が有機物を含む場合に当該有機物の急激な分解を抑制できてクラックや破壊を抑制することができる。

40

【0048】

本発明のジルコニア焼結体は当該ジルコニア成形体をHIP処理する際、当該ジルコニア仮焼体をHIP処理する際、及び当該ジルコニア一次焼結体をHIP処理する際のいずれにおいても、HIP圧力に特に制限は無いが、強度が高い緻密な焼結体を得ることができることなどから、HIP圧力は、100 MPa以上であることが好ましく、125 MPa以上であることがより好ましく、130 MPa以上であることがさらに好ましい。また、HIP圧力は、200 MPa以下であることが好ましく、185 MPa以下であることがより好ましく、170 MPa以下であることがさらに好ましい。

【0049】

50

本発明のジルコニア焼結体は当該ジルコニア成形体をHIP処理する際、当該ジルコニア仮焼体をHIP処理する際、及び当該ジルコニア一次焼結体をHIP処理する際のいずれにおいても、HIP時間に特に制限は無いが、強度が高い緻密な焼結体を得ることができることなどから、HIP時間は、5分以上であることが好ましく、10分以上であることがより好ましく、30分以上であることがさらに好ましい。また、HIP時間は、10時間以下であることが好ましく、6時間以下であることがより好ましく、3時間以下であることがさらに好ましい。

#### 【0050】

本発明のジルコニア焼結体は当該ジルコニア成形体をHIP処理する際、当該ジルコニア仮焼体を焼結する際、及び当該ジルコニア一次焼結体をHIP処理する際のいずれにおいても、圧力媒体に特に制限は無いが、ジルコニアへの影響が低い観点から、圧力媒体は、酸素、及び不活性ガス（例えば窒素、アルゴン等）からなる群から選ばれる少なくとも1種を選択する。

10

#### 【0051】

本発明のジルコニア焼結体は強度に優れる。本発明のジルコニア焼結体の3点曲げ強さは、500MPa以上であることが好ましく、530MPa以上であることがより好ましく、540MPa以上であることがさらに好ましい。本発明のジルコニア焼結体がこのような3点曲げ強さを有することで、例えば歯科用補綴物として用いた際に口腔内での破折などを抑制することができる。当該3点曲げ強さの上限に特に制限はないが、当該3点曲げ強さは、例えば、2000MPa以下、さらには1500MPa以下とすることができる。なお、ジルコニア焼結体の3点曲げ強さは、ISO6872：2015に準拠して測定することができる。

20

#### 【0052】

本発明のジルコニア焼結体は高い透光性を有していることが好ましい。透光性は、 $L^*$  (W-B) で評価できる。透光性に関して、具体的には、本発明のジルコニア焼結体は、直径14mm、厚さ1.2mmにおける $L^*$  (W-B) が6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましく、10以上であることがさらに好ましい。

#### 【0053】

$L^*$  (W-B) は、白背景での明度 ( $L^*$ ) と、黒背景での明度 ( $L^*$ ) との差を意味する。具体的には、白背景での $L^*$  値 (JIS Z 8781-4：2013 測色-第4部：CIE 1976  $L^*a^*b^*$  色空間) と、黒背景での $L^*$  値の差を意味する。白背景とは、JIS K 5600-4-1：1999第4部第1節に記載の隠ぺい率試験紙の白部を意味し、黒背景とは、前記隠ぺい率試験紙の黒部を意味する。当該 $L^*$  (W-B) が上記のような範囲内であることにより、透光性の高いジルコニア焼結体が得られる。当該 $L^*$  (W-B) の上限に特に制限はないが、例えば、30以下、審美性の点から、さらには25以下とすることができる。なお、ジルコニア焼結体の直径14mm、厚さ1.2mmにおける $L^*$  (W-B) は分光測色計を用いて測定でき、試料の表面に接触液を塗布した後、例えば、歯科用測色装置 (「クリスタルアイ CE100-CE/JP」、7band LED光源、解析ソフト「クリスタルアイ」(オリンパス株式会社製)) を用い、測定した。接触液としては、例えば、測定波長589nm (ナトリウムD線) で測定した屈折率nDが1.60のものを使用することができる。

30

40

#### 【0054】

本発明のジルコニア焼結体は加工性に優れる。本発明のジルコニア焼結体の加工性は、例えば硬度によって決定される。本発明に係るジルコニア焼結体の硬度の測定方法は特に制限はないが、例えば10段階モース硬度計によって測定できる。本発明のジルコニア焼結体のモース硬度は、9.5以下であることが好ましく、8.5以下であることがより好ましい。本発明のジルコニア焼結体がこのようなモース硬度を有することで、良好な加工性を発現する。当該モース硬度は、歯科修復物の口腔内での破壊を抑制する観点から、3.5以上であることが好ましく、4.5以上であることがより好ましい。

#### 【0055】

50

本発明のジルコニア焼結体は加工性に優れる。本発明のジルコニア焼結体の加工性は、例えばビッカース硬度によって決定される。本発明のジルコニア焼結体のビッカース硬度の測定方法はビッカース硬度計によって測定できる。本発明のジルコニア焼結体のビッカース硬度は、1200HV以下であることが好ましく、1050HV以下であることがより好ましく、950HV以下であることがさらに好ましい。本発明のジルコニア焼結体がこのようなビッカース硬度を有することで、良好な加工性を発現する。当該ビッカース硬度は、歯科修復物の口腔内での破壊を抑制する観点から、150HV以上であることが好ましく、300HV以上であることがより好ましく、500HV以上であることがさらに好ましい。なお、ジルコニア焼結体のビッカース硬度は、JIS Z 2244:2009に準拠して測定することができる。ビッカース硬度は、例えば、マイクロ/マクロビッカース硬さ試験機（商品名「FALCON 509FA」、株式会社イノバテスト・ジャパン製）を用いて、荷重5kgfにて30秒保持し、HV値を算出することができる。例えば、 $n = 10$ の平均値とすることができる。

10

## 【0056】

本発明のジルコニア焼結体は加工性に優れる。本発明のジルコニア焼結体の加工性は、例えば破壊靱性値によっても決定される。本発明に係るジルコニア焼結体の破壊靱性値の測定方法は特に制限はないが、例えば圧子圧入法（IF法：Indentation-Fracture法）によって測定できる。本発明のジルコニア焼結体の破壊靱性値は、 $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることが好ましく、 $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることがより好ましく、 $7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることがさらに好ましい。本発明のジルコニア焼結体がこのような破壊靱性値を有することで、より良好な加工性を発現する。当該破壊靱性値の上限に特に制限はないが、当該破壊靱性値は、例えば、 $10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、さらには $15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上とすることができる。なお、ジルコニア焼結体の破壊靱性値は、JIS R 1607:2015に準拠して測定することができる。

20

## 【0057】

本発明のジルコニア焼結体は歯科用コンピュータ支援設計・製造ユニットを用いて歯冠形状へ加工することができる。歯科用コンピュータ支援設計・製造ユニットを用いた歯科修復物の加工方法は例えば乾式切削、湿式切削、湿式研削の方法を選択することができるが、加工効率の観点から、本発明のジルコニア焼結体は湿式研削が好ましい。本発明のジルコニア焼結体の加工については、市販の歯科用コンピュータ支援設計・製造ユニットを何ら制限なく用いることができ、例えばCEREC MC XL（デンツプライシロナ株式会社製）、CEREC Primemill（デンツプライシロナ株式会社製）やDWX-42W（ローランド ディー・ジー・株式会社製）を用いることができる。

30

## 【0058】

## 〔ジルコニア焼結体の用途〕

本発明のジルコニア焼結体は、形状が限定されず、円盤状や角柱状等の形状であってもよい。加工性にも優れるため、用途に応じて、形状を選択でき、歯冠形状の選択性に優れる。本発明のジルコニア焼結体の用途に特に制限はないが、本発明のジルコニア焼結体は、歯冠形状の選択性に富み、かつ強度の高い機械加工が可能であるため、歯科用補綴物等の歯科材料などとして特に好適である。

40

## 【実施例】

## 【0059】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例等によって限定されるものではない。なお、各実施例及び比較例で用いた材料の酸化物、並びに各物性の測定方法は以下のとおりである。

## 【0060】

## 〔針状金属酸化物〕

・針状金属酸化物T1：針状 $\text{TiO}_2$ 、平均繊維長：1.68 $\mu\text{m}$ 、平均繊維径：0.13 $\mu\text{m}$ 、アスペクト比（平均繊維径：平均繊維長）= 1：13

・針状金属酸化物T2：針状 $\text{TiO}_2$ 、平均繊維長：10.47 $\mu\text{m}$ 、平均繊維径：0.

50

5  $\mu\text{m}$ 、アスペクト比（平均繊維径：平均繊維長）= 1 : 2 1

・針状金属酸化物 T 3 : 針状  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、平均繊維長：2.5  $\mu\text{m}$ 、平均繊維径：0.1  $\mu\text{m}$ 、アスペクト比（平均繊維径：平均繊維長）= 1 : 2 5

[ 針状金属酸化物以外の金属酸化物 ]

・粒状金属酸化物 X 1 : 粒状  $\text{TiO}_2$ 、平均粒子径：0.3 ~ 1.0  $\mu\text{m}$

【 0 0 6 1 】

[ 平均結晶粒径 ]

ジルコニア焼結体における平均結晶粒径は、各実施例及び比較例で得られたジルコニア焼結体において、走査電子顕微鏡（商品名「VE-9800」、株式会社キーエンス製）にて表面を撮影し、その撮影画像内にある任意の粒子を100個選択し、各々の円相当径（同一面積の真円の直径）の平均値として求めた。

10

【 0 0 6 2 】

[ 透光性  $L^*$  (W - B) ]

透光性  $L^*$  (W - B) は、歯科用測色装置（「クリスタルアイ CE100 - CE / JP」、7 band LED光源、オリンパス株式会社製）、解析ソフト「クリスタルアイ」（オリンパス株式会社製）を用いて測定した、 $L^* a^* b^*$ 表色系（JIS Z 8781 - 4 : 2013）における色度（色空間）の  $L^*$  値を用いて算出した（ $n = 1$ ）。測定には直径14 mm、厚さ1.2 mmのジルコニア焼結体を用いた。焼結体の試料の背景を白色にして測定した  $L^*$  値を第1の  $L^*$  値とし、第1の  $L^*$  値を測定した同一の試料について、試料の背景を黒色にして測定した  $L^*$  値を第2の  $L^*$  値とし、第1の  $L^*$  値から第2の  $L^*$  値を控除した値を透光性を示す数値とした。試料の測定面には、屈折率  $n_D$  が1.60の接触液を塗布した。白背景とは、JIS K 5600 - 4 - 1 : 1999 第4部第1節に記載の隠ぺい率試験紙の白部を意味し、黒背景とは、前記隠ぺい率試験紙の黒部を意味する。

20

【 0 0 6 3 】

[ モース硬度 ]

モース硬度は、モース硬度計（東京サイエンス株式会社製）を用いて測定した。

【 0 0 6 4 】

[ ビッカース硬度 ]

ビッカース硬度は、マイクロ/マクロビッカース硬さ試験機（商品名「FALCON 509FA」、株式会社イノパテスト・ジャパン製）を用い、JIS Z 2244 : 2009 に準拠して荷重5 kgf にて30秒保持し、測定した。

30

【 0 0 6 5 】

[ 破壊靱性値 ]

破壊靱性値は、マイクロ/マクロビッカース硬さ試験機（商品名「FALCON 509FA」、株式会社イノパテスト・ジャパン製）を用い、JIS R 1607 : 2015 に準拠して測定した。

【 0 0 6 6 】

[ 3点曲げ強さ ]

3点曲げ強さは、幅14 mm × 長さ14 mm × 厚さ14 mmのジルコニア焼結体について、万能試験機 AGS - X（株式会社島津製作所製）を用い、ISO 6872 : 2015 に準拠して支点間距離：30 mm、クロスヘッドスピード：0.5 mm/min の条件で測定した（ $n = 3$  の平均値）。

40

【 0 0 6 7 】

[ 研削体積 ]

研削体積は各ジルコニア焼結体について、焼結体のブロック（長さ14 mm × 幅14 mm × 厚さ14 mm）を、加工開始から、加工不能により加工装置が自動的に停止するまでに研削した加工量である。歯科用コンピュータ支援設計・製造ユニットにはDWX - 42W（ローランド ディー・ジー・株式会社製）を用いて、焼結体のブロックを湿式研削方式にて加工した。加工装置が備えるミリングバーには粗研削用ミリングバーであるZGB

50

2 - 1 2 5 D (ローランド ディー・ジー・株式会社製) と仕上げ研削用ミリングバーである Z G B 2 - 5 0 D (ローランド ディー・ジー・株式会社製) を用いた。

【 0 0 6 8 】

[ 研削時間 ]

研削時間は、上記研削体積の測定における加工開始から、ブロックを削り続け、ミリングバーが摩耗し、加工負荷が大きくなることで加工装置が自動的に停止してしまうまでの時間を測定した。

【 0 0 6 9 】

[ 実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ]

まず、ジルコニア、イットリア、五酸化ニオブと、針状金属酸化物又は粒状金属酸化物が表 1 に記載の通りとなるように、混合物を作製した。次に、この混合物を水に添加してスラリーを作製し、ジルコニア粒子の平均一次粒子径が  $0.13 \mu\text{m}$  となるまでボールミルで湿式粉碎混合した。次に、粉碎後のスラリーをスプレードライヤで乾燥させジルコニア粉末を得た。得られたジルコニア粉末を用いて、直径  $14 \text{ mm}$  × 厚さ  $1.2 \text{ mm}$  のジルコニア焼結体と幅  $4 \text{ mm}$  × 長さ  $16 \text{ mm}$  × 厚さ  $1.2 \text{ mm}$  のジルコニア焼結体と、幅  $14 \text{ mm}$  × 長さ  $14 \text{ mm}$  × 厚さ  $14 \text{ mm}$  のジルコニア焼結体を得られるように、ジルコニア粉末を  $300 \text{ kg/cm}^2$  の圧力でプレス成形し、次いで  $1700 \text{ kg/cm}^2$  でさらに C I P 処理を施して、ジルコニア成形体を得た。得られたジルコニア成形体を  $1550$  で  $120$  分間焼結し、 $150 \text{ MPa}$  条件下 (使用ガス  $\text{Ar} : \text{O}_2 = 80 : 20$ )、 $1450$  で  $60$  分間 H I P 処理することで実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 に係るジルコニア焼結体を作製した。結果を表 1 に示す。実施例 1 及び 2 で使用した針状金属酸化物 T 1 の S E M 観察の結果を図 1 に示し、比較例 1 で使用した粒状金属酸化物 X 1 の S E M 観察の結果を図 2 に示す。

【 0 0 7 0 】

[ 比較例 2 ]

まず、ジルコニア、イットリアが表 1 に記載の通りとなるように、混合物を作製した。次に、この混合物を水に添加してスラリーを作製し、ジルコニア粒子の平均一次粒子径が  $0.13 \mu\text{m}$  となるまでボールミルで湿式粉碎混合した。次に、粉碎後のスラリーをスプレードライヤで乾燥させジルコニア粉末を得た。得られたジルコニア粉末を用いて、直径  $14 \text{ mm}$  × 厚さ  $1.2 \text{ mm}$  のジルコニア焼結体と、幅  $4 \text{ mm}$  × 長さ  $16 \text{ mm}$  × 厚さ  $1.2 \text{ mm}$  のジルコニア焼結体と幅  $14 \text{ mm}$  × 長さ  $14 \text{ mm}$  × 厚さ  $14 \text{ mm}$  のジルコニア焼結体を得られるように、ジルコニア粉末を  $300 \text{ kg/cm}^2$  の圧力でプレス成形し、次いで  $1700 \text{ kg/cm}^2$  でさらに C I P 処理を施して、ジルコニア成形体を得た。得られたジルコニア成形体を焼結温度  $1500$  で  $120$  分間焼結することでジルコニア焼結体を作製した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

[ 比較例 3 ]

ジルコニアとイットリアのモル比を  $94.5 : 5.5$  とし、焼結温度を  $1550$  とした以外は、比較例 2 と同様の方法でジルコニア焼結体を作製した。

【 0 0 7 2 】

[ 比較例 4 ]

比較例 2 に五酸化ニオブ  $10$  質量部を添加した以外は、比較例 2 と同様の方法でジルコニア焼結体を作製した。比較例 4 は、焼結後に、形状を維持できず崩壊したため、強度などの物性を測定できなかった。

【 0 0 7 3 】

[ 比較例 5 ]

比較例 3 に五酸化ニオブ  $10$  質量部を添加した以外は、比較例 3 と同様の方法でジルコニア焼結体を作製した。

【 0 0 7 4 】

まず、ジルコニア焼結体の透光性  $L^*(W - B)$  に関して説明する。全ての実施例及

10

20

30

40

50

び比較例は7以上の良好な  $L^*(W-B)$  を示し、特に実施例1、2、5及び比較例1、3、5は12以上の優れた  $L^*(W-B)$  を示した。

【0075】

次に、ジルコニア焼結体のモース硬度に関して説明する。全ての実施例及び比較例は9.5以下の良好なモース硬度を示し、特に実施例1、2、5及び比較例1、5は8.5以下の優れたモース硬度を示した。

【0076】

次に、ジルコニア焼結体のビッカース硬度に関して説明する。実施例1～5及び比較例1、5は1050HV以下の良好なビッカース硬度を示し、特に実施例1、2、5及び比較例1、5は950HV以下の優れたビッカース硬度を示した。一方、比較例2、3は1200HV以上のビッカース硬度を示し、加工性が劣ると推察された。

10

【0077】

次に、ジルコニア焼結体の破壊靱性値に関して説明する。実施例1～5及び比較例1、5は $5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上の良好な破壊靱性値を示し、特に実施例1、2、5及び比較例1、5は $7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上の優れた破壊靱性値を示した。一方、比較例2、3は $5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以下の破壊靱性値を示し、加工性が劣ると推察された。

【0078】

次に、ジルコニア焼結体の3点曲げ強さに関して説明する。実施例1～5及び比較例2、3は500MPa以上の良好な3点曲げ強さを示した。一方、比較例1、5は500MPa未満の3点曲げ強さを示し、口腔内における歯科修復物が破折する恐れがある。

20

【0079】

次に、ジルコニア焼結体の研削体積に関して説明する。実施例1～5及び比較例1、5は加工可能であった。特に実施例1、2、5及び比較例1、5は優れた加工性を示した。一方、比較例2、3はほとんど加工できなかった。

【0080】

30

40

50

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
組成	ZrO <sub>2</sub> [モル%]	94.5	94.5	94.5	94.5	94.5	97	94.5	97	94.5
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [モル%]	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	3	5.5	3	5.5
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [質量部]	10	10	10	10	10	—	—	10	10
	針状金属酸化物T 1 [質量部]	2.5	5	—	—	—	—	—	—	—
	針状金属酸化物T 2 [質量部]	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	粒状金属酸化物X 1 [質量部]	—	—	—	—	2.5	—	—	—	—
	針状金属酸化物T 3 [質量部]	—	—	0.5	1	—	—	—	—	—
平均結晶粒径 [μm]	5.2	6.0	2.0	2.5	5.3	5.4	0.5	1.3	—	5.2
透光性ΔL*(W-B) [—]	13	13	8	8	12	13	11	16	—	13
モース硬度 [—]	8.5	8.5	9.5	9.5	8.5	8.5	9.5	9.5	—	8.5
ビッカース硬度 [HV]	897	908	979	989	896	936	1260	1260	—	897
破壊靱性値 [MPa・m <sup>1/2</sup> ]	8.2	7.5	6.7	6.5	8.3	7.9	4.6	2.8	—	8.6
3点曲げ強さ [MPa]	565	536	665	698	541	480	1200	750	—	292
研削体積 [cm <sup>3</sup> ]	18.2	18.2	0.7	0.7	17.9	26.1	0.001	0.001	—	26.1
研削時間 [分]	280	280	11	11	275	402	0.01	0.01	—	402

表中、針状金属酸化物及び粒状金属酸化物の含有量は、ジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)とイットリア(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の合計100質量部に対する含有量(質量部)を意味する。

【産業上の利用可能性】

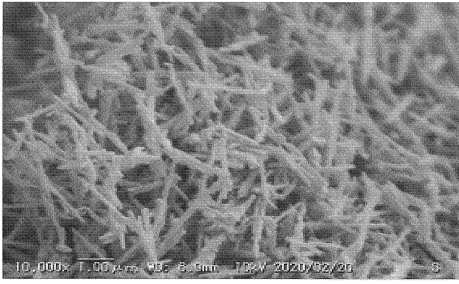
【0081】

本発明のジルコニア焼結体と当該ジルコニア焼結体の製造方法は、歯科用補綴物等の歯科用製品、フェールルやスリーブ等の光ファイバ用接続部品、各種工具(例えば、粉碎ボール、研削具)、各種部品(例えば、ネジ、ボルト・ナット)、各種センサ、エレクトロニクス用部品、装飾品(例えば、時計のバンド)等の種々の用途に利用することができる。焼結体を歯科用材料に使用する場合、例えば、コーピング、フレームワーク、クラウン、クラウンブリッジ、アバットメント、インプラント、インプラントスクリュー、インプラントフィクスチャー、インプラントブリッジ、インプラントバー、ブラケット、義歯床

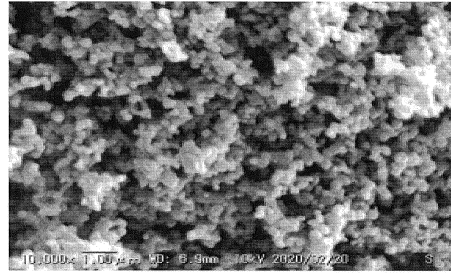
、インレー、アンレー、矯正用ワイヤー、ラミネートベニア等に使用することができる。

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2012 - 041239 (JP, A)  
特表 2018 - 505829 (JP, A)  
特開 2015 - 127294 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C04B 35/488  
C04B 35/80  
A61C 13/083  
A61K 6/15  
A61K 6/816  
A61K 6/818  
A61K 6/822  
A61K 6/824  
C01G 25/02