



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117377644 A

(43) 申请公布日 2024. 01. 09

(21) 申请号 202280036946.6

(22) 申请日 2022.05.25

(30) 优先权数据

2021-089267 2021.05.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/021371 2022.05.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/250077 JA 2022.12.01

(71) 申请人 东曹株式会社

地址 日本国山口县

(72) 发明人 下山智隆 藏本泰式

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

专利代理师 龚敏 王刚

(51) Int.Cl.

C04B 35/486 (2006.01)

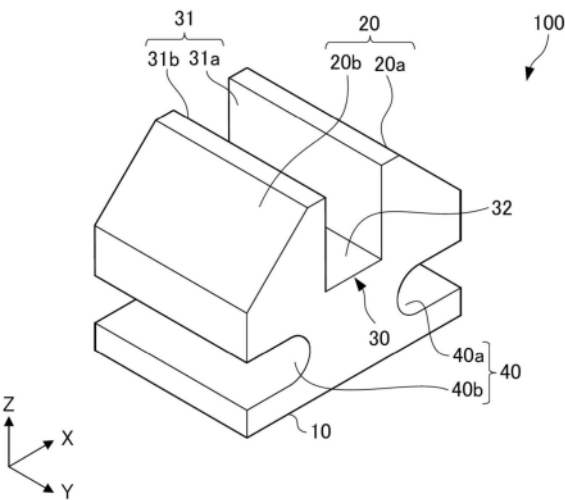
权利要求书1页 说明书19页 附图5页

(54) 发明名称

烧结体及其制造方法、以及正畸托槽

(57) 摘要

本发明提供一种兼具优异的机械强度和透光性的烧结体及其制造方法、以及正畸托槽。一种烧结体,其特征在于,包含具有立方晶晶畴和四方晶晶畴的晶粒,以固溶有稳定化元素和镧的氧化锆为基体,所述稳定化元素的含量为1mol%以上且6mol%以下,平均扭矩强度为1.00kgf·cm以上,并且,试样厚度1mm时的对波长600nm的可见光的直线透过率为35%以上。



1. 一种烧结体,其特征在于,包含具有立方晶晶畴和四方晶晶畴的晶粒,以固溶有稳定化元素和镧的氧化锆为基体,所述稳定化元素的含量为1mol %以上且6mol %以下,

所述烧结体的平均扭矩强度为1.00kgf · cm以上,并且,试样厚度1mm时的对波长600nm的可见光的直线透过率为35 %以上。

2. 根据权利要求1所述的烧结体,其中,所述烧结体的扭矩强度的偏差为0.30以下。

3. 根据权利要求1或2所述的烧结体,其中,镧含量为1mol %以上且10mol %以下。

4. 根据权利要求1或2所述的烧结体,其中,所述稳定化元素为选自由钇、铈、钙、镁以及铈组成的组中的至少一种。

5. 根据权利要求1或2所述的烧结体,其中,所述烧结体包含除镧以外的镧系元素或过渡金属中的至少一种。

6. 根据权利要求1或2所述的烧结体的制造方法,其特征在于,包含:混合工序,其中,将氧化锆原料、稳定化元素原料和镧原料混合从而得到混合粉末;成型工序,其中,将得到的混合粉末成型从而得到成型体;烧结工序,其中,将得到的成型体配置于内容器内,将该内容器配置于外容器内,并以1650℃以上的烧结温度进行烧结从而得到烧结体;以及降温工序,其中,以超过1℃/分钟的降温速度从烧结温度降温至1000℃。

7. 根据权利要求6所述的烧结体的制造方法,其中,所述外容器为碳制。

8. 一种正畸托槽,其特征在于,包含权利要求1或2中任一项所述的烧结体。

9. 一种正畸托槽,其特征在于,包含烧结体,所述烧结体包含具有立方晶晶畴和四方晶晶畴的晶粒,以固溶有稳定化元素和镧的氧化锆为基体,所述稳定化元素的含量为1mol %以上且6mol %以下,

所述正畸托槽的平均扭矩强度为1.00kgf · cm以上,并且,在140℃下进行72小时的热水处理后,试样厚度1mm时的对波长600nm的可见光的直线透过率为10 %以上。

10. 根据权利要求9所述的正畸托槽,其中,所述正畸托槽的扭矩强度的偏差为0.30以下。

烧结体及其制造方法、以及正畸托槽

技术领域

[0001] 本发明涉及烧结体及其制造方法、以及正畸托槽。

背景技术

[0002] 以氧化锆为主成分的烧结体具有透光性(以下,也称为“透光性氧化锆烧结体”),与玻璃、氧化铝相比,机械强度更优异。因此,透光性氧化锆烧结体作为以不仅需要光学特性还需要机械特性的用途为目的的原材料进行了研究。

[0003] 例如,在专利文献1中公开了作为适于牙科用材料、外装构件等的原材料的透光性氧化锆烧结体。该透光性氧化锆烧结体为含有3mol%的氧化钇的氧化锆烧结体。

[0004] 在专利文献2中公开了作为适于牙科用材料、特别是适于正畸托槽的原材料的透光性氧化锆烧结体。该透光性氧化锆烧结体为含有8mol%的氧化钇的氧化锆烧结体。

[0005] 在专利文献3中公开了使稳定剂和镧固溶于氧化锆的透光性氧化锆烧结体。

[0006] 在专利文献4中公开了不需要研磨处理等的烧结后的处理,具有高机械强度的,使稳定剂和镧固溶于氧化锆的透光性氧化锆烧结体。

现有技术文献

专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2008-050247号公报

专利文献1:日本特开2009-269812号公报

专利文献1:日本特开2017-105689号公报

专利文献1:日本特开2020-001988号公报

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0008] 专利文献3和4的透光性氧化锆烧结体与现有的透光性氧化锆烧结体和透光性氧化铝相比,透光性高,并且具有能够适用于正畸托槽的机械强度。然而,根据近年来对正畸托槽的进一步高强度化和进一步提高审美性的要求,在包含透光性氧化锆烧结体的正畸托槽中,要求更高的机械强度和透过性。

[0009] 本发明的目的在于提供一种烧结体及其制造方法、以及正畸托槽中的至少任一种,该烧结体固溶有镧、并且在控制晶粒的晶畴结构的透光性氧化锆烧结体中兼具优异的机械强度和透光性。

用于解决技术方案

[0010] 本发明人等对烧结体及其制造方法、以及正畸托槽进行了研究。其结果发现,通过在特定的烧结条件下控制被烧结物的状态,能够得到兼具优异的机械强度和透光性的烧结体和正畸托槽,从而完成了本发明。

[0011] 即,本发明如权利要求书所述,本公开的主旨如下所述。

[1]一种烧结体,其特征在于,包含具有立方晶晶畴和四方晶晶畴的晶粒,以固溶

有稳定化元素和镧的氧化锆为基体,上述稳定化元素的含量为1mol%以上且6mol%以下,平均扭矩强度为1.00kgf·cm以上,并且,试样厚度1mm时的对波长600nm的可见光的直线透过率为35%以上。

[2]根据[1]所述的烧结体,其中,扭矩强度的偏差为0.30以下。

[3]根据[1]或[2]所述的烧结体,其中,镧含量为1mol%以上且10mol%以下。

[4]根据[1]至[3]中任一项所述的烧结体,其中,上述稳定化元素为选自由钇、铈、钙、镁以及铈组成的组中的至少一种。

[5]根据[1]至[4]中任一项所述的烧结体,其包含镧以外的镧系元素或过渡金属中的至少一种。

[6]根据[1]至[5]中任一项所述的烧结体的制造方法,其特征在于,包含:混合工序,将氧化锆原料、稳定化元素原料和镧原料混合从而得到混合粉末;成型工序,将得到的混合粉末成型从而得到成型体;烧结工序,将得到的成型体配置于内容器内,将该内容器配置于外容器内,并以1650℃以上的烧结温度进行烧结从而得到烧结体;以及降温工序,以超过1℃/分钟的降温速度从烧结温度降温至1000℃。

[7]根据[6]所述的烧结体的制造方法,其中,上述外容器为碳制。

[8]一种正畸托槽,其包含[1]至[5]中任一项所述的烧结体。

[9]一种正畸托槽,其特征在于,包含烧结体,所述烧结体包含具有立方晶晶畴和四方晶晶畴的晶粒,以固溶有稳定化元素和镧的氧化锆为基体,上述稳定化元素的含量为1mol%以上且6mol%以下,

平均扭矩强度为1.00kgf·cm以上,并且,在140℃下进行72小时的热水处理后,试样厚度1mm时的对波长600nm的可见光的直线透过率为10%以上。

[10]根据[9]所述的正畸托槽,其中,扭矩强度的偏差为0.30以下。

发明效果

[0012] 通过本发明,能够提供兼具优异的机械强度和透光性的烧结体及其制造方法、以及正畸托槽中的至少任一者。

附图说明

[0013] 图1是示出正畸托槽的形状的一例的示意性立体图。

图2是示出正畸托槽的形状的一例的示意性俯视图。

图3是以面(90)切断了图2的正畸托槽而成的示意性剖视图。

图4是示出在弓丝槽底面与牙龈侧弓丝槽侧面交叉的角部具有圆弧状的曲面部分(R)的情况的图,是将角部附近放大的放大图。

图5是用于说明在正畸托槽中,换算透过率的测定中的测定试样的制作方法的一例的示意性侧视图。

图6是用于说明在正畸托槽中,换算透过率的测定中的测定试样的制作方法的一例的示意性侧视图。

图7是示出用于说明在测定正畸托槽的换算透过率时的烧结体的孔径位置的、将孔径位置附近放大的放大图。

图8是示出烧结工序中的成型体的配置的一例的示意图。

图9是示出实施例1的XRD图案的结果的图。

具体实施方式

[0014] 以下,针对本发明的烧结体,示出实施方式的一例进行说明。

[0015] 本实施方式的烧结体不仅在烧结体中包含镧(La),还是镧固溶于氧化锆的烧结体(以下也称为“镧固溶氧化锆烧结体”)。通过镧固溶,烧结体的晶粒的组织结构变得微细。

[0016] 在本实施方式的烧结体中,镧固溶于氧化锆能够通过粉末X射线衍射(以下,也称为“XRD”)图案进行确认。本实施方式的烧结体在以CuK α 射线($\lambda=0.15418\text{nm}$)为射线源的XRD测定中,具有 $2\theta=30\pm2^\circ$ 的峰(以下,也称为“主峰”)。主峰是四方晶氧化锆的XRD峰($2\theta=30.0\pm2^\circ$)和立方晶氧化锆的XRD峰($2\theta=29.6\pm2^\circ$)重复的峰,并且是烧结体的XRD图案中的衍射强度最强的XRD峰。根据主峰求出的晶格常数(Lattice Parameter)大于不固溶镧的烧结体,因此能够确认在本实施方式的烧结体中镧固溶于氧化锆。例如,在含有镧和作为稳定化元素的3mol%的钇的镧固溶氧化锆烧结体的情况下,其晶格常数变得比仅含有3mol%的钇作为稳定化元素、剩余部分包含氧化锆的烧结体的晶格常数更大。晶格常数更大可以通过在XRD图案中主峰向低角侧偏移来确认。

[0017] 进而,本实施方式的烧结体优选为实质上不包含包含镧和锆的复合氧化物以及镧氧化物(以下,也称为“镧氧化物等”)。通过不包含镧氧化物等,本实施方式的烧结体成为透光性更高的烧结体。不包含镧氧化物等可以通过在本实施方式的烧结体的XRD图案中不具有相当于氧化锆的XRD峰以外的XRD峰来确认。作为镧氧化物等,可例示 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 La_2O_3 。

[0018] 本实施方式的烧结体的镧含量优选为1mol%以上。通过含有2mol%以上的镧,晶粒中的晶畴容易变得微细。镧含量(mol%)为烧结体中的氧化物换算后的镧相对于氧化锆、氧化物换算后的稳定化元素以及氧化物换算后的镧(La_2O_3)的合计的摩尔比例。例如,在包含钇作为稳定化元素的情况下,镧的含量[mol%]只要作为 $\{\text{La}_2\text{O}_3[\text{mol}]/(\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2)[\text{mol}]\}\times 100$ 求出即可。

[0019] 为了使全部的镧固溶于氧化锆,烧结体的镧的含量优选为10mol%以下。另外,作为镧含量,优选为1mol%以上、2mol%以上或3mol%以上。另外,优选为10mol%以下、7mol%以下或6.5mol%以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此,例如,作为镧含量,可举出1mol%以上且10mol%以下,进一步可举出1mol%以上且7mol%以下,或更进一步可举出2mol%以上且10mol%以下,或更进一步可举出2mol%以上且7mol%以下,或更进一步可举出2mol%以上且6.5mol%以下,或更进一步可举出3mol%以上且6.5mol%以下。

[0020] 本实施方式的烧结体优选为不包含镧以外的镧系稀土元素。作为镧以外的镧系稀土元素,例如可举出铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)以及镥(Lu)。虽然本实施方式的烧结体优选为不包含镧以外的镧系稀土元素,但如果考虑到组成分析的测定误差,则本实施方式的烧结体中的镧以外的镧系稀土元素的含量可例示为0.6mol%以下。

[0021] 本实施方式的烧结体包含稳定化元素。稳定化元素固溶于氧化锆中。通过镧和稳定化元素固溶于氧化锆,即使在室温等的低温环境下,烧结体的晶粒(Crystal Grain)也成为包含立方晶晶畴和四方晶晶畴的状态。

[0022] 稳定化元素是具有使氧化锆稳定化的功能的元素。稳定化元素,例如优选为选自

由钇(Y)、钪(Sc)、钙(Ca)、镁(Mg)以及铈(Ce)组成的组中的至少一种,更优选为选自由钙、镁以及钇组成的组中的至少一种,进一步优选为钇。

[0023] 为了使氧化锆部分稳定化,本实施方式的烧结体中所含的稳定化元素的含量为1mol%以上且6mol%以下。作为稳定化元素的含量,优选为1mol%以上或2mol%以上。另外,优选为6mol%以下、5mol%以下、4.9mol%以下或4mol%以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此,作为稳定化元素的含量,例如优选为2mol%以上,另外,优选为5mol%以下、4.9mol%以下或4mol%以下。稳定化元素的含量优选为2mol%以上,另外,优选为5mol%以下、4.9mol%以下或4mol%以下。

需要说明的是,稳定化元素的含量(mol%)为烧结体中的稳定化元素相对于氧化锆、分别氧化物换算后的稳定化元素以及镧(La_2O_3)的合计的摩尔比例。在包含钇作为稳定化元素的情况下,稳定化元素含量[mol%]只要作为 $\{(\text{Y}_2\text{O}_3) [\text{mol}] / (\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) [\text{mol}]\} \times 100$ 求出即可。

[0024] 本实施方式的烧结体为所谓的氧化锆烧结体,为以氧化锆为基体(主成分)的烧结体。因此,只要本实施方式的烧结体中所含的稳定化元素以及镧的合计含量小于50mol%即可,优选为20mol%以下或10mol%以下,另外,优选为1mol%以上或2mol%以上。这些上限和下限可以是任意的组合。本实施方式的烧结体的氧化锆含量优选为超过50mol%、60mol%以上、80mol%以上、超过83mol%或90mol%以上。

[0025] 本实施方式的烧结体可以包含氧化铝(Al_2O_3)。通过含有氧化铝,特别是强度较高的烧结体中的透光性容易变高。在本实施方式的烧结体包含氧化铝的情况下,氧化铝含量优选为100质量ppm以上或200质量ppm以上,另外,优选为2000质量ppm以下或1000质量ppm以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此,氧化铝含量,例如优选为100质量ppm以上且2000质量ppm以下,进一步优选为200质量ppm以上且1000质量ppm以下。氧化铝的含量(质量ppm)为烧结体中的氧化物换算后的铝(Al_2O_3)相对于氧化锆、分别氧化物换算后的稳定化元素、镧(La_2O_3)以及氧化物换算后的铝(Al_2O_3)的合计质量的质量比例。在包含氧化铝和镧、包含钇作为稳定化元素的情况下,氧化铝的含量[质量ppm]只要作为 $\{\text{Al}_2\text{O}_3 [\text{g}] / (\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) [\text{g}]\} \times 1000000$ 求出即可。

[0026] 本实施方式的烧结体具有上述组成,但也可以包含不可避免的杂质。作为不可避免的杂质,可举出氧化铪(HfO_2)。需要说明的是,本实施方式中的理论密度、稳定化元素、添加成分等的含量等,在算出与组成相关的值时,作为不可避免的杂质的氧化铪(HfO_2)只要视为氧化锆(ZrO_2)进行计算即可。

[0027] 作为本实施方式的烧结体的优选组成,可举出以下的摩尔组成。

氧化锆:90mol%以上且95mol%以下

稳定化元素:2mol%以上且5mol%以下

镧:2mol%以上且6.5mol%以下

[0028] 作为本实施方式的烧结体的特别优选的组成,可举出以下的摩尔组成。

氧化锆:92mol%以上且94mol%以下

稳定化元素:2mol%以上且4mol%以下

镧:3mol%以上且5mol%以下

[0029] 上述组成中的稳定化元素优选为钇。

[0030] 本实施方式的烧结体在晶粒中具有立方晶畴和四方晶畴。通过在晶粒中包含立方晶畴和四方晶畴,不仅透光性较高,而且强度变高。在本实施方式中,晶畴是指晶粒中的微晶(Crystallite;日语:結晶子)或微晶的集合体中的至少任一者,是指同一晶体结构连续的部分。另外,立方晶畴是指晶体结构为立方晶萤石型结构的晶畴,以及四方晶畴是指晶体结构为四方晶萤石型结构的晶畴。本实施方式的烧结体在其晶粒中具有立方晶畴和四方晶畴能够通过XRD图案的Rietveld分析来确认。即,通过XRD图案的Rietveld分析,能够确认烧结体包含立方晶和四方晶。并且,通过Rietveld分析所算出的立方晶和四方晶的各自的微晶直径比晶粒直径更小,因此能够确认晶粒中包含立方晶畴和四方晶畴。需要说明的是,确认烧结体在晶粒中包含立方晶畴和四方晶畴,只要确认后述的平均微晶直径比平均晶粒直径更小即可。本实施方式的烧结体,包含具有立方晶畴和四方晶畴的晶粒,优选为包含具有立方晶畴和四方晶畴的晶粒。如此,本实施方式的烧结体,至少具有包含含有晶体结构不同的微晶的晶畴的晶粒。因此,本实施方式的烧结体,与由晶体结构仅由立方晶氧化锆构成的晶粒和晶体结构仅由四方晶氧化锆构成的晶粒所构成的烧结体不同。

[0031] 由于本实施方式的烧结体包含上述晶畴,因此其晶体结构包含立方晶萤石型结构和四方晶萤石型结构。进而,本实施方式的烧结体优选为实质上不包含单斜晶。在此,实质上不包含单斜晶是指,可举出在XRD图案中未确认到单斜晶的XRD峰。

[0032] 立方晶畴和四方晶畴的镧浓度可以相同,但在本实施方式的烧结体中,晶粒中的立方晶畴和四方晶畴各自的镧浓度可以不同,进一步立方晶畴的镧浓度可以变得比四方晶畴的镧浓度更高。在本实施方式中,各晶畴中的镧浓度能够通过透射型电子显微镜(以下,也称为“TEM”)观察中的组成分析进行观察。

[0033] 本实施方式的烧结体,根据主峰的半峰宽(以下,也称为“FWHM”)算出的平均微晶直径(Average Crystallite Size;以下,也简称为“平均微晶直径”)优选为255nm以下。在本实施方式中,平均微晶直径是不区分立方晶的微晶和四方晶的微晶所算出的。通过平均微晶直径为250nm以下,进一步为200nm以下,再进一步为150nm以下,再进一步为130nm以下,透光性容易变高。进而,通过平均微晶直径为100nm以下、进一步为60nm以下、再进一步为50nm以下、再进一步为30nm以下,可更加抑制光散射。由此,烧结体的透光性变得更高。

[0034] 优选为平均微晶直径较小,但在本实施方式的烧结体中,可举出2nm以上、进一步5nm以上、再进一步10nm以上、再进一步15nm以上。

[0035] 平均微晶直径为255nm以下,可通过在本实施方式的烧结体的XRD图案中FWHM为 0.1536° 以上来确认。因此,本实施方式的烧结体优选为FWHM为 0.1536° 以上。FWHM越大,平均微晶直径越小。例如,FWHM在平均微晶直径为250nm以下的情况为 0.154° ,在平均微晶直径为200nm以下的情况为 0.1635° 以上,在平均微晶直径为150nm以下的情况为 0.178° 以上,在平均微晶直径为130nm以下时为 0.187° 以上,以及在平均微晶直径为100nm以下的情况为 0.25° 以上。FWHM优选为 0.3° 以上,进一步优选为 0.4° 以上。另一方面,结晶性越高,XRD峰的主峰的FWHM越小,但在通常的XRD测定中能够测定的FWHM为 40° 左右。作为本实施方式的烧结体的主峰的FWHM,可举出 1° 以下,进一步可举出 0.7° 以下。

[0036] 本实施方式中的XRD图案以CuK α 射线作为射线源进行测定,作为测定条件,可举出以下的条件。

加速电流、电压:40mA • 40kV

射线源:CuK α 射线($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$)

测量模式:步进扫描

扫描条件:0.04°/秒

测定范围:2 $\theta=20^\circ$ 至80°

发散狭缝:0.5deg

散射狭缝:0.5deg

受光狭缝:0.3mm

检测器:闪烁计数器

[0037] XRD图案可使用常规的粉末X射线衍射装置(例如,UltimaIII,Rigaku公司制造)进行测定。另外,结晶性的XRD峰为在使用了常规的分析软件(例如,JADE7,MID公司制造)的XRD图案的分析中确定峰位的2 θ 而检测出的峰。作为XRD图案的分析条件,可举出以下的条件。

拟合条件:自动、使背景精密化

分散型拟Voigt函数(峰形状)

背景去除方法:拟合方式

K α 2去除方法:K α 1/K α 2比=0.497

平滑化方法:B-Spline曲线

平滑化条件:二次微分法, σ 截止值=3, χ 阈值=1.5

[0038] 需要说明的是,本实施方式的烧结体的晶粒中所含的立方晶和四方晶各自的微晶直径可通过本实施方式的烧结体的XRD图案的Rietveld分析来求出。即,通过Rietveld分析,将烧结体的XRD图案分离为源于立方晶的XRD峰和源于四方晶的XRD峰。求出分离后的各晶体结构的XRD峰的半峰宽,微晶直径根据所得到的半峰宽只要通过以下的Scherrer公式求出即可。

$$[0039] \quad D = K \times \lambda / ((\beta - B) \times \cos \theta)$$

上述式中,D为各晶体的微晶直径(nm),K为Scherrer常数(1.0), λ 为CuK α 的波长(0.15418nm), β 为半峰宽(°),B为装置常数(0.1177°),以及 θ 为XRD峰的衍射角(°)。求出半峰宽时的XRD峰是四方晶为2 $\theta=30.0 \pm 2^\circ$ 的XRD峰、以及立方晶为2 $\theta=29.6 \pm 2^\circ$ 的XRD峰。

[0040] 本实施方式的烧结体的平均晶粒直径(Average Crystal Grain Size)优选为20 μm 以上或30 μm 以上。另外,优选为100 μm 以下、90 μm 以下或60 μm 以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此,烧结体的平均晶粒直径,例如可举出20 μm 以上且100 μm 以下、30 μm 以上且90 μm 以下、进一步30 μm 以上且60 μm 以下。通过平均晶粒直径为该范围,成为透光性较高的烧结体。在本实施方式中,平均晶粒直径可通过Planimetric法来测定。

[0041] 本实施方式的烧结体优选为密度较高。密度根据稳定化元素和镧的量而不同。本实施方式的烧结体的密度可例示为6.0g/cm³以上且6.2g/cm³以下、进一步为6.0g/cm³以上且6.12g/cm³以下。

[0042] 本实施方式的烧结体,表面的算术平均粗糙度(以下,也称为“Ra”)优选为20nm以上或25nm以上。另外,优选为60nm以下或45nm以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此,表面的算术平均粗糙度例如为20nm以上且60nm以下,优选为25nm以上且45nm以下。如果

Ra超过60nm,则机械强度、特别是断裂强度变低。Ra越小越优选,但即使在实施了研磨处理等的情况下,烧结体的Ra也为20nm左右。

[0043] 本实施方式的烧结体,表面的最大高度(以下,也称为“Rz”)优选为100nm以上或300nm以上。另外,优选为1000nm以下或900nm以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此,表面的最大高度例如可举出100nm以上且1000nm以下,优选为300nm以上且900nm以下。

[0044] 本实施方式的烧结体,表面的均方根高度(以下,也称为“Rq”)优选为10nm以上或20nm以上。另外,优选为100nm以下或50nm以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此,表面的均方根高度例如可举出10nm以上且100nm以下,优选为20nm以上且50nm以下。

[0045] 在本实施方式中,Ra、Rz和Rq可以通过以JIS B 0601为基准的方法测定。

[0046] 本实施方式的烧结体优选为在其表面不具有研磨痕。通常,由于刚烧结后的烧结体的表面(也称为“烧结皮肤面”)较粗,因此通过实施研磨等的后处理而使表面平滑化。然而,通过后处理会在烧结体的表面产生研磨痕。研磨痕伴随研磨而产生,例如可举出规则的条纹状图案。与此相对,本实施方式的烧结体优选为在烧结后的状态下具有实用的平滑性,在该情况下,不具有研磨痕并满足上述的Ra、Rz和Rq。研磨痕能够通过对烧结体的表面进行SEM观察来确认。

[0047] 本实施方式的烧结体具有高透光性(Translucency)。本实施方式的烧结体,试样厚度1mm时的对波长600nm的可见光的直线透过率为35%以上。如果直线透过率较高,则成为透明性(Transparency)更高的烧结体,因此优选。本实施方式的烧结体的试样厚度1mm时的对波长600nm的可见光的直线透过率优选为40%以上,更优选为45%以上。直线透过率可例示为50%以下、进一步为48%以下。

[0048] 本实施方式的烧结体,在用作包含本实施方式的烧结体的正畸托槽(以下,也称为“托槽”)的情况下,进而,即使在作为托槽长期安装于齿列的情况下,也优选源于透光性的审美性也没有不适感。

以下,参照附图的同时对包含本实施方式的烧结体的托槽进行说明。需要说明的是,在以下的附图中,为了容易理解各构成,有时使各结构中的比例尺以及数量等与实际的结构不同。

[0049] 另外,在附图中,示出XYZ坐标系作为适宜三维正交坐标系。在XYZ坐标系中,Y轴方向设为弓丝槽的进深方向。X轴方向设为弓丝槽的宽度方向。Z轴方向设为与X轴方向和Y轴方向双方正交的方向。在X轴方向、Y轴方向以及Z轴方向的任一个方向上,都将图中所示的箭头所指的一侧设为+侧,将相反侧设为-侧。

[0050] 另外,在以下的说明中,将X轴方向的正侧(+X侧)称为“牙龈侧”,将X轴方向的负侧(-X侧)称为“咬合侧”。并且,将Z轴方向的正侧(+Z侧)称为“唇·颊侧”,将Z轴方向的负侧(-Z侧)称为“牙齿表面侧”。

进而,在以下的说明中,托槽的各构成的形状、结构等没有特别限定,能够使用所有公知的托槽中的各结构的形状、构造等。

[0051] 图1是示出正畸托槽的形状的一例的示意性立体图。

如图1所示,本实施方式的正畸托槽(100)在安装于牙冠的基座(10)上,具备在牙龈侧一咬合侧方向上相对的一对侧壁部(20)以及用于在侧壁部(20)之间保持弓丝的弓丝槽(30)。

[0052] 侧壁部(20)具有牙龈侧侧壁部(20a)和咬合侧侧壁部(20b)。进而,侧壁部(20)具有在牙龈侧—咬合侧方向上相对的一对凹部(40)。凹部(40)具有牙龈侧凹部(40a)和咬合侧凹部(40b)。

[0053] 弓丝槽(30)具有在牙龈侧—咬合侧方向上相对的一对弓丝槽侧面(31)和弓丝槽底面(32)。弓丝槽侧面(31)具有牙龈侧弓丝槽侧面(31a)和咬合侧弓丝槽侧面(31b)。

[0054] 图2是示出正畸托槽的形状的一例的示意性俯视图。面(90)是与弓丝槽进深方向正交且将弓丝槽进深宽度二等分的面。图3是以面(90)切断了图2的正畸托槽而成的剖视图。

[0055] 如图3所示,在本实施方式中,In/Out尺寸(以下,也称为“I/O”)是指,在与弓丝槽进深方向正交且将弓丝槽进深宽度二等分的面上的正畸托槽剖视中,将弓丝槽(30)二等分为牙龈侧—咬合侧的线上的、弓丝槽底面(32)与基座(10)的牙齿表面侧的面的距离(d1)。

[0056] 如图3所示,在本实施方式中,牙龈侧侧壁厚是指,在与弓丝槽进深方向正交且将弓丝槽进深宽度二等分的面上的正畸托槽剖视中,在将弓丝槽底面(32)与牙龈侧弓丝槽侧面(31a)交叉的角部设为点A、将位于最靠近咬合侧的牙龈侧凹部(40a)的边缘部设为点B、将通过点A且平行于将弓丝槽(30)二等分为牙龈侧—咬合侧的线的直线和通过点B且垂直于该直线的垂线的交点设为点C的情况下,点B与点C的距离(d2)。

[0057] 图4是示出在弓丝槽底面与牙龈侧弓丝槽侧面交叉的角部具有圆弧状的曲面部分(R)的情况下的图,是将角部附近放大的放大图。

如图4所示,本实施方式中的正畸托槽(100)有时在弓丝槽底面(32)与牙龈侧弓丝槽侧面(31a)交叉的角部具有圆弧状的曲面部分(R)。换言之,弓丝槽底面(32)以及牙龈侧弓丝槽侧面(31a)有时具有平面部分(P1)和圆弧状的曲面部分(R1)。在该情况下,作为弓丝槽底面(32)与牙龈侧弓丝槽侧面(31a)交叉的角部的上述点A,是指弓丝槽牙龈侧面(31a)中的平面部分(P1)与曲面部分(R1)的边界点。

[0058] 源于包含本实施方式的烧结体的托槽的透光性的审美性,例如能够通过将在140℃下进行72小时的热水处理后的弓丝槽部的直线透过率换算成试样厚度1mm后的值(以下,也称为“换算透过率”)进行评价。

图5和图6是用于说明在正畸托槽中,换算透过率的测定中的测定试样的制作方法的一例的示意性侧视图。

托槽中的换算透过率的测定中的测定试样是以包含图5或图6所示的单点链框的区域(Q)的方式进行切削而取出的。

[0059] 图5所示的区域(Q)具备尺寸(q1)、尺寸(q2)、尺寸(q3)以及尺寸(q4)。

从弓丝槽底面(32)向齿面侧方向,尺寸(q1)为0.1mm以上,优选为0.3mm以上。另外,优选为3mm以下、2mm以下或1mm以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此,从弓丝槽底面(32)向齿面侧方向,尺寸(q1)例如具有0.1mm以上且3mm以下、优选具有0.1mm以上且2mm以下、更优选具有0.3mm以上且1mm以下的尺寸。

从弓丝槽底面(32)向唇·颊侧方向,尺寸(q2)优选为0.1mm以上或0.3mm以上。另外,优选为3mm以下、2mm以下或1mm以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此,从弓丝槽底面(32)向唇·颊侧方向,尺寸(q2)例如具有0.1mm以上且3mm以下、优选具有0.1mm以上且2mm以下、更优选具有0.3mm以上且1mm以下的尺寸。

从弓丝槽底面 (32) 与牙龈侧弓丝槽侧面 (31a) 交叉的角部向牙齿表面侧方向, 尺寸 (q3) 优选为0.1mm以上或0.3mm以上。另外, 优选为3mm以下、2mm以下或1mm以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此, 从弓丝槽底面 (32) 与牙龈侧弓丝槽侧面 (31a) 交叉的角部向牙齿表面侧方向, 尺寸 (q3) 例如具有0.1mm以上且3mm以下, 优选具有0.1mm以上且2mm以下, 更优选具有0.3mm以上且1mm以下的尺寸。

从弓丝槽底面 (32) 与咬合侧弓丝槽侧面 (31b) 交叉的角部向咬合侧方向, 尺寸 (q4) 优选为0.1mm以上或0.3mm以上。另外, 优选为3mm以下、2mm以下或1mm以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此, 从弓丝槽底面 (32) 与咬合侧弓丝槽侧面 (31b) 交叉的角部向咬合侧方向, 尺寸 (q4) 例如具有0.1mm以上且3mm以下、优选具有0.1mm以上且2mm以下、更优选具有0.3mm以上且1mm以下的尺寸。

需要说明的是, 区域 (Q) 中的弓丝槽 (30) 的进深方向的尺寸 (未图示) 没有特别限制, 例如可以是与正畸托槽 (100) 的弓丝槽 (30) 宽度相同的尺寸。

[0060] 区域 (Q) 只要具有上述的尺寸即可, 但作为区域 (Q), 从直线透过率的测定精度的观点出发, 为了防止入射光由侧壁部的一部分产生的散射, 如图6所示, 优选为仅具有上述尺寸 (q1), 即 $q1 > 0$ 且 $q2 = q3 = q4 = 0$ 。例如, 可以进一步切削包含上述取出的区域 (Q) 的试样, 作为 $q1 > 0$ 且 $q2 = q3 = q4 = 0$ 的测定试样。

换算透过率的测定中的测定试样只要设为表面粗糙度 $Ra \leq 0.02\mu m$ 即可。

[0061] 换算透过率的测定中的直线透过率能够进行如下测定: 使用常规的显微分光光度计 (例如, MSV-370, 日本分光公司制造), 对上述的换算透过率的测定中的与测定试样的弓丝槽底面相对的面 (以下, 也称为“粘接面”) 照射入射光, 以从弓丝槽底面得到透射光的方式调整孔径位置, 从而进行测定。孔径位置是指在换算透过率的测定中使直线光透过的面积范围。图7是示出用于说明在测定正畸托槽的换算透过率时的烧结体的孔径位置的、将孔径位置附近放大的放大图。如图7所示, 孔径 (200) 位置位于烧结体 (102) 的弓丝槽底面 (32) 内。

作为测定条件, 可举出以下的条件。

光源: 卤素灯

测定波长: 600nm

孔径尺寸: $400 \times 100\mu m$ ($100\mu m$ 为弓丝槽底面的宽度方向)

光透过方向: 从粘接面 (研磨精加工 (日语: 研磨仕上げ)) 到弓丝槽底面方向 (无加工)

测定部位数: 5处

[0062] 在本实施方式中, 托槽的换算透过率能够通过对上述的换算透过率的测定中的测定试样测定直线透过率, 并根据以下的式 (1) 换算为试样厚度1mm时的直线透过率而得到。例如, 能够测定厚度xmm (例如, x为0.1以上且3以下, 优选x为0.2以上且2以下, 更优选x为0.3以上且1以下, 进一步优选x为0.3以上且0.5以下) 的试样的直线透过率, 并使用式 (1) 算出厚度1mm的试样中的换算透过率。

$$T_1 = (T_x \times 0.01)^{(1/x)} \times 100 [\%] \dots (1)$$

T_1 : 换算透过率 [%]

T_x : 试样厚度xmm时的直线透过率的测定值 [%]

x:测定试样厚度[mm]

[0063] 测定试样只要是实施了时效处理的试样即可。时效处理只要是将表面粗糙度设为 $Ra \leq 0.02\mu m$ 后,将纯水以及试样放入不锈钢制的耐压容器中,进而将其放入高压釜内,在 $140^{\circ}C$ 下保持72小时的处理即可。

[0064] 换算透过率优选为10%以上、12%以上或14%以上,另外,优选为25%以下或18%以下。

[0065] 需要说明的是,在包含本实施方式的烧结体的托槽的换算透过率的测定中,弓丝槽底面是指平面部分,例如在底面的形状的一部分具有圆弧状的曲面部分的情况下,曲面部分不包含于弓丝槽底面。

[0066] 本实施方式的烧结体具有高强度。包含本实施方式的烧结体的正畸托槽的扭矩强度有时也根据托槽的尺寸而变动。例如,托槽中的扭矩强度主要取决于托槽的尺寸即 In/Out 尺寸和牙龈侧侧壁厚。具体而言,如果 In/Out 尺寸和牙龈侧侧壁厚增大,则扭矩强度的值也趋于增大。本实施方式的托槽,在 In/Out 尺寸和牙龈侧侧壁厚都为1.0mm以下的情况下,扭矩强度优选为 $1.0kgf \cdot cm$ 以上,在 In/Out 尺寸和牙龈侧侧壁厚都为0.6mm以下的情况下,扭矩强度更优选为 $1.0kgf \cdot cm$ 以上。另外,在 In/Out 尺寸和牙龈侧侧壁厚都为0.4mm以上或0.3mm以上的情况下,优选为 $1.0kgf \cdot cm$ 以上。

在本实施方式中,包含本实施方式的烧结体的托槽的扭矩强度可以通过将不锈钢线材压入弓丝槽并求出托槽断裂时的值而得到。

[0067] 托槽的扭矩强度的偏差优选为0.30以下,更优选为0.25以下,进一步优选为0.20以下,另外,可举出0.01以上或0.05以上。

在本实施方式中,包含本实施方式的烧结体的托槽的扭矩强度的偏差是分别测定多个(例如2个以上且50个以下)制作的托槽的扭矩强度而得到的各测定值与它们的平均值之差的绝对值,是指最大的值。

[0068] 作为本实施方式的烧结体的弯曲强度,优选为500MPa以上,更优选为600MPa以上。为了能够应用的用途广泛,因此本实施方式的烧结体的弯曲强度优选为800MPa以上,进一步优选为1000MPa以上。

[0069] 本实施方式的烧结体优选为含有8mol%的钇、剩余部分包含氧化锆的烧结体等,具有与包含立方晶氧化锆的透光性氧化锆烧结体同等以上的断裂韧性。由此,能够将本实施方式的烧结体用作现有的透光性氧化锆烧结体使用的部件。作为本实施方式的烧结体的断裂韧性,可举出 $1.7MPa \cdot m^{0.5}$ 以上、进一步为 $1.8MPa \cdot m^{0.5}$ 以上、再进一步为 $2MPa \cdot m^{0.5}$ 以上、再进一步为 $2.2MPa \cdot m^{0.5}$ 以上,可举出 $2.5MPa \cdot m^{0.5}$ 以下或 $3.0MPa \cdot m^{0.5}$ 以下。

[0070] 在本实施方式中,断裂韧性可通过基于JIS R1607的IF法或SEPB法中的任一者来测定,特别优选为通过SEPB法测定的值。需要说明的是,通过IF法测定的断裂韧性示出比通过SEPB法测定的断裂韧性值更高的值。

[0071] 如以上说明的那样,由于本实施方式的烧结体兼具优异的机械强度和透光性,因此能够用于以窗构件、装饰部件、电子设备的外装部件为代表的公知的透光性氧化锆烧结体的用途,特别是能够适合用于要求审美性的正畸用部件、正畸托槽。

[0072] 接下来,对本实施方式的烧结体的制造方法进行说明。

[0073] 在本实施方式中,可通过如下制造方法来制造本实施方式的烧结体,所述制造方

法的特征在于,包含:混合工序,将氧化锆原料、稳定化元素原料和镧原料混合从而得到混合粉末;成型工序,将得到的混合粉末成型从而得到成型体;烧结工序,将得到的成型体配置于内容器内,将该内容器配置于外容器内,并以1650℃以上的烧结温度进行烧结从而得到烧结体;以及降温工序,以超过1℃/分钟的降温速度从烧结温度降温至1000℃。

[0074] 在混合工序中,将氧化锆原料、稳定化元素原料和镧原料混合从而得到混合粉末。只要将氧化锆原料、稳定化元素原料和镧原料均匀混合,混合方法是任意的,可以是湿式混合或干式混合中的任一种。为了进一步提高得到的混合粉末的均匀性,混合方法优选为湿式混合,更优选为利用湿式球磨机和湿式搅拌磨机中的至少任一种的湿式混合。

[0075] 氧化锆原料为氧化锆或其前体,可举出BET比表面积为 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下的氧化锆粉末。

[0076] 稳定化元素原料可举出为包含选自钇、铈、钙、镁以及铈组成的组中的至少一种的化合物的粉末,优选为包含钇的化合物的粉末或其前体。

[0077] 进而,氧化锆原料优选为包含稳定化元素的氧化锆粉末(以下,也称为“含有稳定化元素的氧化锆”)。这样的氧化锆粉末成为氧化锆原料以及稳定化元素原料。氧化锆粉末含有的稳定化元素优选为选自钇、铈、钙、镁以及铈组成的组中的至少一种,更优选为钇。含有稳定化元素的氧化锆粉末是以氧化物换算计含有 $1\text{mol}\%$ 以上且 $6\text{mol}\%$ 以下的稳定化元素的氧化锆粉末,优选为BET比表面积为 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $20\text{m}^2/\text{g}$ 并含有 $1\text{mol}\%$ 以上且 $6\text{mol}\%$ 以下的稳定化元素的氧化锆粉末。含有稳定化元素的氧化锆粉末含有的稳定化元素量以氧化物换算计优选为 $2\text{mol}\%$ 以上且 $5\text{mol}\%$ 以下,进一步优选为 $2\text{mol}\%$ 以上且 $4\text{mol}\%$ 以下。

[0078] 镧原料可举出包含镧的化合物,可举出选自氧化镧、氢氧化镧、硝酸镧、硫酸镧、氯化镧、碳酸镧以及烧绿石型 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 组成的组中的至少一种,优选为选自氢氧化镧、氧化镧以及 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 组成的组中的至少任一种,更优选为氢氧化镧以及氧化镧中的至少任一种,进一步优选为氢氧化镧。

[0079] 混合粉末可以包含氧化铝原料。氧化铝原料可举出包含铝的化合物,优选为选自氧化铝、氢氧化铝、碳酸铝以及尖晶石组成的组中的至少一种,更优选为氧化铝。作为优选的氧化铝,可举出 α 型氧化铝和 γ 型氧化铝中的至少任一种,进一步可举出 α 型氧化铝。

[0080] 混合粉末的组成只要为所期望的比例即可,可举出以氧化物换算计,氧化锆为 $84\text{mol}\%$ 以上且 $98\text{mol}\%$ 以下、稳定化元素为 $1\text{mol}\%$ 以上且 $6\text{mol}\%$ 以下、镧为 $1\text{mol}\%$ 以上且 $10\text{mol}\%$ 以下。

[0081] 作为优选的混合粉末的组成,可举出以下的摩尔组成。

氧化锆: $90\text{mol}\%$ 以上且 $95\text{mol}\%$ 以下

优选为 $92\text{mol}\%$ 以上且 $94\text{mol}\%$ 以下。

稳定化元素: $2\text{mol}\%$ 以上且 $5\text{mol}\%$ 以下

优选为 $2\text{mol}\%$ 以上且 $4\text{mol}\%$ 以下。

镧: $2\text{mol}\%$ 以上且 $6.5\text{mol}\%$ 以下

优选为 $3\text{mol}\%$ 以上且 $5\text{mol}\%$ 以下。

[0082] 上述组成中的稳定化元素优选为钇。

[0083] 在成型工序中,将混合粉末成型从而得到成型体。只要能够得到所期望的形状的成型体,则成型方法是任意的。作为成型方法,可举出选自压制成型、注射成型、片材成

型、挤出成型以及浇铸成型组成的组中的至少一种,优选为压制成型以及注射成型中的至少任一种。

[0084] 成型体的形状是任意的,例如可例示为圆板状、圆柱状以及多面体状等形状,正畸托槽、半导体制造夹具、其他复杂形状等与目的、用途相应的任意的形状。

在烧结工序中,通过将成型体配置于内容器内,将该内容器配置于外容器内并进行烧结,得到具有高平滑性的表面的烧结体。烧结时的容器是为了避免因被烧结物直接与烧结炉的气氛介质的流动接触而导致烧结体表面的平滑性的降低,即为了避免因被烧结物直接暴露于从系外导入烧结炉的气氛气体的流动中而导致烧结体表面粗糙度的增大而使用的。

[0085] 图8是示出烧结工序中的成型体的配置的一例的示意图。成型体(300)配置于内容器(301)的内部,该内容器(301)配置于外容器(302)的内部。内容器只要是能够在其内部配置成型体的任意形状即可,外容器只要是能够在其内部配置内容器的任意形状即可。

[0086] 内容器和外容器只要是密封容器以外、即不切断气氛气体的流动的容器即可,例如为被烧结物不直接暴露于从系统外导入烧结炉的气氛气体的流动中,该容器内的气氛相对于烧结炉中的气氛成为不成为封闭系统的状态的容器。作为具体的容器,可举出带盖容器,例如可举出带盖坩埚或者带盖匣钵。需要说明的是,在图8中,内容器(301)以及外容器(302)分别表示为带盖容器,内容器(301)呈现为收纳被烧结物且不密封该内容器(301)并配置有盖的状态,以及外容器(302)呈现为收纳内容器(301)且不密封该外容器(302)并配置有盖的状态。

[0087] 内容器的材质为金属氧化物以及金属氮化物中的至少任一种,优选为金属氧化物,更优选为选自氧化铝、氧化锆、莫来石、氧化钇、尖晶石、氧化镁、氮化硅以及氮化硼组成的组中的至少一种,更优选为选自由氧化铝、氧化锆、莫来石和氧化钇组成的组中的至少一种,进一步优选为氧化钇。

[0088] 外容器的材质是选自由碳、金属氧化物以及金属氮化物组成的组中的至少任一种。其中,从得到兼具优异的机械强度和透光性的烧结体、并且抑制烧结体间的机械强度的偏差的观点出发,外容器的材质优选为碳。另外,由于与金属氧化物制或金属氮化物制的外容器相比较廉价,工业利用价值高,因此外容器优选为碳制的外容器。在本实施方式的制造方法中,由于进行容器的二重化,因此源于容器的碳不会附着于被烧结物的表面,容易得到机械强度和透光性优异的烧结体。进而,本发明人等发现,在使用碳制的外容器的情况下,特别是烧结体彼此的机械强度的偏差得到抑制。

[0089] 需要说明的是,在烧结工序为后述的二段烧结法的情况下,只要将一次烧结体代替成型体配置于内容器即可。即,在二次烧结中,只要将一次烧结体配置于内容器内,并将该内容器配置于外容器内进行烧结即可。

[0090] 在烧结工序中,将上述成型工序中得到的成型体在1650℃以上的烧结温度下烧结。认为通过在1650℃以上进行烧结,烧结体的晶体结构成为高温型的晶体结构。通过将具有高温型晶体结构的烧结体经过降温工序,在晶粒中的晶体结构中生成立方晶畴和四方晶畴,能够得到包含本实施方式的烧结体的晶体结构的烧结体。烧结温度为1650℃以上,优选为1700℃以上,更优选为1725℃以上,进一步优选为1750℃以上。在使用通用的烧成炉的情况下,可例示烧结温度为2000℃以下、1900℃以下或1800℃以下。

[0091] 只要在上述烧结温度下进行烧结,则烧结方法是任意的。作为烧结方法,例如可举出选自自由常压烧结、加压烧结以及真空烧结组成的组中的至少任一种,优选为常压烧结以及加压烧结。

[0092] 作为优选的烧结工序,可举出仅通过常压烧结进行的烧结方法(以下,也称为“一段烧结法”),或者包含在1000℃以上且小于1650℃下对成型体进行烧成而得到一次烧结体的一次烧结以及在1650℃以上对该一次烧结体进行烧结的二次烧结的烧结工序(以下,也称为“二段烧结法”)。

[0093] 一段烧结法只要通过将烧结工序供于常压烧结(Pressureless Sintering)从而得到烧结体即可。常压烧结是指在烧结时不对被烧结物施加外力而仅通过加热来进行烧结的方法。在本实施方式中,只要对在成型工序中得到的成型体进行常压烧结而制成烧结体即可。烧结温度只要为1600℃以上即可,优选为1700℃以上且1900℃以下。烧结气氛可以是氧化气氛或还原气氛中的任一种。为了简便,优选为大气气氛。

[0094] 二段烧结法是通过成型体进行一次烧结从而制成一次烧结体,并对该一次烧结体进行二次烧结的方法。一次烧结优选在1000℃以上且小于1650℃下对成型体进行烧结。一次烧结的气氛优选为氧化气氛或还原气氛,氧化气氛、进一步优选为大气气氛。作为优选的一次烧结,可举出在大气中1000℃以上或1400℃以上、另外小于1650℃或1520℃以下的常压烧结。由此,得到的一次烧结体的组织变得微细。除此之外,在一次烧结体的晶粒内难以生成气孔。

[0095] 二次烧结是在1650℃以上、优选在1700℃以上、更优选在1725℃以上、进一步优选在1750℃以上对一次烧结体进行烧结。为了得到具有高强度的烧结体,二次烧结温度为2000℃以下,优选为1900℃以下,更优选为1800℃以下。通过使二次烧结温度为2000℃以下,难以生成粗大的晶粒。

[0096] 为了得到更高密度的烧结体,二次烧结优选为热等静压(以下,也称为“HIP”)处理。

[0097] HIP处理的时间(以下也称为“HIP时间”),可例示为10分钟以上或30分钟以上、4小时以下或2小时以下。在HIP处理中,为了充分去除烧结体的气孔,HIP时间优选为10分钟以上。

[0098] HIP处理的压力介质(以下,也简称为“压力介质”),可例示为氩气、氮气、氧气等,但常规的氩气是简便的。

[0099] HIP处理的压力(以下,也称为“HIP压力”),优选为5MPa以上,更优选为50MPa以上。通过HIP压力为5MPa以上,可更加促进烧结体中的气孔的去除。关于压力的上限没有特别指定,但在使用通常的HIP装置的情况下,HIP压力为200MPa以下。

[0100] 在降温工序中,以超过1℃/min的降温速度从二次烧结温度降温至1000℃。通过将二次烧结温度设为1650℃以上,并且将降温速度设为超过1℃/min,优选设为5℃/min以上,更优选设为8℃/min以上,烧结体的氧化锆晶粒具有立方晶晶畴和四方晶晶畴,可得到透光性高的烧结体。由于在降温速度为1℃/min以下的情况下,生成析出物、单斜晶,因此得到的烧结体的透光性低。为了得到具有更高的透光性的镧固溶氧化锆烧结体,从烧成温度向1000℃的降温,可举出使降温速度优选为10℃/min以上,更优选为15℃/min以上,进一步优选为30℃/min以上,更进一步优选为50℃/min以上。该降温速度的上限没有特别限定,可例

示为150℃/min以下或100℃/min以下。

[0101] 本实施方式的制造方法可以具有对降温工序后的烧结体进行热处理的退火工序。通过将烧结体供于退火工序,能够进一步提高烧结体的透光性。退火工序可举出在氧化气氛中,在900℃以上且1200℃以下、优选在980℃以上且1030℃以下对烧结体进行处理。

[0102] 通过上述方法得到的烧结体具有机械强度的偏差变小的倾向。具体而言,具有托槽形状的本实施方式的烧结体中的扭矩强度的偏差,可举出0.30以下,进一步可举出0.25以下,另外,进一步可举出0.20以下,另外,可举出0.01以上或0.05以上。扭矩强度的偏差优选在上述范围内,更优选较小的偏差。

由于能够有效地抑制托槽的强度不良的产生,因此除了将烧结体的最低扭矩强度维持在高水准、提高烧结体的可靠性之外,还通过改善成品率来提高生产稳定性。

实施例

[0103] 以下,通过实施例和比较例具体地说明本发明。但是,本发明不限于实施例。

[0104] (平均晶粒直径的测定)

对烧结体试样进行平面磨削后,依次使用9 μm 、6 μm 以及1 μm 的金刚石磨粒进行镜面研磨。将研磨面在1400℃下保持1小时,热蚀刻后,进行SEM观察,根据所得到的SEM观察图通过Planimetric法求出平均晶粒直径。

[0105] (结晶结构的鉴定)

通过对由烧结体试样的XRD测定得到的XRD图案进行鉴定分析,确认到各烧结体试样的晶体结构的鉴定以及杂质层的有无。使用常规的粉末X射线衍射装置(装置名:UltimaIII,Rigaku公司制造),对进行了镜面研磨的烧结体试样进行XRD测定。

XRD测定以CuK α 射线作为射线源,在以下的条件下进行。

加速电流·电压:40mA·40kV

射线源:CuK α 射线($\lambda=1.5405\text{\AA}$)

测定模式:步进扫描

扫描条件:0.04°/秒

测定范围:2 $\theta=20^\circ$ 至80°

发散狭缝:0.5deg

散射狭缝:0.5deg

受光狭缝:0.3mm

检测器:闪烁计数器

[0106] XRD图案使用常规的粉末X射线衍射装置(装置名:UltimaIII,Rigaku公司制造)进行测定。另外,结晶性的XRD峰在使用常规的分析软件(产品名:JADE7,MID公司制造)得到的XRD图案的分析中确定峰位的2 θ ,并对其进行检测。XRD图案的分析在以下的条件下进行。

拟合条件:自动、使背景精密化

分散型拟Voigt函数(峰形状)

背景去除方法:拟合方式

K α 2去除方法:K α 1/K α 2比=0.497

平滑化方法:B-Spline曲线

平滑化条件:二次微分法, σ 截止值=3, χ 阈值=1.5

[0107] (平均微晶直径的测定)

对于通过与结晶相的鉴定同样的测定方法所得到的XRD图案,使用Scherrer公式求出烧结体试样的平均微晶直径。

$$D=K \times \lambda / (\beta - B) \times \cos \theta$$

上述式中,D为平均微晶直径(nm),K为Scherrer常数(1.0), λ 为CuK α 的波长(0.15418nm), β 为半峰宽(°),B为装置常数(0.1177°),以及 θ 为主峰的衍射角(°)。求出半峰宽时的XRD峰是四方晶为 $2\theta=30.0 \pm 2^\circ$ 的XRD峰、以及立方晶为 $2\theta=29.6 \pm 2^\circ$ 的XRD峰。

需要说明的是,主峰将相当于氧化锆的立方晶(111)面的峰以及相当于四方晶(111)面的峰重复的峰视为单一峰。

另外,FWHM使用Rigaku公司制造Integral Analysis for Windows(Version 6.0)而求出。

[0108] (扭矩强度的测定)

扭矩强度的测定使用托槽形状的烧结体作为试样。将托槽作为试样固定于基座,使不锈钢线材(0.019×0.025英寸)通过试样的弓丝槽而固定。试样的弓丝槽的表面为HIP处理后的状态。将不锈钢线材压入弓丝槽,测定托槽断裂时的扭矩强度。对于各实施例和比较例,制作1个以上的试样进行测定,求出最小扭矩强度、最大扭矩强度、作为各测定值的平均值的平均扭矩强度以及作为各测定值与平均值的最大偏差的扭矩强度偏差。

[0109] (直线透过率的测定)

直线透过率的测定中,作为试样,对于各实施例和比较例,使用试验片形状的烧结体。

[0110] 通过基于JIS K321-1的方法,测定试验片形状的烧结体(30mm×25mm、厚度1.0mm的矩形板状成型体。以下,也简称为“试验片”)的直线透过率。对测定试样照射波长600nm的可见光,通过积分球检测透过该测定试样的光束,由此测定直线透过率。将由此得到的直线透过率作为“1mm厚透过率”。测定中使用常规的雾度仪(装置名:雾度仪NDH 2000,NIPPON DENSOKU制造)。

需要说明的是,在测定之前,对试验片的两面进行平面磨削后,依次使用9 μ m、6 μ m以及1 μ m的金刚石磨粒进行镜面研磨,使得表面粗糙度Ra成为0.02 μ m以下。

[0111] (换算透过率的测定)

换算透过率的测定,作为试样,针对各实施例和比较例,对将托槽形状的烧结体进行时效处理后的试样进行测定。时效处理通过将纯水和试样放入不锈钢制的耐压容器中,进而将其放入高压釜内,在140℃下保持72小时来进行。

[0112] 以包含图5所示的区域Q的方式切削托槽从而取出切削部分后,利用与试验片同样的方法,对托槽的切削部分以使表面粗糙度Ra成为0.02 μ m以下的方式进行镜面研磨。将纯水和研磨后的托槽放入不锈钢制的耐压容器中,进而将其放入高压釜内,使其在140℃下保持72小时进行时效处理,制备测定试样。

[0113] 测定使用显微分光光度计(装置名:MSV-370,日本分光公司制)。对测定试样的粘接面照射入射光,以从弓丝槽的底面得到透射光的方式调整孔径位置从而进行测定。将由此得到的直线透过率作为托槽的直线透过率。测定按照以下的条件进行。

光源:卤素灯

测定波长:600nm

孔径尺寸:400×100μm(100μm是弓丝槽底面的宽度方向)

透光方向:从粘接面(研磨精加工)向弓丝槽的底面方向(无加工)

测定部位数:5处

[0114] 在本实施例和比较例中,换算透过率作为试样厚度1mm时的直线透过率、即通过以下的式(1)将试样厚度换算成1mm时的直线透过率而求出。

$$T_1 = (T_x \times 0.01)^{(1/x)} \times 100 \quad [\%] \quad \dots (1)$$

T_1 :换算透过率[%]

T_x :试样厚度xmm时的托槽的直线透过率[%]

x:测量试样厚度[mm]

[0115] 实施例1

以相对于3mol%含有钇的氧化锆粉末(BET比表面积7m²/g)La(OH)₃粉末的质量比例成为11.7质量%的方式,将La(OH)₃粉末添加到氧化锆粉末中,使其分散在纯水中,制作固体成分50质量%的浆料。利用使用了直径10mm的氧化锆球的湿式球磨机将得到的浆料粉碎。得到的混合粉末的平均粒径为0.4μm。通过将该浆料用喷雾干燥器进行干燥・造粒,制作原料粉末。

[0116] 将得到的混合粉末与包含蜡、增塑剂以及热塑性树脂的有机粘合剂混合后,将其注射成型,得到30mm×25mm、厚度1.0mm的矩形板状成型体(试验片形状)以及具有I/O:0.506mm、牙龈侧壁厚:0.506mm的尺寸的托槽形状的成型体。

[0117] 将得到的成型体分别在大气中450℃下加热后,在大气中1500℃下烧成2小时,得到一次烧结体。将得到的一次烧结体配置于氧化钇制的内容器的内部。将包含一次烧结体的内容器配置于碳制的外容器的内部。

[0118] 将其在该状态下,在99.9%的氩气气氛中、以升温速度600℃/h、HIP温度1750℃、HIP压力150MPa以及保持时间1小时的条件对一次烧结体进行HIP处理。HIP处理后,得到从烧结温度降温至室温的HIP处理体。需要说明的是,从HIP温度至1000℃的降温速度为45℃/min。

[0119] 将得到的HIP处理体在大气中以1000℃进行1小时热处理,由此得到无色且具有透光性的烧结体。所得到的烧结体是包含固溶有4.1mol%的镧和2.9mol%的钇的氧化锆的烧结体,其平均晶粒直径为45μm,另外,根据图9所示的XRD图案,平均微晶直径为27nm。由于平均微晶粒径比平均晶粒直径更小,因此确认到所得到的烧结体在晶粒中包含四方晶畴和立方晶畴。对于得到的试验片形状的烧结体,测定直线透过率,对于托槽形状的烧结体,测定扭矩强度和直线透过率。对于托槽形状的烧结体,通过研磨切削取出试样厚度q1为0.3mm的测定试样,进行时效处理后,测定试样厚度为0.3mm时的直线透过率 $T_{0.3}$ [%],通过式(1)算出将试样厚度设为1mm情况下的直线透过率 T_1 [%],作为换算透过率。

[0120] 实施例2

将托槽形状的成型体的形状设为I/O:0.813mm、牙龈侧壁厚:0.813mm并注射成型,除此之外,通过与实施例1同样的方法得到本实施例的烧结体。对于得到的试验片形状的烧结体,测定直线透过率,对于托槽形状的烧结体,测定扭矩强度和换算透过率。

[0121] 比较例1

通过以下的方法制作标准的正畸托槽,即氧化铝制的正畸托槽。

将高纯度氧化铝粉末(纯度99.99%、BET比表面积为 $14\text{m}^2/\text{g}$)与包含蜡、增塑剂以及热塑性树脂的有机粘合剂混合,得到氧化铝复合物。

[0122] 将得到的氧化铝复合物注射成型得到 $30\text{mm}\times 25\text{mm}$ 、厚度 1.0mm 的矩形板状成型体以及具有 $I/O:0.508\text{mm}$ 、牙龈侧侧壁厚: 0.508mm 的尺寸的托槽形状的成型体。

[0123] 将得到的成型体在大气中以 450°C 加热后,在大气中以 1300°C 烧成2小时,得到一次烧结体。将得到的一次烧结体在99.9%的氩气气氛中以升温速度 $600^\circ\text{C}/\text{h}$ 、HIP温度 1500°C 、HIP压力 150MPa 以及保持时间1小时的条件进行HIP处理。HIP处理后,从烧结温度降温至室温,得到HIP处理体,将其作为本比较例的烧结体。本比较例的烧结体无色且具有透光性。对于得到的试验片形状的烧结体,测定直线透过率,对于托槽形状的烧结体,测定扭矩强度以及换算透过率。对于托槽形状的烧结体,通过研磨切削取出试样厚度 q_1 为 0.3mm 的测定试样,测定试样厚度为 0.3mm 时的直线透过率 $T_{0.3}[\%]$ 后,通过式(1)算出将试样厚度设为 1mm 情况下的直线透过率 $T_1[\%]$,作为换算透过率。

[0124] 比较例2

将托槽形状的成型体的形状设为 $I/O:0.814\text{mm}$ 、牙龈侧侧壁厚: 0.814mm 并注射成型,除此之外,通过与比较例1同样的方法得到本比较例的烧结体。对于得到的试验片形状的烧结体,测定直线透过率,对于托槽形状的烧结体,测定扭矩强度以及换算透过率。

[0125] 比较例3

除了将HIP温度设为 1300°C 以外,通过与比较例1同样的方法得到本比较例的烧结体。对于得到的试验片形状的烧结体,测定直线透过率,对于托槽形状的烧结体,测定扭矩强度以及换算透过率。对于托槽形状的烧结体,通过研磨切削取出试样厚度 q_1 为 0.3mm 的测定试样,测定试样厚度为 0.3mm 时的直线透过率 $T_{0.3}[\%]$ 后,通过式(1)算出将试样厚度设为 1mm 情况下的直线透过率 $T_1[\%]$,作为换算透过率。

[0126] 比较例4

将托槽形状的成型体的形状设为 $I/O:0.814\text{mm}$ 、牙龈侧侧壁厚: 0.814mm 并注射成型,除此之外,通过与比较例3同样的方法得到本比较例的烧结体。对于得到的试验片形状的烧结体,测定直线透过率,对于托槽形状的烧结体,测定扭矩强度以及换算透过率。

[0127] 比较例5

不使用外容器、使用带盖的氧化锆制的容器作为内容器、以及将托槽形状的成型体的形状设为 $I/O:1.016\text{mm}$ 、牙龈侧侧壁厚: 0.864mm 并注射成型,除此之外,通过与实施例1同样的方法,得到包含固溶有 $4.1\text{mol}\%$ 的镧和 $2.9\text{mol}\%$ 的钇的氧化锆的烧结体,将其作为本比较例的烧结体。对于得到的试验片形状的烧结体,测定直线透过率,对于托槽形状的烧结体,测定扭矩强度。

[0128] 比较例6

使用氧化钇制的外容器代替碳制的外容器,以及将托槽形状的成型体的形状设为 $I/O:1.016\text{mm}$ 、牙龈侧侧壁厚: 0.864mm 并注射成型,除此之外,通过与实施例1同样的方法,得到包含固溶有 $4.1\text{mol}\%$ 的镧和 $2.9\text{mol}\%$ 的钇的氧化锆的烧结体,将其作为本比较例的烧结体。对于得到的试验片形状的烧结体,测定直线透过率,对于托槽形状的烧结体,测定扭矩强度。

[0129] 表1中,示出实施例和比较例中的烧结体的组成、正畸托槽的尺寸以及HIP温度。

[0130] [表1]

	组成[mol%]				正畸托槽的尺寸		HIP 温度 [°C]
	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	In/Out 尺寸 [mm]	牙龈侧侧壁厚 [mm]	
实施例 1	93.0	2.9	4.1	0.0	0.506	0.506	1750
实施例 2	93.0	2.9	4.1	0.0	0.813	0.813	1750
比较例 1	0.0	0.0	0.0	100.0	0.508	0.508	1500
比较例 2	0.0	0.0	0.0	100.0	0.814	0.814	1500
比较例 3	0.0	0.0	0.0	100.0	0.508	0.508	1300
比较例 4	0.0	0.0	0.0	100.0	0.814	0.814	1300
比较例 5	93.0	2.9	4.1	0.0	1.016	0.864	1750
比较例 6	93.0	2.9	4.1	0.0	1.016	0.864	1750

[0131] 表2中,示出实施例和比较例中的烧结体的扭矩强度、直线透过率以及换算透过率的结果。

另外,表3中,作为托槽的每单位尺寸的扭矩强度,将扭矩强度除以In/Out尺寸或牙龈侧侧壁厚的计算值示于表3。

[0132] [表2]

	扭矩强度					直线透 过率[%]	换算透 过率[%]
	平均扭 矩强度 [kgf·cm]	最大扭 矩强度 [kgf·cm]	最小扭 矩强度 [kgf·cm]	扭矩强 度测定 数 N	扭矩 强度 偏差	试验片	正畸托槽
实施例 1	1.05	1.14	0.98	11	0.05	45	14
实施例 2	1.33	1.67	1.09	15	0.16	45	14
比较例 1	0.63	0.76	0.51	12	0.13	11	8.1
比较例 2	1.00	1.13	0.78	14	0.15	11	8.1
比较例 3	0.98	1.21	0.60	14	0.17	13	2.4
比较例 4	1.33	1.82	0.62	5	0.49	13	2.4
比较例 5	0.98	-	-	3	-	46	-
比较例 6	1.34	-	-	1	-	34	-

[0133] [表3]

	扭矩强度除以 In/Out 尺寸或牙龈侧侧壁厚的计算值	
	平均扭矩强度[kgf·cm]/In/Out 尺寸[mm]	平均扭矩强度[kgf·cm]/牙龈侧侧壁厚尺寸[mm]
实施例 1	2.08	2.08
实施例 2	1.64	1.64
比较例 1	1.24	1.24
比较例 2	1.23	1.23
比较例 3	1.93	1.93
比较例 4	1.63	1.63
比较例 5	0.96	1.13
比较例 6	1.32	1.55

[0134] 根据实施例1和2的烧结体的测定结果能够确认,本实施方式那样的烧结体兼具优异的机械强度和透过性,而且机械强度的偏差较小。另一方面,能够确认比较例1至4的烧结体总体上透过性差。另外,能够确认在烧结时不使用内容器和外容器的双重容器的比较例5、在烧结时不使用碳制的外容器的比较例6的烧结体,不兼备实施例那样优异的机械强度和透过性。

[0135] 本申请主张基于2021年5月27日申请的日本专利申请即日本特愿2021-89267号的优先权,并引用该日本专利申请的全部记载内容。

附图标记说明

[0136] 10…基座、20…侧壁部、20a…牙龈侧侧壁部、20b…咬合侧侧壁部、30…弓丝槽、31…弓丝槽侧面、31a…牙龈侧弓丝槽侧面、31b…咬合侧弓丝槽侧面、32…弓丝槽底面、40…凹部、40a…牙龈侧凹部、40b…咬合侧凹部、100…正畸托槽

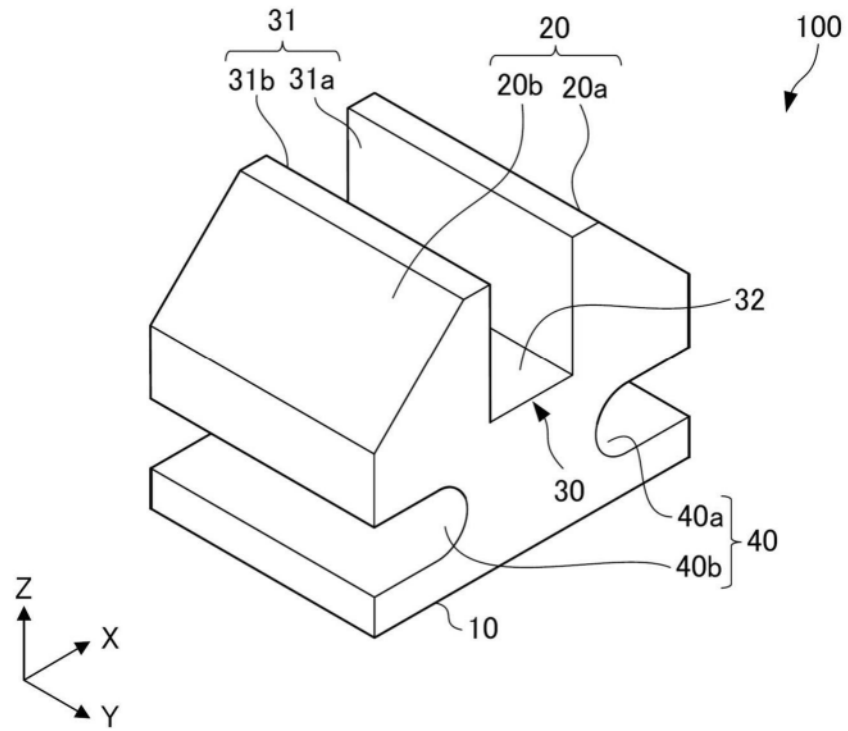


图1

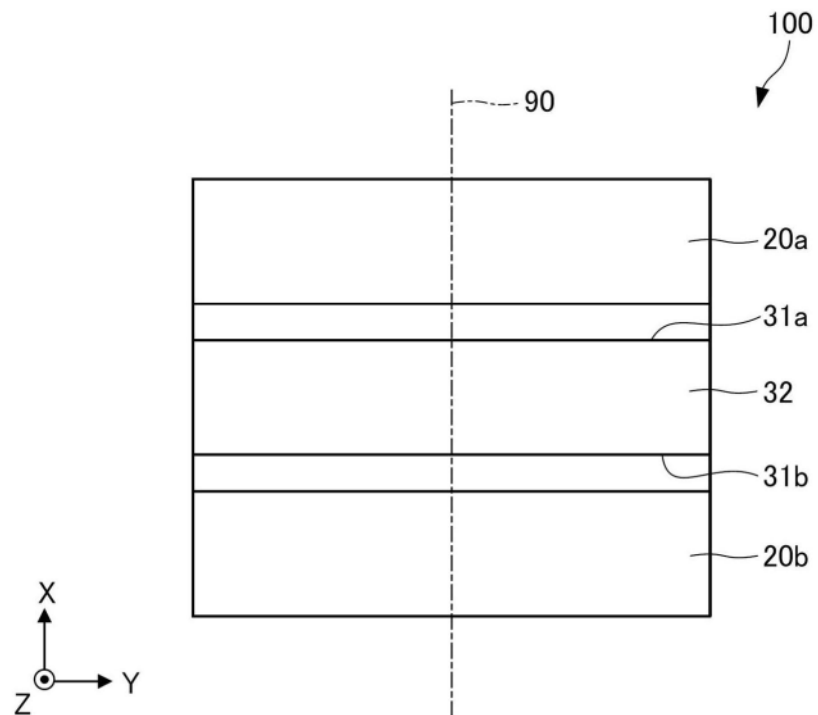


图2

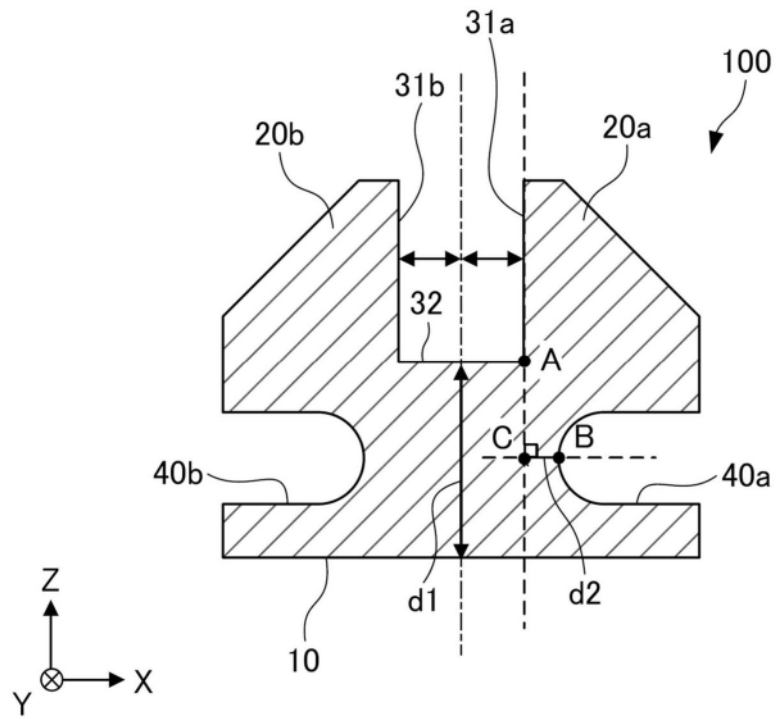


图3

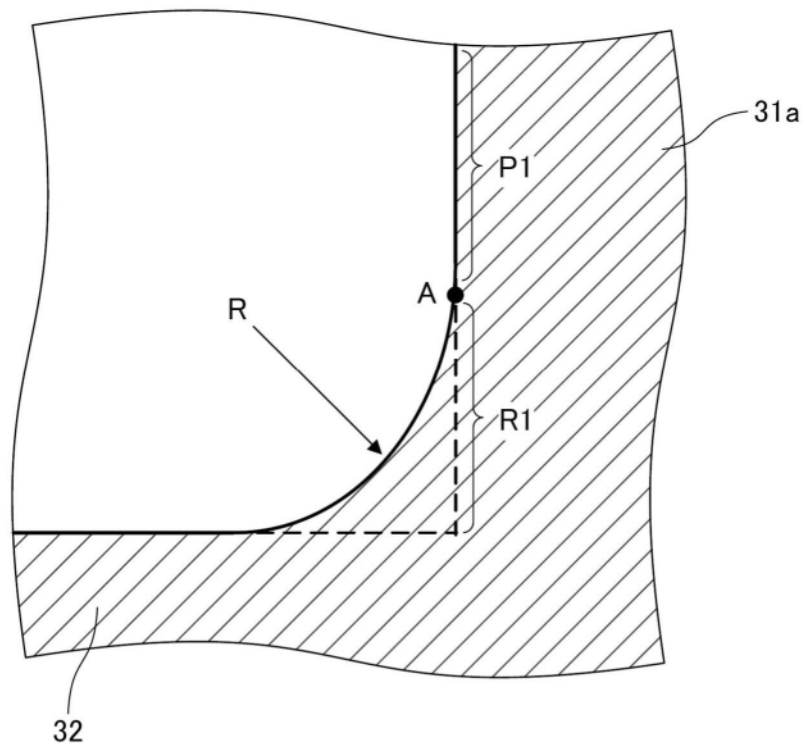


图4

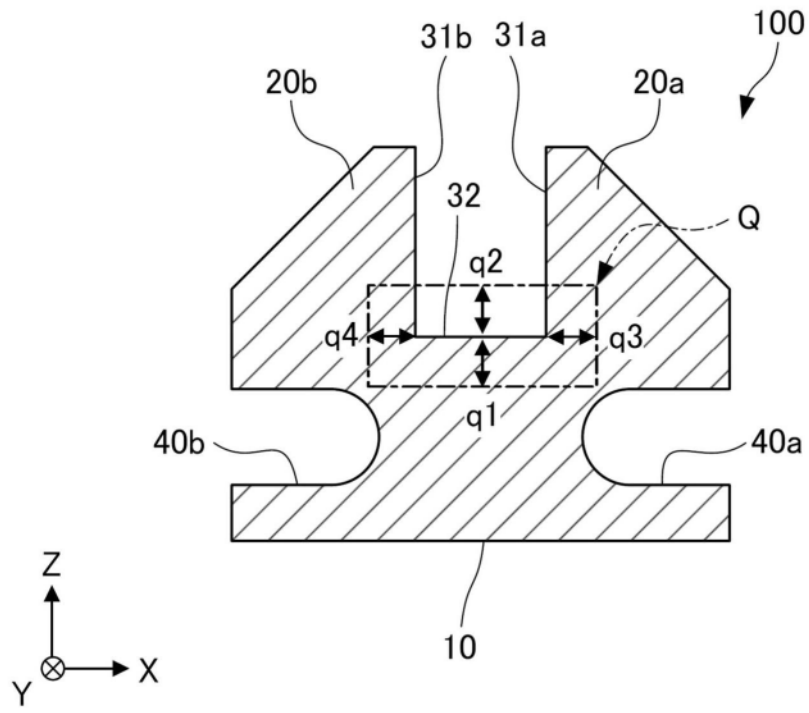


图5

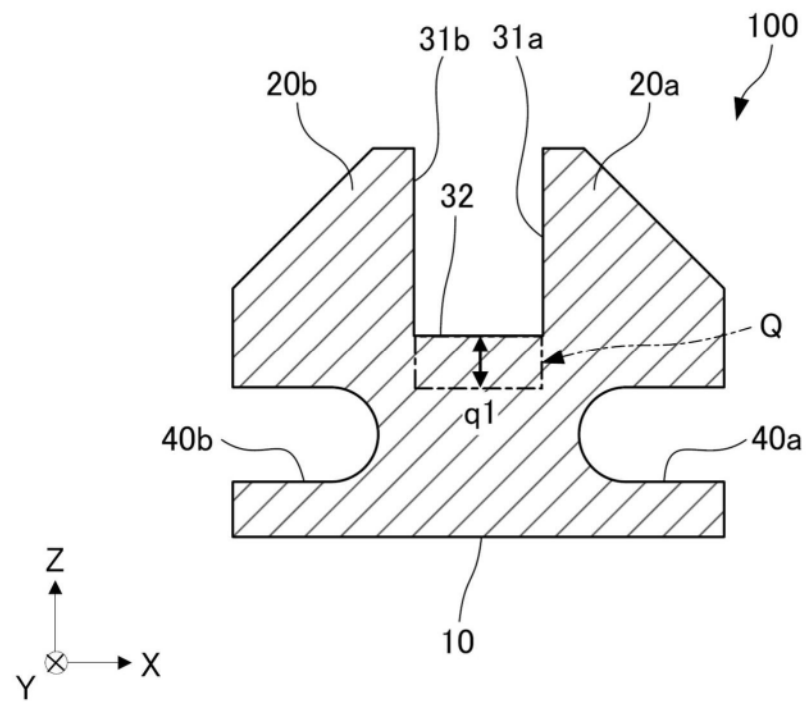


图6

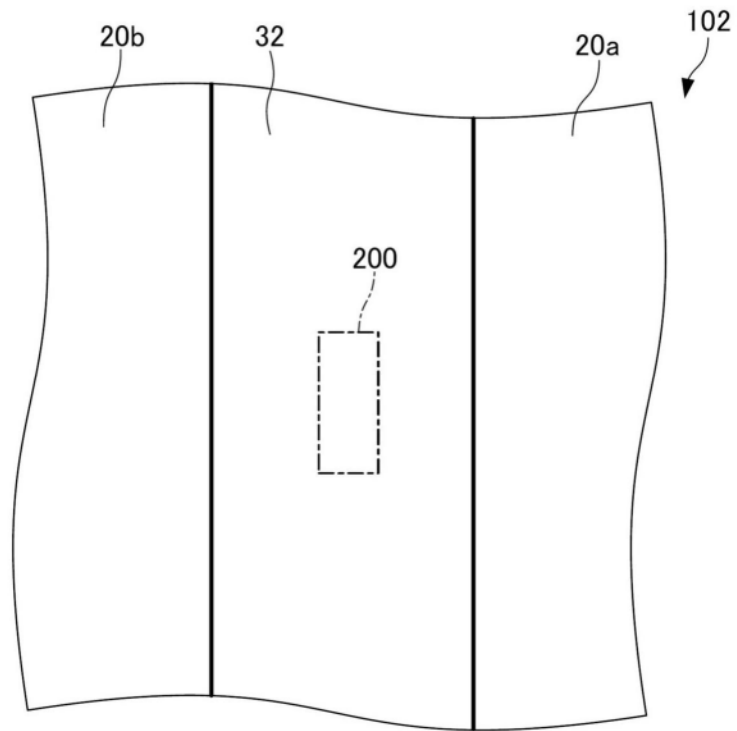


图7

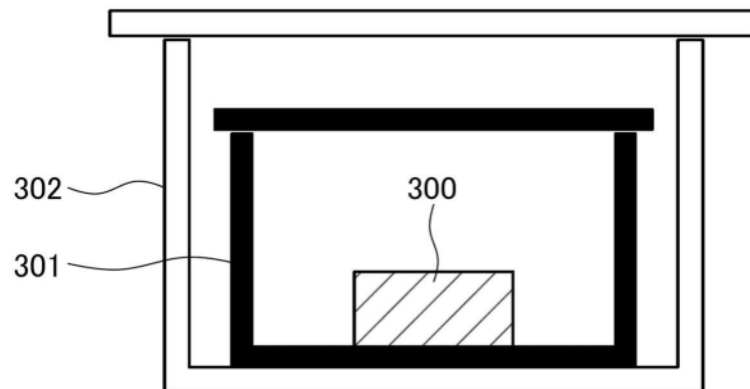


图8

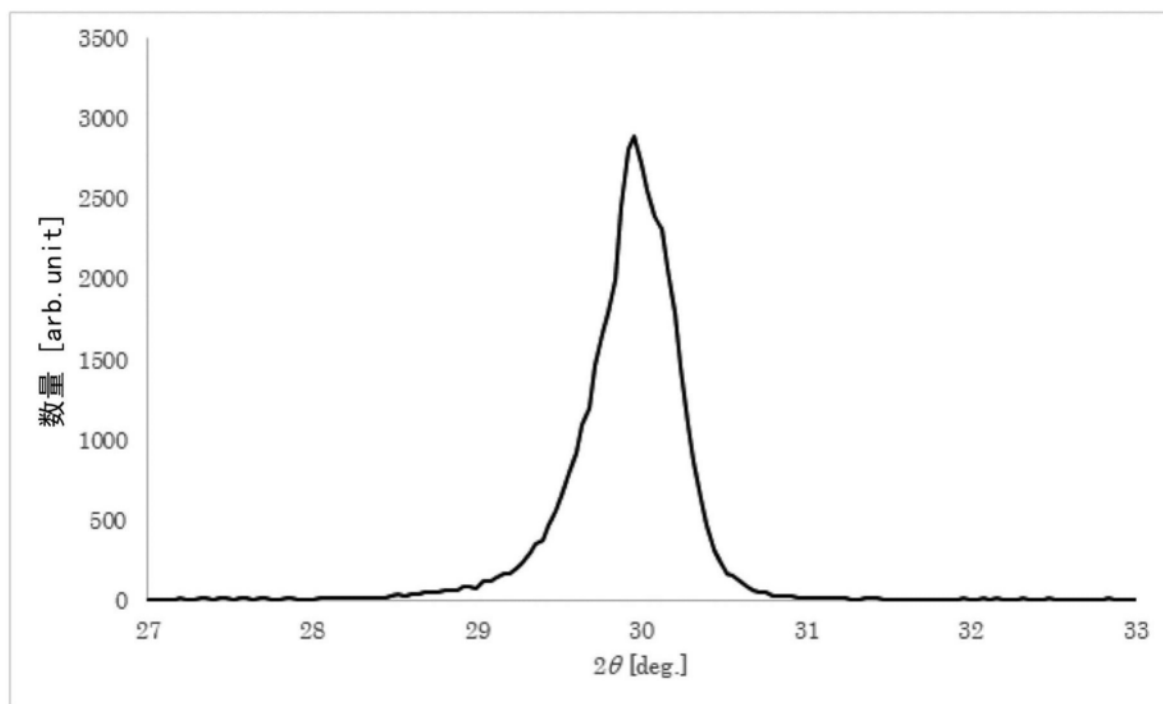


图9