

明 細 書

発明の名称：ジルコニアの焼結体、及び、粉末

技術分野

[0001] 本開示は、加工性と透光性を両立し、セリウム由来の発色を低減したジルコニアの焼結体、粉末、成形体、及び、仮焼体に関する。

背景技術

[0002] ジルコニアをマトリックスとする焼結体（以下、「ジルコニア焼結体」ともいう。）は、高強度かつ化学的に安定な材料であり、なおかつ、透光性を有する。そのため、近年、構造材料や装飾材料、歯科材料としての普及が進んでいる。

[0003] 一方、ジルコニアの焼結体は硬度が高いため加工性が低く、加工に用いる工具の摩耗が激しい。そのため、ジルコニアの焼結体は、一般的に、焼結前の成形体や仮焼体の状態で加工し、その後、焼結して作製される。しかしながら、焼結前の加工では、焼結時の収縮を考慮した加工しろの設計や、焼結後に微調整のための加工が必要となる。そのため、加工効率が低下するほか、廃棄物が増える。近年では加工効率の向上や、持続可能な開発目標（以下、「SDGs」ともいう。）の観点から廃棄物の削減を目的として、焼結体の状態で加工を可能とする、加工性の高いジルコニア焼結体が歯科材料用途をはじめとする各種用途で求められている。

[0004] ところで、セリウムを安定化元素として含有するジルコニアは、イットリウムを安定化元素とするジルコニアに比べて、硬度が低く破壊靱性が高いため、焼結体加工に適している。例えば、特許文献1にはセリウムとイットリウムを安定化元素とし、焼結温度1450℃から1550℃として作製したジルコニア焼結体が、低い硬度を示し、高い破壊靱性を有することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2021-091602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、セリウムを安定化元素として含有するジルコニアは、セリウム由来の黄色を呈色し、いわゆるジルコニア焼結体とは色調が異なる。そのため、セリウムを含有するジルコニアの焼結体は、その色調によって適用できる用途が限定される。

[0007] アルミナや顔料の添加により、セリウム由来の黄色の呈色を弱めることができるが、これらの添加は焼結体の透光性の低下を伴う。また、安定化元素の含有量の増加により、ジルコニアの焼結体の透光性が向上するが、透光性の向上はセリウム由来の呈色を強くし、なおかつ、破壊靱性を低下させる。そのため、加工時に割れや欠けが発生しやすくなる。この様に、従来のセリウムを安定化元素として含むジルコニアの焼結体においては、加工性及び透光性の両立をした上で、セリウム由来の呈色の低減ができなかった。

[0008] 本開示では、高い加工性と透光性を両立し、なおかつ、セリウム由来の呈色を低減した焼結体、粉末、成形体、及び、仮焼体の群より選ばれる少なくともいずれか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

[0009] 本発明は特許請求の範囲のとおりであり、また、本開示の要旨は以下のとおりである。

[1] 減色剤と、安定化元素としてセリウムと、を含有し、セリウムの含有量が0.05mol%以上15mol%以下であり、なおかつ、減色剤の含有量が0.01質量%以上1.95質量%未満であるジルコニアの焼結体。

[2] セリウム以外の安定化元素として、スカンジウム、イットリウム、プラセオジウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、マグネシウム及びカルシウムの群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記[1]に記載の焼結体。

[3] 前記セリウム以外の安定化元素の含有量は、前記セリウム以外の安定化元素がスカンジウム、イットリウム、プラセオジウム、ガドリニウム、テルビウム、及びエルビウムの群から選ばれる少なくとも1種である場合、0 mol %を超え2.8 mol %以下であり、前記セリウム以外の安定化元素がマグネシウム及びカルシウムの少なくともいずれかである場合、0 mol %を超え9.8 mol %以下である、上記[2]に記載の焼結体。

[4] アルミナを0質量%を超え5.0質量%以下含有する、上記[1]乃至[3]のいずれかひとつに記載の焼結体。

[5] 前記減色剤が、8配位状態のイオン半径が4価のセリウムイオンのイオン半径よりも大きい元素を少なくとも1種含む、上記[1]乃至[4]のいずれかひとつに記載の焼結体。

[6] 前記減色剤が、ランタン、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムの群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記[1]乃至[5]のいずれかひとつに記載の焼結体。

[7] $L^*a^*b^*$ 表色系における色調($L^*a^*b^*$)が以下の式(1)及び(2)を満たす、上記[1]乃至[6]のいずれかひとつに記載の焼結体。

式(1)...

$$0.34 \times L^* - 32.5 < a^* < 0.34 \times L^* - 20$$

式(2)...

$$-1.3 \times L^* + 70 < b^* < -1.3 \times L^* + 115$$

[0010] [8] 彩度 C^* が12.0以下である、上記[1]乃至[7]のいずれかひとつに記載の焼結体。

[9] ビッカース硬度 H_v10 が600以上1200以下である上記[1]乃至[8]のいずれかひとつに記載の焼結体。

[10] 1mm厚さにおける全光線透過率が20%以上70%以下である上記[1]乃至[9]のいずれかひとつに記載の焼結体。

[11] 減色剤源と、安定化元素源としてセリウム化合物とを含有し、セリウムの含有量が0.05mol%以上15mol%以下であり、なおかつ、減色剤の含有量が0.01質量%以上1.95質量%未満である、ジルコニアの粉末。

[12] 前記安定化元素源がセリウム化合物と、イットリウム及びマグネシウムの少なくともいずれかの化合物である、上記[11]に記載の粉末。

[13] 前記減色剤源が、ランタン、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムの群から選ばれる少なくとも1種を含む化合物である上記[11]又は[12]に記載の粉末。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本開示の焼結体について、実施形態の一例を示して説明する。また、本開示には、本明細書で開示した各構成及びパラメータは任意の組合せを含むものとし、また、本明細書で開示した値の上限及び下限の任意の組合せを含むものとする。

[0012] 本実施形態の焼結体は、減色剤と、安定化元素としてセリウムと、を含有し、セリウムの含有量が0.05mol%以上15mol%以下であり、なおかつ、減色剤の含有量が0.01質量%以上1.95質量%未満である、ジルコニアの焼結体、である。

[0013] 本実施形態の焼結体は、セラミックス焼結体であり、ジルコニアをマトリックスとする焼結体（ジルコニアを主成分とする焼結体）、いわゆるジルコニア焼結体である。

[0014] 本実施形態の焼結体は安定化元素を含有する。本実施形態の焼結体は、安定化元素としてセリウム（Ce）を含み、主たる安定化元素がセリウムである。そのため、セリウムはジルコニアに固溶している。安定化元素がセリウムであることで、加工性が高い焼結体となる。

- [0015] 本実施形態の焼結体は、セリウム以外の安定化元素（以下、「副安定化元素」ともいう。）を含んでいてもよく、副安定化元素を含むことが好ましい。これにより、高い機械的特性を示す緻密な焼結体を得られる焼結温度域が広くなり、本実施形態の焼結体の製造時に安定して焼結体を得られやすくなる。副安定化元素は、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）、プラセオジウム（Pr）、ガドリウム（Gd）、テルビウム（Tb）、エルビウム（Er）、マグネシウム（Mg）及びカルシウム（Ca）の群から選ばれる少なくとも1種、マグネシウム、カルシウム、イットリウム、エルビウム及びスカンジウムの群から選ばれる少なくとも1種、イットリウム及びマグネシウムの少なくとも1種、若しくは、イットリウム、が好ましい。
- [0016] 特に好ましい組合せの安定化元素として、マグネシウム、カルシウム、イットリウム、エルビウム及びスカンジウムの群から選ばれる少なくとも1種と、セリウムと、であること、更にはイットリウム及びマグネシウムの少なくとも1種と、セリウムとであること、また更にはイットリウム及びセリウムであることが挙げられる。
- [0017] 本実施形態の焼結体の安定化元素の含有量（以下、「安定化元素量」ともいう。）は、焼結体が含有するすべての安定化元素の総量であり、ジルコニアが部分安定化される量であればよい。安定化元素量は、酸化物換算で0.05mol%以上、1mol%以上、2mol%以上、3mol%以上、6mol%以上又は7mol%以上であることが好ましく、また、20mol%以下、15mol%以下又は10mol%以下であることが好ましい。本実施形態の焼結体の安定化元素量は、酸化物換算で0.05mol%以上20mol%以下であることが挙げられ、1mol%以上20mol%以下、2mol%以上20mol%以下、3mol%以上20mol%以下、4mol%以上20mol%以下、4mol%以上15mol%以下、4mol%以上10mol%以下、6mol%以上15mol%以下、又は、7mol%以上15mol%以下であることがより好ましい。

- [0018] セリウムの含有量（以下、「セリウム量」ともいう。）は0.05mol%以上15mol%以下である。セリウム量が15mol%を超えると、立方晶相が生成しやすく、機械的特性が低くなる。セリウム量が0.05mol%より少なくなると、単斜晶相が生成しやすく、焼結時にクラックが生じやすいなどの要因により、焼結体が得られにくくなる。セリウム量は1mol%以上、2mol%以上、3mol%以上又は3.5mol%以上であることが好ましく、また、15mol%以下、12mol%以下、10mol%以下又は8.5mol%以下が好ましい。本実施形態の焼結体のセリウム量は、1mol%以上15mol%以下、2mol%以上15mol%以下、3mol%以上15mol%以下、3.5mol%以上15mol%以下、3.5mol%以上12mol%以下、3.5mol%以上10mol%以下、又は3.5mol%以上8.5mol%以下が好ましい。
- [0019] 本実施形態の焼結体が、副安定化元素を含有する場合、副安定化元素の含有量は、下限は0mol%を超え、0.5mol%以上、又は、1mol%以上が好ましく、また、上限は10mol%以下、8mol%以下、又は、7mol%以下が好ましい。副安定化元素の含有量は、0mol%を超え10mol%以下、0.5mol%以上8mol%以下、又は、1mol%以上7mol%以下であることが好ましい。
- [0020] 副安定化元素としてスカンジウム、イットリウム、プラセオジウム、ガドリニウム、テルビウム及びエルビウムの群から選ばれる少なくとも1種を含有する場合、その合計の含有量（副安定化元素が1種の場合はその含有量；以下、「副安定化元素量」ともいう。）含有量は0mol%を超え2.8mol%以下であることが好ましく、0.05mol%以上2.8mol%以下、0.1mol%以上2.8mol%以下、0.5mol%以上2.8mol%以下、0.5mol%以上2.5mol%以下、0.5mol%以上2.2mol%以下、0.5mol%以上2.0mol%以下、0.5mol%以上1.8mol%以下、0.5mol%以上1.5mol%以下、又は、0.5mol%

以上1.1mol%以下であることがより好ましい。これらの元素の含有量が2.8mol%以下であることで焼結体が加工に適した硬度となる。

[0021] 副安定化元素としてマグネシウム及びカルシウムの少なくともいずれかを含有する場合、副安定化元素量は0mol%を超え9.8mol%以下であることが好ましく、0.05mol%以上9.8mol%以下、0.1mol%以上9.8mol%以下、0.5mol%以上9.8mol%以下、0.5mol%以上9.1mol%以下、0.5mol%以上7.1mol%以下、又は、0.5mol%以上5.1mol%以下であることがより好ましい。これにより、焼結体が加工に適した硬度となる。

[0022] 本実施形態において、安定化元素量は、ジルコニア及び酸化物換算した安定化元素の合計に対する、酸化物換算した安定化元素の合計の割合(mol%)から求めればよい。例えば、セリウム及びイットリウムを含有するジルコニアを含む焼結体(又は粉末)における安定化元素量は、ジルコニウムを ZrO_2 、セリウムを CeO_2 、及び、イットリウムを Y_2O_3 と換算して、 $\{(CeO_2 + Y_2O_3) / (CeO_2 + Y_2O_3 + ZrO_2)\} \times 100$ (mol%)として求めることができる。

[0023] 本実施形態において、安定化元素の酸化物換算は、セリウムを CeO_2 、マグネシウムを MgO 、カルシウムを CaO 、イットリウムを Y_2O_3 、スカンジウムを Sc_2O_3 、ガドリニウムを Gd_2O_3 、エルビウムを Er_2O_3 、プラセオジウムを Pr_6O_{11} 、テルビウムを Tb_4O_7 とすればよい。

[0024] 本実施形態の焼結体は、主たる安定化元素がセリウムであることが好ましく、副安定化元素量がセリウム量以下であること、更には副安定化元素量がセリウム量未満であることが好ましい。セリウムに対する副安定化元素のモル割合[mol/mol]は、例えば、0.5未満、0.3以下又は0.2以下であること、また、0以上、0超又は0.1以上であることが挙げられる。セリウムに対する副安定化元素のモル割合の範囲として0以上0.5未満、又は、0以上0.2以下であることが例示でき、また、副安定化元素を含む場合のセリウムに対する副安定化元素のモル割合の範囲として0超0.5未満、0

超0.3以下、0超0.2以下、0.1以上0.5未満、0.1以上0.3以下、又は、0.1以上0.2以下が例示できる。

[0025] 安定化元素はジルコニアに固溶していることが好ましく、本実施形態の焼結体は、未固溶の安定化元素を含まないことが好ましい。未固溶の安定化元素を含まないことは、そのXRDパターンにおいて、当該安定化元素の化合物に相当するXRDピークが検出されないことをもって確認すればよい。

[0026] 本実施形態の焼結体は、減色剤を含む。減色剤は、焼結体中のセリウムに由来する発色を低減する機能を有する元素である。減色剤は、焼結体中のセリウムに由来する発色を低減する元素を含んでいればよく、8配位状態におけるイオン半径がセリウムの4価イオンのイオン半径より大きい元素を少なくとも1種含むことが好ましい。このような元素が減色剤として機能する理由のひとつとして、これらの元素が焼結体を構成するジルコニアの結晶粒子の結晶構造に影響する状態で偏析し、これにより焼結体の光学特性が変化し、セリウムの発色が抑制されることが考えられる。具体的な減色剤として、ランタン(La)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、ツリウム(Th)、イッテルビウム(Yb)及びルテチウム(Lu)の群から選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましく、ランタン、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリウム、ジスプロシウム及びホルミウムの群から選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましく、ランタン、ネオジム、サマリウム、ジスプロシウムの群から選ばれる少なくとも1種を含むことが更に好ましく、ランタン又はネオジムの少なくともいずれかを含むことが更に好ましく、ランタンを含むことが特に好ましい。

[0027] 本実施形態において、イオン半径は、シャノンのイオン半径(Shannon et al., Acta A 32 (1976) 751.)とする。例えば、8配位状態におけるセリウムの4価イオン(Ce^{4+})のイオン半径は111 pmであり、また、減少剤として好ましい元素の8配位状態におけるイオン半径として、ランタンが130 pm、ネオジムが125 pm、サマ

リウムが122 pm、ユウロピウムが121 pm、ジスプロシウムが117 pm、ホルミウムが116 pm、ツリウムが113 pm、イッテルビウムが113 pm及びルテチウムが112 pm、であることが挙げられる。

[0028] 焼結体が減色剤を含有することで、少量の添加量でもセリウムに由来する発色が低減される。これにより、本実施形態の焼結体は、主たる安定化元素としてセリウムを含有する焼結体本来の強度や硬度特性を維持したまま、白色系の色調、すなわちジルコニア本来の色調と同等な色調を発現する。

[0029] 減色剤の含有量（以下、「減色剤量」ともいい、減色剤がランタン等である場合はそれぞれ「ランタン量」等ともいう。）は、0.01質量%以上1.95質量%未満であり、0.01質量%以上10質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上8質量%以下、0.01質量%以上6質量%以下、0.01質量%以上4質量%以下、0.01質量%以上2質量%以下、0.01質量%以上1.5質量%以下であることがより好ましい。減色剤の量が1.95質量%を超えると、焼結体の透過率が低下する、また減色剤の量が0.01質量%より少ないと、セリウムに由来する発色が低減されにくい。減色剤の含有量は、本実施形態の焼結体の質量、すなわち焼結体が含む金属元素をそれぞれ酸化物換算した質量の合計に対する、酸化物換算した減色剤の合計質量の割合、として求めることができる。減色剤の酸化物換算は、ランタンは La_2O_3 、ネオジウムは Nd_2O_3 、サマリウムは Sm_2O_3 、ユウロピウムは Eu_2O_3 、ジスプロシウムは Dy_2O_3 、ホルミウムは Ho_2O_3 、ツリウムは Tm_2O_3 、イッテルビウムは Yb_2O_3 、及びルテチウムは Lu_2O_3 であればよい。

[0030] 本実施形態の焼結体は、減色剤以外に添加成分を含んでもよい。

[0031] 本実施形態の焼結体は添加成分としてアルミナ（ Al_2O_3 ）を含んでもよく、アルミナを含む場合、アルミナの含有量は酸化物換算で、0質量%を超え5.0質量%以下であることが好ましく、0質量%を超え3.0質量%以下、0質量%を超え2.0質量%以下、又は、0質量%を超え1.0質量%以下であることがより好ましい。アルミナの含有量が5.0質量%以下であれば、焼結体の透光性が低下しにくい。本実施形態の焼結体は、添加成分を含んでいな

くともよく、例えば、添加成分量が0質量%以上1.0質量%以下、0質量%以上0.1質量%以下、又は0質量%以上0.03質量%以下であってもよい。

[0032] 本実施形態の焼結体は添加成分として顔料成分を含んでいてもよい。顔料成分は、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu) 及び亜鉛 (Zn) の群から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましく、クロム、鉄、コバルト、マンガン及びニッケルの群から選ばれる少なくとも1種であることがさらに好ましい。

[0033] 顔料成分の含有量は、0質量%を超え5質量%以下であることが好ましく、0質量%を超え3質量%以下、0質量%を超え1.5質量%以下、0質量%を超え1質量%以下、0質量%を超え0.8質量%以下、0質量%を超え0.6質量%以下であることがより好ましい。含有量の算出における酸化物換算は、チタンは TiO_2 、バナジウムは V_2O_5 、クロムは Cr_2O_3 、マンガンは MnO_2 、鉄は Fe_2O_3 、コバルトは CoO 、ニッケルは NiO 、銅は CuO 及び亜鉛は ZnO 、として換算すればよい。

[0034] 本実施形態の焼結体は、シリカ (SiO_2)、酸化ガリウム (Ga_2O_3) 及び酸化ゲルマニウム (GeO_2) の群から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。シリカ等を含むことで、機械的強度がより向上した焼結体を得られやすくなる。

[0035] 本実施形態の焼結体は、ハフニア (HfO_2) 等の不可避不純物を含んでいてもよいが、安定化元素、ジルコニア、減色剤、必要に応じてアルミナ及び顔料成分、並びに、不可避不純物以外は含まないことが好ましい。本実施形態において、焼結体の各成分の含有量の算出は、ハフニアをジルコニア (ZrO_2) とみなしてこれらの値を算出すればよい。

[0036] 例えば、本実施形態の焼結体が、添加成分として、それぞれ、 ABO_3 又は AB_2O_4 で表される複合酸化物、ランタン酸化物 (La_2O_3)、アルミナ及びシリカを含み、なおかつ、安定化元素としてセリウム及びイットリウムを含

むジルコニアの焼結体である場合、各成分の含有量は以下のように求めればよい。以下の式において、 HfO_2 の質量は ZrO_2 の項に含まれているものとする。

$$\begin{aligned} \text{顔料成分量 [質量\%]} = \{ & (\text{ABO}_3 + \text{AB}_2\text{O}_4) / (\text{Ce}_2\text{O} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \\ & \text{ZrO}_2 \\ & + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{ABO}_3 + \text{AB} \\ & _2\text{O}_4) \} \times 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{アルミナ量 [質量\%]} = \{ & \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Ce}_2\text{O} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 \\ & + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{ABO}_3 + \text{AB} \\ & _2\text{O}_4) \} \times 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{シリカ量 [質量\%]} = \{ & \text{SiO}_2 / (\text{Ce}_2\text{O} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 \\ & + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{ABO}_3 + \text{AB}_2\text{O}_4 \\ &) \} \times 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{添加成分量 [質量\%]} = \{ & (\text{ABO}_3 + \text{AB}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) \\ & / (\text{Ce}_2\text{O} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 + \\ & \text{Al}_2\text{O}_3 \\ & + \text{SiO}_2 + \text{ABO}_3 + \text{AB}_2\text{O}_4 \\ &) \} \times 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{安定化元素量 [mol\%]} = \{ & (\text{Ce}_2\text{O} + \text{Y}_2\text{O}_3) / \\ & (\text{Ce}_2\text{O} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) \} \times 1 \\ & 00 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{セリウム量 [mol\%]} = \{ & (\text{Ce}_2\text{O}) / \\ & (\text{Ce}_2\text{O} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) \} \times 1 \\ & 00 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{イットリウム量 [mol\%]} = \{ & (\text{Y}_2\text{O}_3) / \\ & (\text{Ce}_2\text{O} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) \} \times 1 \\ & 00 \end{aligned}$$

[0037] 本実施形態の焼結体の用途は限定されるものではないが、ジルコニアの焼結体が適用し得る用途であればよい。高い審美性及び強度を有することから、歯科材料、装飾品、時計や筐体などのアクセサリのカバー用途、携帯電話などの携帯電子機器の外装部材など、に適する。さらに硬度が低く加工性に優れることから、特に焼結体加工に適した材料であり、加工効率の向上と廃棄物の削減にも有効であるため、SDGsに定められる持続可能な資源利用に資する。

[0038] 特に、本実施形態の焼結体はセリウムに由来する発色を減色剤によって低減しているため、自然歯に極めて近い色調を有し、なおかつ加工性と靱性及び透光性に優れるため、歯科用途で使用され、さらには義歯材料等のミルブランク、歯列矯正ブラケットとしての使用に適する。

[0039] 本実施形態の焼結体は、セリウムに由来する黄色系着色を減色剤によって低減し、白色系の色調を呈色していることが好ましい。より好ましくは、1mm厚さの焼結体をD65光源で測定した際の $L^*a^*b^*$ 表色系における色調(L^* , a^* , b^*)が、以下の式(1)及び(2)を満たすことが好ましい。

式(1) …

$$0.34 \times L^* - 32.5 < a^* < 0.34 \times L^* - 20$$

式(2) …

$$-1.3 \times L^* + 70 < b^* < -1.3 \times L^* + 115$$

[0040] a^* が式(1)の上限よりも小さい値の場合は、焼結体の赤色の呈色が抑えられ、式(1)の下限よりも大きい値の場合は、焼結体の緑色の呈色が抑えられる。 a^* が式(1)を満たすことで、自然歯に近い色調を示す。さらに、 b^* が式(2)の上限よりも小さい値の場合は、焼結体の黄色の呈色が抑えられ、式(2)の範囲よりも大きい値の場合は、焼結体の青色の呈色が抑えられる。 b^* が式(2)を満たすことで、自然歯に近い色調を示す。式(1)及び

(2) を同時に満たすことで、歯科材料としての審美性が格別に高い焼結体が得られる。

[0041] また、 a^* の値が以下の式 (1) * を満たすことがより好ましく、さらに歯科材料としての審美性が向上する。

[0042] 式 (1) *...

$$0.34 \times L^* - 32.5 < a^* < 0.34 \times L^* - 18$$

また、 b^* の値が以下の式 (2) * を満たすことがより好ましく、さらに歯科材料としての審美性が向上する。

式 (2) *...

$$-1.3 \times L^* + 90 < b^* < -1.3 \times L^* + 115$$

[0043] 本実施形態の焼結体の明度 L^* の値は 55 以上、60 以上、70 以上又は 75 以上であり、また、90 以下、88 以下又は 80 以下であることが好ましい。明度 L^* は 60 以上 88 以下、65 以上 85 以下、70 以上 85 以下、75 以上 85 以下、又は、75 以上 80 以下であることが好ましい。 L^* の値が 90 以下の場合、反射率が低減され、歯科材料として望ましい。 L^* の値が上記の 55 以上の場合、焼結体の黒色の呈色が抑えられ、自然歯の色調に近づくため、歯科材料としての審美性が向上する。

[0044] 本実施形態の焼結体は、彩度 C^* が 12.0 以下、11.0 以下又は 10.0 以下であることが好ましい。彩度 C^* は色の鮮やかさを示す指標であり、これが大きくなるほど色味が強くなる。本実施形態の焼結体においては、彩度 C^* が 12.0 以下であることで白系統の色調として視認され得る色調となる。本実施形態の焼結体が無彩色、すなわち色味の全くない白色を呈する場合、彩度 C^* は 0 となる。そのため、本実施形態の焼結体は、彩度 C^* が 0 以上、2.0 以上、3.0 以上又は 4.0 以上であることが挙げられ、また、0 以上 1

2. 0 以下、0 以上 1 1. 0 以下、2. 0 以上 1 1. 0 以下、又は、4. 0 以上 1 0. 0 以下であることが例示できる。

[0045] 彩度 C^* は色相 a^* 及び b^* から以下の式により求まる値である。

$$C^* = \{ (a^*)^2 + (b^*)^2 \}^{0.5}$$

[0046] 本実施形態の焼結体は、上述の彩度 C^* 及び明度 L^* の両者を満たすことが好ましい。

[0047] 本実施形態において、焼結体の色調は J I S Z 8 7 2 2 に準じた方法で、測定する。測定の具体的な方法として、一般的な分光測色計（装置名：CM-700d、コニカミノルタ社製）を使用し、背面に黒色板を使用した黒バック測定とする。測定条件は以下の条件とする。

光源 : D-65 光源

視野角 : 1°

測定方式 : SCI

[0048] 測定に供する焼結体試料は、直径 20 mm × 厚さ 1.0 ± 0.1 mm、かつ、両面の表面粗さ $R_a \leq 0.02 \mu\text{m}$ である円板形状のものを使用する。色調評価有効面積は直径 10 mm とする。

[0049] 本実施形態の焼結体は、透光性を有することが好ましく、下記の方法で測定される全光線透過率が 20% 以上 70% 以下、25% 以上 65% 以下、30% 以上 62% 以下、31% 以上 60% 以下、32% 以上 58% 以下、33% 以上 55% 以下、34% 以上 52% 以下、又は、35% 以上 51% 以下であることが更に好ましい。焼結体の全光線透過率がこの範囲にあることで、焼結体に適度な透光性を持たせることができ、特に歯科材料として扱う場合の審美性を向上させることができる。

[0050] 本実施形態において、全光線透過率は試料厚さ 1.0 ± 0.1 mm の測定試料について、J I S K 7 3 6 1-1 に準じて測定される、入射光に対する透過光（直線透過光及び拡散透過光の合計）の割合 [%] として測定する。測定試料は、試料厚さ 1.0 ± 0.1 mm、かつ、両面の表面粗さ $R_a \leq 0.02 \mu\text{m}$ である円板状の焼結体を使用し、測定装置は、光源に D 6 5 光源を備

えたヘーズメータ（例えば、ヘーズメータ NDH4000、日本電色社製）を使用すればよい。すなわち、本実施形態における全光線透過率は、試料厚さ 1.0 ± 0.1 mmにおける、D65光源に対する全光線透過率である。

[0051] 本実施形態の焼結体は、密度が高いことが好ましく、下記の方法で測定される実測密度として 5.50 g/cm^3 以上、 5.60 g/cm^3 以上、 5.70 g/cm^3 以上又は 5.80 g/cm^3 以上であることが挙げられ、かつ、 6.50 g/cm^3 未満、 6.40 g/cm^3 以下、 6.30 g/cm^3 以下又は 6.20 g/cm^3 以下であることが挙げられ 5.50 g/cm^3 以上 6.50 g/cm^3 未満、又は、 5.80 g/cm^3 以上 6.20 g/cm^3 以下であることが例示できる。焼結体の密度がこの範囲にあることで、焼結体の単斜晶相率が高くなりやすく、機械的強度が向上しやすくなる。

[0052] 本実施形態において、実測密度は JIS R 1634 に準拠した方法（いわゆる、アルキメデス法）により算出することができ、アルキメデス法で求まる体積に対する、質量測定により求まる質量として算出される値である。

[0053] 本実施形態の焼結体のジルコニアの結晶相は、少なくとも正方晶を含むこと、更には正方晶を主相とする結晶相であることが好ましい。ジルコニアの結晶相は、正方晶と、単斜晶と、からなってもよく、また、正方晶、単斜晶及び立方晶からなってもよい。

[0054] 本実施形態の焼結体の形状は、例えば、球状、略球状、楕円状、円板状、円柱状、立方体状、直方体状、多面体状及び略多面体状の群から選ばれる少なくともいずれかが挙げられる。更に、各種用途等、所期の目的を達成するための任意の形状であればよい。

[0055] 以下、本実施形態の焼結体の製造方法について説明する。

[0056] 本実施形態の焼結体の製造方法は、上記の焼結体を得られれば任意であるが、本実施形態の焼結体の製造方法の一例として、安定化元素源と、ジルコニアと、減色剤源とを含む原料組成物からなる成形体（圧粉体）及び該成形体を仮焼して得られる仮焼体の少なくともいずれかを焼結する工程（以下、「焼結工程」ともいう。）、を有する製造方法が例示できる。

- [0057] 焼結工程に供する成形体（圧粉体）は、安定化元素源と、ジルコニアと、減色剤源とを含む原料組成物からなる成形体である。成形体及び仮焼体の組成は、本実施形態の焼結体を得られるものであれば限定されず、目的とする焼結体と同様な組成であればよい。
- [0058] 原料組成物は、安定化元素源と、ジルコニアと、減色剤源とを含む、粉末組成物であることが挙げられる。また、成形体は原料組成物からなるため、成形体と原料組成物の組成は同等である。
- [0059] 安定化元素源は、セリウムを含む化合物（以下、「セリウム源」ともいう。）を含み、セリウム源と、副安定化元素を含む化合物（以下、「副安定化元素源」ともいい、副安定化元素がイットリウム等である場合、それぞれ「イットリウム源」等ともいう。）を含むことが好ましい。セリウム源及び副安定化元素源として、それぞれ、セリウムの塩化物、硫化物、硝化物、水酸化物及び酸化物の群より選ばれる少なくとも1種、並びに、副安定化元素の塩化物、硫化物、硝化物、水酸化物及び酸化物の群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。
- [0060] より好ましい安定化元素源として、マグネシウム源、カルシウム源、イットリウム源、エルビウム源及びスカンジウム源の群から選ばれる少なくとも1種と、セリウム源と、であること、更にはイットリウム源及びマグネシウム源の少なくとも1種と、セリウム源とであること、また更にはイットリウム源及びセリウム源であることが挙げられる。
- [0061] 原料組成物における安定化元素の種類及び安定化元素源の含有量は、目的とする成形体及び焼結体のそれらと同等であればよい。
- [0062] 減色剤源（以下、減色剤がランタン等である場合の減色剤源をそれぞれ「ランタン源」等ともいう。）は、目的とする焼結体の減色剤の元素の化合物及びその前駆体となる化合物の少なくともいずれかであり、ランタン、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムの群から選ばれる少なくとも1種を含む化合物が挙げられる。減色剤源は、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、酢

酸塩及び酸化物の群から選ばれる少なくとも1種を例示することができ、酸化物であることが好ましい。例えば減色剤源として酸化ランタン (La_2O_3) を含有する場合、成形体はランタン源として酸化ランタン及びその前駆体となるランタンを含む化合物の少なくともいずれかを含んでいればよい。具体的なランタン源として、塩化ランタン、硫酸ランタン、硝酸ランタン、水酸化ランタン、シュウ酸ランタン、酢酸ランタン及び酸化ランタンの群から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、酸化ランタンであることが好ましい。原料組成物における減色剤源の含有量は、目的とする成形体及び焼結体の減色剤含有量と同等であればよい。

[0063] 原料組成物は、添加成分源を含んでいてもよい。添加成分源としてはアルミナ、シリカ、酸化ガリウム、酸化ゲルマニウム及び顔料の群から選ばれる少なくとも1種、などが例示できる。

[0064] アルミナ源は、アルミナ及びその前駆体となるアルミニウムを含む化合物の少なくともいずれかであり、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム及びアルミナの群から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、アルミナであることが好ましい。

[0065] 原料組成物は、シリカ源を含んでいてもよい。シリカ源は、シリカ及びその前駆体となるケイ素 (Si) を含む化合物の少なくともいずれかであり、石英、珪砂、珪石、シリカゾル及びシリカの群から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、シリカであることが好ましい。

[0066] 原料組成物は、酸化ガリウム源を含んでいてもよい。酸化ガリウム源は、酸化ガリウム及びその前駆体となるガリウムを含む化合物の少なくともいずれかであり、酸化ガリウム、硝酸ガリウム、酢酸ガリウム、水酸化ガリウムの群から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、酸化ガリウムであることが好ましい。

[0067] 原料組成物は、酸化ゲルマニウム源を含んでいてもよい。酸化ゲルマニウム源は、酸化ゲルマニウム及びその前駆体となるゲルマニウムを含む化合物の少なくともいずれかであり、酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウムの群から

選ばれる少なくとも1種が挙げられ、酸化ゲルマニウムであることが好ましい。

[0068] 原料組成物におけるアルミナ源等の添加成分の含有量は、目的とする焼結体のアルミナ含有量等の添加成分量と同等であればよい。

[0069] 原料組成物は、必要に応じ、顔料成分源を含んでいてもよい。顔料成分源は、顔料及びその前駆体の少なくともいずれかであればよい。顔料の前駆体としては、ジルコニアを着色する機能を有する元素を含む化合物が挙げられ、例えば金属元素を含む化合物が好ましく、金属の、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、蓚酸塩、硫酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、フッ化物、臭化物及びヨウ化物の群から選ばれる少なくとも1種が例示でき、好ましく金属の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物及び炭酸塩の群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

[0070] 顔料が遷移金属A及びBを含みペロブスカイト構造又はスピネル構造を有する金属複合酸化物である場合、当該顔料は、例えば当該金属複合酸化物を構成する遷移金属A及びBそれぞれの、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、蓚酸塩、硫酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、フッ化物、臭化物及びヨウ化物の群から選ばれる少なくとも1種を必要に応じて混合し、大気雰囲気、1200℃～1500℃で焼成することで得ることができる。

[0071] 顔料は市販されているものを使用してもよく、好ましい顔料として、 TiO_2 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 $CoAl_2O_4$ 、 Tb_2O_3 及び ZnO の群から選ばれる少なくとも1種、更には $CoAl_2O_4$ 、 Fe_2O_3 及び ZnO が例示できる。

[0072] 原料組成物における顔料の含有量は、目的とする焼結体の顔料成分の含有量と同等であればよい。

[0073] 形状安定性の改善のため、原料組成物は結合剤を含んでいてもよい。結合剤は、セラミックスの成形に使用される有機バインダーであればよく、例えば、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ワックス及び可塑剤の群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。具体的な結合剤として、例えば、AS-110

0, AS-1800及びAS-2000の群から選ばれる1以上（いずれも製品名。東亜合成社製）が挙げられる。結合剤の含有量として、原料組成物の体積に占める結合剤の割合が25容量%以上65容量%以下であることが例示できる。また、成形体100質量%中、結合剤が0質量%を超え10質量%以下であることが例示できる。

[0074] 成形体の形状は、焼結による収縮を考慮し、目的に応じた任意の形状であればよく、例えば、球状、略球状、楕円状、円板状、円柱状、立方体状、直方体状、多面体状及び略多面体状の群から選ばれる少なくともいずれかが挙げられる。

[0075] 成形体は安定化元素源、ジルコニア、減色剤源、及び、必要に応じて添加成分源1種類以上を含む原料組成物からなっていればよく、原料組成物が一定の形状を有する圧粉体であればよい。成形体は安定化元素源と、ジルコニアと、減色剤源とを含む原料組成物を成形することで得られるが、その製造方法は任意である。例えば、安定化元素源、ジルコニア、減色剤源、及び、必要に応じて1種以上の添加成分源を任意の方法で混合した混合粉末からなる原料組成物を、成形することが挙げられる。また、安定化元素源及びジルコニアに代わり、又は、安定化元素源及びジルコニアに加え、安定化元素含有ジルコニアを使用してもよい。成形体の製造に供する原料組成物は、目的とする成形体と同様な組成を有していればよく、原料組成物として、例えば、安定化元素としてセリウムを0.05mol%以上15mol%以下含有し、副安定化元素としてイットリウムを酸化物換算で0mol%を超え2mol%以下含有する、ジルコニアの粉末、が挙げられる。該粉末は、これを使用することを特徴とする焼結体の製造方法、好ましくは該粉末を使用することを特徴とする本実施形態の焼結体の製造方法、に使用できる。

[0076] ジルコニアとして、安定化元素含有ジルコニアを使用する場合、ジルコニアに安定化元素を含有させる方法は任意である。例えば、水和ジルコニアゾルと、目的とする安定化元素含有量と同等の安定化元素源とを混合し、乾燥、仮焼及び水洗することが挙げられる。原料組成物の成分を混合する際に粉碎を用

いることができる。粉碎方法は任意であり、湿式粉碎及び乾式粉碎の少なくともいずれかであればよく、湿式粉碎であることが好ましい。具体的な湿式粉碎として、ボールミル、振動ミル及び連続式媒体攪拌ミルの群から選ばれる少なくとも1種が例示でき、ボールミルであることが好ましい。

[0077] ボールミルによる粉碎条件として、例えば、仮焼粉末及び溶媒を混合して、スラリー質量に対する仮焼粉末の質量割合が30質量%以上60質量%以下であるスラリーとし、該スラリーを直径1mm以上15mm以下のジルコニアボールを粉碎媒体として、10時間以上100時間以下、更には10時間以上30時間以下、粉碎することが挙げられる。

[0078] 湿式粉碎後、任意の方法で乾燥して粉末とすればよい。乾燥条件として、大気雰囲気、110℃～130℃が例示できる。

[0079] 粉末の操作性を向上させるため、本実施形態の粉末の製造方法において、粉末を顆粒化する工程（以下、「顆粒化工程」ともいう。）を含んでいてもよい。顆粒化は任意の方法であるが、粉末と溶媒とを混合したスラリーを噴霧造粒すること、が挙げられる。該溶媒は水及びアルコールの少なくともいずれか、好ましくは水である。顆粒化された粉末（以下、「粉末顆粒」ともいう。）は、平均顆粒径が30μm以上80μm以下、更には50μm以上60μm以下であること、及び、嵩密度が1.00g/cm³以上1.50g/cm³以下、更には1.10g/cm³以上1.45g/cm³以下であることが挙げられる。

[0080] 好ましい原料組組成物として、例えば、減色剤源と、安定化元素源としてセリウム化合物とを含有し、セリウムの含有量が0.05mol%以上15mol%以下であり、なおかつ、減色剤の含有量が0.01質量%以上1.95質量%未満である、ジルコニアの粉末が挙げられる。さらに、減色剤源と、安定化元素源としてセリウム化合物と、イットリウム及びマグネシウムの少なくともいずれかの化合物を含有し、セリウムの含有量が0.05mol%以上15mol%以下であり、なおかつ、減色剤の含有量が0.01質量%以上1.95質量%未満である、ジルコニアの粉末が挙げられる。

- [0081] 成形方法は、原料組成物（混合粉末）を圧粉体としうる公知の成形方法であればよく、好ましくは一軸加圧成形、等方加圧成形、射出成形、押出成形、スリップキャスト、転動造粒及び鑄込み成形の群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは一軸加圧成形及び等方加圧成形の少なくともいずれか、更に好ましくは冷間静水圧プレス処理及び一軸加圧成形（粉末プレス成形）の少なくいずれかである。
- [0082] 好ましい成形体として、例えば、減色剤源と、安定化元素源としてセリウム化合物とを含有し、セリウムの含有量が0.05mol%以上15mol%以下であり、なおかつ、減色剤の含有量が0.01質量%以上1.95質量%未満である、ジルコニアの成形体が挙げられる。さらに、減色剤源と、安定化元素源としてセリウム化合物と、イットリウム及びマグネシウムの少なくともいずれかの化合物を含有し、セリウムの含有量が0.05mol%以上15mol%以下であり、なおかつ、減色剤の含有量が0.01質量%以上1.95質量%未満である、ジルコニアの成形体が挙げられる。
- [0083] 成形体を焼結する前に、仮焼工程に供して仮焼体としてもよい。仮焼工程は、成形体を粉末の焼結温度未満で熱処理すればよく、例えば、大気雰囲気、800℃以上1100℃未満で熱処理すればよい。これにより粉末粒子がネッキングを形成し、その結果、融着状態の粒子からなる仮焼体が得られる。好ましい仮焼体として、例えば、減色剤源と、安定化元素源としてセリウム化合物とを含有し、セリウムの含有量が0.05mol%以上15mol%以下であり、なおかつ、減色剤の含有量が0.01質量%以上1.95質量%未満である、ジルコニアの仮焼体が挙げられる。さらに、減色剤源と、安定化元素源としてセリウム化合物と、イットリウム及びマグネシウムの少なくともいずれかの化合物を含有し、セリウムの含有量が0.05mol%以上15mol%以下であり、なおかつ、減色剤の含有量が0.01質量%以上1.95質量%未満である、ジルコニアの仮焼体が挙げられる。
- [0084] 仮焼体の形状は、焼結による収縮を考慮し、目的に応じた任意の形状であればよく、例えば、球状、略球状、楕円状、円板状、円柱状、立方体状、直方

体状、多面体状及び略多面体状の群から選ばれる少なくともいずれかが挙げられ、更には用途に応じた各種形状であってもよい。

[0085] 焼結工程は、成形体又は仮焼体を焼結して焼結体を得る。焼結方法は任意であり、常圧焼結、加圧焼結、真空焼結等、公知の焼結方法が例示できる。好ましい焼結方法として常圧焼結が挙げられ、簡便であるため、焼結方法は常圧焼結のみであることが好ましい。これにより、本実施形態の焼結体を、いわゆる常圧焼結体として得ることができる。常圧焼結とは、焼結時に被焼結物（成形体及び仮焼体の少なくともいずれか）に対して外的な力を加えず、単に加熱することによって焼結する方法である。

[0086] 焼結方法は特に限定されないが、例えば、焼結雰囲気は、酸化雰囲気、更には大気雰囲気であり、焼結温度は 1200°C 以上、 1300°C 以上、又は、 1350°C 以上であり、かつ、 1800°C 未満、 1700°C 以下、 1600°C 以下、又は、 1550°C 以下での常圧焼結が挙げられる。好ましい焼結方法として、大気雰囲気、 1300°C 以上 1650°C 以下の常圧焼結、更には、大気雰囲気、 1400°C 以上 1600°C 以下の常圧焼結、また更には大気雰囲気、 1400°C 以上 1575°C 以下の常圧焼結が挙げられる。なおこのような焼結方法において、焼結温度の上昇に伴い、色調がより無彩色化し、なおかつ、透光性が高くなる傾向がある。

[0087] 本実施形態の粉末またはその成形体は、焼結可能温度が 1200°C 以上又は 1300°C 以上、又は、 1350°C 以上であり、かつ、 1800°C 未満、 1700°C 以下、 1600°C 以下、又は、 1550°C 以下であることが好ましい。

[0088] 焼結可能温度とは、粉末が焼結可能である焼結温度をいい、粉末が焼結可能であるとは、焼結工程中の最高温度である焼結温度（以下、「保持温度」ともいう。）にて温度保持を行う焼結プロファイルによって焼結した際に、焼結体の実測密度が 5.50 g/cm^3 以上となり、かつ割れや亀裂を有しない焼結体が得られることをいう。すなわち、例えば大気雰囲気、昇温速度 100°C/hr 、保持温度 1500°C 、保持時間2時間、降温速度 200°C/hr での常

圧焼結で、実測密度が 5.50 g/cm^3 以上となり、かつ割れや亀裂を有しない焼結体を得られる粉末は、 1500°C で焼結可能である。

[0089] ここで、焼結雰囲気、焼結方法、及び焼結プロファイルの詳細は、本実施形態の焼結体を得られれば特に限定されないが、例えばそれぞれ以下の条件が挙げられる。

焼結雰囲気：酸化雰囲気、好ましくは大気雰囲気

焼結方法：常圧焼結

昇温速度： 20°C/hr 以上 700°C/hr 以下

保持温度： 1200°C 以上 1800°C 未満

保持時間：0分を超え20時間以内、好ましくは1分以上20時間以内

高温速度： 20°C/hr から 1000°C/hr

[0090] 本実施形態の成形体、仮焼体、焼結体は、任意の段階で目的に応じた加工を行ってもよい。加工方法としてはドリル加工、リユース加工、研削加工、切断加工、研磨加工などが例示できる。成形体よりも仮焼体の方が、更に仮焼体よりも焼結体の方が、最終製品形状に対しての収縮率の影響が小さくなるため、加工しやすさを設計する必要がなくなり、加工ロスを削減することができる。また強度や硬度など機械的特性が向上するために、より高速で加工を行うことも可能となる。

[0091] 本開示の他の実施形態として、減色剤と、安定化元素としてセリウムとを含有し、セリウムの含有量が $0.05\text{ mol}\%$ 以上 $15\text{ mol}\%$ 以下であり、なおかつ、減色剤の含有量が $0.01\text{ 質量}\%$ 以上 $1.95\text{ 質量}\%$ 未満である、ジルコニアの粉末、が挙げられる。

[0092] 本開示の更なる実施形態として、減色剤と、安定化元素としてセリウムとを含有し、セリウムの含有量が $0.05\text{ mol}\%$ 以上 $15\text{ mol}\%$ 以下であり、なおかつ、減色剤の含有量が $0.01\text{ 質量}\%$ 以上 $1.95\text{ 質量}\%$ 未満である、ジルコニアの成形体、が挙げられる。

- [0093] 本開示の他の実施形態として、減色剤と、安定化元素としてセリウムとを含有し、セリウムの含有量が0.05 mol %以上15 mol %以下であり、なおかつ、減色剤の含有量が0.01質量%以上1.95質量%未満である、ジルコニアの仮焼体、が挙げられる。

実施例

- [0094] 以下、実施例により本開示を具体的に説明する。しかしながら、本開示はこれら実施例に限定されるものではない。

- [0095] (BET比表面積)

一般的な流動式比表面積自動測定装置(装置名:フローソープ1112305、島津製作所社製)、及び吸着ガスとして窒素を使用し、粉末試料のBET比表面積を測定した。測定に先立ち、粉末試料は大気雰囲気、250℃で30分間の脱気処理を施し、前処理した。

- [0096] (焼結体密度)

焼結体試料の実測密度は、JIS R 1634で定められたアルキメデス法で測定される体積に対する質量測定で測定された質量の割合(g/cm^3)として求めた。

- [0097] (ビッカース硬度)

ビッカース硬度は、ダイヤモンド製の正四角錐の圧子を備えた一般的なビッカース試験機(装置名:Q-30A、ヴァーダー・サイエンティフィック社製)を使用して行った。

- [0098] 圧子を静的に測定試料表面に押し込み、測定試料表面に形成した押し込み痕の対角長さを目視にて測定した。得られた対角長さを使用して、上述の式からビッカース硬度(GPa)を求めた。

- [0099] 測定試料には、直径20 mm×厚さ1 mmの円板形状の焼結体を鏡面研磨処理して使用した。

- [0100] (破壊靱性)

焼結体試料の破壊靱性値は、JIS R 1607に規定されるSEPB法に準じた方法で測定した。

[0101] (曲げ強度)

焼結体試料の曲げ強度は、JIS R 1601に準じた三点曲げ試験で測定した。

[0102] (色調の測定)

JIS Z 8722に準じた方法で、焼結体試料の色調を測定した。測定には、一般的な分光測色計（装置名：CM-700d、コニカミノルタ社製）を使用し、背面に黒色板を使用した黒バック測定とした。測定条件は以下のとおりである。

光源 : D-65光源

視野角 : 10°

測定方式 : SCI

[0103] 焼結体試料は、直径20mm×厚さ1mmの円板形状のものを鏡面研磨処理して使用した。色調評価有効面積は直径10mmとした。

[0104] (全光線透過率)

全光線透過率は、ヘーズメータ（装置名：NDH4000、日本電色社製）を用い、D65光源を使用して、JIS K 7361-1に準拠した方法によって測定した。測定試料は、表面粗さ $R_a \leq 0.02 \mu\text{m}$ となるように両面研磨した、厚み $1.0 \pm 0.1 \text{ mm}$ の円板状の焼結体を使用した。

[0105] 実施例1

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解反応して水和ジルコニアゾルを得た。セリウム量が4.3mol%、及び、イットリウム含有量が0.98mol%となるように塩化セリウム7水和物及び塩化イットリウムを、それぞれ、水和ジルコニアゾルに添加及び混合した。混合後、大気雰囲気での乾燥、及び、大気雰囲気、1000℃で2時間仮焼して、セリウム及びイットリウム安定化ジルコニア仮焼粉末を得た。得られた仮焼粉末を純水で水洗及び乾燥したのち、減色剤として La_2O_3 含有量が0.1質量%となるように La_2O_3 を添加し、混合粉末を得た。混合粉末を純水に添加してスラリーとし、これを、直径2mmのジルコニア製ボールを粉碎媒体としたボールミルで、16時

間、粉碎混合した。粉碎混合後のスラリーを、乾燥し、セリウム量が4.3 mol %及びイットリウム含有量が0.98 mol %、並びに、 La_2O_3 含有量が0.1質量%であるセリウム及びイットリウム安定化ジルコニアからなる、本実施例の粉末を得た。

- [0106] 得られた粉末を直径25 mmの円柱状の金型に充填し、成形圧力50 MPaでの一軸加圧、及び、成形圧力196 MPaでの冷間静水圧プレス（CIP）処理により、円柱状の成形体を得た。得られた成形体を以下の条件で焼結して、セリウム量が4.3 mol %及びイットリウム含有量が0.98 mol %、並びに、 La_2O_3 含有量が0.1質量%であるセリウム及びイットリウム安定化ジルコニアからなる、本実施例の焼結体を得た。

焼結方法 : 常圧焼結
焼結雰囲気 : 大気雰囲気
焼結温度 : 1550℃
焼結時間 : 2時間

- [0107] 実施例2

La_2O_3 含有量を0.25質量%としたこと以外は実施例1と同様な方法で本実施例の焼結体を得た。

- [0108] 実施例3

La_2O_3 含有量を0.5質量%としたこと以外は実施例1と同様な方法で本実施例の焼結体を得た。

- [0109] 実施例4

縦40 mm×横30 mmの板状の金型に充填し、成形圧力50 MPaでの一軸加圧、及び、成形圧力196 MPaでの冷間静水圧プレス処理により、板状の成形体を得たこと、並びに、焼結温度を1500℃としたこと以外は実施例3と同様な方法で本実施例の焼結体を得た。板状の焼結体を加工し、三点曲げ強度とSEPB法で定められる破壊靱性値の測定を行ったところ、平均三点曲げ強度が858 MPa、破壊靱性値が9.7であった。

- [0110] 実施例5乃至8

粉碎時間を24時間としたこと、並びに、焼結温度を1400℃（実施例5）、1450℃（実施例6）、1500℃（実施例7）又は1550℃（実施例8）としたこと以外は実施例3と同様な方法で各実施例の焼結体を得た。

[0111] 実施例9及び10

La_2O_3 含有量を0.75質量%としたこと、並びに、焼結温度を1450℃（実施例9）又は1500℃（実施例10）としたこと以外は実施例1と同様な方法で本実施例の焼結体を得た。

[0112] 実施例11

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解反応して水和ジルコニアゾルを得た。セリウム量が4.3mol%、及び、イットリウム含有量が0.98mol%となるように、塩化セリウム7水和物および塩化イットリウムを、それぞれ、水和ジルコニアゾルに添加及び混合した。混合後、大気雰囲気乾燥し、大気雰囲気、1000℃で2時間仮焼して、セリウム及びイットリウム安定化ジルコニア仮焼粉末を得た。得られた仮焼粉末を純水で水洗及び乾燥したのち、減色剤として La_2O_3 含有量が0.5質量%となるように La_2O_3 を添加し、更に添加成分として Al_2O_3 含有量が0.05質量%となるように Al_2O_3 を添加し、これらの混合粉末を純水に添加してスラリーとし、これを、直径2mmのジルコニア製ボールを粉碎媒体としたボールミルで、16時間、粉碎混合した。粉碎混合後のスラリーを、乾燥し、セリウム量が4.3mol%及びイットリウム含有量が0.98mol%、並びに、 La_2O_3 含有量が0.5質量%及び La_2O_3 含有量が0.05質量%であるセリウム及びイットリウム安定化ジルコニアからなる本実施例の粉末を得た。

[0113] 得られた粉末を直径25mmの円柱状の金型に充填し、成形圧力50MPaでの一軸加圧、及び、成形圧力196MPaでの冷間静水圧プレス処理により、円柱状の本実施例の成形体を得た。得られた成形体を以下の条件で焼結して、セリウム量が4.3mol%及びイットリウム含有量が0.98mol%、並びに、 La_2O_3 含有量が0.5質量%及び Al_2O_3 含有量が0.0

5 質量%であるセリウム及びイットリウム安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

焼結方法 : 常圧焼結
焼結雰囲気 : 大気雰囲気
焼結温度 : 1400℃
焼結時間 : 2時間

[0114] 実施例 1 2

焼結温度を1450℃としたこと以外は実施例 1 1 と同様な方法で本実施例の焼結体を得た。

[0115] 実施例 1 3

得られた粉末を縦40mm×横30mmの板状の金型に充填し、成形圧力50MPaでの一軸加圧、及び、成形圧力196MPaでの冷間静水圧プレス処理により、板状の成形体を得たこと、並びに、焼結温度を1500℃としたこと以外は実施例 1 1 と同様な方法で本実施例の焼結体を得た。

[0116] 板状の焼結体を加工し、三点曲げ強度とSEPB法で定められる破壊靱性値の測定を行ったところ、平均三点曲げ強度が912MPa、破壊靱性値が10.8であった。

[0117] 実施例 1 4

得られた粉末を縦40mm×横30mmの板状の金型に充填し、成形圧力50MPaでの一軸加圧、及び、成形圧力196MPaでの冷間静水圧プレス処理により、板状の成形体を得たこと、並びに、焼結温度を1550℃としたこと以外は実施例 1 1 と同様な方法で本実施例の焼結体を得た。板状の焼結体を加工し、三点曲げ強度とSEPB法で定められる破壊靱性値の測定を行ったところ、平均三点曲げ強度が814MPa、破壊靱性値が12.0であった。

[0118] 実施例 1 5 乃至 1 7

Al_2O_3 含有量を0.1質量%としたこと、並びに、焼結温度を1350℃（実施例15）、1400℃（実施例16）又は1450℃（実施例17）としたこと以外は実施例11と同様な方法で各実施例の焼結体を得た。

[0119] 実施例18

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解反応して水和ジルコニアゾルを得た。セリウム量が7.2mol%、及び、イットリウム含有量が1.0mol%となるように、塩化セリウム7水和物および塩化イットリウムを、それぞれ、水和ジルコニアゾルに添加及び混合した。混合後、大気雰囲気乾燥し、大気雰囲気、1000℃で2時間仮焼して、セリウム及びイットリウム安定化ジルコニア仮焼粉末を得た。得られた仮焼粉末を純水で水洗及び乾燥したのち、減色剤として La_2O_3 含有量が0.5質量%となるように La_2O_3 を添加し、これらの混合粉末を純水に添加してスラリーとし、これを、直径2mmのジルコニア製ボールを粉碎媒体としたボールミルで、24時間、粉碎混合した。粉碎混合後のスラリーを、乾燥し、セリウム量が7.2mol%及びイットリウム含有量が1.0mol%、並びに、 La_2O_3 含有量が0.5質量%であるセリウム及びイットリウム安定化ジルコニアからなる本実施例の粉末を得た。

得られた粉末を直径25mmの円柱状の金型に充填し、成形圧力50MPaでの一軸加圧、及び、成形圧力196MPaでの冷間静水圧プレス処理により、円柱状の本実施例の成形体を得た。得られた成形体を以下の条件で焼結して、セリウム量が7.2mol%及びイットリウム含有量が1.0mol%、並びに、 La_2O_3 含有量が0.5質量%であるセ

焼結方法	: 常圧焼結
焼結雰囲気	: 大気雰囲気
焼結温度	: 1550℃
焼結時間	: 2時間

[0120] 実施例19

La_2O_3 含有量を1.0質量%としたこと以外は実施例18と同様な方法で本実施例の焼結体を得た。

[0121] 比較例1

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解反応して水和ジルコニアゾルを得た。セリウム量が4.3mol%、及び、イットリウム含有量が0.98mol%となるように、塩化セリウム7水和物および塩化イットリウムを、それぞれ、水和ジルコニアゾルに添加及び混合した。混合後、大気雰囲気中で乾燥し、大気雰囲気、1000℃で2時間仮焼して、セリウム及びイットリウム安定化ジルコニアの仮焼粉末を得た。得られた仮焼粉末を純水で水洗及び乾燥したのち、純水に添加してスラリーとし、これを、直径2mmのジルコニア製ボールを粉碎媒体としたボールミルで、16時間、粉碎混合した。粉碎混合後のスラリーを、乾燥し、セリウム量が4.3mol%及びイットリウム含有量が0.98mol%であるセリウム及びイットリウム安定化ジルコニアからなる本比較例の粉末を得た。

[0122] 得られた粉末を直径25mmの円柱状の金型に充填し、成形圧力50MPaでの一軸加圧、及び、成形圧力196MPaでの冷間静水圧プレス処理により、円柱状の本比較例の成形体を得た。得られた成形体を以下の条件で焼結して、セリウム量が4.3mol%及びイットリウム含有量が0.98mol%であるセリウム及びイットリウム安定化ジルコニアからなる本比較例の焼結体を得た。

焼結方法	: 常圧焼結
焼結雰囲気	: 大気雰囲気
焼結温度	: 1550℃
焼結時間	: 2時間

[0123] 比較例2

粉碎時間を24時間としたこと以外は比較例1と同様な方法で本比較例の焼結体を得た。

[0124] 比較例3

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解反応して水和ジルコニアゾルを得た。セリウム量が4.3 mol%、及び、イットリウム含有量が0.98 mol%となるように、塩化セリウム7水和物および塩化イットリウムを、それぞれ、水和ジルコニアゾルに添加及び混合した。混合後、大気雰囲気乾燥し、大気雰囲気、1000℃で2時間仮焼して、セリウム及びイットリウム安定化ジルコニア仮焼粉末を得た。得られた仮焼粉末を純水で水洗及び乾燥したのち、添加成分として Al_2O_3 含有量が0.05質量%となるように Al_2O_3 を添加し、これらの混合粉末を純水に添加してスラリーとし、これを、直径2 mmのジルコニア製ボールを粉碎媒体としたボールミルで、16時間、粉碎混合した。粉碎混合後のスラリーを、乾燥し、セリウム量が4.3 mol%及びイットリウム含有量が0.98 mol%、並びに、 Al_2O_3 含有量が0.05質量%であるセリウム及びイットリウム安定化ジルコニアからなる本比較例の粉末を得た。

- [0125] 得られた粉末を直径25 mmの円柱状の金型に充填し、成形圧力50 MPaでの一軸加圧、及び、成形圧力196 MPaでの冷間静水圧プレス処理により、円柱状の本比較例の成形体を得た。得られた成形体を以下の条件で焼結して、セリウム量が4.3 mol%及びイットリウム含有量が0.98 mol%、並びに、 Al_2O_3 含有量が0.05質量%であるセリウム及びイットリウム安定化ジルコニアからなる本比較例の焼結体を得た。

焼結方法 : 常圧焼結
焼結雰囲気 : 大気雰囲気
焼結温度 : 1400℃
焼結時間 : 2時間

- [0126] 比較例4

焼結温度を1450℃としたこと以外は比較例3と同様な方法で本比較例の焼結体を得た。

- [0127] 比較例5

得られた粉末を縦40mm×横30mmの板状の金型に充填し、成形圧力50MPaでの一軸加圧、及び、成形圧力196MPaでの冷間静水圧プレス処理により、板状の成形体を得たこと、並びに、焼結温度を1500℃としたこと以外は比較例3と同様な方法で本比較例の焼結体を得た。

[0128] 比較例6

得られた粉末を縦40mm×横30mmの板状の金型に充填し、成形圧力50MPaでの一軸加圧、及び、成形圧力196MPaでの冷間静水圧プレス処理により、板状の成形体を得たこと、並びに、焼結温度を1550℃としたこと以外は比較例3と同様な方法で本比較例の焼結体を得た。板状の焼結体を加工し、三点曲げ強度とSEPB法で定められる破壊靱性値の測定を行ったところ、平均三点曲げ強度が781MPa、破壊靱性値が11.2であった。

[0129] 比較例7

La_2O_3 含有量を2.0質量%としたこと以外は実施例1と同様な方法で本比較例の焼結体を得た。

[0130] 比較例8

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解反応して水和ジルコニアゾルを得た。イットリウム含有量が3mol%となるように、塩化イットリウムを水和ジルコニアゾルに添加及び混合した。混合後、大気雰囲気乾燥し、大気雰囲気、1000℃で2時間仮焼して、イットリウム安定化ジルコニア仮焼粉末を得た。得られた仮焼粉末を純水で水洗及び乾燥したのち、添加成分として Al_2O_3 含有量が0.05質量%となるように Al_2O_3 を添加し、これらの混合粉末を純水に添加してスラリーとし、これを、直径2mmのジルコニア製ボールを粉碎媒体としたボールミルで、16時間、粉碎混合した。粉碎混合後のスラリーを、乾燥し、イットリウム含有量が3mol%、及び、 Al_2O_3 含有量が0.05質量%であるイットリウム安定化ジルコニアからなる本比較例のジルコニア粉末を得た。

[0131] 得られた粉末を直径25mmの円柱状の金型に充填し、成形圧力50MPaでの一軸加圧、及び、成形圧力196MPaでの冷間静水圧プレス処理によ

り、円柱状の本比較例の成形体を得た。得られた成形体を以下の条件で焼結して、イットリウム含有量が3 mol %、及び、 Al_2O_3 含有量が0.05質量%であるイットリウム安定化ジルコニアからなる本比較例の焼結体を得た。

焼結方法 : 常圧焼結
焼結雰囲気 : 大気雰囲気
焼結温度 : 1450℃
焼結時間 : 2時間

[0132] 比較例9

イットリウム含有量が5.5 mol %であること以外は比較例8と同様な方法で本比較例のジルコニア焼結体を得た。

[0133] 比較例10

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解反応して水和ジルコニアゾルを得た。セリウム量が4.95 mol %となるように、塩化セリウムを水和ジルコニアゾルに添加及び混合した。混合後、大気雰囲気で乾燥し、大気雰囲気、1000℃で2時間仮焼して、セリウム安定化ジルコニア仮焼粉末を得た。得られた仮焼粉末を純水で水洗及び乾燥したのち、減色剤として La_2O_3 含有量が0.5質量%となるように La_2O_3 を添加し、これらの混合粉末を純水に添加してスラリーとし、これを、直径2 mmのジルコニア製ボールを粉碎媒体としたボールミルで、16時間、粉碎混合した。粉碎混合後のスラリーを、乾燥し、セリウム量が4.95 mol %、及び、 La_2O_3 含有量が0.5質量%であるセリウム安定化ジルコニアからなる本比較例の粉末を得た。

[0134] 得られた粉末を直径25 mmの円柱状の金型に充填し、成形圧力50 MPaでの一軸加圧、及び、成形圧力196 MPaでの冷間静水圧プレス処理により、円柱状の本比較例の成形体を得た。得られた成形体を以下の条件で焼結して、セリウム量が4.95 mol %、及び、 La_2O_3 含有量が0.5質量%であるセリウム安定化ジルコニアからなる本比較例の焼結体を得た。

焼結方法 : 常圧焼結
焼結雰囲気 : 大気雰囲気

焼結温度 : 1350℃

焼結時間 : 2時間

[0135] 比較例 1 1

焼結温度を1400℃としたこと以外は比較例10と同様な方法で本比較例の焼結体を得た。

[0136] 比較例 1 2

焼結温度を1450℃としたこと以外は比較例10と同様な方法で本比較例の焼結体を得た。

[0137] 上記の実施例及び比較例の粉末について、下表に示す。

[0138] [表1]

	CeO ₂ (mol%)	Y ₂ O ₃ (mol%)	Y ₂ O ₃ /CeO ₂ (mol/mol)	安定化 元素量 (mol%)	La ₂ O ₃ (質量%)	Al ₂ O ₃ (質量%)	BET (m ² /g)
実施例 1	4.3	0.98	0.23	5.28	0.1	0	11.8
実施例 2	4.3	0.98	0.23	5.28	0.25	0	12.8
実施例 3	4.3	0.98	0.23	5.28	0.5	0	11.8
実施例 4	4.3	0.98	0.23	5.28	0.5	0	11.8
実施例 5	4.3	0.98	0.23	5.28	0.5	0	13.2
実施例 6	4.3	0.98	0.23	5.28	0.5	0	13.2
実施例 7	4.3	0.98	0.23	5.28	0.5	0	13.2
実施例 8	4.3	0.98	0.23	5.28	0.5	0	13.2
実施例 9	4.3	0.98	0.23	5.28	0.75	0	13.1
実施例 10	4.3	0.98	0.23	5.28	0.75	0	13.1
実施例 11	4.3	0.98	0.23	5.28	0.5	0.05	12.6
実施例 12	4.3	0.98	0.23	5.28	0.5	0.05	12.6
実施例 13	4.3	0.98	0.23	5.28	0.5	0.05	12.6
実施例 14	4.3	0.98	0.23	5.28	0.5	0.05	12.6
実施例 15	4.3	0.98	0.23	5.28	0.5	0.1	14.7
実施例 16	4.3	0.98	0.23	5.28	0.5	0.1	14.7
実施例 17	4.3	0.98	0.23	5.28	0.5	0.1	14.7
実施例 18	7.2	1.0	0.14	8.20	0.5	0	16.9
実施例 19	7.2	1.0	0.14	8.20	1	0	16.6
比較例 1	4.3	0.98	0.23	5.28	0	0	11.5
比較例 2	4.3	0.98	0.23	5.28	0	0	13.1
比較例 3	4.3	0.98	0.23	5.28	0	0.05	12.3
比較例 4	4.3	0.98	0.23	5.28	0	0.05	12.3
比較例 5	4.3	0.98	0.23	5.28	0	0.05	12.3
比較例 6	4.3	0.98	0.23	5.28	0	0.05	12.3
比較例 7	4.3	0.98	0.23	5.28	2	0	11.9
比較例 8	0.0	3.0	—	3.00	0	0.05	13.0
比較例 9	0.0	5.5	—	5.50	0	0.05	10.0
比較例 10	4.95	0	0.00	4.95	0.5	0	14.6
比較例 11	4.95	0	0.00	4.95	0.5	0	14.6
比較例 12	4.95	0	0.00	4.95	0.5	0	14.6

[0139] 上記の実施例及び比較例の焼結体について、下表に示す。

[0140] [表2]

	焼結温度 (°C)	焼結体密度 (g/cm ³)	L*	a*	b*	C*	硬度 Hv10	全光線 透過率 (%)
実施例 1	1550	6.17	81.43	-3.05	7.64	8.2	1006	37.2
実施例 2	1550	6.19	77.91	-2.16	3.11	3.8	1023	44.5
実施例 3	1550	6.18	78.82	-1.76	4.46	4.8	1098	41.9
実施例 4	1500	6.19	78.45	-1.41	2.64	3.0	1040	42.3
実施例 5	1400	6.17	81.22	-3.34	6.65	7.4	1158	40.7
実施例 6	1450	6.18	80.31	-2.78	5.75	6.4	1152	42.0
実施例 7	1500	6.19	78.68	-2.11	4.82	5.3	1108	44.1
実施例 8	1550	6.20	77.43	-1.62	3.04	3.4	1067	44.5
実施例 9	1450	6.16	80.62	-2.76	8.20	8.7	1134	37.6
実施例 10	1500	6.18	78.72	-2.42	6.47	6.9	1102	40.2
実施例 11	1400	6.17	81.17	-2.44	4.06	4.7	1167	41.3
実施例 12	1450	6.18	80.36	-2.11	3.51	4.1	1152	42.3
実施例 13	1500	6.19	79.32	-1.67	2.81	3.3	1105	42.4
実施例 14	1550	6.20	79.56	-1.50	1.97	2.5	1079	42.4
実施例 15	1350	6.16	85.25	-2.10	4.09	4.6	1172	30.7
実施例 16	1400	6.16	83.92	-1.97	3.47	4.0	1184	33.4
実施例 17	1450	6.16	82.70	-1.64	2.94	3.4	1125	35.4
実施例 18	1550	6.24	77.84	-2.08	2.93	3.6	1152	42.0
実施例 19	1550	6.24	77.54	-4.57	10.13	11.1	1155	44.5
比較例 1	1500	6.17	81.22	-5.58	20.84	21.8	1000	36.3
比較例 2	1500	6.17	77.60	-5.91	24.32	25.0	1000	42.2
比較例 3	1400	6.17	78.69	-5.69	20.81	21.6	1149	39.7
比較例 4	1450	6.18	78.53	-5.48	17.90	18.7	1113	40.6
比較例 5	1500	6.18	79.32	-4.85	13.91	14.7	1029	39.9
比較例 6	1550	6.19	81.07	-4.46	11.46	12.3	1001	38.0
比較例 7	1550	6.19	80.20	-6.95	15.25	16.8	1058	40.3
比較例 8	1450	6.09	82.53	-0.64	-2.44	2.5	1250	41.0
比較例 9	1450	6.05	77.05	-0.86	-3.28	3.4	1250	49.0
比較例 10	1350	測定不可	---	---	---	---	---	---
比較例 11	1400	測定不可	---	---	---	---	---	---
比較例 12	1450	測定不可	---	---	---	---	---	---

[0141] 実施例の焼結体のL* a* b*の範囲では、白色～乳白色の色調であり、L*が77.0以上であり、なおかつ、C*が12.0以下であった。更に、全光線透過率が20%以上、更には40%以上であり、歯科用材料として使用し得

る高い透過率を兼備した、審美性の高い焼結体であることがわかる。また、焼結体の硬度 $H_v 10$ が 1200 未満と低い値のため、加工性が高く、焼結体加工に適していることがわかる。

[0142] 比較例 1 乃至 6 では減色剤を含まないために、セリウムに起因する黄色色調が強い焼結体であっていた。また、比較例 7 では減色剤の含有量が多すぎるため、適切に黄色色調の低減が出来ず、審美性の低い焼結体となっていた。

[0143] 比較例 8 及び 9 はセリウムを含まず、イットリウムのみで安定化された焼結体であり、硬度 $H_v 10$ が 1250 であった。これより、加工性が低い焼結体であることが確認できる。

[0144] 比較例 10 乃至 12 は、安定化元素としてセリウムのみを含む、セリウム安定化ジルコニアの焼結体である。しかしながら、安定化元素量が少ないために緻密化が進行せず割れてしまい、焼結体が得られなかった。

[0145] 実施例 20

セリウム量が 3.0 mol %、及び、イットリウム含有量が 1.1 mol % となるように、塩化セリウム 7 水和物および塩化イットリウムを、それぞれ、水和ジルコニアゾルに添加及び混合したこと以外は実施例 1 と同様な方法で、セリウム量が 3.0 mol % 及びイットリウム含有量が 1.1 mol %、並びに、 La_2O_3 含有量が 0.5 質量% 及び Al_2O_3 含有量が 0.05 質量% であるセリウム及びイットリウム安定化ジルコニアからなる本実施例の粉末及び焼結体を得た。

[0146] 実施例 21

セリウム量が 3.9 mol %、及び、イットリウム含有量が 0.7 mol % となるように、塩化セリウム 7 水和物および塩化イットリウムを、それぞれ、水和ジルコニアゾルに添加及び混合したこと以外は実施例 1 と同様な方法で、セリウム及びイットリウム安定化ジルコニア仮焼粉末を得た。得られた仮焼粉末を純水で水洗及び乾燥したのち、減色剤としてネオジム含有量が 0.5 質量% となるように酸化ネオジムを添加し、更に添加成分として Al_2O_3 含有量が 0.05 質量% となるように Al_2O_3 を添加したこと以外は実施例 1 と同

様な方法により、セリウム量が3.9mol%及びイットリウム含有量が0.7mol%、並びに、ネオジム量が0.5質量%及びAl₂O₃含有量が0.05質量%であるセリウム及びイットリウム安定化ジルコニアからなる本実施例の粉末を得た。

[0147] 実施例1と同様な方法で本実施例の粉末を焼結し、セリウム量が3.9mol%及びイットリウム含有量が0.7mol%、並びに、Nd₂O₃含有量が0.5質量%及びAl₂O₃含有量が0.05質量%であるセリウム及びイットリウム安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

[0148] [表3]

	CeO ₂ (mol%)	Y ₂ O ₃ (mol%)	副安定化元素 /CeO ₂ (mol/mol)	安定化 元素量 (mol%)	La ₂ O ₃ (質量%)	Al ₂ O ₃ (質量%)	BET (m ² /g)
実施例 20	3.0	1.1	0.37	4.10	0.5	0.05	16.2
実施例 21	3.9	0.7	0.18	4.60	0.5	0.05	15.1

[0149] 上記の実施例の焼結体について、下表に示す。

[0150] [表4]

	焼結温度 (°C)	焼結体密度 (g/cm ³)	L*	a*	b*	C*	硬度 Hv10	全光線 透過率 (%)
実施例 20	1550	6.14	78.55	-1.18	2.16	2.5	999	40.6
実施例 21	1550	6.17	75.84	-2.46	0.46	2.5	1055	30.0

[0151] 実施例20のセリウム量を低減したセリウム及びイットリウムで安定化した焼結体についても、白色～乳白色の色調であり、高い透過率を兼備した審美性の高い焼結体となっていることがわかる。実施例21の減色剤としてネオジムを含有した焼結体についても、白色～乳白色の色調であり、高い透過率を兼備した審美性の高い焼結体となっていることがわかる。

[0152] 実施例22

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解反応して水和ジルコニアゾルを得た。セリウム量が7.0mol%、及び、マグネシウム含有量が1.0mol%

1%となるように、塩化セリウム7水和物および塩化マグネシウムを、それぞれ、水和ジルコニアゾルに添加及び混合した。混合後、大気雰囲気乾燥し、大気雰囲気、1000℃で2時間仮焼して、セリウム及びマグネシウム安定化ジルコニア仮焼粉末を得た。得られた仮焼粉末を純水で水洗及び乾燥したのち、減色剤として La_2O_3 含有量が0.5質量%となるように La_2O_3 を添加し、これらの混合粉末を純水に添加してスラリーとし、これを、直径2mmのジルコニア製ボールを粉碎媒体としたボールミルで、16時間、粉碎混合した。粉碎混合後のスラリーを、乾燥し、セリウム量が7.0mol%及びマグネシウム含有量が1.0mol%、並びに、 La_2O_3 含有量が0.5質量%であるセリウム及びマグネシウム安定化ジルコニアからなる本実施例の粉末を得た。

- [0153] 得られた粉末を直径25mmの円柱状の金型に充填し、成形圧力50MPaでの一軸加圧、及び、成形圧力196MPaでの冷間静水圧プレス処理により、円柱状の本実施例の成形体を得た。得られた成形体を以下の条件で焼結して、セリウム量が7.0mol%及びマグネシウム含有量が1.0mol%、並びに、 La_2O_3 含有量が0.5質量%であるセリウム及びマグネシウム安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

焼結方法	: 常圧焼結
焼結雰囲気	: 大気雰囲気
焼結温度	: 1400℃
焼結時間	: 2時間

- [0154] 実施例23

焼結温度を1450℃としたこと以外は実施例22と同様な方法で本実施例の焼結体を得た。

- [0155] 実施例24

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解反応して水和ジルコニアゾルを得た。セリウム量が7.0mol%、及び、マグネシウム含有量が1.0mol%となるように、塩化セリウム7水和物および塩化マグネシウムを、それぞ

れ、水和ジルコニアゾルに添加及び混合した。混合後、大気雰囲気乾燥し、大気雰囲気、 1000°C で2時間仮焼して、セリウム及びマグネシウム安定化ジルコニア仮焼粉末を得た。得られた仮焼粉末を純水で水洗及び乾燥したのち、減色剤として La_2O_3 含有量が0.5質量%となるように La_2O_3 を添加し、更に添加成分として Al_2O_3 含有量が0.05質量%となるように Al_2O_3 を添加し、これらの混合粉末を純水に添加してスラリーとし、これを、直径2mmのジルコニア製ボールを粉碎媒体としたボールミルで、16時間、粉碎混合した。粉碎混合後のスラリーを、乾燥し、セリウム量が7.0mol%及びマグネシウム含有量が1.0mol%、並びに、 La_2O_3 含有量が0.5質量%及び Al_2O_3 含有量が0.05質量%であるセリウム及びマグネシウム安定化ジルコニアからなる本実施例の粉末を得た。

[0156] 得られた粉末を直径25mmの円柱状の金型に充填し、成形圧力50MPaでの一軸加圧、及び、成形圧力196MPaでの冷間静水圧プレス処理により、円柱状の本実施例の成形体を得た。得られた成形体を以下の条件で焼結して、セリウム量が7.0mol%及びマグネシウム含有量が1.0mol%、並びに、 La_2O_3 含有量が0.5質量%及び Al_2O_3 含有量が0.05質量%であるセリウム及びマグネシウム安定化ジルコニアからなる本実施例のジルコニア焼結体を得た。

焼結方法	: 常圧焼結
焼結雰囲気	: 大気雰囲気
焼結温度	: 1350°C
焼結時間	: 2時間

[0157] 実施例25及び26

焼結温度を 1400°C （実施例25）又は 1450°C （実施例26）としたこと以外は実施例24と同様な方法で本実施例の焼結体を得た。

[0158] 上記の実施例の粉末について、下表に示す。

[0159] [表5]

	CeO ₂	MgO	MgO/CeO ₂	安定化 元素量	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	BET
	(mol%)	(mol%)	(mol/mol)	(mol%)	(質量%)	(質量%)	(m ² /g)
実施例 22	7.0	1.0	0.14	8.00	0.5	0	18.0
実施例 23	7.0	1.0	0.14	8.00	0.5	0	18.0
実施例 24	7.0	1.0	0.14	8.00	0.5	0.05	17.0
実施例 25	7.0	1.0	0.14	8.00	0.5	0.05	17.0
実施例 26	7.0	1.0	0.14	8.00	0.5	0.05	17.0

[0160] 上記の実施例の焼結体について、下表に示す。

[0161] [表6]

	焼結温度	焼結体密度	L*	a*	b*	C*	硬度	全光線 透過率
	(°C)	(g/cm ³)					Hv10	(%)
実施例 22	1400	6.20	82.19	-3.58	7.21	8.0	1030	37.8
実施例 23	1450	6.21	83.94	-3.47	5.34	6.4	941	35.6
実施例 24	1350	6.21	80.93	-3.32	7.72	8.4	1051	38.6
実施例 25	1400	6.21	80.82	-3.35	7.00	7.8	948	38.9
実施例 26	1450	6.20	81.61	-3.06	4.94	5.8	893	39.2

[0162] 実施例のセリウム及びマグネシウムで安定化した焼結体についても、白色～乳白色の色調であり、高い透過率を兼備した審美性の高い焼結体となっていることがわかる。

[0163] 令和5年9月27日に出願された日本国特許出願2023-165892号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本開示の明細書の開示として、取り入れる。

請求の範囲

- [請求項1] 減色剤と、安定化元素としてセリウムと、を含有し、セリウムの含有量が0.05mol%以上15mol%以下であり、なおかつ、減色剤の含有量が0.01質量%以上1.95質量%未満であるジルコニアの焼結体。
- [請求項2] セリウム以外の安定化元素として、スカンジウム、イットリウム、プラセオジウム、ガドリニウム、テルビウム、エルビウム、マグネシウム及びカルシウムの群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1に記載の焼結体。
- [請求項3] 前記セリウム以外の安定化元素の含有量は、前記セリウム以外の安定化元素がスカンジウム、イットリウム、プラセオジウム、ガドリニウム、テルビウム、及びエルビウムの群から選ばれる少なくとも1種である場合、0mol%を超え2.8mol%以下であり、前記セリウム以外の安定化元素がマグネシウム及びカルシウムの少なくともいずれかである場合、0mol%を超え9.8mol%以下である、請求項2に記載の焼結体。
- [請求項4] アルミナを0質量%を超え5.0質量%以下含有する、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の焼結体。
- [請求項5] 前記減色剤が、8配位状態のイオン半径が4価のセリウムイオンのイオン半径よりも大きい元素を少なくとも1種含む、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の焼結体。
- [請求項6] 前記減色剤が、ランタン、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムの群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の焼結体。
- [請求項7] $L^*a^*b^*$ 表色系における色調 ($L^*a^*b^*$) が以下の式(1)及び(2)を満たす、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の焼結体。

式(1) …

$$0.34 \times L^* - 32.5 < a^* < 0.34 \\ \times L^* - 20$$

式(2) …

$$-1.3 \times L^* + 70 < b^* < -1.3 \times \\ L^* + 115$$

- [請求項8] 彩度 C^* が12.0以下である、請求項1乃至7のいずれか一項に記載の焼結体。
- [請求項9] ビッカース硬度 $H_v 10$ が600以上1200以下である請求項1乃至8のいずれか一項に記載の焼結体。
- [請求項10] 1mm厚さにおける全光線透過率が20%以上70%以下である請求項1乃至9のいずれか一項に記載の焼結体。
- [請求項11] 減色剤源と、安定化元素源としてセリウム化合物とを含有し、セリウムの含有量が0.05mol%以上15mol%以下であり、なおかつ、減色剤の含有量が0.01質量%以上1.95質量%未満である、ジルコニアの粉末。
- [請求項12] 前記安定化元素源がセリウム化合物と、イットリウム及びマグネシウムの少なくともいずれかの化合物である、請求項11に記載の粉末。
- [請求項13] 前記減色剤源が、ランタン、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムの群から選ばれる少なくとも1種を含む化合物である請求項11又は12に記載の粉末。