

明 細 書

発明の名称：粉末組成物

技術分野

[0001] 本開示は主としてジルコニアからなる粉末組成物及びその用途に係る。

背景技術

[0002] ジルコニアは、その機械的特性及び透光性に基づく審美性の高さから、クラウン、ブリッジ等の歯科補綴物として適用されている。歯科補綴物は、ジルコニアの成形体（圧粉体）を仮焼して作製される仮焼体（半焼結体、予備焼結体、ブランクとも呼ばれる）をC A D／C A M装置によって研削加工して作製される。そのため、仮焼体は切削加工に適した機械的特性を有することが求められる。例えば、特許文献1では、切削加工に適した機械的特性として、ビッカース硬度を25～150とすることが開示されている。

[0003] また、歯科色調見本（例えば、ビタ・クラシカル・シェードガイド）により示されるように、自然歯の色調は、患者毎及び歯の種類毎に異なる。自然歯の色調と同様な色調を歯科用補填物に付与するため、予め着色された仮焼体が利用されている。着色された仮焼体は、通常、顔料とジルコニアが均一に混合された組成物の成形体を仮焼する方法（いわゆる、粉末混合法。例えば、特許文献1及び2）、により作製される。粉末混合法においては、顔料の種類及び量を変えることで所望の色調となるように組成を調整した上で、顔料とジルコニア粉末とが均一に混合された粉末組成物を得、これを成形及び仮焼するため、均一に着色された仮焼体が得られる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開2014／022643

特許文献2：米国特許9962247号

特許文献3：国際公開2016／019114

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、仮焼体はその組成差により色調のみならず、加工特性も相違する。その一方、仮焼体の切削加工はその組成によらず同じ条件下で行われる。そのため、粉末混合法においては、組成毎に異なる製造条件（成形条件や仮焼条件）を適用することで、組成差に由来する加工特性のバラツキを抑制していた。このような製造条件変更の必要性のため、仮焼体は組成毎に生産性が大きくバラついていた。

[0006] 本開示では、組成毎に異なる成形条件及び仮焼条件を適用することを必須とせず、同様な加工特性を有する仮焼体を得られうる粉末組成物及びその製造方法、該粉末組成物より得られる仮焼体及び製造方法、並びに、これらの用途、の少なくともいずれかを提供することを目的とする。好ましくは、生産性のバラツキを低減し得る仮焼体の製造方法、及びこれにより得られる仮焼体、並びに、その用途の少なくともいずれかを提供することを別の目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は特許請求の範囲の通りであり、また、本開示の要旨は以下の通りである。

[1] ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアを2種以上、並びに、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素、を含み、残部がイットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニアであって、前記ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアは、それぞれ異なるランタノイド希土類元素が固溶しており、なおかつ、前記遷移金属元素の含有量が1500ppm以下であることを特徴とする粉末組成物。

[2] 前記ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアの少なくとも1種がプラセオジウム、サマリウム、テルビウム、ジスプロジウム、ホロニウム及びツリウムの群から選ばれる1以上が固溶したジルコニアである、上記[1]に記載の粉末組成物。

〔３〕 前記ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアの少なくとも１種がネオジム及びエルビウムの群から選ばれる１以上が固溶したジルコニアである、上記〔１〕又は〔２〕に記載の粉末組成物。

〔４〕 前記ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアの少なくとも１種がイットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる１以上で安定化されたジルコニアである、上記〔１〕乃至〔３〕のいずれかひとつに記載の粉末組成物。

〔５〕 前記遷移金属元素が、マンガン、コバルト及びチタンの群から選ばれる１以上である、上記〔１〕乃至〔４〕のいずれかひとつに記載の粉末組成物。

〔６〕 前記遷移金属元素が、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、塩化物、硫酸塩及び硝酸塩の群から選ばれる１種以上として含まれる上記〔１〕乃至〔５〕のいずれかひとつに記載の粉末組成物。

〔７〕 前記残部がイットリウムのみで安定化されたジルコニアである、上記〔１〕乃至〔６〕のいずれかひとつに記載の粉末組成物。

〔８〕 鉄の含有量が１００ppm以下である、上記〔１〕乃至〔７〕のいずれかひとつに記載の粉末組成物。

〔９〕 アルミナを含む、上記〔１〕乃至〔８〕のいずれかひとつに記載の粉末組成物。

〔１０〕 前記ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素と、前記イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる１以上のみで安定化されたジルコニアと、で構成される顆粒粒子を含む、上記〔１〕乃至〔９〕のいずれかひとつに記載の粉末組成物。

〔１１〕 BET比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、上記〔１〕乃至〔１０〕のいずれかひとつに記載の粉末組成物。

〔１２〕 上記〔１〕乃至〔１１〕のいずれかひとつに記載の粉末組成物を使用することを特徴とする仮焼体の製造方法。

〔１３〕 上記〔１〕乃至〔１２〕のいずれかひとつに記載の粉末組成物を

使用することを特徴とする焼結体の製造方法。

〔14〕 ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属化合物、2種以上のランタノイド希土類元素が固溶したジルコニア、並びに、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニア、の融着粒子から構成され、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素の含有量が1500ppm以下である仮焼体。

〔15〕 上記〔14〕に記載の仮焼体を使用することを特徴とする焼結体の製造方法。

発明の効果

〔0008〕 本開示により、組成毎に異なる成形条件及び仮焼条件を適用することを必須とせずに、同様な加工特性を有する仮焼体が得られうる粉末組成物及びその製造方法、該粉末組成物より得られる仮焼体及び製造方法、並びに、これらの用途、の少なくともいずれかを提供することができる。更に、好ましくは、生産性のバラツキを低減し得る仮焼体の製造方法、及びこれにより得られる仮焼体、並びに、その用途の少なくともいずれかを提供することもできる。

発明を実施するための形態

〔0009〕 以下、本開示の粉末組成物について、その実施形態の一例を挙げて説明する。

〔0010〕 本実施形態は、ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアを2種以上、並びに、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素、を含み、残部がイットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニアであって、前記ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアは、それぞれ異なるランタノイド希土類元素が固溶しており、なおかつ、前記遷移金属元素の含有量が1500ppm以下であることを特徴とする粉末組成物、である。

〔0011〕 本実施形態の粉末組成物は、ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニア（以下、「ランタノイド固溶ジルコニア」又は「Ln固溶ZrO₂」ともい

い、エルビウムが固溶したジルコニア等を、それぞれ、「エルビウム固溶ジルコニア」又は「E r 固溶 Z r O₂」等ともいう。)を2種以上含む。ランタノイド希土類元素はジルコニアに固溶し、ジルコニアの結晶中に存在する。そのため、L n 固溶 Z r O₂はその結晶自体がランタノイド希土類元素に由来する呈色を示す。さらに、本実施形態の粉末組成物は、粉末の状態（すなわち、仮焼など、ジルコニアの成形後に熱収縮が生じる熱処理が施されていない状態）において、ランタノイド希土類元素がジルコニアに固溶している。そのため、ランタノイド希土類化合物の粉末とジルコニアの粉末とが混合した粉末組成物（混合粉末）とは異なり、本実施形態の粉末組成物は、粒子径が0.5 μm以上のランタノイド希土類化合物が凝集した粒子を含まないことが例示できる。また、ランタノイド希土類元素を含む着色液に浸漬して得られる成形体や仮焼体などとは異なり、本実施形態の粉末組成物は、焼結時にジルコニアの結晶粒子を異常成長させるような、ランタノイド希土類元素の不均一分布及び偏析が極めて少ない。これにより、凝集粒子が形成されにくくなり、ランタノイド希土類元素の含有量によらず、均一な硬さを有する仮焼体が得られる。

[0012] 本実施形態の粉末組成物は、L n 固溶 Z r O₂を2種以上含み、なおかつ、各L n 固溶 Z r O₂は、それぞれ異なるランタノイド希土類元素が固溶している。異なるランタノイド希土類元素が固溶したL n 固溶 Z r O₂を2種以上含むことで、本実施形態の粉末組成物の組成を、歯科補綴物に適した所望の色調を呈する焼結体及びその前駆体となる仮焼体を得られる組成とすることができる。

[0013] 本実施形態の粉末組成物が含むL n 固溶 Z r O₂は2種以上であればよく、3種以上又は4種以上であってもよい。本実施形態の粉末組成物が含むL n 固溶 Z r O₂は、自然歯の色調の再現に必要な種類のものを含んでいればよく、5種以下であることが例示できる。例えば、本実施形態の粉末組成物は、互いに異なるランタノイド希土類元素を固溶したジルコニアを2種含む粉末組成物であること、換言すると、ランタノイド希土類元素が固溶したジルコ

ニアを2種含み、該ジルコニアは互いに異なるランタノイド希土類元素を固溶している粉末組成物であること、が挙げられる。

[0014] L_n 固溶 ZrO_2 は、それぞれ、プラセオジム (Pr)、ネオジム (Nd)、プロメチウム (Pm)、サマリウム (Sm)、ユーロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロジウム (Dy)、ホロニウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm) 及びイッテルビウム (Yb) の群から選ばれる1種が固溶したジルコニア、更にはプラセオジム、ネオジム、サマリウム、テルビウム、ジスプロジウム、ホロニウム、エルビウム及びツリウムの群から選ばれる1種が固溶したジルコニア、また更にはプラセオジム、ネオジム、テルビウム及びエルビウムの群から選ばれる1種が固溶したジルコニア、また更にはプラセオジム、テルビウム及びエルビウムの群から選ばれる1種が固溶したジルコニア、また更にはテルビウム及びエルビウムの少なくともいずれかが固溶したジルコニア、であることが好ましい。これにより、本実施形態の粉末組成物が、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロジウム、ホロニウム、エルビウム、ツリウム及びイッテルビウムの群から選ばれる2種以上、更にはプラセオジム、ネオジム、サマリウム、テルビウム、ジスプロジウム、ホロニウム、エルビウム及びツリウムの群から選ばれる2種以上、また更にはプラセオジム、ネオジム、テルビウム及びエルビウムの群から選ばれる2種以上、また更にはプラセオジム、テルビウム及びエルビウムの群から選ばれる2種以上、また更にはテルビウム及びエルビウム、を含む粉末組成物となる。なお、各 L_n 固溶 ZrO_2 は、それぞれ、2種以上のランタノイド希土類元素が固溶していてもよい。

[0015] 各 L_n 固溶 ZrO_2 のランタノイド希土類元素の含有量は任意であり、後述の各ランタノイド固溶粉末のランタノイド希土類元素含有量と同等の量であればよい。

[0016] 本実施形態の粉末組成物は、プラセオジム、サマリウム、テルビウム、ジスプロジウム、ホロニウム及びツリウムの群から選ばれる1以上が固溶した

ジルコニア、更にはプラセオジム及びテルビウムの少なくともいずれかが固溶したジルコニア、更にはテルビウムが固溶したジルコニア（以下、「黄色系ランタノイド固溶ジルコニア」又は「黄色Ln固溶ZrO₂」ともいう。）を含むことが好ましい。Ln固溶ZrO₂の少なくとも1種が黄色Ln固溶ZrO₂であること、すなわち、Ln固溶ZrO₂として、黄色Ln固溶ZrO₂を含むことで、特に黄色系の歯の色調の微細な調整がしやすくなる。

[0017] 本実施形態の粉末組成物は、ネオジム及びエルビウムの群から選ばれる1以上が固溶したジルコニアを含むことが好ましく、エルビウムが固溶したジルコニア（以下、「赤色系ランタノイド固溶ジルコニア」又は「赤色Ln固溶ZrO₂」ともいう。）を含むことがより好ましい。Ln固溶ZrO₂の少なくとも1種が赤色Ln固溶ZrO₂であること、すなわち、Ln固溶ZrO₂として、赤色Ln固溶ZrO₂を含むことで、特に赤色系の歯の色調の微細な調整がしやすくなる。

[0018] 本実施形態の粉末組成物は、黄色Ln固溶ZrO₂及び赤色Ln固溶ZrO₂を含むこと、更には、本実施形態の粉末組成物に含まれるLn固溶ZrO₂が、黄色Ln固溶ZrO₂及び赤色Ln固溶ZrO₂であることが好ましい。

[0019] 本実施形態の粉末組成物は、イットリウム（Y）、カルシウム（Ca）及びマグネシウム（Mg）の群から選ばれる1以上（以下、「安定化元素」ともいう。）好ましくはイットリウム、で安定化されたLn固溶ZrO₂、を含んでいてもよく、Ln固溶ZrO₂の少なくとも1種が安定化元素で安定化されたジルコニア（以下、「安定化Ln固溶ZrO₂」ともいう。）であることが好ましい。ランタノイド希土類元素はジルコニアを安定化する機能を有するため、その量の増加に伴って安定化機能に加え呈色も強くなる。Ln固溶ZrO₂が安定化元素及びランタノイド希土類元素で安定化されたジルコニアであることで、安定化元素の含有量を調整することによってLn固溶ZrO₂の呈色を変化させずに安定化作用のみを調整することができる。なお、Ln固溶ZrO₂は、ランタノイド希土類元素のみで安定化されたジルコニアであってもよい。なお、便宜的に、本実施形態における安定化元素には、ラン

タノイド希土類元素を含まないものとする。

[0020] 安定化 L_n 固溶 ZrO_2 が含む安定化元素の含有量は、ジルコニアが部分安定化する量であればよい。例えば、イットリウムで安定化された L_n 固溶 ZrO_2 （ Y 安定化 L_n 固溶 ZrO_2 ）におけるイットリウムの含有量は、1.5 mol %以上、2 mol %以上、3 mol %以上、3.3 mol %以上、3.5 mol %以上又は3.6 mol %以上であり、また、6.5 mol %以下、6 mol %以下、5.5 mol %以下、5.2 mol %以下又は4.5 mol %以下であることが挙げられる。安定化 L_n 固溶 ZrO_2 における安定化元素の含有量は、該 L_n 固溶 ZrO_2 のジルコニア（ ZrO_2 ）、酸化物換算したランタノイド希土類元素、及び酸化物換算した安定化元素の合計[mol]に対する、酸化物換算した安定化元素の割合[mol %]として求めればよい。なお、各安定化元素は、イットリウムが Y_2O_3 、カルシウムが CaO 及びマグネシウムが MgO として酸化物換算すればよい。

[0021] 本実施形態の粉末組成物は、少なくとも黄色安定化 L_n 固溶 ZrO_2 及び赤色安定化 L_n 固溶 ZrO_2 を含むことが好ましい。さらに、本実施形態の粉末組成物が含む安定化 L_n 固溶 ZrO_2 は、プラセオジム及びテルビウムの少なくともいずれかが固溶したジルコニアと、ネオジム及びエルビウムの少なくともいずれかが固溶したジルコニアとであること；更には Tb 固溶 ZrO_2 と、 Er 固溶 ZrO_2 とであること；また更にはプラセオジム及びテルビウムの少なくともいずれかが固溶し、なおかつ、安定化元素、並びに、プラセオジム及びテルビウムの少なくともいずれかの元素で安定化されたジルコニアと、ネオジム及びエルビウムの少なくともいずれかが固溶したジルコニアとであること；また更にはテルビウムが固溶し、なおかつ、イットリウム及びテルビウムで安定化されたジルコニアと、エルビウムのみが固溶したジルコニアとであること（すなわち、 Y 安定化 Tb 固溶 ZrO_2 と、 Er 固溶 ZrO_2 とであること）、が好ましい。

[0022] L_n 固溶 ZrO_2 は粉末であることが好ましく、本実施形態の粉末組成物において安定化 L_n 固溶 ZrO_2 が粉末として含まれていることが好ましい。

- [0023] 本実施形態の粉末組成物は、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素（以下、「着色金属元素」ともいう。）を含む。便宜的に、本実施形態において、遷移金属元素はランタノイド希土類元素を含まないものとする。これにより、ランタノイド希土類元素で呈色しにくい色調の微細な調整がしやすくなる。着色金属元素は、灰色系の歯の色調が得られやすくなる元素であること、更には鉄（Fe）以外の遷移金属元素であること、また更にはマンガン（Mn）、コバルト（Co）及びチタン（Ti）の群から選ばれる1以上であること、また更にはマンガン、コバルト及びチタンの群から選ばれる2以上であること、また更にはマンガン及びコバルトの少なくともいずれかと、チタンと、であること、また更にはコバルト及びチタンであることが好ましく、また、少なくともチタンを含むことが好ましい。
- [0024] 本実施形態の粉末組成物に含まれる着色金属元素の形態は任意であり、着色金属元素を含む化合物であればよい。着色金属元素が、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、塩化物、硫酸塩及び硝酸塩の群から選ばれる1種以上、更には酸化物、水酸化物及びオキシ水酸化物の群から選ばれる1種以上、また更には酸化物、として含まれることが例示できる。マンガンは、 MnO 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 MnOOH 、 MnCl_2 、 MnSO_4 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Mn}(\text{COOH})_2$ の群から選ばれる1以上、更には MnO 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 及び MnOOH の群から選ばれる1以上、また更には MnO 、 MnO_2 及び Mn_3O_4 の群から選ばれる1以上、として含まれることが挙げられる。コバルトは CoO 、 CoO_2 、 Co_3O_4 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 CoCl_2 、 CoSO_4 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 及び CoCOOH の群から選ばれる1以上、更には CoO_2 、 Co_3O_4 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 及び CoOOH の群から選ばれる1以上、また更には CoO_2 及び Co_3O_4 の少なくともいずれか、また更には Co_3O_4 として含まれることが挙げられる。チタンは TiO_2 、 $\text{Ti}(\text{OH})_2$ 、 TiOOH 、 TiCl_2 、 TiSO_4 、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$ 及び TiCOOH の群から選ばれる1以上、更には TiO_2 、 $\text{Ti}(\text{OH})_2$ 及び TiOOH の群から選ばれる1以上、また更には TiO

2、として含まれることが挙げられる。本実施形態の粉末組成物は、上述の着色金属元素の化合物を2種以上含んでもよい。

[0025] 本実施形態の粉末組成物は、残部が、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニア（以下、「安定化ジルコニア」又は「安定化 ZrO_2 」ともいい、イットリウムのみで安定化されたジルコニア等を、それぞれ「イットリウム安定化ジルコニア」又は「Y安定化 ZrO_2 」等ともいう。）である。安定化ジルコニアは、特に、安定化元素を含有し、なおかつ、ランタノイド希土類元素などのジルコニアを呈色させる元素を固溶していないジルコニアである。安定化 ZrO_2 はイットリウムのみで安定化されたジルコニアであることがより好ましい。

[0026] 本実施形態の粉末組成物における「残部」とは、粉末組成物の主成分（マトリックス、母相）を意味する。そのため、本実施形態の粉末組成物は、ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアを2種以上、並びに、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素、を含み、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニアを主成分とする粉末組成物、とみなしてもよい。

[0027] 安定化ジルコニアが含有する安定化元素の含有量は、ジルコニアの結晶相が部分安定化する量であればよい。安定化元素がイットリウムである場合、イットリウム安定化ジルコニアのジルコニア（ ZrO_2 ）及び Y_2O_3 換算したイットリウムの合計に対する、 Y_2O_3 換算したイットリウムのモル割合（すなわち、 $\{Y_2O_3 [mol] / (ZrO_2 + Y_2O_3) [mol]\} \times 100$ ）として2.7mol%以上、3mol%以上、3.3mol%以上、3.5mol%以上又は3.6mol%以上であり、また、6.5mol%以下、6mol%以下、5.5mol%以下、5.2mol%以下又は4.5mol%以下であることが挙げられる。

[0028] 本実施形態の粉末組成物は、着色金属元素の含有量が1500ppm以下（0.15質量%以下）であり、1200ppm以下、1000ppm以下、800ppm以下、750ppm以下又は700ppm以下であることが

好ましい。本実施形態の粉末組成物は着色金属元素を含むため、着色金属元素の含有量は0 ppm超であり、また、5 ppm以上、10 ppm以上又は40 ppm以上であることが好ましい。着色金属元素がこの範囲を超えると、本実施形態の粉末組成物を仮焼体とした場合に、着色金属元素がジルコニアへ均一に固溶または分散せず、仮焼体中での着色金属元素の濃度勾配や、粒子の析出などが生じ、仮焼体が不均一になる。不均一な仮焼体は、チッピングや欠け等、加工時の欠陥が生じやすくなり、組成毎で加工特性のバラツキが大きくなる。換言すると、着色金属元素の含有量は、本実施形態の粉末組成物を仮焼体とした場合に、ジルコニアに均一に固溶または分散し、なおかつ、歯科補綴材として適用できる色調となる含有量、であればよい。

[0029] 遷移金属元素の中でも、鉄(Fe)は偏析又は凝集粒子を形成し易く、また、得られる仮焼体の硬度が高くなる傾向がある。そのため、本実施形態の粉末組成物は、鉄を含んでいないこと(即ち鉄の含有量が0 ppmであること)が好ましいが、加工特性に影響を与えない程度であればこれを含んでいてもよい。鉄の含有量として、例えば、0 ppm以上、0 ppm超又は1 ppm以上であり、また、500 ppm以下、100 ppm以下、50 ppm以下、10 ppm以下又は5 ppm以下であることが例示できる。本実施形態において、鉄の含有量は、酸化物換算した粉末組成物の質量に対する、 Fe_2O_3 換算した鉄の質量割合である。

[0030] 本実施形態の粉末組成物は、アルミナを含んでいてもよい。本実施形態の粉末組成物のアルミナ含有量は、0質量%以上、0質量%超、0.005質量%以上、0.01質量%以上又は0.03質量%以上であり、また、0.2質量%以下、0.1質量%以下又は0.06質量%以下であることが挙げられる。また、本実施形態の粉末組成物はアルミナを含んでいなくてもよい(すなわち、アルミナ含有量が0質量%であってもよい)。本実施形態におけるアルミナ含有量は、酸化物換算した粉末組成物の質量に対する、アルミナ(Al_2O_3)の質量割合(質量%)である。

[0031] 本実施形態の粉末組成物は、Ln固溶 ZrO_2 を2種以上、着色金属元素、

及び、必要に応じてアルミナを含み、残部が、安定化 ZrO_2 からなっていればよい（すなわち、 Ln 固溶 ZrO_2 を2種以上、着色金属元素、及び、必要に応じてアルミナを含み、安定化 ZrO_2 を主成分とする粉末組成物であればよい）が、不可避不純物であるため、ハフニア（ HfO_2 ）を含んでいてもよい。ハフニアの含有量はジルコニアの製造に使用した出発原料や製造方法により大きく異なるが、例えば、2.0質量%以下であることが例示できる。

[0032] なお、本実施形態において、組成や密度の算出等、ジルコニア（ ZrO_2 ）の量を使用する値の算出において、ハフニアはジルコニアとみなして計算すればよい。

[0033] 着色金属元素の含有量が上述の範囲であれば、本実施形態の粉末組成物に含まれる Ln 固溶 ZrO_2 、着色金属元素及び安定化 ZrO_2 は、目的とする歯科補綴物の色調に応じて、それぞれ、その種類及び含有量を調整すればよい。

[0034] 例えば、 Ln 固溶 ZrO_2 は、本実施形態の粉末組成物のランタノイド希土類元素の含有量が0.01mol%以上、0.02mol%以上又は0.03mol%以上であり、また、0.7mol%以下、0.6mol%以下又は0.5mol%以下となるように含まれていることが挙げられる。

[0035] 本実施形態の粉末組成物におけるランタノイド希土類元素の含有量は、ジルコニア（ ZrO_2 ）、酸化物換算したランタノイド希土類元素、及び酸化物換算した安定化元素の合計[mol]に対する、酸化物換算したランタノイド希土類元素[mol]の割合である。

[0036] また、各ランタノイド希土類元素の酸化物換算は、プラセオジウムを Pr_6O_{11} 、ネオジウムを Nd_2O_3 、プロメチウムを Pm_2O_3 、サマリウムを Sm_2O_3 、ユーロピウムを Eu_2O_3 、ガドリニウムを Gd_2O_3 、テルビウムを Tb_4O_7 、ジスプロシウムを Dy_2O_3 、ホルミウムを Ho_2O_3 、エルビウムを Er_2O_3 、ツリウムを Tm_2O_3 及びイッテルビウムを Yb_2O_3 、とすればよい。

[0037] 本実施形態の粉末組成物は、ランタノイド希土類元素の割合としてプラセオジウム、サマリウム、テルビウム、ジスプロジウム、ホロニウム及びツリウ

ムの合計 [mol] に対する、ネオジム及びエルビウムの合計 [mol] の割合 [mol/mol] (以下、「ランタノイド比」ともいう。) が3以上、60以下、更には、5以上、48以下となるようにランタノイド固溶ジルコニアを含んでいることが好ましい。視認される焼結体の色調は透光性により変化するが、例えば、黄色系の歯の色調 (例えば、ビタ・クラシカル・シェードガイドにおけるB1～B4に相当する色調。以下、同じ) とする場合は、ランタノイド比が10以上、30以下であること、赤色系の歯の色調 (例えば、ビタ・クラシカル・シェードガイドにおけるA1～A4に相当する色調。以下、同じ) とする場合はランタノイド比が15以上、55以下、更には、20以上、48以下であること、灰色系の歯の色調 (例えば、ビタ・クラシカル・シェードガイドにおけるC1～C4に相当する色調。以下、同じ) とする場合はランタノイド比が3以上、35以下、更には、5以上、30以下であること、及び、暗茶色系の歯の色調 (例えば、ビタ・クラシカル・シェードガイドにおけるD2～D4に相当する色調。以下、同じ) とする場合はランタノイド比が1以上、30以下であること、が挙げられる。

[0038] 本実施形態の粉末組成物は、含まれるランタノイド希土類元素によって呈色する色調が異なるため、ランタノイド比が同じ値であってもランタノイド希土類元素の組み合わせ等によって、得られる焼結体は異なる色調を呈する。

[0039] 本実施形態の粉末組成物の安定化元素の含有量は、ランタノイド固溶ジルコニア及び安定化ジルコニアの含有割合により任意の含有量であればよい。例えば、本実施形態の粉末組成物のイットリウムの含有量として、2.7 mol%以上、3 mol%以上、3.3 mol%以上、3.5 mol%以上又は3.6 mol%以上であり、また、6.5 mol%以下、6 mol%以下、5.5 mol%以下、5.2 mol%以下又は4.5 mol%以下であることが挙げられる。

[0040] 本実施形態の粉末組成物におけるLn固溶ZrO₂の含有量は、各Ln固溶ZrO₂に固溶されたランタノイド希土類元素の量により異なり、上述のラン

タノイド希土類元素の含有量となる量であればよい。本実施形態の粉末組成物における、 Ln 固溶 ZrO_2 の含有量は、5質量%以上、50質量%以下であることが例示でき、さらに、黄色系の歯の色調とする場合は5質量%以上、50質量%以下又は30質量%以下、赤色系の歯の色調とする場合は5質量%以上、46質量%以下、灰色系の歯の色調とする場合は5質量%以上、95質量%以下又は50質量%以下、及び、暗茶色系の歯の色調とする場合は15質量%以上、30質量%以下、であることが挙げられる。本実施形態の粉末組成物における各 Ln 固溶 ZrO_2 の含有量〔質量%〕は、粉末組成物〔g〕に対する各 Ln 固溶 ZrO_2 〔g〕の質量割合から求められる。

[0041] このように、本実施形態の粉末組成物に含まれる Ln 固溶 ZrO_2 の含有割合は、所望する色調に応じた任意の含有割合であればよく、例えば、 Tb 固溶 ZrO_2 の含有割合を高めることで黄色系の色調を強くでき、また、 Er 固溶 ZrO_2 の含有割合を高めることで赤色系の色調を強くできる。

[0042] 例えば、赤色系の歯の色調における着色金属元素の含有量として、50ppm以上又は70ppm以上であり、かつ、750ppm以下、500ppm以下又は200ppm以下であること、黄色系の歯の色調における着色金属元素の含有量として、50ppm以上又は70ppm以上であり、かつ、300ppm以下又は200ppm以下であること、灰色系の歯の色調における着色金属元素の含有量として、100ppm以上又は200ppm以上であり、かつ、1100ppm以下、950ppm以下、800ppm以下、500ppm以下又は300ppm以下であること、並びに、暗茶色系の歯の色調における着色金属元素の含有量として、150ppm以上又は200ppm以上であり、かつ、500ppm以下、400ppm以下又は250ppm以下であること、が挙げられる。

[0043] 本実施形態において、着色金属元素の含有量は、酸化物換算した粉末組成物の質量に対する、酸化物換算した着色金属元素の合計質量割合であり、マンガン、コバルト及びチタンの酸化物換算は、それぞれ、 MnO_2 、 Co_3O_4 及び TiO_2 とすればよい。

- [0044] 2以上の着色金属元素を含有する場合、各着色金属元素の比率は任意である。例えば、着色金属元素としてコバルトとチタンを含む場合、チタン (Ti) に対するコバルト (Co) の割合 $[\text{mol}/\text{mol}]$ として0.01以上1.0以下、更には0.1以上0.3以下であることが挙げられる。
- [0045] 本実施形態の粉末組成物が、Y安定化Pr固溶ZrO₂、Tb固溶ZrO₂、Er固溶ZrO₂、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化チタン及びアルミナを含み、残部がY安定化ZrO₂である場合（すなわち、イットリウムで安定化されたプラセオジム固溶ジルコニア、テルビウム固溶ジルコニア、エルビウム固溶ジルコニア、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化チタン及びアルミナを含み、イットリウムのみで安定化されたジルコニアを主成分とする粉末組成物である場合）、該粉末組成物の組成を $(\text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{Tb}_4\text{O}_7 + \text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{TiO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$ とみなせばよい。なお、当該組成におけるY₂O₃は、Y安定化Pr固溶ZrO₂に含まれるY₂O₃、及び、残部、すなわち、Y安定化ZrO₂に含まれるY₂O₃の合計、である。また、当該組成におけるZrO₂は、Y安定化Pr固溶ZrO₂に含まれるZrO₂、Tb固溶ZrO₂に含まれるZrO₂、Er固溶ZrO₂に含まれるZrO₂、及び、残部、すなわち、粉末組成物の主成分（Y安定化ZrO₂）に含まれるZrO₂の合計、である。また、該粉末組成物において、ランタノイド希土類元素の含有量 $[\text{mol}\%]$ は $\{(\text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{Tb}_4\text{O}_7 + \text{Er}_2\text{O}_3) [\text{mol}] / (\text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{Tb}_4\text{O}_7 + \text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) [\text{mol}]\} \times 100$ から求められ、安定化元素の含有量 $[\text{mol}\%]$ は $\{\text{Y}_2\text{O}_3 [\text{mol}] / (\text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{Tb}_4\text{O}_7 + \text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) [\text{mol}]\} \times 100$ から求められ、着色金属元素の含有量 $[\text{ppm}]$ は $\{(\text{TiO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2) [\text{g}] / (\text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{Tb}_4\text{O}_7 + \text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{TiO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) [\text{g}]\} \times 10^6$ から求められ、アルミナの含有量 $[\text{質量}\%]$ は $\{\text{Al}_2\text{O}_3 [\text{g}] / (\text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{Tb}_4\text{O}_7 + \text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{TiO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) [\text{g}]\} \times 100$ から求められる。ランタノイド

比 $[\text{mol}/\text{mol}]$ は、 $\{(\text{Er}_2\text{O}_3) [\text{mol}] / (\text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{Tb}_4\text{O}_7) [\text{mol}]\}$ から求められる。なお、当該粉末組成物がバインダーを含む場合も同様である。更に、該粉末組成物における各Ln固溶 ZrO_2 の含有量〔質量%〕は、粉末組成物〔g〕に対する各Ln固溶 ZrO_2 〔g〕の質量割合から求められる。

[0046] 本実施形態の粉末組成物は、その効果が損なわれない範囲であればジルコニアに固溶していない遷移金属元素、ランタノイド希土類元素及び安定化元素を含んでいてもよいが、これらの元素を含まないことが好ましく、少なくとも、その粉末X線回折（以下、「XRD」ともいう。）パターンにおいて、遷移金属化合物、ランタノイド希土類化合物又は安定化元素の化合物に相当するXRDピークを有さないことがより好ましい。

[0047] 本実施形態におけるXRD測定条件として、以下の条件が挙げられる。

[0048] 線源 : CuK α 線 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$
)

測定モード : 連続スキャン

スキャンスピード : $4^\circ / \text{分}$

測定範囲 : $2\theta = 26^\circ \sim 33^\circ$

加速電圧・電流 : $40 \text{ mA} \cdot 40 \text{ kV}$

発散縦制限スリット : 10 mm

発散／入射スリット : 1°

受光スリット : open

検出器 : 半導体検出器 (D／teX Ultra

a)

フィルター : Niフィルター

ゴニオメータ半径 : 185 mm

XRD測定は、一般的なX線回折装置（例えば、Ultima IV、RIGAKU社製）を使用して行うことができる。

[0049] 本実施形態の粉末組成物の結晶相はジルコニアの結晶相からなっているこ

とが好ましく、ジルコニアの結晶相のみからなってもよい。更には、本実施形態の粉末の結晶相は、正方晶ジルコニア及び立方晶ジルコニアの少なくともいずれかを含んでいることが好ましく、また更には正方晶ジルコニア及び立方晶ジルコニアの少なくともいずれかと、単斜晶ジルコニアと、を含んでいることが好ましい。本実施形態の粉末組成物の結晶相に占める単斜晶ジルコニアの割合（以下、「単斜晶率」ともいう。）は、0%以上、0%超、3%以上又は5%以上であり、また、40%以下、35%以下、25%以下、15%以下、10%以下又は8%以下であることが挙げられる。また、本実施形態の粉末組成物の結晶相における単斜晶ジルコニア以外の結晶相は正方晶ジルコニア及び立方晶ジルコニアとみなせばよい。

[0050] 結晶相は、上述の条件によるXRD測定で確認できる。ジルコニアの各結晶面に相当するXRDピークとして、以下の 2θ にピークトップを有するXRDピークであることが挙げられる。

[0051] 単斜晶ジルコニア（1 1 1）面に相当するXRDピーク： $2\theta = 31 \pm 0.5^\circ$

単斜晶ジルコニア（1 1 -1）面に相当するXRDピーク： $2\theta = 28 \pm 0.5^\circ$

正方晶ジルコニア（1 1 1）面に相当するXRDピーク： $2\theta = 30 \pm 0.5^\circ$

立方晶ジルコニア（1 1 1）面に相当するXRDピーク： $2\theta = 30 \pm 0.5^\circ$

単斜晶率は、粉末組成物のXRDパターンから、以下の式により求められる値である。

$$[0052] \quad f_M = \left[1 - \frac{\{ I_t(111) + I_c(111) \}}{\{ I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111) + I_c(111) \}} \right] \times 100$$

上式において、 f_M は単斜晶率 [%]、 $I_t(111)$ は正方晶ジルコニア

(1 1 1)面に相当するXRDピークの面積強度、 $I_c(111)$ は立方晶ジルコニア(1 1 1)面に相当するXRDピークの面積強度、 $I_m(111)$ は単斜晶ジルコニア(1 1 1)面に相当するXRDピークの面積強度、及び、 $I_m(11-1)$ は単斜晶ジルコニア(1 1 -1)面に相当するXRDピークの面積強度である。正方晶ジルコニア(1 1 1)面に相当するXRDピーク、及び、立方晶ジルコニア(1 1 1)面に相当するXRDピークは、重複したひとつのピーク(以下、「メインXRDピーク」ともいう。)として測定される。そのため、上式における $I_t(111) + I_c(111)$ は、 $2\theta = 30 \pm 0.5^\circ$ にピークトップを有する1つのXRDピークの面積強度に相当する。

[0053] 各結晶面の面積強度は、平滑化処理及びバックグラウンド除去処理後のXRDパターンを、分割擬Voigt関数によりプロファイルフィッティングすることで、求めることができる。平滑化処理やバックグラウンド処理、及び、面積強度の算出などのXRDパターンの解析は、X線回折装置付属の解析プログラム(例えば、統合粉末X線解析ソフトウェアPDXL Ver. 2.2、RIGAKU社製)などを使用して行えばよい。

[0054] 本実施形態の粉末組成物は、結晶子径が300nm以上、350nm以上又は370nm以上であり、かつ、450nm以下又は400nm以下であることが挙げられる。

[0055] 本実施形態において、粉末組成物の結晶子径はメインXRDピークから求められるジルコニアの結晶子径をもって、その結晶子径とすればよい。粉末組成物の結晶子径は、以下の式から算出される値である。

$$[0056] \quad D = \kappa \lambda / \beta \cos \theta$$

上式において、 D は結晶子径(Å)、 κ はシェラー定数($\kappa = 1$)、 λ は測定X線の波長(CuK α 線を線源とした場合、 $\lambda = 0.15418$ nm)、 β はメインXRDピークの半値幅($^\circ$)、及び θ はメインXRDピークのブラッグ角である。メインXRDピークの半値幅は、平滑化処理及びバックグラウンド除去処理後のXRDパターンを、分割擬Voigt関数によるプ

ロファイルフィッティングすることで得られるメインXRDピークの半値幅の値である。平滑化処理やバックグラウンド処理、及び、プロファイルフィッティングなどのXRDパターンの解析は、X線回折装置付属の解析プログラム（例えば、統合粉末X線解析ソフトウェアPDXL Ver. 2.2、RIGAKU社製）などを使用して行えばよい。

[0057] 本実施形態の粉末組成物は、BET比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが挙げられ、 $7\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $9\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $9.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上又は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、また、 $13\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $12\text{ m}^2/\text{g}$ 以下又は $11\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0058] 本実施形態において、BET比表面積は、JIS Z 8830に準じて測定されるBET比表面積であり、吸着ガスに窒素を使用したキャリアガス法による、BET1点法により測定すればよい。BET比表面積の具体的な測定条件として以下の条件が例示できる。

[0059] 吸着媒体 : N_2
 吸着温度 : -196°C
 前処理条件 : 大気中、 250°C で30分間の処理
 BET比表面積は、一般的な装置（例えば、フローソーブII12305、島津製作所社製）を使用して測定することができる。

[0060] 本実施形態の粉末組成物は、平均粒子径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上又は $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以上であること、また、 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 又は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0061] 本実施形態において、平均粒子径は、湿式法で測定される粉末組成物の体積粒子径分布における D_{50} （メジアン径）であり、一般的な装置を用いて測定することができる。測定試料は、超音波処理などの分散処理により緩慢凝集を除去した粉末組成物を純水に分散させ、スラリーとしたものを使用すればよい。平均粒子径の好ましい測定方法及びその条件として以下のものが挙げられる。

 測定装置 : MT3300EXII

計算モード : H R A
粒子屈折率 : 2 . 1 7
溶媒屈折率 : 1 . 3 3 3
粒子形状 : 非球形
測定試料 : 粉末組成物のスラリー（溶媒：純水）

[0062] 本実施形態の粉末組成物は、必要に応じて、結合剤（バインダー）を含んでいてもよい。結合剤を含むことにより成形性が調整できる。結合剤として、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラート、ワックス及びアクリル樹脂の群から選ばれる１種以上、好ましくはポリビニルアルコール及びアクリル樹脂の１種以上であり、より好ましくはアクリル樹脂である。本実施形態において、アクリル樹脂は、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの少なくともいずれかを含む重合体である。具体的なアクリル樹脂として、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸共重合体及びメタクリル酸共重合体の群から選ばれる１種以上、並びに、これらの誘導体、が例示できる。

[0063] 本実施形態の粉末組成物は、顆粒粒子を含むことが好ましく、また、顆粒粉末であることが好ましい。本実施形態において「顆粒粒子」とは粉末の二次粒子同士が物理的な力で緩慢凝集した状態の粒子であり、好ましくは $25\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $25\mu\text{m}$ 以上 $180\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $25\mu\text{m}$ 以上 $125\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する。顆粒粒子は、必要に応じ、アクリル樹脂等の結合剤を含んでいてもよい。「顆粒粉末」は、主として顆粒粒子から構成される粉末であり、好ましくは顆粒粒子からなる粉末である。本実施形態の粉末組成物が顆粒粒子を含むこと又は顆粒粉末であることで、操作性（ハンドリング性）が向上する。

[0064] さらに、本実施形態の粉末組成物は、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素（着色金属元素）と、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる１以上のみで安定化されたジルコニア（安定化ジルコニア）と、で構成される顆粒粒子を含むことが好ましい。着色金属元素と安

定化ジルコニアとが顆粒粒子を構成することで、熱処理時における着色金属元素の拡散及び安定化ジルコニアへの固溶が促進され、着色金属元素の化合物の析出が一層抑制されやすくなる。

[0065] さらに、本実施形態の粉末組成物は、 L_n 固溶 ZrO_2 から構成される顆粒粒子を2種以上、並びに、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素、を含み、残部が安定化 ZrO_2 から構成される顆粒粒子（すなわち、ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアから構成される顆粒粒子を2種以上、並びに、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素、を含み、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニアを主成分とする粉末粒子から構成される顆粒粒子）、を含む顆粒粉末であること、が好ましく、 L_n 固溶 ZrO_2 から構成される顆粒粒子を2種以上、並びに、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素を含み、残部が安定化 ZrO_2 から構成される顆粒粒子（すなわち、ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアから構成される顆粒粒子を2種以上、並びに、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素を含み、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニアを主成分とする粉末粒子から構成される顆粒粒子）、からなる顆粒粉末であること、が更により好ましい。

[0066] 本実施形態の粉末組成物がアルミナを含む場合、粉末組成物においてアルミナが均一に分散して含まれていればよい。例えば、アルミナは、少なくとも1種の顆粒粒子に含まれていること、全ての顆粒粒子に含まれていること、アルミナのみで顆粒粒子を構成すること、など、任意の形態であればよい。

[0067] 本実施形態の粉末組成物における平均顆粒径は、 $20\mu m$ 以上、 $30\mu m$ 以上又は $40\mu m$ 以上であり、また、 $100\mu m$ 以下、 $80\mu m$ 以下、 $60\mu m$ 以下又は $50\mu m$ 以下であることが例示できる。平均顆粒径は、一般的なロータップ式篩振とう機（例えば、フルイ振とう機S-1、テラオカ社製）を使用した機械篩分け法により得られる、顆粒径と、その質量割合と、を

プロットした累積顆粒径曲線における50質量%となる顆粒径として、これを求めることができる。機械篩分け法では、それぞれ、JIS Z 8801に準拠し、目開き125 μm 、106 μm 、90 μm 、75 μm 、63 μm 、45 μm 、38 μm 及び25 μm の篩を順に積層させたものを使用すればよい。機械篩分け法の条件として以下の条件が挙げられる。

- [0068] 振とう数 : 300 rpm
 振とう幅 : 25 mm
 標準ハンマー打数 : 150 rpm
 振とう時間 : 30 分

測定に先立ち、顆粒試料が目開き125 μm 以下の篩を通過する程度にまで、これを軽くほぐすことが好ましい。

- [0069] 該累積顆粒径曲線は、振とう後、各目開きの篩に残った粉末組成物の顆粒径を該顆粒粒子が通過した最小の目開きの開口径と同等の顆粒径とみなし（例えば、目開き90 μm の篩を通過し、目開き75 μm の篩上に残った顆粒粒子の顆粒径を90 μm とみなす）、当該顆粒径と、その質量割合とをプロットすることで得られる。

- [0070] 本実施形態の粉末組成物は、例えば、一軸加圧成形やCIP処理及びこれらと同等な成形方法や、大気中で950℃以上1200℃未満の仮焼方法、更には大気中、950℃以上1100℃以下かつ0.5時間以上10時間以下の仮焼方法など、工業的な製造方法によって、歯科補綴物の前駆体として適した仮焼体を得ることができる。

- [0071] 次に、本実施形態の粉末組成物の製造方法について説明する。

- [0072] 上述の構成を満たす粉末組成物が得られれば、本実施形態の粉末組成物の製造方法は任意である。好ましい製造方法として、ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアの粉末を2種以上、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属化合物の粉末、並びに、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニアの粉末、を遷移金属元素の含有量が1500 ppm以下となるように混合する工程（以下、

「混合工程」ともいう。)を有し、前記ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアの粉末は、それぞれ異なるランタノイド希土類元素が固溶していること、を特徴とする粉末組成物の製造方法、が挙げられる。

[0073] 混合工程において、ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアの粉末（以下、「ランタノイド固溶粉末」又は「L n 固溶粉末」ともいい、ランタノイドがエルビウム等である場合「エルビウム固溶粉末」又は「E r 固溶粉末」等ともいう。）を2種以上、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属化合物の粉末（以下、「着色金属粉末」ともいう。）、並びに、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニアの粉末（以下、「安定化粉末」ともいう。）、をそれぞれ供する。

[0074] L n 固溶粉末、着色金属粉末及び安定化粉末（以下、これらをまとめて「原料粉末」ともいう。）は、いずれも本実施形態の粉末組成物と同様な物性を有することが好ましく、本実施形態の粉末組成物に占める割合が高い、L n 固溶粉末及び安定化粉末は、互いに同様な物性を有していることがより好ましい。一方、着色金属粉末も、これらと同様な物性を有していることが好ましいが、本実施形態の粉末組成物に占める割合が低く、その影響が小さいため、他の原料粉末と物性が相違していてもよい。

[0075] L n 固溶粉末及び安定化粉末の好ましい物性として、以下の物性が例示できる。

BET比表面積 : $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $9.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上又は $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、かつ、

$15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下又は $11 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、

平均粒子径 : $0.2 \mu\text{m}$ 以上、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上又は $0.4 \mu\text{m}$ 以上、かつ、

$0.7 \mu\text{m}$ 以下、 $0.6 \mu\text{m}$ 以下又は $0.5 \mu\text{m}$ 以下

- [0076] 混合工程に供するLn固溶粉末と安定化粉末とのBET比表面積の最大値と最小値の差（以下、「BET差」ともいう。）は $0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0\text{ m}^2/\text{g}$ 超又は $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、かつ、 $3.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下又は $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが挙げられる。また、原料粉末の平均粒子径の最大値と最小値の差（以下、「粒子径差」ともいう。）は、 $0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $0\text{ }\mu\text{m}$ 超又は $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上、かつ、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下又は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが挙げられる。BET差及び粒子径差が小さいほど、本実施形態の粉末組成物の物性がより均一になりやすい。
- [0077] Ln固溶粉末は、それぞれ、所望の呈色を示すランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアの粉末であればよく、それぞれ、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロジウム、ホロニウム、エルビウム、ツリウム及びイッテルビウムの群から選ばれる1以上が固溶したジルコニアの粉末が例示でき、それぞれ、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、テルビウム、ジスプロジウム、ホロニウム、エルビウム及びツリウムの群から選ばれる1以上が固溶したジルコニアの粉末、更には、それぞれ、プラセオジム、ネオジム、テルビウム及びエルビウムの群から選ばれる1以上が固溶したジルコニアの粉末、また更にはそれぞれ、テルビウム及びエルビウムの少なくともいずれか、が固溶したジルコニアの粉末（以下、エルビウムが固溶したジルコニアの粉末等を、それぞれ「エルビウム固溶粉末」又は「Er固溶粉末」等ともいう。）、が好ましい。
- [0078] Ln固溶粉末は2種以上であり、それぞれ異なるランタノイド希土類元素が固溶していればよく、3種以上又は4種以上であり、また、5種以下であればよい。
- [0079] Ln固溶粉末の少なくとも1種は、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上（安定化元素）、好ましくはイットリウム、で安定化されていてもよい。

[0080] 本実施形態の粉末組成物が含むLn固溶粉末は、プラセオジム及びテルビウムの少なくともいずれかが固溶し、なおかつ、安定化元素、並びに、プラセオジム及びテルビウムの少なくともいずれかで安定化されたジルコニアの粉末と、ネオジム及びエルビウムの少なくともいずれかが固溶したジルコニアの粉末と、を含むことが好ましく、テルビウムが固溶し、なおかつ、イットリウム及びテルビウムで安定化されたジルコニア（Y安定化Tb固溶ZrO₂）の粉末、及び、エルビウムのみが固溶したジルコニア（Er固溶ZrO₂）の粉末を含むことがより好ましい。

[0081] 各Ln固溶粉末におけるランタノイド希土類元素の含有量は任意であり、Ln固溶粉末におけるジルコニア、酸化物換算したランタノイド希土類元素及び安定化元素の合計[mol]に対する、酸化物換算したランタノイド希土類元素[mol]の割合、としてもとめられる。例えば、Tb固溶粉末における、テルビウムの含有量（ $\{Tb_4O_7[mol] / (Tb_4O_7 + ZrO_2)\} \times 100$ ）[mol%]として、0.0005mol%以上、0.005mol%以上又は0.03mol%以上であり、また、0.10mol%以下、0.06mol%以下又は0.05mol%以下であることが挙げられる。また、Y安定化Tb固溶粉末における、テルビウムの含有量（ $\{Tb_4O_7[mol] / (Tb_4O_7 + ZrO_2 + Y_2O_3)\} \times 100$ ）[mol%]として、0.0005mol%以上、0.002mol%以上、0.005mol%以上又は0.03mol%以上であり、また、0.10mol%以下、0.06mol%以下又は0.05mol%以下であることが挙げられる。

[0082] また、Er固溶粉末における、エルビウムの含有量（ $\{Er_2O_3[mol] / (Er_2O_3 + ZrO_2)\} \times 100$ ）[mol%]として、1.5mol%以上、2.0mol%以上又は3.3mol%以上であり、また、6mol%以下、5.0mol%以下又は4.5mol%以下であることが例示できる。

[0083] Pr固溶粉末における、プラセオジムの含有量（ $\{Pr_6O_{11}[mol] /$

$(Pr_6O_{11} + ZrO_2) [mol] \} \times 100) [mol\%]$ として、0.05 mol%以上、0.07 mol%以上又は0.1 mol%以上であり、また、1.0 mol%以下、0.6 mol%以下、0.5 mol%以下又は0.4 mol%以下であることが例示できる。また、Y安定化Pr固溶粉末における、プラセオジムの含有量 ($\{Pr_6O_{11} [mol] / (Pr_6O_{11} + ZrO_2 + Y_2O_3) [mol] \} \times 100) [mol\%]$ として、0.05 mol%以上、0.07 mol%以上又は0.1 mol%以上であり、また、1.2 mol%以下、1.0 mol%以下又は0.8 mol%以下であることが例示できる。

[0084] Nd固溶粉末における、ネオジムの含有量 ($\{Nd_2O_3 [mol] / (Nd_2O_3 + ZrO_2) [mol] \} \times 100) [mol\%]$ として、0.05 mol%以上、0.07 mol%以上又は0.1 mol%以上であり、また、2.0 mol%以下、1.8 mol%以下又は1.6 mol%以下であることが例示できる。また、Y安定化Nd固溶粉末における、ネオジムの含有量 ($\{Nd_2O_3 [mol] / (Nd_2O_3 + ZrO_2 + Y_2O_3) [mol] \} \times 100) [mol\%]$ として、0.05 mol%以上、0.07 mol%以上又は0.1 mol%以上であり、また、2.0 mol%以下、1.8 mol%以下又は1.6 mol%以下であることが例示できる。

[0085] Ln固溶粉末が安定化元素を含有する場合、その含有量は、任意である。安定化元素がイットリウムである場合、イットリウム含有量は、Ln固溶粉末のジルコニア (ZrO_2)、酸化物換算したランタノイド希土類元素及び Y_2O_3 換算したイットリウムの合計 [mol] に対する、 Y_2O_3 換算したイットリウム [mol] の割合として、1.5 mol%以上、2 mol%以上、3 mol%以上、3.3 mol%以上、3.5 mol%以上又は7 mol%以上であり、また、6.5 mol%以下、6 mol%以下、5.5 mol%以下又は5.2 mol%以下であることが挙げられる。

[0086] 安定化粉末は、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニアの粉末である。安定化粉末は、ジ

ルコニアを安定化する機能を有する元素を含有し、更にジルコニアを着色する機能を有するランタノイド希土類元素を固溶していないジルコニアの粉末であることが好ましい。安定化粉末は、イットリウムのみで安定化されたジルコニアの粉末であることがより好ましい。

[0087] 安定化粉末が含有する安定化元素の含有量は、ジルコニアが部分安定化する量であればよい。安定化元素がイットリウムである場合、安定化粉末のジルコニア (ZrO_2) 及び Y_2O_3 換算したイットリウムの合計に対する、 Y_2O_3 換算したイットリウムのモル割合 (すなわち、 $\{Y_2O_3 [mol] / (ZrO_2 + Y_2O_3) [mol]\} \times 100 [mol\%]$) として 2.7 mol% 以上、3 mol% 以上、3.3 mol% 以上、3.5 mol% 以上又は 7 mol% 以上であり、また、6.5 mol% 以下、6 mol% 以下、5.5 mol% 以下、5.2 mol% 以下又は 4.5 mol% 以下であることが挙げられる。

[0088] Ln 固溶粉末及び安定化粉末の製造方法は任意であり、例えば、安定化元素源及びランタノイド源の少なくともいずれかと、ジルコニアゾルとの混合物を 950℃ 以上 1250℃ 以下で熱処理した後、これを粉砕する工程、を含む製造方法、が挙げられる。

[0089] 安定化元素源は、安定化元素を含む化合物であり、安定化元素の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、ハロゲン化物、硫酸塩及び硝酸塩の群から選ばれる 1 以上、更には、安定化元素の酸化物、水酸化物及び塩化物の群から選ばれる 1 以上、また更には、安定化元素の酸化物及び塩化物の少なくともいずれか、更には塩化物が挙げられる。

[0090] 具体的な安定化元素源として、例えば、酸化イットリウム、水酸化イットリウム、塩化イットリウム、臭化イットリウム、ホウ化イットリウム、ヨウ化イットリウム、硫酸イットリウム及び硝酸イットリウムの群から選ばれる 1 以上、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ホウ化カルシウム、ヨウ化カルシウム、硫酸カルシウム及び硝酸カルシウムの群から選ばれる 1 以上、並びに、酸化マグネシウム、水酸化マグネ

シウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ホウ化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、硫酸マグネシウム及び硝酸マグネシウムの群から選ばれる 1 以上が挙げられる。好ましい安定化元素源として、酸化イットリウム、水酸化イットリウム、オキシ水酸化イットリウム、塩化イットリウム、臭化イットリウム、ホウ化イットリウム、ヨウ化イットリウム、硫酸イットリウム及び硝酸イットリウムの群から選ばれる 1 以上、更には酸化イットリウム、水酸化イットリウム、塩化イットリウム及び臭化イットリウムの群から選ばれる 1 以上、また更には酸化イットリウム、水酸化イットリウム及び塩化イットリウムの群から選ばれる 1 以上、また更には酸化イットリウム及び塩化イットリウムの少なくともいずれか、また更には塩化イットリウムが挙げられる。

[0091] ランタノイド源は、ランタノイド希土類元素を含む化合物であり、ランタノイド希土類元素の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、ハロゲン化物、硫酸塩及び硝酸塩の群から選ばれる 1 以上、更には、ランタノイド希土類元素の酸化物、水酸化物及び塩化物の群から選ばれる 1 以上、また更には、ランタノイド希土類元素の酸化物及び塩化物の少なくともいずれか、更には塩化物が挙げられる。

[0092] ランタノイド源として、例えば、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロジウム、ホロニウム、エルビウム、ツリウム及びイッテルビウムの群から選ばれる 1 以上を含む酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、ハロゲン化物、硫酸塩及び硝酸塩の群から選ばれる 1 以上が挙げられる。エルビウムを含むランタノイド源（以下、エルビウム等を含むランタノイド源を「エルビウム源」等ともいう。）として、酸化エルビウム、水酸化エルビウム、オキシ水酸化エルビウム、塩化エルビウム、臭化エルビウム、ホウ化エルビウム、ヨウ化エルビウム、硫酸エルビウム及び硝酸エルビウムの群から選ばれる 1 以上が挙げられ、酸化エルビウム、水酸化エルビウム及び塩化エルビウムの群から選ばれる 1 以上、また更には酸化エルビウム及び塩化エルビウム、また更には塩

化エルビウムが挙げられる。テルビウム源として、酸化テルビウム、水酸化テルビウム、塩化テルビウム、臭化テルビウム、ホウ化テルビウム、ヨウ化テルビウム、硫酸テルビウム及び硝酸テルビウムの群から選ばれる1以上が挙げられ、酸化テルビウム、水酸化テルビウム及び塩化テルビウムの群から選ばれる1以上、また更には酸化テルビウム及び塩化テルビウム、また更には塩化テルビウムが挙げられる。他のランタノイド希土類元素を含むランタノイド源についても同様な化合物が挙げられ、酸化物及び塩化物の少なくともいずれか、更には塩化物が好ましい。

[0093] ジルコニアゾルは、水熱合成法及び加水分解法のいずれかで得られるジルコニアゾルであることが好ましく、加水分解法で得られるジルコニアゾルであることがより好ましい。また、ジルコニアゾルは水和した状態であってもよい。

[0094] Ln固溶粉末の製造においては、ランタノイド源、及び、必要に応じて安定化元素源と、ジルコニアゾルとを混合すればよい。一方、安定化粉末の製造においては、安定化元素源と、ジルコニアゾルとを混合すればよい。これにより混合物が得られる。

[0095] 混合方法は、安定化元素源やランタノイド源が、ジルコニアと均一に混合される公知の方法であればよい。混合方法として、湿式混合及び乾式混合の少なくともいずれか、更には湿式混合であればよい。湿式混合とする場合の溶媒は水及びアルコールの少なくともいずれかであればよく、更には少なくともエタノールを含む溶媒であること、また更にはエタノールであることが好ましい。

[0096] 得られた混合物を950℃以上又は1000℃以上、かつ、1250℃以下又は1200℃以下で熱処理する。上述の熱処理温度が高くなるほど、BET比表面積は小さくなる傾向があるため、目的とするBET比表面積とするため、処理量や、使用する熱処理方法や熱処理炉に応じて、上述の温度範囲内で熱処理温度を、更には熱処理時間及び昇温降温速度を適宜設定すればよい。

- [0097] Ln固溶粉末及び安定化粉末は、それぞれ、熱処理後の混合物を粉砕することで得られる。粉砕方法は、得られる粉末の粒子径が所望の値となる公知の方法であればよい。粉砕方法として、湿式粉砕及び乾式粉砕の少なくともいずれか、更には湿式粉砕であればよい。湿式粉砕とする場合の溶媒は水及びアルコールの少なくともいずれかであればよく、アルコールであることが好ましい。粉砕時間は、粉砕方法及び粉砕に供する粉末の量などにより異なる。粉砕に供する粉末の量が多くなるほど、また、粉砕時間が長くなるほど、得られる粉末組成物の粒子径は平衡に達するまで小さくなる傾向があるため、粉砕条件は目的とする粒子径に応じて適宜調整すればよい。
- [0098] 熱処理の温度及び粉砕時間を適宜調整することで、BET比表面積及び粉末の粒子径を調整することができる。
- [0099] 着色金属粉末は、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属化合物の粉末（着色金属元素の化合物の粉末）であり、本実施形態の粉末組成物にそのまま含まれていてもよい。好ましくは、着色金属粉末は、着色金属元素の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、塩化物、硫酸塩及び硝酸塩の少なくともいずれかの粉末、更には酸化物、水酸化物及びオキシ水酸化物の少なくともいずれかの粉末であることが好ましい。例えば、着色金属元素がマンガンである着色金属粉末として、 MnO 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 $Mn(OH)_2$ 、 $MnOOH$ 、 $MnCl_2$ 、 $MnSO_4$ 、 $Mn(NO_3)_2$ 及び $Mn(COOH)_2$ の群から選ばれる1以上の粉末、更には MnO 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 $Mn(OH)_2$ 及び $MnOOH$ の群から選ばれる1以上の粉末、また更には MnO 、 MnO_2 及び Mn_3O_4 の群から選ばれる1以上の粉末、が挙げられる。着色金属元素がコバルトである着色金属粉末として、 CoO 、 CoO_2 、 Co_3O_4 、 $Co(OH)_2$ 、 $CoOOH$ 、 $CoCl_2$ 、 $CoSO_4$ 、 $Co(NO_3)_2$ 及び $Co(COOH)_2$ の群から選ばれる1以上の粉末、更には CoO_2 、 Co_3O_4 、 $Co(OH)_2$ 及び $CoOOH$ の群から選ばれる1以上の粉末、また更には CoO_2 及び Co_3O_4 の少なくともいずれかの粉末、が挙げられる。着色金属元素がチタンである着色金属粉末として、 TiO_2 、 $Ti(OH)_2$ 、 $TiOOH$ 、

TiCl_2 、 TiSO_4 、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$ 及び TiCOOH の群から選ばれる1以上の粉末、更には TiO_2 、 $\text{Ti}(\text{OH})_2$ 及び TiOOH の群から選ばれる1以上の粉末、また更には TiO_2 の粉末、が挙げられる。

[0100] 着色金属粉末は、混合工程により得られる粉末組成物の着色金属元素の含有量が1500ppm以下となる量であればよく、着色金属元素の含有量が1500ppm以下となる任意の量、例えば、0ppm超、5ppm以上、10ppm以上又は40ppm以上であり、かつ、1500ppm以下、1200ppm以下、1000ppm以下、800ppm以下、750ppm以下又は700ppm以下、であればよい。

[0101] 混合工程においては、原料粉末に加えて、必要に応じ、アルミナ源を供してもよい。アルミナ源はアルミナ及びその前駆体の少なくともいずれかであればよく、アルミナ及び水酸化アルミニウムの少なくともいずれか、更にはアルミナ、が例示できる。アルミナ源の含有量は、目的とする粉末組成物のアルミナの含有量と同等な量であればよい。アルミナ源は、Ln固溶粉末及び安定化粉末の少なくともいずれかに含まれた状態であってもよい。

[0102] 混合工程においては、鉄化合物の粉末を含まないことが好ましい。しかしながら、各原料粉末の不可避不純物としての鉄を含んでいてもよい。

[0103] 混合工程における混合方法は、原料粉末、及び必要に応じてアルミナ源、を遷移金属元素の含有量が1500ppm以下となるように混合すればよい。混合に供する各原料粉末の種類及び量を適宜選択することで、所望の粉末組成物が得られる。例えば、彩度の低い色調（例えば、ビタ・クラシカル・シェードガイドにおけるA1～A2、B1～B2、C1～C2又はD2に相当する色調）を有する焼結体を得るため、安定化粉末の割合を高くして混合すること、が挙げられる。同様に、赤色系の歯の色調を有する焼結体を得るため、ネオジム及びエルビウムの少なくともいずれかが固溶したジルコニアの粉末、好ましくはエルビウムが固溶したジルコニアの粉末、をランタノイド固溶粉末として使用し、その割合を高くして混合すること；黄色系の歯の色調を有する焼結体を得るため、プラセオジム及びテルビウムが固溶した粉

末をランタノイド固溶粉末として使用し、その割合を高くして混合すること、並びに、灰色系の歯の色調を有する焼結体を得るため、着色金属粉末の割合を高くして混合すること、が例示できる。

[0104] 混合方法は任意であり、乾式混合及び湿式混合の少なくともいずれかであればよく、混合効率を重視する場合は乾式混合であること、また、高い均一性を重視する場合は湿式混合であることが例示できる。

[0105] 本実施形態の粉末組成物の製造方法において、混合工程に先立ち原料粉末を顆粒化する工程、及び、混合工程後の粉末組成物を顆粒化する工程の少なくともいずれかを含んでいてもよく、混合工程に先立ち各原料粉末を顆粒化する工程を含むことが好ましい（以下、前者を「前顆粒化工程」、及び後者を「後顆粒化工程」ともいい、これらをまとめて「顆粒化工程」ともいう）。

[0106] 前顆粒化工程を有する場合、各原料粉末に代わり又は各原料粉末に加えて、各原料粉末を含む顆粒粉末を混合工程に供すればよい。この場合、混合工程に供する顆粒粉末として、例えば、ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニア（ L_n 固溶 ZrO_2 ）の顆粒粉末、ランタノイド希土類元素が固溶し、安定化元素及びランタノイド希土類元素で安定化されたジルコニア（安定化 L_n 固溶 ZrO_2 ）の顆粒粉末、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属化合物の顆粒粉末、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニア（安定化 ZrO_2 ）の顆粒粉末、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属化合物を含み、残部がイットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニアの顆粒粉末（すなわち、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属化合物を含み、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニアを主成分とする粉末から構成される顆粒粉末）、並びに、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属化合物を含む、 L_n 固溶 ZrO_2 の顆粒粉末の群から選ばれる1以上、が挙げられる。また、混合工程には、少なくとも、着色金属元素の化合物、を含

み、残部が安定化元素のみで安定化されたジルコニアの顆粒粒子（すなわち、着色金属元素の化合物、を含み、安定化元素のみで安定化されたジルコニアを主成分とする粉末から構成される顆粒粒子）を含む顆粒粉末を供することが好ましい。

[0107] 前顆粒化工程で得られる各顆粒粉末の平均顆粒径は本実施形態の粉末組成物の平均顆粒径と同様であることが好ましい。また、各顆粒粉末の平均顆粒径は同程度であることが好ましいが、各顆粒粉末の平均顆粒径の最大値の最小値の差は $0\ \mu\text{m}$ 以上、 $0\ \mu\text{m}$ 超又は $1\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、また、 $10\ \mu\text{m}$ 以下、 $8\ \mu\text{m}$ 以下又は $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが挙げられる。

[0108] 後顆粒化工程を有する場合、混合工程により得られる粉末組成物を顆粒化すればよい。

[0109] 顆粒化工程における顆粒化方法は、粉末（原料粉末又は粉末組成物）の二次粒子同士が緩慢凝集し顆粒粒子となる任意の方法であればよい。顆粒化方法として、噴霧乾燥法、攪拌造粒法及び押出造粒法の群から選ばれる1以上、更には噴霧乾燥法であることが挙げられる。噴霧乾燥法では、顆粒化する粉末を溶媒に分散されたスラリーを液滴とし、これを噴霧乾燥することで顆粒粉末が得られる。前記溶媒は水及びアルコールの少なくともいずれかであればよい。また、必要に応じてスラリーに、アクリル樹脂等の結合剤を混合した後に噴霧乾燥して顆粒化してもよい。例えば、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素、を含み、残部がイットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニア（すなわち、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素、を含み、主成分がイットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニア）から構成される顆粒粒子とする場合、安定化粉末、着色金属粉末及び溶媒を混合してスラリーとし、これを噴霧乾燥することが挙げられる。また、噴霧乾燥法では、スラリー中の粉末の濃度が高いほど、得られる顆粒粒子の粒径が大きくなる傾向がある。そのため、スラリー中の粉末の濃度を適宜調整し、噴霧乾燥により得られる顆粒径を調整すればよい。

。

[0110] 次に、本実施形態の粉末組成物を使用した仮焼体の製造方法について説明する。

[0111] 本実施形態の粉末組成物から、本実施形態の粉末組成物から構成される成形体を仮焼する工程、を有する仮焼体の製造方法、により仮焼体を作製することができる。

[0112] 本実施形態の粉末組成物から構成される成形体を仮焼する工程（以下、「仮焼工程」ともいう。）に供する成形体は、圧粉体、更には本実施形態の粉末組成物が物理的に凝集して一定の形状を保持する状態の圧粉体である。

[0113] 成形体は、用途に適した任意の形状であればよい。成形体の形状として、立方体、直方体、多面体、柱状、円柱状、円板状、球状及び略球状の群から選ばれる1以上が例示でき、また、仮焼による熱収縮を考慮した上で、目的とする仮焼体の形状と同様な形状、例えば、CAD/CAM加工に使用される円板形状等、が挙げられる。

[0114] 成形体は、実測密度が 2.75 g/cm^3 以上又は 3.10 g/cm^3 以上であり、また、 3.50 g/cm^3 以下又は 3.40 g/cm^3 以下であることが挙げられる。このような実測密度は、相対密度として45%～58%に相当する。

[0115] 実測密度は、寸法測定により得られる寸法から求まる体積に対する、質量測定により得られた質量により求まる密度 $[\text{g/cm}^3]$ である。

[0116] 成形体の製造方法は任意であり、本実施形態の粉末組成物を圧粉体とし得る任意の成形方法であればよい。成形方法として、例えば、一軸プレス、冷間静水圧プレス（以下、「CIP」ともいう。）、スリップキャスティング、シート成形、泥漿鑄込み成形及び射出成形の群から選ばれる1種以上が例示できる。簡便であるため、成形方法は、スリップキャスティング、射出成形、一軸プレス及びCIPの少なくともいずれか、更には一軸プレス及びCIPの少なくともいずれか、更には一軸プレス後、CIPを行う方法であることが好ましい。一軸プレスの圧力は 15 MPa 以上 150 MPa 以下、及

び、CIPの圧力は90MPa以上400MPa以下を例示することができる。成形圧力が高くなるほど得られる成形体の密度が高くなる傾向がある。

[0117] 仮焼工程において、成形体を仮焼することで、仮焼体を得られる。成形体（圧粉体）と異なり、仮焼体は融着粒子から構成される。融着粒子は焼結初期の構造を有しており、仮焼体は、本実施形態の粉末組成物の粉末粒子の形状の一部が維持された状態で、粒子同士がネッキングを形成した構造を有する。これにより、仮焼体は機械加工に適した機械的特性を有する状態となる。

[0118] 仮焼工程における仮焼は、ジルコニアの焼結温度未満の温度での熱処理であればよい。本実施形態においては、互いに組成が異なる粉末組成物の成形体に、同一条件の熱処理を適用しても、同様な加工特性を示す仮焼体を得られる。そのため、組成が異なる成形体を同時に熱処理して仮焼体を製造することができ、仮焼体の製造効率がより向上する。さらに、仮焼体の製造効率の観点から、仮焼体は常圧焼成によって得られることが好ましい。仮焼条件として、以下の条件が挙げられるが、仮焼に供する成形体の量、使用する仮焼炉の特性に応じて適宜条件を設定すればよい。

仮焼雰囲気 : 酸化雰囲気、好ましくは大気雰囲気

仮焼温度 : 900℃以上、950℃以上又は1000℃以上、かつ、

1200℃未満、1150℃以下又は1100℃以下

仮焼時間 : 0.5時間以上、1時間以上又は2時間以上、かつ、
9時間以下、6時間以下又は4時間以下

[0119] 本実施形態において「常圧焼成」とは、熱処理時に被処理物に対して外的な力を加えずに加熱する方法であり、特に、仮焼工程における熱処理時に被処理物に対して外的な力を加えずに焼結温度未満の温度で加熱する方法である。

[0120] 仮焼工程により、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属化合物、2種以上のランタノイド希土類元素が固溶したジルコニア、並びに、イットリ

ウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニア、の融着粒子から構成され、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素の含有量が1500ppm以下である仮焼体（以下、「本実施形態の仮焼体」ともいう。）、が得られる。

[0121] 本実施形態の仮焼体は、着色金属元素がジルコニア中に均一に分散または固溶した状態が好ましい。また、着色金属元素は、その一部がジルコニアに固溶した状態であってもよい。着色金属元素がジルコニア中に均一に分散している状態として、粒子径が0.5 μ m以上の着色金属元素を含む化合物が凝集した粒子を含まないことが例示できる。

[0122] 仮焼体は、CAD/CAMの機械加工に適した硬度を有していればよく、例えば、ビッカース硬度として25~150HV(=kgf/mm²)であること、が挙げられる。本実施形態の仮焼体は、ビッカース硬度が、30HV以上又は35HV以上であり、また、70HV以下、60HV以下又は50HV以下であることが好ましい。

[0123] 特に、本実施形態の仮焼体は、同様な作製条件（成形条件及び仮焼条件）で得られた仮焼体同士が同様なビッカース硬度を有することが好ましく、このような仮焼体同士のビッカース硬度の差が12HV以下、7HV以下又は5HV以下であることが好ましい。これにより、同一の加工条件において同様な加工特性を示す仮焼体となりやすい。本実施形態の仮焼体は、組成の相違によるビッカース硬度の差（以下、「硬度差」ともいう。）が小さいことが好ましく、組成の相違による仮焼体同士のビッカース硬度の差として、0HV以上、0HV超、1HV以上又は2HV以上であることが例示できる。

[0124] 硬度差の指標のひとつとして、それぞれ、ピタ・クラシカルシェードにおけるA2及びC4に相当する色調を有する焼結体が得られ得る組成を有する粉末組成物を、以下の条件で成形及び仮焼して得られた仮焼体についてビッカース硬度を測定し、その差の絶対値として得られる値（以下、「硬度差（A2/C4）」ともいう。）が挙げられる。

（成形条件） 成形方法 : 一軸加圧及びCIP処理

	一軸加圧圧力	: $49 \pm 3 \text{ MPa}$
	CIP圧力	: $196 \pm 5 \text{ MPa}$
(仮焼条件)	仮焼方法	: 常圧焼成
	雰囲気	: 大気雰囲気
	焼成時間	: $1000^\circ\text{C} \times 2 \text{ 時間}$
	昇温速度	: $50 \pm 5^\circ\text{C} / \text{時間}$
	降温速度	: $300 \pm 10^\circ\text{C} / \text{時間}$

[0125] 硬度差の別の指標として、ビタ・クラシカルシェードにおけるA1に相当する色調を有する焼結体を得られ得る組成を有する粉末組成物を、上述の条件で成形及び仮焼して得られる仮焼体（以下、「A1仮焼体」ともいう。）と、これと異なる色調を有する焼結体を得られ得る組成を有する粉末組成物を、上述の条件で成形及び仮焼して得られる仮焼体（以下、該仮焼体の色調に応じ「X仮焼体」ともいい、該色調がB1等である場合、それぞれ「B1仮焼体」ともいう。）のビッカース硬度の差の絶対値として得られる値（以下、「硬度差（A1）」ともいう。）が挙げられる。

[0126] イットリウム含有量（安定化元素量）が変化しても、A1仮焼体及びX仮焼体のビッカース硬度の値への影響はほとんどないが、硬度差（A1）の評価に供する仮焼体のイットリウム含有量は2.8mol%以上6.0mol%以下、更には4.0mol%以上4.5mol%以下であること、また更には4.2mol%であることが挙げられる。

[0127] 硬度差（A1）の評価に供する仮焼体として、具体的には、イットリウム含有量が4.244mol%、エルビウム含有量が0.053mol%、テルビウム含有量が0.002mol%、コバルト含有量が15ppm及びチタン含有量が75ppmであって、残部がY安定化 ZrO_2 である粉末組成物を、金型に充填し、圧力49MPaの一軸加圧成形後、圧力196MPaでCIP処理することで成形体を得、該成形体を大気雰囲気、仮焼温度1000°C及び仮焼時間2時間で熱処理することで得られる仮焼体が例示できる。

[0128] 硬度差（A1）は、小さいことが好ましく、硬度差（A1）が11HV以

下、9HV以下、7HV以下又は5HV以下であることがより好ましい。これにより、同一の加工条件において同様な加工特性を示す仮焼体となりやすい。本実施形態の仮焼体は、硬度差(A1)として、0HV以上、0HV超、1HV以上又は2HV以上であることが例示できる。

[0129] 硬度差(A1)は、A2、A3、A3.5、A4、B1、B2、B3、B4、C1、C2、C3、C4、D2、D3、又は、D4の各仮焼体のビッカース硬度と、A1仮焼体のビッカース硬度との差の絶対値が挙げられる。

[0130] 本実施形態において、「ビッカース硬度」の測定は、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(例えば、Q30A、Qness社製)を使用して行うことができる。測定は、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する。得られた対角長さを使用して、以下の式からビッカース硬度を求めることができる。

$$[0131] \quad H_v = F / \{d^2 / 2 \sin(\alpha / 2)\}$$

上の式において、 H_v はビッカース硬度(HV)、 F は測定荷重(1kgf)、 d は押し込み痕の対角長さ(mm)、及び、 α は圧子の対面角(136°)である。

[0132] ビッカース硬度の測定条件として、以下の条件が挙げられる。

[0133] 測定試料 : 厚み3.0±0.5mmの円板状
 測定荷重 : 1kgf

測定に先立ち、測定試料は#800の耐水研磨紙で測定面を研磨し0.1mmを超える凹凸を除去し、前処理とすればよい。

[0134] 本実施形態の仮焼体は、実測密度が2.75g/cm³以上又は3.10g/cm³以上であり、また、3.50g/cm³以下又は3.40g/cm³以下であることが挙げられる。このような実測密度は、相対密度として45%～58%に相当する。なお、仮焼体は熱収縮による緻密化がほとんど進行していない状態であるため、成形体の実測密度と同等な値であってもよい。

[0135] 本実施形態の粉末組成物及び本実施形態の仮焼体の少なくともいずれかを

使用し焼結体を製造することができる。

[0136] 本実施形態の粉末組成物及び本実施形態の仮焼体の少なくともいずれかを焼結する工程、を有する焼結体の製造方法により、焼結体が得られる。本実施形態の粉末組成物から直接焼結体を製造する場合、これを成形体とした上で、焼結すればよい。

[0137] 焼結方法は公知の焼結方法、例えば、常圧焼結、加圧焼結及び真空焼結の群から選ばれる1つ以上、が適用できる。焼結方法は、歯科補綴材の製造に適した方法であることが好ましく、具体的には、加圧焼結や真空焼結を有さない焼結方法、更には少なくとも常圧焼結を含む焼結方法、また更には常圧焼結のみであることが挙げられる。本実施形態の粉末組成物及び本実施形態の仮焼体の少なくともいずれか（以下、「本実施形態の粉末組成物等」ともいう。）からは、焼結方法が常圧焼結のみであっても、いわゆる常圧焼結体として、歯科補綴物に適したジルコニア焼結体が得られる。なお、本実施形態において「常圧焼結」とは、焼結時に被焼結物に対して外的な力を加えずに加熱することにより焼結する方法である。

[0138] 常圧焼結における焼結条件として、以下の条件が例示できるが、条件は、焼結に供する成形体及び仮焼体等の量や、焼結炉の特性に応じて調整すればよい。

焼結温度 : 1200℃以上、1300℃以上、1400℃以上、1430℃以上、1450℃以上又は1500℃以上、かつ、

1650℃以下、1580℃以下又は1560℃以下

昇温速度 : 50℃/時間以上、100℃/時間以上、150℃/時間以上、かつ、

500℃/分以下又は300℃/分以下

焼結時間 : 0.1時間以上、0.5時間以上又は1時間以上、かつ、

、

5時間以下、3時間以下又は2時間以下

焼結雰囲気 : 酸素雰囲気及び大気雰囲気の少なくともいずれか、好ま

しくは大気雰囲気

- [0139] 昇温開始から降温終了までの焼結全工程に要する時間として10分以上10時間以下のいずれか任意の時間を適用すればよい。さらに、予め昇温した焼成炉に成形体（又は仮焼体）を投入し、これを焼結させてもよい。なお、本実施形態において、大気雰囲気とは、主として窒素及び酸素からなり、酸素濃度が18～23体積%程度である雰囲気である。
- [0140] 本実施形態の粉末組成物及び本実施形態の仮焼体の少なくともいずれかを焼結することにより、ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアの結晶粒子、並びに、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素が固溶し、なおかつ、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニアの結晶粒子から構成され、前記ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアは、それぞれ異なるランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアを2種以上含み、なおかつ、前記遷移金属元素の含有量が1500ppm以下であることを特徴とする焼結体（以下、「本実施形態の焼結体」ともいう。）が得られる。
- [0141] 本実施形態の焼結体は、歯科色調見本と同様な色調を有することが好ましく、ピタ・クラシカルシェードのA1、A2、A3、A3.5、A4、B1、B2、B3、B4、C1、C2、C3、C4、D2、D3又はD4の色調を有していることがより好ましい。
- [0142] 本実施形態における代表的な色調として、表1のL*a*b*表色系の色調が挙げられる。また、表2に好ましいL*a*b*表色系の色調を例示する。ただし、焼結体の透光性によって視認される色調は異なるため、同じ色調分類に属する焼結体であっても色調の値は変わることがある。
- [0143]

[表1]

色調分類	L *	a *	b *	色調分類	L *	a *	b *
A 1	87~93	-2~2	11~19	C 1	83~89	-2~4	8~16
A 2	85~91	1~5	14~22	C 2	79~85	0~6	14~22
A 3	82~88	1~6	20~28	C 3	76~82	0~6	16~24
A 3. 5	80~86	2~8	22~30	C 4	70~76	2~8	16~24
A 4	72~78	4~10	18~26	D 2	78~84	1~7	15~23
B 1	87~93	-4~2	14~22	D 3	79~85	3~9	21~29
B 2	85~91	-2~4	16~24	D 4	80~86	0~6	19~27
B 3	82~88	0~6	17~25				
B 4	80~86	1~7	24~32				

[0144] [表2]

色調分類	L *	a *	b *	色調分類	L *	a *	b *
A 1	88.0~92.0	-2.0~1.7	12.0~15.4	C 1	84.0~87.9	-2.0~4.0	9.0~14.9
A 2	86.1~90.0	1.8~5.0	15.0~19.5	C 2	80.0~83.9	0~7.0	15.0~17.4
A 3	84.5~87.0	0~7.0	22.5~27.0	C 3	77.0~79.8	0~6.0	17.0~23.0
A 3. 5	82.0~83.9	2.0~8.0	24.0~26.0	C 4	71.0~75.0	2.0~6.0	17.0~23.0
A 4	73.0~77.0	6.1~10.0	19.0~25.0	D 2	79.9~81.9	0~7.0	17.5~22.0
B 1	89.1~92.0	-4.0~1.7	15.5~21.0	D 3	80.0~81.9	3.0~9.0	22.1~26.0
B 2	86.1~89.0	-2.0~1.7	18.0~22.4	D 4	82.0~83.9	0~7.0	20.0~23.9
B 3	84.0~86.0	0~7.0	16.0~21.9				
B 4	81.0~84.4	1.0~7.0	26.1~31.0				

[0145] 本実施形態において、焼結体の色調は、一般的な分光測色計（例えば、C M-700d、コニカミノルタ製）を使用し、光源としてD65光源を使用し、背景として白色校正板を使用した、SCIモードで測定される値である。測定試料は、厚み 1 ± 0.02 mmで、その両面が表面粗さ $R_a \leq 0.02$ μ mである、円板状の焼結体を使用すればよい。

[0146] 本実施形態の焼結体は、歯科補綴材として適した透光性を有していることが好ましく、その値は色調により異なってもよい。このような透光性として、例えば、試料厚さ1 mm（更には 1 ± 0.1 mm）において、D65光源に対する全光線透過率として、15%以上、20%以上、25%以上又は30%以上であり、また、47%以下、45%以下、42%以下又は39%以下であることが挙げられる。

[0147] 全光線透過率の測定は、一般的なヘーズメータ（例えば、NDH4000

、日本電色社製）を使用し、J I S K 7 3 6 1 - 1 に準拠した方法によって測定される値である。

[0148] 本実施形態において、焼結体は歯科補綴材として適した強度を有していることが好ましい。このような強度として、三点曲げ強度として800MPa以上又は850MPa以上であり、また、1200MPa以下、1000MPa以下又は900MPa以下であることが好ましい。

[0149] 本実施形態において、三点曲げ強度はJ I S R 1 6 0 1 に準じた方法によって、測定される値である。測定試料は、幅4mm、厚み3mm及び長さ45mmの柱形状を使用し、支点間距離30mmとし、測定試料の水平方向に荷重を印加して測定すればよい。

[0150] 本実施形態の焼結体は、ジルコニア焼結体の公知の用途に適用することができるが、特に、歯科用材料として、更には歯科補綴物として使用することができる。歯科補綴物としては、クラウン、ブリッジ、インレー、オンレー、ベニアなどが例示できる。

実施例

[0151] 以下、実施例を用いて本実施形態について説明する。しかしながら、本実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0152] （結晶相及び単斜晶率）

粉末組成物の結晶相、X線回折装置（装置名：Ultima IV、RIGAKU社製）を使用し、以下の条件によるXRD測定により同定した。

[0153] 線源 : CuK α 線 ($\lambda = 0.15418\text{nm}$)

測定モード : 連続スキャン

スキャンスピード : 4° / 分

測定範囲 : $2\theta = 26^\circ \sim 33^\circ$

加速電圧・電流 : 40mA・40kV

発散縦制限スリット : 10mm

発散／入射スリット : 1°

受光スリット : open
 検出器 : 半導体検出器 (D/t e X U l t r a)
 フィルター : N i フィルター
 ゴニオメータ半径 : 185 mm

結晶層の同定は、X線回折装置付属の解析プログラム（プログラム名：統合粉末X線解析ソフトウェアPDXL Ver. 2.2、RIGAKU社製）を使用し、平滑化処理及びバックグラウンド除去処理し、処理後のXRDパターンを、分割擬Voigt関数によりプロファイルフィッティングすることで行った。

[0154] 単斜晶率は、上記処理後のXRDパターンから、以下の式により求められた。

$$f_M = \left[1 - \frac{\{ I_t(111) + I_c(111) \}}{I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111) + I_c(111)} \right] \times 100$$

（結晶子径）

粉末組成物の結晶子径は、（結晶相及び単斜晶率）と同様な方法及び処理で得られたXRDパターンにおけるメインXRDピークを使用し、以下の式から求めた。

$$D = \kappa \lambda / \beta \cos \theta$$

[0156] （密度測定）

成形体及び仮焼体の密度は、質量測定により測定した質量、及び、寸法測定により求めた体積から求めた。寸法測定は、円板形状の試料を使用し、ノギスを使用して上端の直径、下端の直径、及び、厚みを各4点ずつ求め、厚みの平均値及び上下端の直径の平均値から体積を求めた。

[0157] 焼結体の密度は、JIS R 1634に準じた方法で測定した。

[0158] （平均顆粒径）

平均顆粒径は、ロータップ式篩振とう機（装置名：フルイ振とう機S-1、テラオカ社製）を使用し、以下の条件による機械篩分け法により得られる、顆粒径と、その質量割合と、をプロットした累積顆粒径曲線における50質量%となる顆粒径とした。

- [0159] 振とう数 : 300 rpm
 振とう幅 : 25 mm
 標準ハンマー打数 : 150 rpm
 振とう時間 : 30分

機械篩分け法では、それぞれ、JIS Z 8801に準拠し、目開き125 μ m、106 μ m、90 μ m、75 μ m、63 μ m、45 μ m、38 μ m及び25 μ mの篩を順に積層させたものを使用した。該累積顆粒径曲線は、振とう後、各目開きの篩に残った粉末組成物の顆粒径を該篩の一つ上の目開きの篩の開口径と同等の顆粒径とみなし、当該顆粒径と、その質量割合とをプロットして作成した。

- [0160] （ビッカース硬さ）

ビッカース硬度は、ビッカース試験機（装置名：Q30A、Qness社製）を使用し、以下の条件で、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する。得られた対角長さを使用して、上述のビッカース硬度の式から求めた。

- [0161] 測定試料 : 厚み3.0 $\pm$ 0.5 mmの円板状
 測定荷重 : 1 kgf

測定に先立ち、測定試料は#800の耐水研磨紙で測定面を0.1 mm研磨した仮焼体を使用した。

- [0162] （硬度差（A2/C4））

硬度差（A2/C4）は、それぞれ、ビタ・クラシカルシェードにおけるA2及びC4に相当する色調を有する焼結体を得られ得る組成を有する粉末組成物を、以下の条件で成形及び仮焼して得られた仮焼体についてビッカース硬度を測定し、その差の絶対値とした。

(成形条件)	成形方法	: 一軸加圧及びC I P 処理
	一軸加圧圧力	: $49 \pm 3 \text{ MPa}$
	C I P 圧力	: $196 \pm 5 \text{ MPa}$
(仮焼条件)	仮焼方法	: 常圧焼成
	雰囲気	: 大気雰囲気
	焼成時間	: $1000^\circ\text{C} \times 2 \text{ 時間}$
	昇温速度	: $50 \pm 5^\circ\text{C} / \text{時間}$
	降温速度	: $300 \pm 10^\circ\text{C} / \text{時間}$

[0163] (硬度差 (A 1))

硬度差 (A 1) は、A 2、A 3、A 3. 5、A 4、B 1、B 2、B 3、B 4、C 1、C 2、C 3、C 4、D 2、D 3又はD 4 仮焼体についてビッカース硬度を測定し、A 1 仮焼体のビッカース硬度との差の絶対値とした。A 1 仮焼体として、実施例 3 の仮焼体を使用した。

[0164] (全光線透過率)

全光線透過率は、測定装置としてヘーズメータ (装置名: NDH 4000、日本電色社製) を使用して J I S K 7361-1 に準拠した方法によって測定した。光源には、D 65 光源を使用した。

[0165] 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、直径 $25 \text{ mm} \times$ 厚み 1 mm の円板状の焼結体試料を使用した。

[0166] (三点曲げ強度)

J I S R 1601 に準じた方法によって、三点曲げ強度を測定した。測定試料は、幅 4 mm 、厚み 3 mm 及び長さ 45 mm の柱形状とした。測定は、支点間距離 30 mm とし、測定試料の水平方向に荷重を印加して行った。

[0167] (色調)

色調は分光測色計 (装置名: CM-700d、コニカミノルタ製) を使用し、D 65 光源を使用して、S C I モードにて測定した。測定は、背景として白色校正板を使用した、いわゆる白バック測定とした。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 mm の円板状の焼結体を使用した。

[0168] 実施例 1

(イットリウム安定化ジルコニア粉末)

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解して得られたジルコニアゾルに、イットリウム濃度が Y_2O_3 換算で $4.3 \text{ mol}\%$ となるように塩化イットリウムを添加した後、大気中、 180°C で乾燥し、 1160°C で 2 時間焼成した。焼成後、大気中、 110°C で乾燥した。乾燥後の焼成物 199.9 g 、 α -アルミナ粉末 0.1 g 及び純水をボールミルで混合し、イットリウム安定化ジルコニア粉末を含むスラリーとした。当該スラリーを分取し、これを大気中、 110°C で乾燥して得られたイットリウム安定化ジルコニア粉末を評価した結果、BET 比表面積が $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ であった。得られたスラリーに対し、スラリー中の粉末の質量に対するバインダーの質量割合が $3 \text{ 質量}\%$ となるように、アクリル酸系バインダーをスラリーに添加して混合した。当該スラリーを、大気中、 180°C で噴霧乾燥し、アクリル酸系バインダーを $3 \text{ 質量}\%$ 及びアルミナを $0.05 \text{ 質量}\%$ 含み、残部が $4.3 \text{ mol}\%$ のイットリウムで安定化されたジルコニアからなる顆粒粉末（以下、「 $\text{Y}(4.3)$ 安定化 ZrO_2 顆粒粉末」ともいう。）を得た。当該顆粒粉末は、平均顆粒径が $44 \mu\text{m}$ であった。

[0169] (イットリウム安定化テルビウム固溶ジルコニア粉末)

イットリウム濃度が Y_2O_3 換算で $4.3 \text{ mol}\%$ となるように塩化イットリウム、及び、テルビウム濃度が Tb_4O_7 換算で $0.04 \text{ mol}\%$ となるように酸化テルビウム (III 、 IV) を、それぞれ、ジルコニアゾルに添加したこと以外はイットリウム安定化ジルコニア粉末と同様な方法で、イットリウムで安定化されたテルビウム固溶ジルコニア粉末を含むスラリーを得た。得られたイットリウムで安定化されたテルビウム固溶ジルコニア粉末は BET 比表面積が $10.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び平均粒子径が $0.44 \mu\text{m}$ であった。

[0170] 該イットリウム安定化テルビウム固溶ジルコニア粉末 199.9 g 、 α -

アルミナ粉末0.1 g及び純水をボールミルで混合してスラリーとした。得られたスラリーに対し、スラリー中の粉末の質量に対するバインダーの質量割合が3質量%となるように、アクリル酸系バインダーをスラリーに添加して混合した。当該スラリーを、大気中、180℃で噴霧乾燥し、アクリル酸系バインダーを3質量%及びアルミナを0.05質量%含み、残部が4.3 mol%のイットリウムで安定化され、0.04 mol%のテルビウムが固溶したジルコニアからなる顆粒粉末（以下、「Y（4.3）安定化Tb固溶ZrO₂顆粒粉末」ともいう。）を得た。当該顆粒粉末は、平均顆粒径が4.3 μmであった。

[0171] （エルビウム固溶ジルコニア粉末）

塩化イットリウムの代わりに、エルビウム濃度がEr₂O₃換算で4.4 mol%となるように酸化エルビウムをジルコニアゾルに添加したこと以外はイットリウム安定化ジルコニア粉末と同様な方法で、エルビウム固溶ジルコニア粉末を含むスラリーを得た。得られたエルビウム固溶ジルコニア粉末はBET比表面積が9.8 m²/g及び平均粒子径が0.45 μmであった。

[0172] 該エルビウム固溶ジルコニア粉末199.9 g、α-アルミナ粉末0.1 g及び純水をボールミルで混合してスラリーとした。得られたスラリーに対し、スラリー中の粉末の質量に対するバインダーの質量割合が3質量%となるように、アクリル酸系バインダーをスラリーに添加して混合した。当該スラリーを、大気中、180℃で噴霧乾燥し、アクリル酸系バインダーを3質量%及びアルミナを0.05質量%含み、残部が4.4 mol%のエルビウムが固溶したジルコニアからなる顆粒粉末（以下、「Er（4.4）固溶ZrO₂顆粒粉末」ともいう。）を得た。当該顆粒粉末は、平均顆粒径が4.2 μmであった。

[0173] （酸化コバルト及び酸化チタン含有顆粒粉末）

着色金属粉末として、酸化コバルト粉末（Co₃O₄）及び酸化チタン粉末（TiO₂）を使用した。本実施例で得られたイットリウム安定化ジルコニア粉末を分取し、これと、α-アルミナ粉末、酸化コバルト粉末、酸化チタン

粉末及び純水をボールミルで混合してスラリーとした。得られたスラリーに対し、スラリー中の粉末の質量に対するバインダーの質量割合が3質量%となるように、アクリル酸系バインダーをスラリーに添加して混合した。当該スラリーを大気中、180℃で噴霧乾燥し、アクリル酸系バインダーを3質量%、アルミナを0.05質量%、四酸化三コバルトを0.06質量%及び酸化チタンを0.3質量%含み、残部が4.3mol%のイットリウムで安定化されたジルコニアからなる顆粒粉末（以下、「Co-Ti-Y（4.3）安定化ZrO₂顆粒粉末」ともいう。）を得た。当該顆粒粉末は、平均顆粒径が45μmであった。

[0174] （粉末組成物）

本実施例で得られた、Y（4.3）安定化ZrO₂顆粒粉末、Y（4.3）安定化Tb固溶ZrO₂顆粒粉末、Er（4.4）固溶ZrO₂顆粒粉末及びCo-Ti-Y（4.3）安定化ZrO₂顆粒粉末が、質量比で85.6（85.55）：6.5（6.45）：3.5（3.50）：4.5（4.50）となるように200mLのポリプロピレン製容器に充填し、これを攪拌することで乾式混合し、以下の組成からなり、着色金属元素の含有量が144ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0175]	イットリウム含有量	: 4.154mol%
	エルビウム含有量	: 0.146mol%
	テルビウム含有量	: 0.003mol%
	コバルト含有量	: 24ppm
	チタン含有量	: 120ppm
	アルミナ含有量	: 0.05質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が10.1m²/g、平均粒子径が0.45μm、結晶子径が380nm、単斜晶率が6%及び平均顆粒径が44μmであった。なお、Y（4.3）安定化ZrO₂顆粒粉末、Er（4.4）固溶ZrO₂顆粒粉末及びY（4.3）安定化Tb固溶ZrO₂顆粒粉末に

において、BET差が $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び粒子径差が $0.01 \mu\text{m}$ であった。

[0176] (成形体、仮焼体及び焼結体)

得られた粉末組成物 5.5 g を、直径 25 mm の金型に充填し、圧力 49 MPa の一軸加圧成形をした後、圧力 196 MPa でCIP処理し、成形体(圧粉体)を得た。

[0177] 得られた成形体を、以下の条件で仮焼し、本実施例の仮焼体を得た。

仮焼温度 : 1000°C

仮焼時間 : 2時間

昇温速度 : $50^\circ\text{C}/\text{時}$

仮焼雰囲気 : 大気雰囲気

降温速度 : $300^\circ\text{C}/\text{時}$

[0178] 本実施例の仮焼体を、以下の条件で焼結し、本実施例の焼結体を得た。

焼結方法 : 常圧焼結

焼結温度 : 1500°C

焼結時間 : 2時間

昇温速度 : $600^\circ\text{C}/\text{時}$

焼結雰囲気 : 大気雰囲気

[0179] 実施例2

Y(4.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Y(4.3)安定化Tb固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Er(4.4)固溶 ZrO_2 顆粒粉末及びCo-Ti-Y(4.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で $22.5 : 46.0 : 6.5 : 25.0$ となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が 900 ppm である本実施例の粉末組成物を得た。

[0180] イットリウム含有量 : $4.037 \text{ mol}\%$

エルビウム含有量 : $0.273 \text{ mol}\%$

テルビウム含有量 : $0.019 \text{ mol}\%$

コバルト含有量 : 150 ppm

チタン含有量 : 750 ppm
アルミナ含有量 : 0.05 質量%
ジルコニア含有量 : 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が 380 nm 、単斜晶率が7%及び平均顆粒径が $4 \mu\text{m}$ であった。

[0181] 実施例3

Y(4.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Y(4.3)安定化Tb固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Er(4.4)固溶 ZrO_2 顆粒粉末及びCo-Ti-Y(4.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で91.7:4.5:1.3:2.5となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が90 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0182] イットリウム含有量 : 4.244 mol%
エルビウム含有量 : 0.053 mol%
テルビウム含有量 : 0.002 mol%
コバルト含有量 : 15 ppm
チタン含有量 : 75 ppm
アルミナ含有量 : 0.05 質量%
ジルコニア含有量 : 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が $370 \text{ \AA}$ 、単斜晶率が7%及び平均顆粒径が $4.4 \mu\text{m}$ であった。

[0183] 実施例4

Y(4.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Y(4.3)安定化Tb固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Er(4.4)固溶 ZrO_2 顆粒粉末及びCo-Ti-Y(4.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で77.0:15.0:3.0:5.0となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を

有し、着色金属元素の含有量が180 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0184]	イットリウム含有量	: 4.176 mol %
	エルビウム含有量	: 0.125 mol %
	テルビウム含有量	: 0.006 mol %
	コバルト含有量	: 30 ppm
	チタン含有量	: 150 ppm
	アルミナ含有量	: 0.05 質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が10.1 m²/g、平均粒子径が0.45 μm、結晶子径が370 Å、単斜晶率が7%及び平均顆粒径が44 μmであった。

[0185] 実施例5

Y(4.3)安定化ZrO₂顆粒粉末、Y(4.3)安定化Tb固溶ZrO₂顆粒粉末、Er(4.4)固溶ZrO₂顆粒粉末及びCo-Ti-Y(4.3)安定化ZrO₂顆粒粉末を、質量比で64.9:22.5:5.1:7.5となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が270 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0186]	イットリウム含有量	: 4.089 mol %
	エルビウム含有量	: 0.215 mol %
	テルビウム含有量	: 0.009 mol %
	コバルト含有量	: 45 ppm
	チタン含有量	: 225 ppm
	アルミナ含有量	: 0.05 質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が10.1 m²/g、平均粒子径が

0.45 μm 、結晶子径が370 Å、単斜晶率が7%及び平均顆粒径が44 μm であった。

[0187] 実施例6

Y(4.3)安定化ZrO₂顆粒粉末、Y(4.3)安定化Tb固溶ZrO₂顆粒粉末、Er(4.4)固溶ZrO₂顆粒粉末及びCo-Ti-Y(4.3)安定化ZrO₂顆粒粉末を、質量比で35.6:35.0:9.4:20.0となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が720 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0188]	イットリウム含有量	: 3.917 mol%
	エルビウム含有量	: 0.395 mol%
	テルビウム含有量	: 0.014 mol%
	コバルト含有量	: 120 ppm
	チタン含有量	: 600 ppm
	アルミナ含有量	: 0.05 質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が10.1 m²/g、平均粒子径が0.45 μm 、結晶子径が375 Å、単斜晶率が7%及び平均顆粒径が44 μm であった。

[0189] 実施例7

Y(4.3)安定化ZrO₂顆粒粉末、Y(4.3)安定化Tb固溶ZrO₂顆粒粉末、Er(4.4)固溶ZrO₂顆粒粉末及びCo-Ti-Y(4.3)安定化ZrO₂顆粒粉末を、質量比で90.6:6.0:0.9:2.5となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が90 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0190]	イットリウム含有量	: 4.262 mol%
	エルビウム含有量	: 0.035 mol%

テルビウム含有量	: 0.002 mol %
コバルト含有量	: 15 ppm
チタン含有量	: 75 ppm
アルミナ含有量	: 0.05 質量%
ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が $370 \text{ \AA}$ 、単斜晶率が7%及び平均顆粒径が $4.4 \mu\text{m}$ であった。

[0191] 実施例8

Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Y (4.3) 安定化Tb固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO_2 顆粒粉末及びCo-Ti-Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で86.5 : 8.50 : 1.7 : 3.3となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が118 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0192]	イットリウム含有量	: 4.227 mol %
	エルビウム含有量	: 0.071 mol %
	テルビウム含有量	: 0.003 mol %
	コバルト含有量	: 20 ppm
	チタン含有量	: 98 ppm
	アルミナ含有量	: 0.05 質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が $370 \text{ \AA}$ 、単斜晶率が7%及び平均顆粒径が $4.4 \mu\text{m}$ であった。

[0193] 実施例9

Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Y (4.3) 安定化Tb固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO_2 顆粒粉末及びCo-Ti-Y (4.

3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で 79.4 : 11.5 : 2.8 : 6.3 となるように混合したこと以外は実施例 1 と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が 226 ppm である本実施例の粉末組成物を得た。

[0194]	イットリウム含有量	: 4.182 mol %
	エルビウム含有量	: 0.118 mol %
	テルビウム含有量	: 0.005 mol %
	コバルト含有量	: 38 ppm
	チタン含有量	: 188 ppm
	アルミナ含有量	: 0.05 質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET 比表面積が $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が $370 \text{ \AA}$ 、単斜晶率が 7 % 及び平均顆粒径が $4.4 \mu\text{m}$ であった。

[0195] 実施例 10

Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Y (4.3) 安定化 Tb 固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO_2 顆粒粉末及び Co-Ti-Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で 64.5 : 25.0 : 3.0 : 7.5 となるように混合したこと以外は実施例 1 と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が 270 ppm である本実施例の粉末組成物を得た。

[0196]	イットリウム含有量	: 4.177 mol %
	エルビウム含有量	: 0.125 mol %
	テルビウム含有量	: 0.010 mol %
	コバルト含有量	: 45 ppm
	チタン含有量	: 225 ppm
	アルミナ含有量	: 0.05 質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 、結晶子径が $370\text{ }\text{\AA}$ 、単斜晶率が7%及び平均顆粒径が $44\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0197] 実施例 1 1

Y (4. 3) 安定化ZrO₂顆粒粉末、Y (4. 3) 安定化Tb固溶ZrO₂顆粒粉末、Er (4. 4) 固溶ZrO₂顆粒粉末及びCo-Ti-Y (4. 3) 安定化ZrO₂顆粒粉末を、質量比で86. 2 : 5. 0 : 1. 3 : 7. 5となるように混合したこと以外は実施例 1 と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が270 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0198]	イットリウム含有量	: 4. 245 mol %
	エルビウム含有量	: 0. 053 mol %
	テルビウム含有量	: 0. 002 mol %
	コバルト含有量	: 45 ppm
	チタン含有量	: 225 ppm
	アルミナ含有量	: 0. 05 質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 、結晶子径が $370\text{ }\text{\AA}$ 、単斜晶率が7%及び平均顆粒径が $44\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0199] 実施例 1 2

Y (4. 3) 安定化ZrO₂顆粒粉末、Y (4. 3) 安定化Tb固溶ZrO₂顆粒粉末、Er (4. 4) 固溶ZrO₂顆粒粉末及びCo-Ti-Y (4. 3) 安定化ZrO₂顆粒粉末を、質量比で75. 6 : 11. 0 : 2. 1 : 11. 3となるように混合したこと以外は実施例 1 と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が406 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0200]	イットリウム含有量	: 4. 211 mol %
--------	-----------	----------------

エルビウム含有量	: 0.089 mol %
テルビウム含有量	: 0.004 mol %
コバルト含有量	: 68 ppm
チタン含有量	: 338 ppm
アルミナ含有量	: 0.05 質量%
ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が $370 \text{ \AA}$ 、単斜晶率が7%及び平均顆粒径が $4.4 \mu\text{m}$ であった。

[0201] 実施例 13

Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Y (4.3) 安定化Tb固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO_2 顆粒粉末及びCo-Ti-Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で61.2 : 20.0 : 1.3 : 17.5となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が630 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0202]	イットリウム含有量	: 4.248 mol %
	エルビウム含有量	: 0.053 mol %
	テルビウム含有量	: 0.008 mol %
	コバルト含有量	: 105 ppm
	チタン含有量	: 525 ppm
	アルミナ含有量	: 0.05 質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が $370 \text{ \AA}$ 、単斜晶率が7%及び平均顆粒径が $4.4 \mu\text{m}$ であった。

[0203] 実施例 14

Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Y (4.3) 安定化Tb固溶 ZrO_2

₂ 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO₂ 顆粒粉末及び Co-Ti-Y (4.3) 安定化 ZrO₂ 顆粒粉末を、質量比で 69.5 : 15.0 : 3.0 : 12.5 となるように混合したこと以外は実施例 1 と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が 450 ppm である本実施例の粉末組成物を得た。

[0204]	イットリウム含有量	: 4.177 mol %
	エルビウム含有量	: 0.125 mol %
	テルビウム含有量	: 0.006 mol %
	コバルト含有量	: 75 ppm
	チタン含有量	: 375 ppm
	アルミナ含有量	: 0.05 質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET 比表面積が 10.1 m²/g、平均粒子径が 0.45 μm、結晶子径が 370 Å、単斜晶率が 7% 及び平均顆粒径が 44 μm であった。

[0205] 実施例 15

Y (4.3) 安定化 ZrO₂ 顆粒粉末、Y (4.3) 安定化 Tb 固溶 ZrO₂ 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO₂ 顆粒粉末及び Co-Ti-Y (4.3) 安定化 ZrO₂ 顆粒粉末を、質量比で 63.6 : 22.5 : 5.1 : 8.8 となるように混合したこと以外は実施例 1 と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が 316 ppm である本実施例の粉末組成物を得た。

[0206]	イットリウム含有量	: 4.089 mol %
	エルビウム含有量	: 0.215 mol %
	テルビウム含有量	: 0.009 mol %
	コバルト含有量	: 53 ppm
	チタン含有量	: 263 ppm
	アルミナ含有量	: 0.05 質量%

ジルコニア含有量 : 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が $370 \text{ \AA}$ 、単斜晶率が7%及び平均顆粒径が $4.4 \mu\text{m}$ であった。

[0207] 実施例16

Y(4.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Y(4.3)安定化Tb固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Er(4.4)固溶 ZrO_2 顆粒粉末及びCo-Ti-Y(4.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で71.5:17.5:1.7:9.3となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が334 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0208] イットリウム含有量 : $4.229 \text{ mol}\%$
エルビウム含有量 : $0.071 \text{ mol}\%$
テルビウム含有量 : $0.007 \text{ mol}\%$
コバルト含有量 : 56 ppm
チタン含有量 : 278 ppm
アルミナ含有量 : $0.05 \text{ 質量}\%$
ジルコニア含有量 : 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が $370 \text{ \AA}$ 、単斜晶率が7%及び平均顆粒径が $4.4 \mu\text{m}$ であった。

[0209] 実施例17

(イットリウム安定化ジルコニア粉末)

イットリウム濃度が Y_2O_3 換算で $2.9 \text{ mol}\%$ となるように塩化イットリウムをジルコニアゾルに添加したこと及び 1100°C で2時間焼成したこと以外は、実施例1のイットリウム安定化ジルコニア粉末と同様な方法で、アクリル酸系バインダーを3質量%及びアルミナを $0.05 \text{ 質量}\%$ 含み、残部が $2.9 \text{ mol}\%$ のイットリウムで安定化されたジルコニアからなる顆粒

粉末（以下、「Y（2.9）安定化ZrO₂顆粒粉末1」ともいう。）を得た。実施例1と同様な方法で、当該イットリウム安定化ジルコニア粉末を評価した結果、BET比表面積が13.0 m²/g及び平均粒子径が0.45 μmであった。当該顆粒粉末は、平均顆粒径が4.4 μmであった。

[0210] （粉末組成物）

Y（2.9）安定化ZrO₂顆粒粉末1、Y（4.3）安定化Tb固溶ZrO₂顆粒粉末、Er（4.4）固溶ZrO₂顆粒粉末及びCo-Ti-Y（4.3）安定化ZrO₂顆粒粉末が、質量比で87.3 : 7.5 : 2.0 : 3.2となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が118 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0211]	イットリウム含有量	: 3.025 mol %
	エルビウム含有量	: 0.083 mol %
	テルビウム含有量	: 0.003 mol %
	コバルト含有量	: 20 ppm
	チタン含有量	: 98 ppm
	アルミナ含有量	: 0.05 質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が12.6 m²/g、平均粒子径が0.45 μm、結晶子径が360 Å、単斜晶率が31%及び平均顆粒径が4.4 μmであった。

[0212] 実施例18

Y（2.9）安定化ZrO₂顆粒粉末1、Y（4.3）安定化Tb固溶ZrO₂顆粒粉末、Er（4.4）固溶ZrO₂顆粒粉末及びCo-Ti-Y（4.3）安定化ZrO₂顆粒粉末を、質量比で61.2 : 20.0 : 1.3 : 17.5となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が630 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0213]	イットリウム含有量	:	3.410 mol %
	エルビウム含有量	:	0.053 mol %
	テルビウム含有量	:	0.008 mol %
	コバルト含有量	:	105 ppm
	チタン含有量	:	525 ppm
	アルミナ含有量	:	0.05 質量%
	ジルコニア含有量	:	残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $11.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が $370 \text{ \AA}$ 、単斜晶率が24%及び平均顆粒径が $4 \mu\text{m}$ であった。

[0214] 実施例 19

Y (2.9) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末1、Y (4.3) 安定化Tb固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO_2 顆粒粉末及びCo-Ti-Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で24.0 : 45.0 : 4.3 : 26.7となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が960 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0215]	イットリウム含有量	:	3.844 mol %
	エルビウム含有量	:	0.178 mol %
	テルビウム含有量	:	0.018 mol %
	コバルト含有量	:	160 ppm
	チタン含有量	:	800 ppm
	アルミナ含有量	:	0.05 質量%
	ジルコニア含有量	:	残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が $370 \text{ \AA}$ 、単斜晶率が13%及び平均顆粒径が $4 \mu\text{m}$ であった。

[0216] 実施例 20

(イットリウム安定化ジルコニア粉末)

イットリウム濃度が Y_2O_3 換算で2.9 mol %となるように塩化イットリウムをジルコニアゾルに添加したこと及び1175℃で2時間焼成したこと以外は、実施例1のイットリウム安定化ジルコニア粉末と同様な方法で、アクリル酸系バインダーを3質量%及びアルミナを0.05質量%含み、残部が2.9 mol %のイットリウムで安定化されたジルコニアからなる顆粒粉末(以下、「Y(2.9)安定化 ZrO_2 顆粒粉末2」ともいう。)を得た。実施例1と同様な方法で、当該イットリウム安定化ジルコニア粉末を評価した結果、BET比表面積が $10.1\text{ m}^2/\text{g}$ 及び平均粒子径が $0.45\text{ }\mu\text{m}$ であった。当該顆粒粉末は、平均顆粒径が $4.4\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0217] (粉末組成物)

Y(2.9)安定化 ZrO_2 顆粒粉末2、Y(4.3)安定化Tb固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Er(4.4)固溶 ZrO_2 顆粒粉末及びCo-Ti-Y(4.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で87.3:7.5:2.0:3.2となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が118 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0218]	イットリウム含有量	:	3.025 mol %
	エルビウム含有量	:	0.083 mol %
	テルビウム含有量	:	0.003 mol %
	コバルト含有量	:	20 ppm
	チタン含有量	:	98 ppm
	アルミナ含有量	:	0.05 質量%
	ジルコニア含有量	:	残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 、結晶子径が $370\text{ }\text{\AA}$ 、単斜晶率が30%及び平均顆粒径が $4\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0219] 実施例21

Y (2.9) 安定化 ZrO₂ 顆粒粉末 2、Y (4.3) 安定化 Tb 固溶 ZrO₂ 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO₂ 顆粒粉末及び Co-Ti-Y (4.3) 安定化 ZrO₂ 顆粒粉末を、質量比で 61.2 : 20.0 : 1.3 : 17.5 となるように混合したこと以外は実施例 1 と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が 630 ppm である本実施例の粉末組成物を得た。

[0220]	イットリウム含有量	: 3.410 mol %
	エルビウム含有量	: 0.053 mol %
	テルビウム含有量	: 0.008 mol %
	コバルト含有量	: 105 ppm
	チタン含有量	: 525 ppm
	アルミナ含有量	: 0.05 質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET 比表面積が 10.1 m²/g、平均粒子径が 0.45 μm、結晶子径が 370 Å、単斜晶率が 20% 及び平均顆粒径が 4 μm であった。

[0221] 実施例 22

Y (2.9) 安定化 ZrO₂ 顆粒粉末 2、Y (4.3) 安定化 Tb 固溶 ZrO₂ 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO₂ 顆粒粉末及び Co-Ti-Y (4.3) 安定化 ZrO₂ 顆粒粉末を、質量比で 24.0 : 45.0 : 4.3 : 26.7 となるように混合したこと以外は実施例 1 と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が 960 ppm である本実施例の粉末組成物を得た。

[0222]	イットリウム含有量	: 3.844 mol %
	エルビウム含有量	: 0.178 mol %
	テルビウム含有量	: 0.018 mol %
	コバルト含有量	: 160 ppm
	チタン含有量	: 800 ppm

アルミナ含有量 : 0.05質量%
ジルコニア含有量 : 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 、結晶子径が $370\text{ }\text{\AA}$ 、単斜晶率が13%及び平均顆粒径が $4\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0223] 実施例23

(イットリウム安定化ジルコニア粉末)

イットリウム濃度が Y_2O_3 換算で5.3mol%となるように塩化イットリウムをジルコニアゾルに添加したこと及び 1175°C で2時間焼成したこと以外は、実施例1のイットリウム安定化ジルコニア粉末と同様な方法で、5.3mol%のイットリウムで安定化されたジルコニアの粉末を得た。実施例1と同様な方法で、当該イットリウム安定化ジルコニア粉末を評価した結果、BET比表面積が $10.0\text{ m}^2/\text{g}$ 及び平均粒子径が $0.45\text{ }\mu\text{m}$ であった。得られたイットリウム安定化ジルコニア粉末、アクリル酸系バインダーを3質量%及びアルミナを0.05質量%含み、残部が5.3mol%のイットリウムで安定化されたジルコニアからなる顆粒粉末（以下、「Y(5.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末」ともいう。）を得た。当該顆粒粉末は、平均顆粒径が $44\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0224] (粉末組成物)

Y(5.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Y(4.3)安定化Tb固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Er(4.4)固溶 ZrO_2 顆粒粉末及びCo-Ti-Y(4.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で74.9:16.5:3.1:5.5となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が198ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0225] イットリウム含有量 : 4.945mol%
エルビウム含有量 : 0.130mol%
テルビウム含有量 : 0.007mol%

コバルト含有量	: 33 ppm
チタン含有量	: 165 ppm
アルミナ含有量	: 0.05 質量%
ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が $390 \text{ \AA}$ 、単斜晶率が2%及び平均顆粒径が $44 \mu\text{m}$ であった。

[0226] 実施例 24

Y (5.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Y (4.3) 安定化Tb固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO_2 顆粒粉末及びCo-Ti-Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で61.1 : 20.3 : 0.6 : 18.0となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が648 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0227]	イットリウム含有量	: 4.905 mol%
	エルビウム含有量	: 0.026 mol%
	テルビウム含有量	: 0.008 mol%
	コバルト含有量	: 108 ppm
	チタン含有量	: 540 ppm
	アルミナ含有量	: 0.05 質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が $380 \text{ \AA}$ 、単斜晶率が3%及び平均顆粒径が $44 \mu\text{m}$ であった。

[0228] 実施例 25

Y (5.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Y (4.3) 安定化Tb固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO_2 顆粒粉末及びCo-Ti-Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で35.4 : 36.4 : 2.2 : 26

． 0 となるように混合したこと以外は実施例 1 と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が 9 3 6 p p m である本実施例の粉末組成物を得た。

[0229]	イットリウム含有量	:	4. 5 7 7 m o l %
	エルビウム含有量	:	0. 0 9 3 m o l %
	テルビウム含有量	:	0. 0 1 5 m o l %
	コバルト含有量	:	1 5 6 p p m
	チタン含有量	:	7 8 0 p p m
	アルミナ含有量	:	0. 0 5 質量%
	ジルコニア含有量	:	残部

得られた粉末組成物は、B E T 比表面積が $10. 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0. 45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が $380 \text{ \AA}$ 、単斜晶率が 5 % 及び平均顆粒径が $44 \mu\text{m}$ であった。

[0230] 実施例 2 6

(酸化チタン含有イットリウム安定化ネオジム固溶ジルコニア粉末)

イットリウム濃度が Y_2O_3 換算で 1. 6 m o l % となるように塩化イットリウム、ネオジム濃度が Nd_2O_3 換算で 1. 5 m o l % となるように酸化ネオジムを、それぞれ、ジルコニアゾルに添加したこと及び 1120°C で 2 時間焼成したこと以外は、実施例 1 と同様な方法で、1. 6 m o l % のイットリウムで安定化され 1. 5 m o l % のネオジムが固溶したジルコニアの粉末を得た。実施例 1 と同様な方法で、当該粉末を評価した結果、B E T 比表面積が $10. 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び平均粒子径が $0. 45 \mu\text{m}$ であった。得られた粉末、アルミナ粉末、酸化チタン粉末及び純水をボールミルで混合したこと以外は、実施例 1 のイットリウム安定化ジルコニア粉末と同様な方法で、アクリル酸系バインダーを 3 質量%、アルミナを 0. 0 5 質量% 及び酸化チタンを 0. 1 質量% 含み、残部が 1. 6 m o l % のイットリウムで安定化され、1. 5 m o l % のネオジムが固溶したジルコニアからなる顆粒粉末（以下、「T i - Y (1. 6) 安定化 N d 固溶 Z r O₂ 顆粒粉末」ともいう。）を得た。

当該顆粒粉末は、平均顆粒径が $4.4\ \mu\text{m}$ であった。

[0231] (粉末組成物)

Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Y (4.3) 安定化Tb固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO_2 顆粒粉末及びTi-Y (1.6) 安定化Nd固溶 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で87.9 : 7.5 : 3.1 : 1.5となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が15 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0232]	イットリウム含有量	: 4.127 mol %
	エルビウム含有量	: 0.132 mol %
	テルビウム含有量	: 0.003 mol %
	ネオジム含有量	: 0.023 mol %
	チタン含有量	: 15 ppm
	アルミナ含有量	: 0.05 質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1\ \text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45\ \mu\text{m}$ 、結晶子径が $370\ \text{\AA}$ 、単斜晶率が7%及び平均顆粒径が $4\ \mu\text{m}$ であった。

[0233] 実施例27

Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Y (4.3) 安定化Tb固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO_2 顆粒粉末及びTi-Y (1.6) 安定化Nd固溶 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で39.5 : 38.4 : 3.2 : 18.9となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が189 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0234]	イットリウム含有量	: 3.667 mol %
	エルビウム含有量	: 0.135 mol %
	テルビウム含有量	: 0.016 mol %

ネオジム含有量	: 0.288 mol %
チタン含有量	: 189 ppm
アルミナ含有量	: 0.05 質量%
ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が $370 \text{ \AA}$ 、単斜晶率が10%及び平均顆粒径が $4 \mu\text{m}$ であった。

[0235] 実施例 28

Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Y (4.3) 安定化Tb固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO_2 顆粒粉末及びTi-Y (1.6) 安定化Nd固溶 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で6.4 : 58.3 : 3.0 : 32.3となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が323 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0236]	イットリウム含有量	: 3.320 mol %
	エルビウム含有量	: 0.126 mol %
	テルビウム含有量	: 0.024 mol %
	ネオジム含有量	: 0.492 mol %
	チタン含有量	: 323 ppm
	アルミナ含有量	: 0.05 質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が $370 \text{ \AA}$ 、単斜晶率が12%及び平均顆粒径が $4 \mu\text{m}$ であった。

[0237] 実施例 29

(イットリウム安定化プラセオジム固溶ジルコニア粉末)

イットリウム濃度が Y_2O_3 換算で1.6 mol %となるように塩化イットリウム、プラセオジム濃度が Pr_6O_{11} 換算で0.76 mol %となるように

酸化プラセオジウムを、それぞれ、ジルコニアゾルに添加したこと及び1120℃で2時間焼成したこと以外は、実施例1のイットリウム安定化ジルコニア粉末と同様な方法で、アクリル酸系バインダーを3質量%及びアルミナを0.05質量%含み、残部が1.6mol%のイットリウムで安定化され、0.76mol%のプラセオジウムが固溶したジルコニアからなる顆粒粉末（以下、「Y(1.6)安定化Pr固溶ZrO₂顆粒粉末」ともいう。）を得た。実施例1と同様な方法で、当該粉末を評価した結果、BET比表面積が10.0m²/g及び平均粒子径が0.45μmであった。得られた粉末、当該顆粒粉末は、平均顆粒径が43μmであった。

[0238] (粉末組成物)

Y(4.3)安定化ZrO₂顆粒粉末、Er(4.4)固溶ZrO₂顆粒粉末、Co-Ti-Y(4.3)安定化ZrO₂顆粒粉末及びY(1.6)安定化Pr固溶ZrO₂顆粒粉末を、質量比で82.5:1.0:15.3:1.2となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が550ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0239]	イットリウム含有量	: 4.225mol%
	エルビウム含有量	: 0.042mol%
	プラセオジウム含有量	: 0.012mol%
	コバルト含有量	: 92ppm
	チタン含有量	: 458ppm
	アルミナ含有量	: 0.05質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が10.1m²/g、平均粒子径が0.45μm、結晶子径が370Å、単斜晶率が8%及び平均顆粒径が44μmであった。

[0240] 実施例30

Y(4.3)安定化ZrO₂顆粒粉末、Er(4.4)固溶ZrO₂顆粒粉

末、Co-Ti-Y (4.3) 安定化ZrO₂顆粒粉末及びY (1.6) 安定化Pr固溶ZrO₂顆粒粉末を、質量比で81.8 : 0.9 : 15.3 : 2.0となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が550 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0241]	イットリウム含有量	: 4.210 mol %
	エルビウム含有量	: 0.036 mol %
	プラセオジム含有量	: 0.020 mol %
	コバルト含有量	: 92 ppm
	チタン含有量	: 458 ppm
	アルミナ含有量	: 0.05 質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が10.1 m²/g、平均粒子径が0.45 μm、結晶子径が370 Å、単斜晶率が9%及び平均顆粒径が44 μmであった。

[0242] 実施例31

Y (4.3) 安定化ZrO₂顆粒粉末、Er (4.4) 固溶ZrO₂顆粒粉末、Co-Ti-Y (4.3) 安定化ZrO₂顆粒粉末及びY (1.6) 安定化Pr固溶ZrO₂顆粒粉末を、質量比で56.3 : 1.2 : 39.5 : 3.0となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が1079 ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0243]	イットリウム含有量	: 4.173 mol %
	エルビウム含有量	: 0.050 mol %
	プラセオジム含有量	: 0.030 mol %
	コバルト含有量	: 229 ppm
	チタン含有量	: 850 ppm
	アルミナ含有量	: 0.05 質量%

ジルコニア含有量 : 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 、結晶子径が $370\text{ }\text{\AA}$ 、単斜晶率が 10% 及び平均顆粒径が $4\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0244] (成形体、仮焼体及び焼結体)

実施例2乃至31で得られた粉末組成物を使用したこと以外は実施例1と同様な方法で、成形体(圧粉体)、仮焼体及び焼結体を得た。

[0245] 比較例1

(イットリウム安定化ジルコニア粉末)

実施例1のイットリウム安定化ジルコニア粉末と同様な方法で、アルミナを $0.05\text{ 質量}\%$ 含み、残部が $4.3\text{ mol}\%$ のイットリウムで安定化されたジルコニアからなる顆粒粉末(Y(4.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末)を得た。

[0246] (エルビウム固溶ジルコニア粉末)

実施例1のエルビウム固溶ジルコニア粉末と同様な方法で、アルミナを $0.05\text{ 質量}\%$ 含み、残部が $4.4\text{ mol}\%$ のエルビウムが固溶したジルコニアからなる顆粒粉末(Er(4.4)固溶 ZrO_2 顆粒粉末)を得た。

[0247] (酸化コバルト顆粒粉末)

着色金属粉末として酸化コバルト粉末(Co_3O_4)を使用した。本比較例で得られたイットリウム安定化ジルコニア粉末の一部を取り出し、これと、 α -アルミナ粉末、酸化コバルト及び純水をボールミルで混合してスラリーとした。得られたスラリーに対し、スラリー中の粉末の質量に対するバインダーの質量割合が $3\text{ 質量}\%$ となるように、アクリル酸系バインダーをスラリーに添加して混合した。当該スラリーを大気中、 180°C で噴霧乾燥して、アクリル酸系バインダーを $3\text{ 質量}\%$ 、アルミナを $0.05\text{ 質量}\%$ 及び酸化コバルトを $0.06\text{ 質量}\%$ 含み、残部が $4.3\text{ mol}\%$ イットリウム安定化ジルコニアからなる顆粒粉末(以下、「Co-Y(4.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末」ともいう。)を得た。得られた顆粒粉末の平均顆粒径は $44\text{ }\mu\text{m}$ であ

った。

[0248] (酸化鉄顆粒粉末)

着色金属粉末として酸化鉄 (Fe_2O_3) 粉末を使用した。本比較例で得られたイットリウム安定化ジルコニア粉末の一部を取り出し、これと、 α -アルミナ粉末、酸化鉄及び純水をボールミルで混合してスラリーとした。得られたスラリーに対し、スラリー中の粉末の質量に対するバインダーの質量割合が3質量%となるように、アクリル酸系バインダーをスラリーに添加して混合した。当該スラリーを大気中、 180°C で噴霧乾燥して、アクリル酸系バインダーを3質量%、アルミナを0.05質量%及び酸化鉄を0.2質量%含み、残部が4.3mol%イットリウム安定化ジルコニアからなる顆粒粉末(以下、「Fe-Y(4.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末」ともいう。)を得た。得られた顆粒粉末の平均顆粒径は $46\mu\text{m}$ であった。

[0249] (粉末組成物)

Y(4.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Er(4.4)固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Co-Y(4.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末及びFe-Y(4.3)安定化 ZrO_2 顆粒粉末が、質量比で85.6(85.55):6.5(6.45):3.5(3.50):4.5(3.50)となるように200mLのポリプロピレン製容器に充填し、これを攪拌することで乾式混合し、以下の組成からなり、着色金属元素の含有量が700ppmである本実施例の粉末組成物を得た。

[0250]	イットリウム含有量	: 4.166mol%
	エルビウム含有量	: 0.126mol%
	鉄含有量	: 700ppm
	コバルト含有量	: 0ppm
	アルミナ含有量	: 0.05質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45\mu\text{m}$ 、結晶子径が 370nm 、単斜晶率が7%及び、平均顆粒径が

45 μm であった。

[0251] (成形体、仮焼体及び焼結体)

得られた粉末組成物を使用したこと以外は実施例1と同様な方法で、成形体(圧粉体)、仮焼体及び焼結体を得た。

[0252] 比較例2

Y(4.3)安定化ZrO₂顆粒粉末、Er(4.4)固溶ZrO₂顆粒粉末、Co-Y(4.3)安定化ZrO₂顆粒粉末及びFe-Y(4.3)安定化ZrO₂顆粒粉末を、質量比で19.7(19.65):1.1(1.08):15.3(15.27):64.0(64.00)となるように乾式混合したこと以外は比較例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が1372ppmである本比較例の粉末組成物を得た。

[0253]	イットリウム含有量	: 4.257mol%
	エルビウム含有量	: 0.042mol%
	鉄含有量	: 1280ppm
	コバルト含有量	: 92ppm
	アルミナ含有量	: 0.05質量%
	ジルコニア含有量	: 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が10.1m²/g、平均粒子径が0.45 μm 、結晶子径が370nm、単斜晶率が7%及び、平均顆粒径が45 μm であった。

[0254] 比較例3

(酸化テルビウム顆粒粉末)

比較例1で得られたイットリウム安定化ジルコニア粉末の一部を取り出し、これと、 α -アルミナ粉末、酸化テルビウム粉末及び純水をボールミルで混合してスラリーとした。得られたスラリーに対し、スラリー中の粉末の質量に対するバインダーの質量割合が3質量%となるように、アクリル酸系バインダーをスラリーに添加して混合した。当該スラリーを大気中、180℃で噴霧乾燥し、アクリル酸系バインダーを3質量%、アルミナを0.05質

量%及び酸化テルビウムを0.04 mol% (0.24 質量%) 含み、残部が4.3 mol%のイットリウムで安定化されたジルコニアからなる顆粒粉末 (以下、「Tb-Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末」ともいう。) を得た。当該顆粒粉末は、平均顆粒径が45 μm であり、また、テルビウムを酸化物として含む粉末であり、テルビウムはジルコニアに固溶していなかった。

[0255] (酸化コバルト及び酸化チタン含有顆粒粉末)

着色金属粉末として、酸化コバルト粉末 (Co_3O_4) 及び酸化チタン粉末 (TiO_2) を使用した。比較例1で得られたイットリウム安定化ジルコニア粉末の一部を取り出し、これと、 α -アルミナ粉末、酸化コバルト粉末、酸化チタン粉末及び純水をボールミルで混合してスラリーとした。得られたスラリーに対し、スラリー中の粉末の質量に対するバインダーの質量割合が3 質量%となるように、アクリル酸系バインダーをスラリーに添加して混合した。当該スラリーを大気中、180°Cで噴霧乾燥し、アクリル酸系バインダーを3 質量%、アルミナを0.05 質量%、四酸化三コバルトを0.06 質量%及び酸化チタンを0.30 質量%含み、残部が4.3 mol%のイットリウムで安定化されたジルコニアからなる顆粒粉末 (以下、「Co-Ti-Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末」ともいう。) を得た。当該顆粒粉末は、平均顆粒径が45 μm であった。

[0256] (粉末組成物)

Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Tb-Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末及びCo-Ti-Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で85.6 : 3.5 : 6.4 : 4.5 となるように混合したこと以外は実施例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が144 ppmである本比較例の粉末組成物を得た。

[0257] イットリウム含有量 : 4.154 mol%
 エルビウム含有量 : 0.146 mol%

テルビウム含有量 : 0.003 mol% (0.02 質量%)
)

コバルト含有量 : 24 ppm

チタン含有量 : 120 ppm

アルミナ含有量 : 0.05 質量%

ジルコニア含有量 : 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が $370 \text{ \AA}$ 、単斜晶率が7%及び平均顆粒径が $4.4 \mu\text{m}$ であった。

[0258] 比較例4

Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Tb-Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末及びCo-Ti-Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で61.2 : 1.3 : 20.0 : 17.5となるように乾式混合したこと以外は比較例1と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が630 ppmである本比較例の粉末組成物を得た。

[0259] イットリウム含有量 : 4.248 mol%
エルビウム含有量 : 0.053 mol%
テルビウム含有量 : 0.008 mol% (0.05 質量%)
)

コバルト含有量 : 105 ppm

チタン含有量 : 525 ppm

アルミナ含有量 : 0.05 質量%

ジルコニア含有量 : 残部

得られた粉末組成物は、BET比表面積が $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が 370 nm 、単斜晶率が7%及び、平均顆粒径が $4.5 \mu\text{m}$ であった。

[0260] 比較例5

Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末、Er (4.4) 固溶 ZrO_2 顆粒粉末、Tb-Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末及びCo-Ti-Y (4.3) 安定化 ZrO_2 顆粒粉末を、質量比で 22.5 : 6.5 : 46.0 : 25.0 となるように乾式混合したこと以外は比較例 1 と同様な方法で、以下の組成を有し、着色金属元素の含有量が 900 ppm である本比較例の粉末組成物を得た。

[0261] イットリウム含有量 : 4.039 mol %
 エルビウム含有量 : 0.273 mol %
 テルビウム含有量 : 0.019 mol % (0.11 質量%)

 コバルト含有量 : 150 ppm
 チタン含有量 : 750 ppm
 アルミナ含有量 : 0.05 質量%
 ジルコニア含有量 : 残部

得られた粉末組成物は、BET 比表面積が $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ 、結晶子径が 370 nm 、単斜晶率が 7% 及び、平均顆粒径が $45 \mu\text{m}$ であった。

[0262] (成形体、仮焼体及び焼結体)

比較例 2 乃至 5 で得られた粉末組成物を使用したこと以外は実施例 1 と同様な方法で、成形体 (圧粉体)、仮焼体及び焼結体を得た。

[0263] 実施例及び比較例で得られた粉末組成物及び仮焼体の結果を下表に示す。

[0264]

[表3]

	Y ₂ O ₃ (mol%)	Er ₂ O ₃ (mol%)	Tb ₂ O ₃ (mol%)	Nd ₂ O ₃ (mol%)	Pr ₂ O ₃ (mol%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	Co ₃ O ₄ (ppm)	TiO ₂ (ppm)	Fe ₂ O ₃ (ppm)	BET 比表面積 (m ² /g)	顆粒徑 (μm)
実施例 1	4.154	0.146	0.003	0	0	0.05	24	120	0	10.1	44
実施例 2	4.037	0.273	0.019	0	0	0.05	150	750	0	10.2	44
実施例 3	4.244	0.053	0.002	0	0	0.05	15	75	0	10.1	44
実施例 4	4.176	0.125	0.006	0	0	0.05	30	150	0	10.1	44
実施例 5	4.089	0.215	0.009	0	0	0.05	45	225	0	10.1	44
実施例 6	3.917	0.395	0.014	0	0	0.05	120	600	0	10.1	44
実施例 7	4.262	0.035	0.002	0	0	0.05	15	75	0	10.1	44
実施例 8	4.227	0.071	0.003	0	0	0.05	20	98	0	10.1	44
実施例 9	4.182	0.118	0.005	0	0	0.05	38	188	0	10.1	44
実施例 10	4.177	0.125	0.010	0	0	0.05	45	225	0	10.1	44
実施例 11	4.245	0.053	0.002	0	0	0.05	45	225	0	10.1	44
実施例 12	4.211	0.089	0.004	0	0	0.05	68	338	0	10.1	44
実施例 13	4.248	0.053	0.008	0	0	0.05	105	525	0	10.1	44
実施例 14	4.177	0.125	0.006	0	0	0.05	75	375	0	10.1	44
実施例 15	4.089	0.215	0.009	0	0	0.05	53	263	0	10.1	44
実施例 16	4.229	0.071	0.007	0	0	0.05	56	278	0	10.1	44
実施例 17	3.025	0.083	0.003	0	0	0.05	20	98	0	12.6	44
実施例 18	3.410	0.053	0.008	0	0	0.05	105	525	0	11.8	44
実施例 19	3.844	0.178	0.018	0	0	0.05	160	800	0	10.6	44
実施例 20	3.025	0.083	0.003	0	0	0.05	20	98	0	10.0	44
実施例 21	3.410	0.053	0.008	0	0	0.05	105	525	0	10.1	44
実施例 22	3.844	0.178	0.018	0	0	0.05	160	800	0	10.1	44
実施例 23	4.945	0.130	0.007	0	0	0.05	33	165	0	10.1	44
実施例 24	4.905	0.026	0.008	0	0	0.05	108	540	0	10.1	44
実施例 25	4.577	0.093	0.015	0	0	0.05	156	780	0	10.1	44
実施例 26	4.127	0.132	0.003	0.023	0	0.05	0	15	0	10.1	44
実施例 27	3.667	0.135	0.016	0.288	0	0.05	0	189	0	10.1	44
実施例 28	3.320	0.126	0.024	0.492	0	0.05	0	323	0	10.1	44
実施例 29	4.225	0.042	0	0	0.012	0.05	92	458	0	10.1	44
実施例 30	4.210	0.036	0	0	0.020	0.05	92	458	0	10.1	44
実施例 31	4.173	0.050	0	0	0.030	0.05	229	850	0	10.1	44
比較例 1	4.166	0.126	0	0	0	0.05	0	0	700	10.1	45
比較例 2	4.257	0.042	0	0	0	0.05	92	0	1280	10.1	45
比較例 3	4.154	0.146	0.003	0	0	0.05	24	120	0	10.1	44
比較例 4	4.248	0.053	0.008	0	0	0.05	105	525	0	10.1	45
比較例 5	4.039	0.273	0.019	0	0	0.05	150	750	0	10.1	45

[0265]

[表4]

	仮焼体			
	実測密度 [g/cm ³]	ビッカース硬度 [HV]	硬度差 (A 2 / C 4)	硬度差 (A 1)
実施例 1	3.24	41	5	0
実施例 2	3.24	46		5
実施例 3	3.24	41		—
実施例 4	3.24	44		3
実施例 5	3.26	45		4
実施例 6	3.26	45		4
実施例 7	3.25	44		3
実施例 8	3.24	45		4
実施例 9	3.25	45		4
実施例 1 0	3.26	45		4
実施例 1 1	3.24	44		3
実施例 1 2	3.24	44		3
実施例 1 3	3.25	45		4
実施例 1 4	3.24	45		4
実施例 1 5	3.25	45		4
実施例 1 6	3.24	45		4
実施例 1 7	3.25	50		9
実施例 1 8	3.24	46		5
実施例 1 9	3.24	40		1
実施例 2 0	3.24	46		5
実施例 2 1	3.24	42		1
実施例 2 2	3.24	40		1
実施例 2 3	3.24	45		4
実施例 2 4	3.23	46		5
実施例 2 5	3.23	46		5
実施例 2 6	3.23	50		5
実施例 2 7	3.23	47		3
実施例 2 8	3.23	46		3
実施例 2 9	3.23	50		5
実施例 3 0	3.23	51		5
実施例 3 1	3.23	51		5
比較例 1	3.24	53	14	12
比較例 2	3.26	67		26
比較例 3	3.24	57		16
比較例 4	3.25	61		20
比較例 5	3.26	72		31

[0266] 実施例及び比較例は、使用した粉末組成物が異なること以外は、全て同一の条件で得られた仮焼体である。いずれもC A D / C A M加工に適したビッ

カーズ硬度を有していた。しかしながら、実施例 1（色調：A 2）及び 2（色調：C 4）は硬度差（A 2／C 4）が 5 であるのに対し、比較例 1（色調：A 2）及び 2（色調：C 4）の硬度差（A 2／C 4）は 1 4 であり、比較例は色調差により加工特性が大きく異なることが確認できる。

[0267] また、実施例 1 及び 2、4 至乃 1 6 は、硬度差（A 1）が 5 以下であり、色調差によらず同様の加工特性を有することが確認できる。実施例 1 7 乃至 3 1 は、硬度差（A 1）が 9 以下であり、色調差によらず同様の加工特性を有することが確認できる。一方で、比較例 1 及び 2 は、硬度差（A 1）がそれぞれ 1 2 及び 2 6 であり、色調差により加工特性が異なることが確認できる。比較例 3 乃至 5 は、硬度差（A 1）が大きく、色調差により加工特性が異なることが確認できる。

[0268] 次に、実施例及び比較例で得られた焼結体の特性を下表に示す。

[0269]

[表5]

	焼結体				
	色調			曲げ強度 (MPa)	全光線透過率 (%)
	L*	a*	b*		
実施例 1	87.7	2.5	16.5	1063	39
実施例 2	73.4	5.2	19.2	1035	26
実施例 3	89.9	0.2	13.9	—	41
実施例 4	85.3	3.1	23.5	—	37
実施例 5	82.6	5.2	25.0	—	35
実施例 6	75.3	7.2	20.6	—	28
実施例 7	90.0	-0.6	17.0	—	41
実施例 8	88.0	1.1	19.0	—	39
実施例 9	85.1	2.7	20.1	—	36
実施例 10	83.4	3.9	27.0	—	35
実施例 11	86.0	1.3	11.4	—	37
実施例 12	82.3	2.6	16.6	—	34
実施例 13	78.9	2.6	18.7	—	30
実施例 14	80.8	3.6	18.2	—	33
実施例 15	81.5	5.6	24.0	—	34
実施例 16	82.8	2.6	22.3	—	35
実施例 17	89.3	1.5	16.4	—	37
実施例 18	79.0	2.6	17.7	—	28
実施例 19	73.3	5.1	18.7	—	24
実施例 20	89.3	1.5	16.4	—	37
実施例 21	78.3	2.8	18.2	—	28
実施例 22	73.1	5.4	19.4	—	24
実施例 23	84.0	1.9	21.2	—	41
実施例 24	79.4	0.9	18.2	—	35
実施例 25	75.0	3.7	19.9	—	29
実施例 26	89.5	1.9	16.5	—	40
実施例 27	78.1	3.5	20.2	—	27
実施例 28	75.0	4.9	18.1	—	21
実施例 29	86.2	1.8	15.8	—	32
実施例 30	79.7	1.74	20.1	—	32
実施例 31	73.5	3.6	19.7	—	23
比較例 1	88.2	1.5	19.2	1069	39
比較例 2	73.1	4.9	21.5	1081	26
比較例 3	88.5	2.2	15.1	—	39
比較例 4	79.7	2.0	17.6	—	31
比較例 5	73.4	4.7	18.8	—	25

[0270] 上表より、実施例 1 及び比較例 1 はいずれも A 2 に相当する色調を有すること、及び、実施例 2 及び比較例 2 はいずれも C 4 に相当する色調を有する

こと、が確認できる。さらに、いずれも曲げ強度が1000MPa以上であり、歯科補綴材として適した機械的強度を有していることが確認できる。

[0271] また、実施例3乃至16は、それぞれ、ビタ・クラシカルシェードのA1、A3、A3.5、A4、B1、B2、B3、B4、C1、C2、C3、D2、D3又はD4の色調を有することが確認できる。実施例17乃至31は、それぞれ、ビタ・クラシカルシェードのA2、B3、C3又はC4の色調を有することが確認できる。

[0272] 令和3年1月22日に出願された日本国特許出願2021-9019号、及び、令和3年11月10日に出願された日本国特許出願2021-183423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] ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアを2種以上、並びに、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素、を含み、残部がイットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニアであって、前記ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアは、それぞれ異なるランタノイド希土類元素が固溶しており、なおかつ、前記遷移金属元素の含有量が1500 ppm以下であることを特徴とする粉末組成物。
- [請求項2] 前記ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアの少なくとも1種がプラセオジウム、サマリウム、テルビウム、ジスプロジウム、ホロニウム及びツリウムの群から選ばれる1以上が固溶したジルコニアである、請求項1に記載の粉末組成物。
- [請求項3] 前記ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアの少なくとも1種がネオジウム及びエルビウムの群から選ばれる1以上が固溶したジルコニアである、請求項1又は2に記載の粉末組成物。
- [請求項4] 前記ランタノイド希土類元素が固溶したジルコニアの少なくとも1種がイットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上で安定化されたジルコニアである、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の粉末組成物。
- [請求項5] 前記遷移金属元素が、マンガン、コバルト及びチタンの群から選ばれる1以上である、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の粉末組成物。
- [請求項6] 前記遷移金属元素が、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、塩化物、硫酸塩及び硝酸塩の群から選ばれる1種以上として含まれる請求項1乃至5のいずれか一項に記載の粉末組成物。
- [請求項7] 前記残部がイットリウムのみで安定化されたジルコニアである、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の粉末組成物。
- [請求項8] 鉄の含有量が100 ppm以下である、請求項1乃至7のいずれか

一項に記載の粉末組成物。

- [請求項9] アルミナを含む、請求項1乃至8のいずれか一項に記載の粉末組成物。
- [請求項10] 前記ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素と、前記イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニアと、で構成される顆粒粒子を含む、請求項1乃至9のいずれか一項に記載の粉末組成物。
- [請求項11] B E T比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項1乃至10のいずれか一項に記載の粉末組成物。
- [請求項12] 請求項1乃至11のいずれか一項に記載の粉末組成物を使用することを特徴とする仮焼体の製造方法。
- [請求項13] 請求項1乃至12のいずれか一項に記載の粉末組成物を使用することを特徴とする焼結体の製造方法。
- [請求項14] ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属化合物、2種以上のランタノイド希土類元素が固溶したジルコニア、並びに、イットリウム、カルシウム及びマグネシウムの群から選ばれる1以上のみで安定化されたジルコニア、の融着粒子から構成され、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属元素の含有量が 1500 ppm 以下である仮焼体。
- [請求項15] 請求項14に記載の仮焼体を使用することを特徴とする焼結体の製造方法。