

明 細 書

発明の名称：ジルコニアの仮焼体及び焼結体

技術分野

[0001] 本開示は、ジルコニア積層体である、ジルコニアの仮焼体及びジルコニアの焼結体に関する。

背景技術

[0002] ジルコニア (ZrO_2) の焼結体は、主としてジルコニアを含む原料粉末を成形、仮焼及び焼結することで製造される。焼結や仮焼といった熱処理によって、原料粉末は熱収縮及び緻密化するが、原料粉末の特徴、特に原料粉末の組成によって熱処理時の挙動が異なる。

[0003] 原料粉末の大部分はジルコニアが占める。それにも関わらず、0.1質量%未満の添加剤の含有量が異なるに過ぎない原料粉末同士であっても、両粉末の熱収縮挙動は大きく異なる。このような組成の微差を有する原料粉末同士を積層させた成形体を熱処理した場合、層の一部の剥離、又は、歪の発生等の不具合が生じる。上述の不具合は、同一のジルコニアであっても、これに添加剤を添加した場合でさえ生じる。これらの不具合を生じさせずに成形体を熱処理するために、特別な調整や処理が必要とされていた（例えば、特許文献1及び2）。

[0004] 特許文献1には、ドーパントでコーティングすることによって原料粉末の組成及び熱収縮挙動を調整し、これを成形することによって、歪みがなく、異なる色調の積層体からなる焼結体を得られることが開示されている。また、特許文献2には、上下層の粉末が混合した境界層を形成するような振動を与えて積層させて成形することによって、着色元素の含有量が異なる層からなり、色調の変化を有する積層体からなる焼結体を得られることが開示されている。

ただし、特許文献1及び2で開示された積層体は、原料粉末の大部分を占めるジルコニアは同一の組成であり、これらの積層体は、主としてジルコニ

アの透光感に由来する質感も同一である。そのため、透光感の変化に由来する質感を有する自然歯と比べて異なる質感を与えるものであった。

[0005] そこで、自然歯に近い印象を与えることができる、透光性及び色調のグラデーションを有するジルコニアの積層体が求められている。

特許文献3には、異なる化学組成を有する複数のジルコニア組成物層が積層されてなる積層体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許出願公開第2016/0157971号明細書

特許文献2：米国特許出願公開第2014/0328746号明細書

特許文献3：米国特許出願公開第2015/0173869号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献3では、色調や透過率が徐々に変わるように、最下層から最上層にかけて、イットリウムや着色元素の量を段階的に変えた層を積層させている。

しかし、色調や透過率が徐々に変化していくように組成の異なる層を積層させていくと、最下層と最上層の組成は大きく異なってくるため、それに起因して最下層と最上層の層の収縮率は大きく変わってくる。このような最下層と最上層の収縮率差の大きい成形体を熱処理した場合、収縮率の大きい側に大きく反った仮焼体や焼結体が得られてしまう。

[0008] そこで、本開示は、視認した場合に自然歯に近い印象を与えることができる、透光性及び色調のグラデーションを有する焼結体及びこのような焼結体を与える仮焼体であって、焼結や仮焼といった熱処理をしても、反りが抑えられたジルコニアの仮焼体及び焼結体の少なくともいずれかを提供することを目的とする。

また、本開示は、歯科用補綴材として適した仮焼体や焼結体、及びそれら

の製造方法の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] 本発明者らは、最下層に含有されるジルコニア組成物中の安定化元素の含有量と最上層に含有されるジルコニア組成物中の安定化元素の含有量との関係、あるいは、最下層の収縮率と最上層の収縮率との関係に着目し、これらを特定の関係に制御することで、自然歯と同様に透光性や色調が徐々に変わるような積層構造を有するにも関わらず、反りが抑えられた焼結体やこのような焼結体を与える仮焼体が見出された。

[0010] すなわち、本発明は特許請求の範囲の記載の通りであり、また、本開示の要旨は以下の通りである。

[1] ジルコニアの焼結体であって、

前記ジルコニアは、(i) 安定化元素含有ジルコニアを含有するか、又は(ii) 安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有するジルコニアを含有し、

前記焼結体は、層状に積層された3つ以上の領域を有し、前記領域のうちの隣接する2つの領域において、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が互いに異なり、

積層されている前記領域のうち、一方の端に位置する第1の領域に含まれる安定化元素の含有量と、他方の端に位置する第2の領域に含まれる安定化元素の含有量との差が、2.0 mol %以下である、焼結体。

[2] 前記第1の領域と前記第2の領域の間に層状に積層された第3の領域が、1つ以上の領域を含む、[1]に記載の焼結体。

[3] 前記第3の領域が2つ以上の領域を含み、なおかつ、前記第1の領域から前記第3の領域にかけて、又は前記第2の領域から前記第3の領域にかけて、積層方向に沿って透光性及び色調の少なくともいずれかの増減傾向が変化しない、[2]に記載の焼結体。

[4] ジルコニアの焼結体であって、

前記ジルコニアは、(i) 安定化元素含有ジルコニアを含有するか、又は

(i i) 安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有するジルコニアを含有し、

前記焼結体は、層状に積層された3つ以上の領域を有し、前記領域のうちの隣接する2つの領域において、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が互いに異なっており、

積層されている前記領域のうち、一方の端に位置する第1の領域の焼結体における収縮率と、他方の端に位置する第2の領域の焼結体における収縮率との差（収縮率差）が、0.4%以下である、焼結体。

〔5〕前記第1の領域と前記第2の領域の間に層状に積層された第3の領域が、1つ以上の領域を含む、〔4〕に記載の焼結体。

〔6〕前記第3の領域が2つ以上の領域を含み、なおかつ、前記第1の領域から前記第3の領域にかけて、又は前記第2の領域から前記第3の領域にかけて、積層方向に沿って透光性及び色調の少なくともいずれかの増減傾向が変化しない、〔5〕に記載の焼結体。

〔7〕ジルコニア組成物の仮焼体であって、

前記ジルコニア組成物は、(i i i) ネッキング構造を有する安定化元素含有ジルコニア組成物を含有するか、又は(i v) ネッキング構造を有する安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有するジルコニア組成物を含有し、

前記仮焼体は、層状に積層された3つ以上の領域を有し、前記領域のうちの隣接する2つの領域において、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が互いに異なっており、

積層されている前記領域のうち、一方の端に位置する第1の領域に含まれる安定化元素の含有量と、他方の端に位置する第2の領域に含まれる安定化元素の含有量との差が、2.0mol%以下である、仮焼体。

〔8〕前記第1の領域と前記第2の領域の間に層状に積層された第3の領域が、1つ以上の領域を含む、〔7〕に記載の仮焼体。

〔9〕前記第3の領域が2つ以上の領域を含み、なおかつ、前記第1の領

域から前記第3の領域にかけて、又は前記第2の領域から前記第3の領域にかけて、積層方向に沿って色調の増減傾向が変化しない、[8]に記載の仮焼体。

[10] ジルコニア組成物の仮焼体であって、

前記ジルコニア組成物は、(iii) ネッキング構造を有する安定化元素含有ジルコニア組成物を含有するか、又は(iv) ネッキング構造を有する安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有するジルコニア組成物を含有し、

前記仮焼体は、層状に積層された3つ以上の領域を有し、前記領域のうちの隣接する2つの領域において、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が互いに異なり、

積層されている前記領域のうち、一方の端に位置する第1の領域の仮焼体における収縮率と、他方の端に位置する第2の領域の仮焼体における収縮率との差（収縮率差）が、0.4%以下である、仮焼体。

[11] 前記第1の領域と前記第2の領域に層状に積層された第3の領域が、1つ以上の領域を含む、[10]に記載の仮焼体。

[12] 前記第3の領域が2つ以上の領域を含み、なおかつ、前記第1の領域から前記第3の領域にかけて、あるいは前記第2の領域から前記第3の領域にかけて、積層方向に沿って色調の増減傾向が変化しない、[11]に記載の仮焼体。

[13] [1]～[6]のいずれか一項に記載の焼結体の製造方法であって、

安定化元素含有ジルコニアと、着色元素を含有する場合には着色元素とを含むジルコニアの原料粉末からなる粉末組成物層が3層以上積層された、成形体を1200℃以上1600℃以下で焼結する工程、を有する、焼結体の製造方法。

[14] [1]～[6]のいずれか一項に記載の焼結体の製造方法であって、

安定化元素含有ジルコニアと、着色元素を含有する場合には着色元素とを含むジルコニアの原料粉末からなる粉末組成物層が3層以上積層された、成形体を800℃以上1200℃未満で仮焼して仮焼体を得る工程、及び仮焼体を1200℃以上1600℃以下で焼結する工程、を有する、焼結体の製造方法。

[15] [7] ~ [12] のいずれか一項に記載の仮焼体の製造方法であって、

安定化元素含有ジルコニアと、着色元素を含有する場合には着色元素とを含むジルコニアの原料粉末からなる粉末組成物層が3層以上積層された、成形体を800℃以上1200℃未満で仮焼する工程、を有する、仮焼体の製造方法。

[16] [1] ~ [6] のいずれか一項に記載の焼結体を含む歯科材料。

[17] [7] ~ [12] のいずれか一項に記載の仮焼体を含む歯科材料。

発明の効果

[0011] 本開示によれば、視認した場合に自然歯に近い印象を与えることができる、透光性及び色調のグラデーションを有する焼結体及びこのような焼結体を与える仮焼体であって、焼結や仮焼といった熱処理をしても、反りが抑えられたジルコニアの仮焼体及び焼結体の少なくともいずれかを提供することができる。

また、本開示によれば、歯科用補綴部材として適した仮焼体や焼結体、及びそれらの製造方法の少なくともいずれかを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]ジルコニア層が3層積層した構造を有する焼結体の断面を示す模式図

[図2]ジルコニア層が4層積層した構造を有する焼結体の断面を示す模式図

[図3]一軸プレス成形の成形工程を説明する模式図

[図4]CIP処理の成形工程を説明する模式図

[図5]反りの測定方法を示す模式図

[図6]三点曲げ強度の測定方法を示す模式図

[図7]ネッキング構造を有するジルコニアを示す模式図

[図8]実施例における積層体を作製する際の一軸プレス成形の成形工程を説明する模式図

[図9]実施例における積層体を作製する際のCIP処理の成形工程を説明する模式図

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本開示の一形態にかかるジルコニアの焼結体及び仮焼体について、詳細に説明する。なお、以下に記載する構成要件の説明は、本開示の一形態を説明するための例示であり、本開示はこれらの内容に限定されるものではない。

[0014] 本明細書において、積層体は、焼結体、仮焼体、及び成形体のいずれの形態も含み得る。本実施形態の積層体は、例えば、歯科補綴物としては焼結体であることが、また、その前駆体としては仮焼体であることが挙げられる。例えば、本実施形態において、積層体が焼結体である場合には、該焼結体は「安定化元素が固溶したジルコニアである安定化元素含有ジルコニアと、着色元素を含有する場合は着色元素とを含有するジルコニア」からなる領域が層状に積層された構造を有しており、積層体が仮焼体である場合には、該仮焼体は「ネッキング構造を示す安定化元素含有ジルコニアと、着色元素を含有する場合は着色元素とを含有するジルコニア組成物」からなる領域が層状に積層された構造を有しており、積層体が成形体である場合には、該成形体は「安定化元素含有ジルコニアを含有する粉末組成物と、着色元素を含有する場合は着色元素とを含有する粉末組成物」からなる領域が層状に積層された構造を有している。

安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が異なる領域を層状に積層させることで、層が積み重なった方向（以下、「積層方向」ともいう。）に沿って、透光性や色調（例えば、 $L^*a^*b^*$ 表色系による色調）を変化させ、透光性や色調のグラデーションを形成することができる。

なお、本開示では、領域が「層状に積層されている」ことを規定するが、これは、安定化元素や着色元素の含有量が異なることによって組成が異なるジルコニアからなる領域が、焼結体や仮焼体中に複数存在し、それら複数の領域が積層方向に沿って存在していることをいう。本開示では、層と層との界面が視認でき、1層ずつの積層状態が確認できるような「層の積層」状態までを規定してはいない。本実施形態の焼結体や仮焼体においては、1層ずつの積層状態の視認までは要求しておらず、視認できる界面を有さない状態であっても、組成の異なる複数の領域が、一方向に沿って存在していることがいえれば、本開示でいう領域が「層状に積層されている」に該当するといえる。

[0015] ところで、仮焼体や焼結体は、安定化元素含有ジルコニアと、着色元素を含有する場合は着色元素と、を含有するジルコニアの原料粉末からなる粉末組成物層を積層したのち成形することで成形体を作製した後、該成形体を仮焼又は焼結することにより得られる。焼結体や仮焼体における「領域」は、該成形体における各粉末組成物層が仮焼や焼結されることにより形成される。つまり、焼結体や仮焼体における各「領域」は、成形体における各粉末組成物層に実質的に対応している。そこで、本明細書において、焼結体や仮焼体などの積層体の積層構造を説明するうえで、積層を構成する各層について説明する際には、適宜、焼結体や仮焼体中の「領域」を、焼結体や仮焼体の積層構造を構成する「層」と読み替えて説明する。

[0016] また、本明細書において、任意の要件に関する好ましい条件範囲として、好ましい下限値と好ましい上限値がそれぞれ複数挙げられている場合には、好ましい条件範囲を解釈する際、これらの下限値と上限値は、いずれの組み合わせでもよい。例えば、層の厚みの好ましい範囲として、下限値は1 mm以上であり、より好ましくは2 mm以上であり、一方、上限値は20 mm以下であり、より好ましくは15 mm以下であると記載されている場合、層の厚みの好ましい実施形態としては、例えば、1 mm以上20 mm以下、1 mm以上15 mm以下、2 mm以上20 mm以下、又は、2 mm以上15 mm

以下、である。

以下、焼結体について説明する。

[0017] (焼結体)

本実施形態に係る焼結体は、

ジルコニアの焼結体であって、

前記ジルコニアは、(i) 安定化元素含有ジルコニアを含有するか、又は
(i i) 安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有するジルコニアを含有する。

ジルコニアは、(i) 安定化元素含有ジルコニアを含有する。(i) の安定化元素含有ジルコニアにさらに着色元素が含有されてもよく、その場合には、ジルコニアは、(i i) 安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有するジルコニアを含有する。

そして、前記焼結体は、層状に積層された3つ以上の領域を有し、前記領域のうちの隣接する2つの領域において、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が互いに異なっており、

積層されている前記領域のうち、一方の端に位置する第1の領域に含まれる安定化元素の含有量と、他方の端に位置する第2の領域に含まれる安定化元素の含有量との差が、2.0 mol %以下である、焼結体である。

また、本実施形態に係る他の形態の焼結体は、

ジルコニアの焼結体であって、

前記ジルコニアは、(i) 安定化元素含有ジルコニアを含有するか、又は
(i i) 安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有するジルコニアを含有する。

そして、前記焼結体は、層状に積層された3つ以上の領域を有し、前記領域のうちの隣接する2つの領域において、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が互いに異なっており、

積層されている前記領域のうち、一方の端に位置する第1の領域の焼結体における収縮率と、他方の端に位置する第2の領域の焼結体における収縮率

との差（収縮率差）が、0.4%以下である焼結体である。

[0018] 焼結体は、焼結組織からなる積層体である。本実施形態において、焼結組織は、主として、焼結後期段階のジルコニアからなる構造である。

本実施形態の焼結体は、安定化元素含有ジルコニアからなるジルコニア層、又は、着色元素を含有する場合は、安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有するジルコニアからなるジルコニア層（以下、これらのジルコニア層をまとめて単に「ジルコニア層」ともいう。）を有する。ジルコニア層は、主として安定化元素を含有するジルコニアの結晶粒子からなる。従って、本実施形態の焼結体は、安定化元素を含有するジルコニア結晶粒子からなるジルコニアの層とみなすことができ、又は、着色元素を含有する場合は安定化元素を含有するジルコニア結晶粒子からなるジルコニアと着色元素とを含有するジルコニアの層、を3以上備えた積層体、とみなすこともできる。

なお、本明細書において、上記ジルコニア層は、焼結体層ともいう。

[0019] <積層構造>

ジルコニア層（焼結体層）が、3層積層した構造を有する焼結体について、以下説明する。

図1は、本実施形態の焼結体の積層構造の一例を示す模式図である。

図1は、ジルコニア層が3層積層した構造の焼結体（100）の断面を表す。

図1中の3層の各層が、本開示で記載する各「領域」に対応している。図1では、積層方向をY軸方向に示し、各層の広がる方向（以下、「水平方向」ともいう。）をX軸方向に示している。

焼結体（100）は、第1のジルコニア層（以下、「第1層」ともいう。）（11）と、第2のジルコニア層（以下、「第2層」ともいう。）（12）と、第3のジルコニア層（以下、「第3層」ともいう。）（13）と、を備え、なおかつ、第1層（11）と、第3層（13）と、第2層（12）と、がこの順に積層されている構造を有する。

第1層（11）、第3層（13）、第2層（12）、で示される各層（各

領域)は、それぞれの層(領域)内におけるジルコニアの組成は同じであるが、互いに隣接する層間におけるジルコニアの組成は異なっている。

第1層(11)、第3層(13)、及び第2層(12)の各層(各領域)は、安定化元素含有ジルコニアの他に、さらに着色元素を含有していてもよい。着色元素は、第1層(11)、第3層(13)、及び第2層(12)の3層すべてが含有していてもよいし、そのうち一部の層のみが含有していてもよい。

第1層(11)、第3層(13)、及び第2層(12)の各層に、着色元素が含有されていない場合には、第1層(11)、第3層(13)、第2層(12)、で示される各層(各領域)は、隣接する層(隣接する領域)と安定化元素の含有量が互いに異なっている。

第1層(11)、第3層(13)、及び第2層(12)のうち、全てあるいは一部の層に着色元素が含有されている場合には、第1層(11)、第3層(13)、第2層(12)、で示される各層(各領域)は、隣接する層(隣接する領域)と安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が互いに異なっている。

[0020] 図1で示す3層のジルコニア層に着色元素が含有されている場合を例に、以下、図1を用いて本実施形態の焼結体を具体的に説明する。

焼結体(100)は、安定化元素含有ジルコニアと、着色元素とを含有する第1のジルコニア層(第1層)(11)と、安定化元素含有ジルコニアと、着色元素とを含有する第2のジルコニア層(第2層)(12)と、安定化元素含有ジルコニアと、着色元素とを含有する第3のジルコニア層(第3層)(13)と、を備え、なおかつ、第1層(11)と、第3層(13)と、第2層(12)と、がこの順に積層されている構造を有する。

第1層(11)、第3層(13)、第2層(12)、で示される各層(各領域)は、それぞれの層(領域)内では、ジルコニアの組成は同じである。したがって、図1のX方向に沿っては、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量差に基づく透光性や色調の変化は認められない。

[0021] 一方、第1層（11）、第3層（13）、第2層（12）、で示される各層（各領域）は、お互い隣接する層（隣接する領域）において、ジルコニアの組成が異なっている。つまり、お互い隣接する層（隣接する領域）間で、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が異なっている。

「隣接する層においてジルコニアの組成が異なっている」とは、例えば、互いに隣接する層の安定化元素の含有量は変わらず、着色元素の含有量のみ変わる場合や、互いに隣接する層の着色元素の含有量は変わらず、安定化元素の含有量のみ変わる場合や、互いに隣接する層において、安定化元素の含有量及び着色元素の含有量が変わる場合をいう。

図1の例で説明すると、第3層（13）のジルコニア層に含まれる安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量は、隣接する第1層（11）のジルコニア層に含まれる安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量と異なり、かつ、隣接する第2層（12）のジルコニア層に含まれる安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量と異なる。

第1層（11）、第3層（13）、第2層（12）、で示される各層（各領域）は、お互い隣接する層（隣接する領域）と安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が異なっているが、所望の透光性や色調の変化を得るには、お互い隣接する層（隣接する領域）と安定化元素及び着色元素の含有量が異なっている方が好ましい。つまり、第3層（13）のジルコニア層に含まれる安定化元素及び着色元素の含有量は、隣接する第1層（11）のジルコニア層に含まれる安定化元素の含有量及び着色元素の含有量と異なっており、かつ、隣接する第2層（12）のジルコニア層に含まれる安定化元素の含有量及び着色元素の含有量と異なっていることが好ましい。

[0022] 隣接する層間において、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が異なるジルコニアを含むジルコニア層が積層された構造とすることで、図1のY方向に沿って、安定化元素や着色元素の含有量差に基づく透光性や色調の変化が視認されうる焼結体を形成することができる。

なお、図1の焼結体（100）では、第1層と第3層とが、あるいは第3

層と第2層とが界面を介して接している状態を示している。しかしながら、本実施形態の焼結体は視認できる界面を有さない状態で積層していてもよく、さらに、層間の界面は直線的なものに限定されない。

[0023] 本実施形態の焼結体は、安定化元素含有ジルコニアと、着色元素を含有する場合は着色元素とを含有するジルコニア層が3層以上積層した構造を有していればよく、ジルコニア層が4層以上、更には5層以上積層した構造を有していてもよい。層の増加によって、焼結体が、質感の細かな変化が視認されうる積層体となる。より自然歯と同様な質感とする場合、本実施形態の焼結体は、ジルコニア層が3層以上10層以下、更には3層以上6層以下、また更には4層以上7層以下、また更には4層以上6層以下が積層した構造であることが例示できる。

第1層及び第2層以外のジルコニア層（以下、「中間層」ともいう。）を、第1層及び第2層の間に有してもよく、本実施形態の焼結体は複数の中間層を含んでいてもよい。つまり、第1の領域と第2の領域の間に層状に積層される第3の領域（中間層）は、1つの領域を含むだけでなく、2つ以上の領域を含んでいてもよい。

中間層の積層順序は任意であるが、例えば、複数の中間層（第1層に隣接する中間層を「第3層」、2層目以上の中間層であって、第3層に隣接する中間層から積層方向に「第4層」、「第5層」等ともいう。）を備える場合、本実施形態の焼結体は、積層方向の安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量の変化が一定となるようにジルコニア層が積層した構造を有すること、すなわち増加（又は減少）となるように、ジルコニア層が積層した構造を有すること、が好ましい。なお、本実施形態において、第1層と第2層との間に中間層が挟持された構造とは、積層方向に第1層と第2層の間に中間層が位置する構造であり、第1層、第3層、及び第2層がこの順で積層された例は、図1を用いて説明した通りである。中間層が複数層を有する場合について、以下、図2を用いて説明する。なお、本実施形態において第1、第2、第3・・・は説明のための便宜的に付与した番号であり、積層

順等の順列や積層状態が図1や図2で示す場合に限定されるものではない。

[0024] 図2は、本実施形態の焼結体の構造の他の一例を示す模式図である。

図2は、ジルコニア層が4層積層した構造を有する焼結体(200)の断面を表す。焼結体(200)は、第1層(21)及び第2層(22)に加え、中間層である第3層(23)と第4層(24)とが積層された構造を有している。

第1層(21)、第3層(23)、第4層(24)、及び第2層(22)の各層(各領域)には、安定化元素含有ジルコニアの他に、さらに着色元素が含有されていてもよい。着色元素は、第1層(21)、第3層(23)、第4層(24)、及び第2層(22)の4層すべてに含有されていてもよいし、そのうち一部の層にのみ含有されていてもよい。

第1層(21)、第3層(23)、第4層(24)、及び第2層(22)の各層に、着色元素が含有されていない場合には、第1層(21)、第3層(23)、第4層(24)、第2層(22)で示される各層(各領域)は、隣接する層(隣接する領域)と安定化元素の含有量が互いに異なっている。

また、第1層(21)、第3層(23)、第4層(24)、及び第2層(22)のうち、全てあるいは一部の層に着色元素が含有されている場合には、第1層(21)、第3層(23)、第4層(24)、第2層(22)、で示される各層(各領域)は、隣接する層(隣接する領域)と安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が互いに異なっている。

[0025] 図2で示す4層のジルコニア層に、着色元素が含有されている場合の焼結体を例にとり、以下説明する。

焼結体(200)は、安定化元素含有ジルコニアと、着色元素とを含有する第1のジルコニア層(第1層)(21)と、安定化元素含有ジルコニアと、着色元素とを含有する第2のジルコニア層(第2層)(22)と、安定化元素含有ジルコニアと、着色元素とを含有する第3のジルコニア層(第3層)(23)と、安定化元素含有ジルコニアと、着色元素とを含有する第4のジルコニア層(第4層)(24)と、を備え、なおかつ、第1層(21)と

、第3層（23）と、第4層（24）と、第2層（22）と、がこの順に積層されている構造を有する。

第1層（21）、第3層（23）、第4層（24）、第2層（22）、で示される各層（各領域）は、お互い隣接する層（隣接する領域）において、ジルコニアの組成が異なっている。つまり、お互い隣接する層（隣接する領域）間で、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が異なっている。

第3層（23）のジルコニア層に含まれる安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量は、隣接する第1層（21）のジルコニア層に含まれる安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量と異なり、かつ、隣接する第4層（24）のジルコニア層に含まれる安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量と異なる。また、第4層（24）のジルコニア層に含まれる安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量は、隣接する第3層（23）のジルコニア層に含まれる安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量と異なり、かつ、隣接する第2層（22）のジルコニア層に含まれる安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量とも異なる。

第1層（21）、第3層（23）、第4層（24）、第2層（22）、で示される各層（各領域）は、お互い隣接する層（隣接する領域）と安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が異なっているが、所望の透光性や色調の変化を得るには、お互い隣接する層（隣接する領域）と安定化元素及び着色元素の含有量が異なっている方が好ましい。つまり、第3層（23）のジルコニア層に含まれる安定化元素及び着色元素の含有量は、隣接する第1層（21）のジルコニア層に含まれる安定化元素の含有量及び着色元素の含有量と異なっており、また隣接する第4層（24）のジルコニア層に含まれる安定化元素の含有量及び着色元素の含有量と異なっていることが好ましい。また、第4層（24）のジルコニア層に含まれる安定化元素及び着色元素の含有量は、隣接する第3層（23）のジルコニア層に含まれる安

定化元素の含有量及び着色元素の含有量と異なり、また隣接する第2層（22）のジルコニア層に含まれる安定化元素の含有量及び着色元素の含有量と異なっていることが好ましい。

[0026] 第3の領域（中間層）が2つ以上の領域を含む場合、積層方向に沿って透光性及び色調の少なくともいずれかの増減傾向が変化しないようにジルコニア層が積層されていることが好ましい。

つまり、第4層、第5層等複数のジルコニア層を含む場合、積層方向に沿って透光性及び色調の少なくともいずれかの増減傾向が変化しないようにジルコニア層が積層されていることが好ましい。特に、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が、積層方向に一定に変化するようにジルコニア層が積層された構造であることが好ましい。これにより、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量差に基づき、透光性及び色調のグラデーションが形成され得る。

ただし、本開示においては、後述する＜積層構造の特徴＞の＜第1の形態＞や＜第2の形態＞の欄で説明するように、積層された層のうち、一方の端に位置する層（すなわち、積層方向に最上層又は最下層となる一方の領域）と、他方の端に位置する層（すなわち、積層方向に最上層又は最下層となる他方の領域）との安定化元素の量又は層の収縮率は近い値とする。したがって、本開示では、ジルコニア層が4層以上積層された焼結体の場合、一方の端に位置する層あるいは他方の端に位置する層のどちらかの層は、積層方向に沿って、透光性及び色調の少なくともいずれかの増減傾向が、他の層の増減傾向に対して逆となる場合がある。しかし、本開示ではそのような形態も含む。

かかる形態について、より具体的に説明すると、下記（a）や下記（b）のようになる。

（a）第3の領域が2つ以上の領域を含む場合、第1の領域から第3の領域にかけて、積層方向に沿って透光性及び色調の少なくともいずれかの増減傾向が変化しない増減傾向が変化しない層の組成とすることができる。つま

り、図2において、第1層（第1の領域に対応）（21）から、中間層（第3の領域に対応）である第3層（23）と第4層（24）にかけて、透光性及び色調の少なくともいずれかの増減傾向が変化しない層の組成とすることができる。これにより、自然歯に近い透光性及び色調のグラデーションを形成することができる。第4層（24）の上には、第2層（第2の領域に対応）（22）が積層される。第2層（22）は、第1層の安定化元素の含有量と近い値を示すか、第1層の収縮率と近い値を示す層である。このように第1層の安定化元素の含有量及び収縮率の少なくともいずれかと近い第2層（22）を積層することにより、場合によっては、第1層（21）から第4層（24）にかけて表れていた透光性及び色調の少なくともいずれかの増減方向が逆行する場合もある。但し、そのような場合には、例えば、歯冠形状等の歯科用製品の形状に加工する際、所望のグラデーションが形成されている積層範囲で歯冠形状を加工するように調整すればよい。

（b）第3の領域が2つ以上の領域を含む場合、第2の領域から第3の領域にかけて、積層方向に沿って透光性及び色調の少なくともいずれかの増減傾向が変化しない層の組成とすることができる。つまり、図2において、第2層（第2の領域に対応）（22）から、中間層（第3の領域に対応）である第4層（24）と第3層（23）にかけて、透光性及び色調の少なくともいずれかの増減傾向が変化しない層の組成とすることができる。これにより、自然歯に近い透光性及び色調のグラデーションを形成することができる。第3層（23）の下には、第1層（第1の領域に対応）（21）が積層される。第1層（21）は、第2層の安定化元素の含有量と近い値を示すか、第2層の収縮率と近い値を示す層であるため、このように第2層の安定化元素の含有量及び収縮率の少なくともいずれかと近い第1層（21）を積層することにより、場合によっては、第2層（22）から第3層（23）にかけて表れていた透光性及び色調の少なくともいずれかの増減方向が逆行する場合もある。但し、そのような場合には、例えば、歯冠形状等の歯科用製品の形状に加工する際、所望のグラデーションが形成されている積層範囲で歯冠形

状を加工するように調整すればよい。

[0027] <積層構造の特徴>

本開示の焼結体の好ましい実施形態として、下記（A）の形態に記載の焼結体と、下記（B）の形態に記載の焼結体が挙げられる。

[0028] <<（A）の形態>>

本実施形態の焼結体において、積層されている領域のうち、一方の端に位置する第1の領域に含まれる安定化元素の含有量と、他方の端に位置する第2の領域に含まれる安定化元素の含有量との差は、2.0mol%以下である。

（A）の形態について、図1を用いて説明する。図1のY軸方向（積層方向）に沿って、一方の端に位置する第1の領域（例えば、第1層（11））と、他方の端に位置する第2の領域（例えば、第2層（12））とに含有される安定化元素の含有量を近い値（具体的には、2.0mol%以下）とする。

これにより、焼結体の積層方向に対して、第1層と第2層との収縮率差のバランスを図り、焼結体の反りを抑制することができる。その結果、本実施形態の焼結体は、自然歯に近い透光性や色調のグラデーションを有しつつ、反りが抑えられ、変形の少ない焼結体となる。

本実施形態では、一方の端に位置する第1の領域（例えば、第1層（11））と、他方の端に位置する第2の領域（例えば、第2層（12））との関係のみ規定しているが、この両末端部に位置する領域（層）の収縮率を調整すれば、有効に焼結体の反りを抑制することができる。したがって、第1層（11）と第2層（12）の間に配される中間層の各層については任意の組成からなるジルコニア層を積層させることができる。

本実施形態の焼結体において、第1の領域に含まれる安定化元素の含有量と、第2の領域に含まれる安定化元素の含有量との差は、2.0mol%以下であり、1.8mol%以下、1.5mol%以下又は0.8mol%以下であることが好ましい。第1の領域に含まれる安定化元素の含有量と、第

2の領域に含まれる安定化元素の含有量との差は、小さいことが好ましいが、例えば、0mol%以上、0mol%超、0.1mol%以上又は0.3mol%以上であることが挙げられる。当該差は、0mol%以上2.0mol%以下、0mol%以上1.5mol%以下、0mol%超1.8mol%以下、又は、0mol%超1.5mol%以下であればよい。

[0029] 本実施形態において、各領域（各層）における安定化元素の含有量は、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モル割合である。安定化元素の酸化物換算は、イットリウムを Y_2O_3 、カルシウムを CaO 、マグネシウムを MgO 、セリウムを CeO_2 、プラセオジウムを Pr_6O_{11} 、ネオジウムを Nd_2O_3 、テルビウムを Tb_4O_7 、エルビウムを Er_2O_3 及びイッテルビウムを Yb_2O_3 とすればよい。例えば、安定化元素としてイットリウムとエルビウムが含まれる場合、安定化元素の含有量（mol%）は $(Y_2O_3 + Er_2O_3) / (ZrO_2 + Y_2O_3 + Er_2O_3) \times 100$ から求められる。

[0030] <<（B）の形態>>

本実施形態の焼結体において、積層されている領域のうち、一方の端に位置する第1の領域の焼結体における収縮率と、他方の端に位置する第2の領域の焼結体における収縮率との差（収縮率差）は、0.4%以下である。

[0031] （B）の形態について、図1を用いて説明する。図1のY軸方向（積層方向）に沿って、一方の端に位置する第1の領域（例えば、第1層（11））と、他方の端に位置する第2の領域（例えば、第2層（12））との焼結体における収縮率を近い値（具体的には、0.4%以下）とする。

これにより、焼結体の積層方向に対して、第1層と第2層との収縮率差のバランスを図り、焼結体の反りを抑制することができる。その結果、本実施形態の焼結体は、自然歯に近い透光性や色調のグラデーションを有しつつ、反りが抑えられ、変形の少ない焼結体となる。

本実施形態では、一方の端に位置する第1の領域（例えば、第1層（11））と、他方の端に位置する第2の領域（例えば、第2層（12））との関

係のみ規定しているが、この両末端部に位置する領域（層）の収縮率を調整すれば、有効に焼結体の反りを抑制することができる。したがって、第1層（11）と第2層（12）の間に配される中間層の各層については任意の組成からなるジルコニア層を積層させることができる。

本実施形態の焼結体において、第1の領域の焼結体における収縮率と、第2の領域の焼結体における収縮率との差は、0.4%以下であり、0.36%以下、0.3%以下又は0.2%以下であることが好ましい。第1の領域の焼結体における収縮率と、第2の領域の焼結体における収縮率との差は、小さいことが好ましいが、例えば、0%以上、0%超、0.01%以上又は0.02%以上であることが挙げられる。当該差は0%以上0.4%以下、0%超0.36%以下、0.001%以上0.2%以下、又は、0.02%以上0.2%以下であってもよい。

[0032] <<<収縮率の測定方法>>>

一方の端に位置する第1の領域（例えば、第1層（11））、及び他方の端に位置する第2の領域（例えば、第2層（12））の収縮率は以下のようにして求める。

第1層（11）、及び第2層（12）と同組成のジルコニアの原料粉末を金型に充填し、一軸加圧（以下「一軸プレス」ともいう）成形後冷間静水圧プレス（以下、「CIP」ともいう。）処理することで、収縮率測定用のサンプルである粉末組成物層を形成する。該粉末組成物層に対して、800℃以上1200℃未満で仮焼し、その後1200℃以上1600℃以下で焼結し、ジルコニア層を得る。該ジルコニア層に対し、下記「収縮率の評価法」の欄に記載の方法により、収縮率を求める。

[0033] さらに詳しく説明する。

収縮率測定用のサンプルは、下記の条件で作製すればよい。

[収縮率測定用サンプル]

金型径：Φ25mm

粉末質量：4g

成形圧：一軸プレス成形：49 MPa + CIP処理：196 MPa

成形工程：評価に供する粉末を金型に投入→ならす→一軸プレス成形→
CIP処理

[0034] 上記サンプル作製において、一軸プレス成形の成形工程を模式的に表した図を図3に、またCIP処理の成形工程を模式的に表した図を図4に示す。

図3では、(a) 金型(32)に粉末(31)を投入し→(b) 粉末をならし→(c) 一軸プレス成形(33)にて、粉末を加圧する様子が示されている。

図4では、一軸プレス成形された粉末(41)を、高圧容器内に入れ、高圧容器内に水などの溶媒(42)を満たし、水圧によって粉末を等方的に加圧する様子(CIP処理)が示されている。

[0035] 得られた収縮率測定用サンプルに対し、下記の条件で仮焼し、その後焼結する。

[仮焼・焼結条件]

仮焼は、800℃以上1200℃未満で行い、焼結は、1200℃以上1600℃以下で行う。さらに細かい条件は、適宜選択することができる。好ましくは、本開示では、下記の条件で、仮焼し、その後焼結すればよい。

仮焼：室温から300℃まで15℃/時間、300℃で5時間保持、300℃から700℃まで15℃/時間、700℃で1時間保持、700℃から1000℃まで50℃/時間、1000℃で2時間保持、その後炉内冷却する。

焼結：室温から1500℃まで100℃/時間、1500℃で2時間保持、その後炉内冷却する。

[0036] 上述のようにして得られた収縮率測定用サンプルの焼結体に対して、収縮率の測定を行う。

[収縮率の評価法]

ノギスで収縮率測定用サンプルの焼結体の直径（以下、「サンプル直径」ともいう。）を計測する。サンプル直径は、ノギスを使用して、収縮率測定

用サンプルの直径を各4点ずつ測定し、測定した値の平均値をもってサンプル直径とすればよい。

以下の式(1)から、収縮率を算出する。

$$\text{収縮率}(\%) = (\text{金型径} : \Phi 25 \text{ mm} - \text{サンプル直径}) / \text{金型径} : \Phi 25 \text{ mm} \times 100 \cdots (1)$$

例えば、サンプル直径が24 mmであれば、収縮率は、 $(25 - 24) / 25 \times 100 = 4\%$ となる。

[0037] <ジルコニア層の組成>

本実施形態の焼結体は、安定化元素含有ジルコニアと、着色元素を含有する場合は着色元素とを含有するジルコニア層からなる。ジルコニア層はジルコニアを主成分とする層であり、当該ジルコニアは安定化元素含有ジルコニアである。本実施形態の焼結体及びジルコニア層(焼結体層)は、安定化元素ジルコニア及び着色元素のみならず、ハフニア(HfO_2)等の不可避不純物を含んでいてもよい。不可避不純物としてのハフニアの含有量は、原料鉱石や製造方法により大きく異なるが、2.0質量%以下であることが例示できる。本実施形態において、含有量や密度の算出等、組成に関連する値の算出は、ハフニアをジルコニア(ZrO_2)とみなして計算すればよい。

[0038] 本実施形態の焼結体において、ジルコニアは、ジルコニアゾルが熱処理されたジルコニアが焼結された状態のジルコニアであることが好ましく、ジルコニウム化合物の加水分解で得られたジルコニアゾルが熱処理されたジルコニアが焼結した状態のジルコニアであることがより好ましく、オキシ塩化ジルコニウムが加水分解したジルコニアゾルが熱処理されたジルコニアが焼結された状態のジルコニアであることが更に好ましい。

ジルコニア層に含まれるジルコニアは、焼結したジルコニア、すなわちジルコニア結晶粒子であることが挙げられる。

[0039] <<安定化元素>>

安定化元素はジルコニアの相転移を抑制する機能を有する元素であればよい。安定化元素は、ジルコニアを着色する機能を有さず、相転移を抑制する

機能を有する元素（以下、「非着色安定化元素」ともいう。）、及び、ジルコニアを着色する機能を有し、相転移を抑制する機能を有する元素（以下、「着色安定化元素」ともいう。）の少なくともいずれかが挙げられ、非着色安定化元素及び着色安定化元素であってもよく、少なくとも非着色安定化元素を含有することが好ましい。

具体的な安定化元素として、イットリウム（Y）、カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、テルビウム（Tb）、エルビウム（Er）及びイッテルビウム（Yb）の群から選ばれる１種以上が例示できる。

非着色安定化元素として、イットリウム、カルシウム、マグネシウム及びセリウムの群から選ばれる１種以上が例示でき、イットリウム及びセリウムの少なくともいずれかであることが好ましく、イットリウムであることがより好ましい。

着色安定化元素として、プラセオジウム、ネオジウム、テルビウム、エルビウム及びイッテルビウムの群から選ばれる１種以上が例示でき、テルビウム及びエルビウムの少なくともいずれかであることが好ましい。

好ましい安定化元素は、イットリウム、テルビウム及びエルビウムの群から選ばれる１種以上であり、更にはイットリウム、テルビウム及びエルビウムであり、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と、イットリウムとであり、また更にはエルビウム及びイットリウムであり、また更にはイットリウムであることが挙げられる。

安定化元素はジルコニアに含有された状態であり、ジルコニアに固溶された状態である。また、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、すなわち、ジルコニアに固溶していない安定化元素を含まないこと、が好ましい。本実施形態において、「未固溶の安定化元素を含まないこと」とは、後述のXRD測定及びXRDパターンの解析において、安定化元素に由来するXRDピークが確認されないことであり、安定化元素に由来するXRDピークが確認されない程度であれば、未固溶の安定化元素を含有する

ことは許容され得る。

[0040] 本実施形態の焼結体において、各層（各領域に対応）に含まれる安定化元素含有ジルコニアの安定化元素の含有量としては、例えば、下限値は1.5 mol%以上、2.5 mol%以上、3.0 mol%以上、3.5 mol%以上又は4.0 mol%以上であり、上限値は7.0 mol%以下、6.0 mol%以下又は5.0 mol%以下であることが挙げられる。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の各層（各領域に対応）に含まれる安定化元素含有ジルコニアの安定化元素の含有量は、1.5 mol%以上7.0 mol%以下、2.5 mol%以上6.0 mol%以下、又は、3.0 mol%以上6.0 mol%以下が挙げられる。

[0041] 例えば、図1の焼結体を例にとると、第1層（第1の領域に対応）（11）と第2層（第2の領域に対応）（12）に含まれる安定化元素含有ジルコニアの安定化元素の含有量は、それぞれ、例えば、下限値は1.5 mol%以上又は2.5 mol%以上が好ましく、上限値は6.0 mol%以下又は5.5 mol%以下が好ましい。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の第1層（第1の領域に対応）（11）と第2層（第2の領域に対応）（12）に含まれる安定化元素含有ジルコニアの安定化元素の含有量は、1.5 mol%以上6.0 mol%以下、又は、2.5 mol%以上5.5 mol%以下であればよい。図1の焼結体における、第3層（第3の領域に対応）（13）に含まれる安定化元素含有ジルコニアの安定化元素の含有量としては、例えば、下限値は2.5 mol%以上又は3.0 mol%以上が好ましく、上限値は7.0 mol%以下又は6.0 mol%以下が好ましい。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の第3層（第3の領域に対応）（13）に含まれる安定化元素含有ジルコニアの安定化元素の含有量は、2.5 mol%以上7.0 mol%以下、又は、3.0 mol%以上6.0 mol%以下であればよい。

図1において、隣接する層における安定化元素の含有量の差は、0.01

mol%以上、更には0.2mol%以上、また更には0.3mol%以上、また更には0.5mol%以上、また更には0.7mol%以上、また更には1.0mol%以上、また更には1.2mol%以上であることが好ましい。安定化元素含有量の差が大きくなるほど、ジルコニア層間の透光性の差が大きくなる傾向がある一方、反りが大きくなる場合もある。隣接する層における安定化元素の含有量の差は、2.5mol%未満、更には2.0mol%以下、また更には1.7mol%以下であれば、焼結体の透光性変化が自然歯と同等の透光性変化になりやすい。隣接する層における安定化元素の含有量の差は、0.01mol%以上2.5mol%未満、0.2mol%以上2.0mol%以下、0.3mol%以上1.7mol%以下、また更には0.5mol%以上1.7mol%以下、又は、1.2mol%以上1.7mol%以下であることが例示できる。

[0042] また、図2の焼結体を例にとると、第1層（第1の領域に対応）（21）と第2層（第2の領域に対応）（22）に含まれる安定化元素含有ジルコニアの安定化元素の含有量としては、それぞれ、例えば、下限値は1.5mol%以上又は2.5mol%以上が好ましく、上限値は7.0mol%以下又は6.0mol%以下が好ましい。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の第1層（第1の領域に対応）（21）と第2層（第2の領域に対応）（22）に含まれる安定化元素含有ジルコニアの安定化元素の含有量は、1.5mol%以上7.0mol%以下、又は、2.5mol%以上6.0mol%以下が好ましい。図2の焼結体における、中間層である、第3層（第3の領域に対応）（23）や第4層（第3の領域に対応）（24）に含まれる安定化元素含有ジルコニアの安定化元素の含有量としては、それぞれ、例えば、下限値は2.0mol%以上又は2.5mol%以上が好ましく、上限値は6.0mol%以下又は5.5mol%以下が好ましい。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の第3層（第3の領域に対応）（23）と第4層（第3の領域に対応）（24）に含まれる安定化元素含有ジルコニアの安定

化元素の含有量は、2.0 mol%以上6.0 mol%以下、又は、2.5 mol%以上5.5 mol%以下が好ましい。

図2において、隣接する層における安定化元素の含有量の差は、0.01 mol%以上、更には0.2 mol%以上、また更には0.3 mol%以上、また更には0.5 mol%以上、また更には0.7 mol%以上、また更には1.0 mol%以上、また更には1.2 mol%以上であることが好ましい。安定化元素含有量の差が大きくなるほど、ジルコニア層間の透光性の差が大きくなる傾向がある一方、反りが大きくなる場合もある。隣接する層における安定化元素の含有量の差は、2.5 mol%以下、2.5 mol%未満、更には2.0 mol%以下、また更には1.7 mol%以下であれば、焼結体の透光性変化が自然歯と同等の透光性変化になりやすい。隣接する層における安定化元素の含有量の差は、0.01 mol%以上2.5 mol%以下、0.01 mol%以上2.5 mol%未満、0.2 mol%以上2.0 mol%以下、0.3 mol%以上1.7 mol%以下、また更には0.5 mol%以上1.7 mol%以下、又は、1.2 mol%以上1.7 mol%以下であることが例示できる。

[0043] 焼結体の安定化元素含有量は、下式から求められ、各ジルコニア層の厚みにより異なる。

焼結体の安定化元素含有量

$$\begin{aligned}
 &= (\text{第1層の層厚} / \text{焼結体の高さ}) \times \text{第1層の安定化元素含有量} \\
 &\quad + (\text{第2層の層厚} / \text{焼結体の高さ}) \times \text{第2層の安定化元素含有量} \\
 &\quad + \dots \\
 &\quad + (\text{第n層の層厚} / \text{焼結体の高さ}) \times \text{第n層の安定化元素含有量}
 \end{aligned}$$

本実施形態において、安定化元素の含有量は、上述したように、ジルコニア及び安定化元素の合計に対する安定化元素のモル割合である。安定化元素の含有量の算出において、各安定化元素の含有量は上述の酸化物換算して求

めればよい。

[0044] <<着色元素>>

本実施形態における着色元素は、ジルコニアを着色する機能を有する元素である。具体的な着色元素として、遷移金属元素及びランタノイド系希土類元素の少なくともいずれかが例示でき、好ましくは、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、チタン (Ti)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、ユーロピウム (Eu)、ガドリウム (Gd)、テルビウム (Tb)、エルビウム (Er) 及びイットルビウム (Yb) の群から選ばれる1種以上、より好ましくは、鉄、コバルト、マンガン、チタン、プラセオジウム、ガドリウム、テルビウム及びエルビウムの群から選ばれる1種以上、更に好ましくは鉄、コバルト、チタン、テルビウム及びエルビウムの群から選ばれる1種以上が挙げられる。本実施形態の焼結体に含まれる着色元素は、酸化物の状態に含まれる着色元素（以下、「酸化物着色元素」ともいう。）、及び、着色安定化元素など、ジルコニアに固溶した状態で含まれる着色元素の少なくともいずれかであればよい。好ましい酸化物着色元素として、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン及びチタンの群から選ばれる1種以上が挙げられ、鉄、コバルト及びチタンの群から選ばれる1種以上であることがより好ましい。本実施形態の焼結体は2種以上の着色元素を含んでいてもよく、例えば、2種以上5種以下、更には3種以上4種以下、の着色元素を含んでいてもよい。本実施形態の焼結体は、少なくとも着色安定化元素を含むことが好ましく、少なくともテルビウム及びエルビウムのいずれかを含むことがより好ましく、少なくともテルビウム及びエルビウムを含むことが更に好ましい。

各ジルコニア層に含まれる着色元素の種類及び含有量は、各層の収縮率等を考慮して、適宜選択されるとよい。

本実施形態の焼結体の着色元素の含有量は、本実施形態の焼結体の質量に対する、酸化物換算した着色元素の質量割合として、下限値が0質量%を超え、好ましくは、0.01質量%以上、0.03質量%以上、又は0.04

質量%以上であり、また、上限値が2.0質量%以下、質量%以下、0.8質量%以下、又は0.3質量%以下であることが好ましい。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の焼結体の着色元素の含有量は、本実施形態の焼結体の質量に対する、酸化物換算した着色元素の質量割合として、例えば、0質量%を超え2.0質量%以下、0.01質量%以上1.2質量%以下、0.03質量%以上0.8質量%以下、又は、0.04質量%以上0.3質量%以下であることが挙げられる。例えば、安定化元素としてイットリウム（非着色安定化元素）とエルビウム（着色安定化元素）を含有し、なおかつ、アルミナとコバルト（酸化物着色元素）が含まれる場合、着色元素の含有量（質量%）は $(\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Er}_2\text{O}_3) / (\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100$ から求められる。着色元素の酸化物換算は、プラセオジムを Pr_6O_{11} 、ネオジムを Nd_2O_3 、テルビウムを Tb_4O_7 、エルビウムを Er_2O_3 及びイッテルビウムを Yb_2O_3 、鉄を Fe_2O_3 、コバルトを Co_3O_4 、ニッケルを NiO 、マンガンを Mn_3O_4 及びチタンを TiO_2 とすればよい。

[0045] 本実施形態の焼結体層の着色元素の含有量は、本実施形態の焼結体の質量に対する、酸化物換算した着色元素の質量割合として、例えば、下限値は0質量%を超え、0.01質量%以上、0.03質量%以上又は0.04質量%以上であることが好ましく、また、上限値は2.0質量%以下、1.2質量%以下、0.8質量%以下又は0.3質量%以下であることが好ましい。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の焼結体の質量に対する、酸化物換算した着色元素の質量割合として、0質量%を超え2.0質量%以下、0.01質量%以上1.2質量%以下、0.03質量%以上0.8質量%以下、又は、0.04質量%以上0.3質量%以下が挙げられる。

例えば、図1の焼結体を例にとると、第1層（第1の領域に対応）（11）と第2層（第2の領域に対応）（12）に含まれる着色元素含有ジルコニアの着色元素の含有量としては、それぞれ、例えば、下限値は0.01質量

%以上、0.05質量%以上又は0.1質量%以上が挙げられ、上限値は2.0質量%以下又は1.2質量%以下が挙げられる。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の第1層（第1の領域に対応）（11）と第2層（第2の領域に対応）（12）に含まれる着色元素含有ジルコニアの着色元素の含有量は、0.01質量%以上2.0質量%以下、又は0.05質量%以上1.2質量%以下が挙げられる。図1の焼結体における、第3層（第3の領域に対応）（13）に含まれる着色元素含有ジルコニアの着色元素の含有量は、例えば、下限値は0.001質量%以上又は0.1質量%以上が好ましく、上限値は2.0質量%以下又は1.2質量%以下がより好ましい。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の第3層（第3の領域に対応）（13）に含まれる着色元素含有ジルコニアの着色元素の含有量は、0.001質量%以上2.0質量%以下、又は、0.1質量%以上1.2質量%以下であればよい。

図1において、隣接する層における着色元素の含有量の差は、0.002質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.015質量%以上又は0.02質量%以上であることが好ましい。着色元素含有量の差が大きくなるほど、ジルコニア層間の色調の差が大きくなる傾向がある一方、反りが大きくなる場合もある。隣接する層における着色元素の含有量の差は、1質量%以下、更には0.8質量%以下、また更には0.5質量%以下であれば、焼結体の色調変化が自然歯と同等の色調変化になりやすい。隣接する層における着色元素の含有量の差は、0.002質量%以上1質量%以下、0.005質量%以上0.8質量%以下、0.01質量%以上0.5質量%以下、0.015質量%以上0.5質量%以下又は0.02質量%以上0.5質量%以下であることが好ましい。

[0046] また、図2の焼結体を例にとると、第1層（第1の領域に対応）（21）と第2層（第2の領域に対応）（22）に含まれる着色元素含有ジルコニアの着色元素の含有量は、それぞれ、例えば、下限値は0.01質量%以上、

0.05質量%以上又は0.1質量%以上が好ましく、上限値は2.0質量%以下又は1.2質量%以下が好ましい。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の第1層（第1の領域に対応）（21）と第2層（第2の領域に対応）（22）に含まれる着色元素含有ジルコニアの着色元素の含有量は、0.01質量%以上2.0質量%以下、又は0.05質量%以上1.2質量%以下であればよい。図2の焼結体における、中間層である、第3層（第3の領域に対応）（23）や第4層（第3の領域に対応）（24）に含まれる着色元素含有ジルコニアの着色元素の含有量としては、それぞれ、下限値は0.001質量%以上又は0.1質量%以上が好ましく、上限値は2.0質量%以下又は1.2質量%以下が好ましい。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の第3層（第3の領域に対応）（23）と第4層（第3の領域に対応）（24）に含まれる着色元素含有ジルコニアの着色元素の含有量は、0.001質量%以上2.0質量%以下、又は、0.1質量%以上1.2質量%以下であればよい。

図2において、隣接する層における着色元素の含有量の差は、0.001質量%以上、0.002質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.05質量%以上又は0.1質量%以上であることが好ましい。着色元素含有量の差が大きくなるほど、ジルコニア層間の色調の差が大きくなる傾向がある一方、反りが大きくなる場合もある。隣接する層における着色元素の含有量の差は、1質量%以下、更には0.8質量%以下、また更には0.5質量%以下であれば、焼結体の色調変化が自然歯と同等の色調変化になりやすい。隣接する層における着色元素の含有量の差は、0.002質量%以上1質量%以下、0.005質量%以上0.8質量%以下、0.01質量%以上0.5質量%以下、0.015質量%以上0.5質量%以下又は0.02質量%以上0.5質量%以下であることが好ましい。

[0047] 本実施形態の焼結体はアルミナを含んでいてもよく、少なくとも1層のジルコニア層がアルミナを含むことが好ましい。本実施形態の焼結体のアルミ

ナ含有量は、焼結体の質量に対するアルミナの質量の割合として、0質量%以上であればよく、0質量%以上0.15質量%以下、更には0質量%以上0.10質量%以下、また更には0質量%以上0.07質量%以下であることが挙げられる。アルミナを含有する場合、例えば、アルミナ含有量の下限値は、0質量%を超え、好ましくは0.005質量%以上又は0.01質量%以上であり、アルミナ含有量の上限值は、0.15質量%以下、0.10質量%以下又は0.07質量%以下が挙げられる。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、アルミナ含有量は、例えば、0質量%を超え0.15質量%以下、0.005質量%以上0.10質量%以下、又は、0.01質量%以上0.07質量%以下であることが挙げられる。

各ジルコニア層のアルミナ含有量も上述と同じ範囲であることが例示できる。各ジルコニア層のアルミナ含有量は、仮焼段階の熱収縮挙動への影響を与える場合がある。各ジルコニア層のアルミナ含有量は任意であり、各ジルコニア層は、アルミナ含有量が異なってもよいが、アルミナ含有量が等しいことが好ましい。ジルコニア層同士のアルミナ含有量が異なる場合、例えば、隣接するジルコニア層のアルミナ含有量の差の下限値は、0質量%を超え、更には0.005質量%以上であり、隣接するジルコニア層のアルミナ含有量の差の上限值は、0.15質量%以下、0.1質量%以下、0.03質量%以下又は0.01質量%以下であることが例示できる。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、隣接するジルコニア層のアルミナ含有量の差は、0質量%を超え0.15質量%以下、0質量%を超え0.1質量%以下、0質量%を超え0.03質量%以下、又は、0.005質量%以上0.01質量%以下であることが例示できる。例えば、アルミナ (Al_2O_3) を含有し、非着色安定化元素がイットリウム (Y_2O_3) 及び着色安定化元素がエルビウム (Er_2O_3) であるジルコニアからなるジルコニア層の場合、アルミナ含有量は $\{ \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) \} \times 100$ (質量%) として求めることができる。

本実施形態の焼結体は、実質的に、シリカ (SiO_2) を含まないことが好

ましく、シリカが測定限界以下であることがより好ましい。

[0048] 本実施形態の焼結体は、少なくとも、結晶相が正方晶（T相）及び立方晶（C相）の少なくとも1つであるジルコニアを含むジルコニア層を含むことが好ましく、少なくとも、正方晶を主相とするジルコニアを含むジルコニア層を含むことがより好ましく、正方晶を主相とするジルコニアを含むジルコニア層と、立方晶を主相とするジルコニアを含むジルコニア層と、を含むことが更に好ましい。なお、本実施形態における「主相」とは、ジルコニアの結晶相の中で、最も存在割合（ピークの積分強度の割合）が多い結晶相を意味する。該存在割合は焼結体表面のXRDパターンから求めることができる。

焼結体表面のXRDパターンの測定条件として、以下の条件が例示できる。

線源 : Cu K α 線 ($\lambda = 1.541862 \text{ \AA}$)
測定モード : 連続スキャン
スキンスピード : $4^\circ / \text{分}$
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/t e X U l t r a)
フィルター : Ni フィルター
ゴニオメータ半径 : 185 mm

得られたXRDパターンを平滑化処理及びバックグラウンド除去処理し、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、正方晶及び立方晶の割合（ピークの積分強度の割合）を求め、割合の高い結晶相を主相とすればよい。XRDパターンの測定及びフィッティングは、汎用の粉末X線回折装置（例えば、Ultima IV、RIGAKU社製）及び、

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）により行うことができる。

[0049] <焼結体及び焼結体を構成する各ジルコニア層（各焼結体層）の特性>

図1の焼結体（100）は、第1層と第3層と第2層との厚みを同程度で示している。しかしながら、本実施形態の焼結体は、各層の厚み（以下、「層厚」ともいう。）が、それぞれ、異なってもよく、第1層～第3層のいずれかの層厚が厚くてもよい。例えば、第1層～第3層の層厚としては、層厚の下限値が、1 mm以上、更には2 mm以上、また更には3 mm以上であり、層厚の上限値が、20 mm以下、更には15 mm以下、また更には10 mm以下であることが挙げられる。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、第1層～第3層の層厚としては、例えば、1 mm以上20 mm以下、更には2 mm以上15 mm以下、また更には3 mm以上10 mm以下であることが挙げられる。

より具体的には、図1の焼結体において、第1層の層厚は、0.5 mm以上10 mm以下が好ましく、第2層の層厚は、0.5 mm以上10 mm以下が好ましく、第3層の層厚は、1 mm以上20 mm以下が好ましい。

また、図2の焼結体において、第1層の層厚は、0.5 mm以上10 mm以下が好ましく、第2層の層厚は、0.5 mm以上10 mm以下が好ましい。中間層における各層の層厚は、1 mm以上10 mm以下が好ましい。

[0050] 本実施形態の焼結体の形状は目的に応じた任意の形状であればよく、球状、楕円状、円板状、円柱状、立方体状、直方体状及び多面体状の群から選ばれる少なくとも1種や、クラウン、ブリッジ、オンレー及びアンレー等の歯科補綴材料をはじめとする歯科材料に適した形状、その他目的とする用途に応じた任意の形状であればよい。なお、本実施形態において、球状は、略球状等、真球以外の真球類似形体を含み、多面体状は多面体以外に、略多面体状等、多面体類似形状を含んでいてもよい。

本実施形態の焼結体の寸法は任意であり、縦10 mm以上120 mm以下

、横12mm以上120mm以下、及び、高さ6mm以上40mm以下であることが例示できる。また、本実施形態の焼結体の積層方向の厚み、すなわち焼結体の高さ、は任意であるが、例えば、4mm以上40mm以下、更には5mm以上30mm以下であることが挙げられる。

[0051] <<焼結体の反り及び変形量>>

本実施形態の焼結体は、JIS B 7524:2008に準拠したシクネスゲージ（以下、単に「ゲージ」ともいう。）を使用して測定される反り（以下、単に「反り」ともいう。）が1.0mm以下であることが好ましい。ジルコニア層を3層以上備えた構造を有する焼結体は、焼結によって積層方向（又は積層方向の反対方向）に反った形状となる。このような焼結体を水平板上に配置すると、焼結体と水平板とに隙間が形成される。

本実施形態における反りはゲージを使用して測定される値である。本実施形態の焼結体の反りは、好ましくは、0.3mm以下、0.2mm以下、0.1mm以下又は0.05mm以下である。焼結体は反りを有さない（反りが0mmであること）が好ましいが、本実施形態の焼結体はゲージで測定できない程度の反りを有していてもよい（反りが0mm以上）。本実施形態の焼結体は反りが0mmを超え、更には0.01mm以上であることが例示できる。反りは0.06mm以下、更には0.05mm以下、また更には測定限界以下（0.03mm未満）であることが好ましい。

反りは、焼結体の凸部が水平板と接するように配置した状態で形成される隙間に挿入できるゲージの厚みの最大値により測定することができる。本実施形態の焼結体の反りは、0mm以上0.3mm以下、0mm以上0.05mm以下、0mm以上0.03mm未満、0mm超0.03mm未満であることが挙げられる。

[0052] 図5は、反りの測定方法を示す模式図である。焼結体（500）は、円板状試料の断面を示しており、積層方向（Y軸方向）に反った状態の焼結体を示している。図5では、説明のため、焼結体（500）の反りを強調して示している。図5で示すように、反りの測定に際しては、凹凸形状の焼結体（

500)の凸部が水平板(51)と接するように配置する。これにより、焼結体(500)と水平板(51)とが接した面(以下、「底面」ともいう。)と、水平板(51)との間に隙間が形成される。当該隙間にゲージを挿入し、挿入できたゲージの厚みの最大値をもって、反りが測定できる。図5において、ゲージ(52A)は、焼結体(500)の底面の下部に位置しており、隙間に挿入できた状態を示し、一方、ゲージ(52B)は、焼結体(500)の底面の下部に位置しておらず、隙間に挿入できない状態を示している。図5におけるゲージ(52A)及び(52B)は、互いに、厚みが1段階(例えば、0.01mm)異なるゲージであり、焼結体(500)の反りは、ゲージ(52A)の厚みとなる。なお、説明の簡便化のため、図5においては、ゲージ(52A)及び(52B)の両方を挿入した図として示しているが、反りの測定は厚みの薄いゲージから順番に、隙間に挿入することにより測定すればよい(例えば、ゲージ(52A)を使用して測定した後に、これを取り除き、次いでより厚いゲージ(52B)を使用して測定する、など)。

[0053] 本実施形態の焼結体は、焼結体の寸法に対する反り(以下、「変形量」ともいう。)、が1.0以下、0.5以下、0.2以下又は0.15以下であることが好ましい。変形量は0以上、更には0.01以上、また更には0.05以上であることが例示できる。変形量は0以上1.0以下、0以上0.15以下、0.01以上1.0以下、又は、0.05以上0.15以下であればよい。

変形量は、以下の式(2)から求めることができる。

$$\cdot \text{変形量} = (\text{反り : mm}) / (\text{焼結体の寸法 : mm}) \times 100 \cdots (2)$$

焼結体の寸法は、反りの方向に対して垂直となる方向の焼結体の大きさである。図5における焼結体(500)は積層方向(Y軸方向)に沿っているため、焼結体(500)の寸法は、積層方向と垂直となる水平方向(X軸方向)の焼結体の大きさ(53)である。寸法はノギスやマイクロメーター等

を使用した公知の測定方法で測定できる。例えば、円板状や円柱状の積層体の場合、焼結体の寸法は、焼結体の直径を示す。円板状や円柱状の積層体の場合、焼結体の寸法は、ノギスを使用して、測定することができる。例えば、上端の直径及び下端の直径を各4点ずつ測定し、上端及び下端の直径の平均値を求め、求めた値の平均値をもって積層体の寸法とすることが挙げられる。

本実施形態において、反り及び変形量は、円板形状の試料を測定試料として測定される値であることが好ましく、直径5 mm以上120 mm以下の円板形状の試料を測定試料として測定される値であることがより好ましい。

例えば、焼結体の直径が、105 mmで、反りが0.2 mmの場合には、変形量は、

$$0.2 / 105 \times 100 = 0.19 \text{ となる。}$$

[0054] <<焼結体の密度>>

本実施形態の焼結体は、JIS R 1634に準じた方法で測定される密度の下限値が、 5.7 g/cm^3 以上又は 5.9 g/cm^3 以上であり、密度の上限値が、 6.3 g/cm^3 以下又は 6.1 g/cm^3 以下であることが例示できる。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の焼結体の密度は、例えば、 5.7 g/cm^3 以上 6.3 g/cm^3 以下であること、好ましくは 5.9 g/cm^3 以上 6.1 g/cm^3 以下であることが例示できる。この範囲の密度は、相対密度として99%以上に相当し、実用的な強度を備えた、いわゆる緻密な焼結体、となる密度である。

[0055] <<焼結体もしくは焼結体層の色調>>

本実施形態の焼結体、もしくは各ジルコニア層（各焼結体層）の色調は、例えば、 $L^*a^*b^*$ 表色系による色調で評価することができる。本実施形態の焼結体、もしくは各ジルコニア層（各焼結体層）の色調は、 $L^*a^*b^*$ 表色系で示される明度 L^* の下限値が50以上又は55以上であり、明度 L^* の上限値が80以下又は70以下であり、色相 a^* の下限値が-5以上又は-3以上

であり、色相 a^* の上限値が 15 以下又は 10 以下であり、なおかつ、色相 b^* の下限値が 0 以上又は 3 以上であり、色相 b^* の上限値が 45 以下又は 35 以下であること、が例示できる。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の焼結体、もしくは各ジルコニア層（各焼結体層）の色調は、 $L^*a^*b^*$ 表色系で示される明度 L^* が 50 以上 80 以下、又は、55 以上 70 以下であり、色相 a^* が -5 以上 15 以下、又は、-3 以上 10 以下であり、なおかつ、色相 b^* が 0 以上 45 以下、又は、3 以上 35 以下であること、が例示できる。色調がこの範囲であることで、焼結体が自然歯と類似した色調を呈する。

[0056] 本実施形態の焼結体は、色調の変化を有するため、積層方向に沿って隣接する層間の彩度 C^* が異なることが好ましい。彩度 C^* は鮮やかさを示す指標であり、 $L^*a^*b^*$ 表色系で示される色相 a^* 及び b^* から、 $C^* = \{(a^*)^2 + (b^*)^2\}^{0.5}$ より求められる。隣接する層間における彩度 C^* の差の絶対値 (ΔC^*) の下限値が 0.1 以上、0.3 以上、1.0 以上又は 1.5 以上であり、絶対値 (ΔC^*) の上限値が 20.0 以下、15.0 以下、10.0 以下又は 5.0 以下であることが例示できる。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の焼結体は、隣接する層間における彩度 C^* の差の絶対値 (ΔC^*) が、例えば、0.1 以上 20.0 以下、0.3 以上 15.0 以下、1.0 以上 10.0 以下、又は、1.5 以上 5.0 以下であることが例示できる。 ΔC^* がこの範囲であることで、自然歯に近い鮮やかさのグラデーションを有する積層体として視認され得る。

同様に、隣接する層間における明度 L^* の差の絶対値 (ΔL^*) の下限値が 1.0 以上、更には 1.5 以上であり、絶対値 (ΔL^*) の上限値が 30.0 以下、更には 15.0 以下であることが例示できる。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の焼結体は、隣接する層間における明度 L^* の差の絶対値 (ΔL^*) が、1.0 以上 30.0 以下、更には 1.5 以上 15.0 以下であることが例示できる。

色調 (L^* 、 a^* 及び b^*) 及び C^* は、JIS Z 8722 の幾何条件 c

に準拠した照明・受光光学系を備えた測色色差計（例えば、ZE6000、日本電色工業社製）を使用し、求めることができる。色調及びC*の具体的な測定条件として、測定試料の上にゼロ校正ボックスを配置して測定する方法（いわゆる黒バック測定）において、以下の条件が例示できる。本実施形態の焼結体の色調は、焼結体の任意の個所を水平方向に切り出し、これを試料厚み 2.8 ± 0.1 mmとなるように加工した測定試料を測定すればよい。

光源 : D65光源

視野角 : 2°

測定方式 : SCI

[0057] <<焼結体もしくは焼結体層の透過率>>

本実施形態の焼結体は、少なくとも、透光感を有するジルコニア層を含むことが好ましい。さらに、少なくとも、試料厚み 1.0 ± 0.1 mmにおけるCIE標準光源D65に対する全光線透過率（以下、単に「全光線透過率」ともいう。）の下限値が15%以上、20%以上、30%以上、32%以上又は35%以上であり、全光線透過率の上限値が50%以下、45%以下又は42%以下であるジルコニア層を有することが好ましい。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の焼結体は、全光線透過率が、例えば、15%以上50%以下、更には20%以上45%以下、更には32%以上42%以下であるジルコニア層を有することが好ましい。本実施形態の焼結体は、その呈色によって吸収する光の波長が異なる。そのため、透光性の指標としては、CIE標準光源D65のように、異なる波長を含む光に対する全光線透過率が適している。

本実施形態の焼結体は、隣接して積層するジルコニア層の全光線透過率の差の下限値が、1%以上又は1.5%以上であることが好ましく、全光線透過率の差の上限値が、10%以下又は5%以下であることが好ましい。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、本実施形態の焼結体は、隣接して積層するジルコニア層の全光線透過率の差が、例えば、1%以上10%以下、又は、1.5%以上5%以下であることが好ましい。

[0058] 全光線透過率は、J I S K 7361に準じた方法で測定し、C I E標準光源D65を入射光とし、当該入射光に対する拡散透過率と直線透過率を合計した透過率の値として求めることができる。焼結体の任意の個所を水平方向に切り出し、これを厚み 1.0 ± 0.1 mm及び表面粗さ(Ra) $\leq 0.02 \mu\text{m}$ としたものをサンプルとし、一般的な濁度計（ヘーズメーター；例えば、NDH4000、日本電色工業製）を使用してC I E標準光源D65の光を当該試料に照射し、積分球により透過光を集光することで試料の透過率（拡散透過率及び直線透過率）は測定され、これを全光線透過率とすればよい。

[0059] <<焼結体層の三点曲げ強度>>

本実施形態の焼結体における各ジルコニア層（各焼結体層）の三点曲げ強度は、J I S R 1601に準じた方法で測定される値が500 MPa以上、550 MPa以上又は600 MPa以上であることがより好ましい。三点曲げ強度は、1200 MPa未満、更には1160 MPa以下であることが例示できる。好ましい三点曲げ強度は500 MPa硫黄1200 MPa未満、550 MPa以上1160 MPa以下、又は600 MPa以上1160 MPa以下である。

図6はジルコニア層（焼結体層）（600）の三点曲げ強度の測定の様子を示す模式図である。図6において、Y軸方向に積層方向を、及び、X軸方向に水平方向を示している。三点曲げ強度の測定に供する測定試料は、厚みを積層方向とし、幅及び長さを水平方向として作製された直方体形状の焼結体である。図6で示すように、三点曲げ強度は、測定試料（600）の長さに対して垂直となるように荷重（61）を印加して測定すればよい。測定試料は、荷重（61）が支点間距離（62）の中間に印加されるよう、配置すればよい。三点曲げ強度の測定は、支点間距離30 mmで、幅4 mm、厚さ3 mmの柱形状の焼結体を測定試料として使用し、クロスヘッドスピードは0.5 mm/minとして10回測定した平均値をもって本実施形態に係るジルコニア層（焼結体層）の三点曲げ強度とすればよい。

[0060] 次に、仮焼体について、以下説明する。上述の焼結体と異なる点を中心に説明する。

[0061] (仮焼体)

本実施形態に係る仮焼体は、

ジルコニア組成物の仮焼体であって、

前記ジルコニア組成物は、(i i i) ネッキング構造を有する安定化元素含有ジルコニア組成物を含有するか、又は(i v) ネッキング構造を有する安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有するジルコニア組成物を含有する。

そして、前記仮焼体は、層状に積層された3つ以上の領域を有し、前記領域のうちの隣接する2つの領域において、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が互いに異なっており、

積層されている前記領域のうち、一方の端に位置する第1の領域に含まれる安定化元素の含有量と、他方の端に位置する第2の領域に含まれる安定化元素の含有量との差が、2.0 mol %以下である。

また、本実施形態に係る他の形態の仮焼体は、

ジルコニア組成物の仮焼体であって、

前記ジルコニア組成物は、(i i i) ネッキング構造を有する安定化元素含有ジルコニア組成物を含有するか、又は(i v) ネッキング構造を有する安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有するジルコニア組成物を含有する。

そして、前記仮焼体は、層状に積層された3つ以上の領域を有し、前記領域のうちの隣接する2つの領域において、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が互いに異なっており、

積層されている前記領域のうち、一方の端に位置する第1の領域の仮焼体における収縮率と、他方の端に位置する第2の領域の仮焼体における収縮率との差(収縮率差)が、0.4 %以下である。

[0062] 仮焼体は、ネッキング構造を有する組織、いわゆる仮焼粒子、からなる積

層体である。仮焼体は、必要に応じて加工され、焼結体の前駆体として供することができ、また、予備焼結体や、軟焼結体や、半焼結体とも称呼される。

ネッキング構造は、焼結温度未満で熱処理されたジルコニアが有する構造であり、ジルコニア粒子が相互に化学的に癒着した構造である。図7に示すように、仮焼体が有するジルコニア組成物層に含まれるジルコニア（71）は、粉末組成物中のジルコニアの粒子形状の一部が確認できる。本実施形態において、ネッキング構造を有する組織は、焼結初期段階のジルコニアからなる構造である。これは、焼結組織、すなわち焼結後期段階のジルコニア結晶粒子からなる構造とは異なる。

従って、本実施形態の仮焼体は、安定化元素を含有するジルコニアのネッキング構造を有するジルコニア粒子からなるジルコニア組成物層、あるいは着色元素を含有する場合は、安定化元素を含有するジルコニアのネッキング構造を有するジルコニア粒子からなるジルコニアと着色元素とを含有するジルコニア組成物層、を3以上備えた積層体、とみなすこともできる。

仮焼体は、ジルコニア層を有する代わりに、ネッキング構造を有する安定化元素含有ジルコニアからなるジルコニア組成物層、あるいは着色元素を含有する場合は、ネッキング構造を有する安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有するジルコニア組成物層（以下、これらのジルコニア組成物層をまとめて単に「ジルコニア組成物層」または「組成物層」ともいう。）を有する。

図1又は図2で示した積層構造、と同等な構造を有する。仮焼体において、安定化元素及び着色元素は、ジルコニアに固溶した状態であってもよく、酸化物又はその前駆体の状態であってもよい。

なお、本明細書において、上記ジルコニア組成物層は、仮焼体層ともいう。

[0063] <積層構造の特徴>

本開示の仮焼体の好ましい実施形態として、下記（C）の形態に記載の仮

焼体と、下記（D）の形態に記載の仮焼体が挙げられる。

[0064] <<（C）の形態>>

本実施形態の仮焼体において、積層されている領域のうち、一方の端に位置する第1の領域に含まれる安定化元素の含有量と、他方の端に位置する第2の領域に含まれる安定化元素の含有量との差は、2.0mol%以下である。

（C）の形態について、図1を用いて説明する。図1のY軸方向（積層方向）に沿って、一方の端に位置する第1の領域（例えば、第1層（11））と、他方の端に位置する第2の領域（例えば、第2層（12））とに含有される安定化元素の含有量を近い値（具体的には、2.0mol%以下）とする。

これにより、仮焼体の積層方向Yに対して、第1層と第2層との収縮率差のバランスを図り、仮焼体の反りを抑制することができる。その結果、本実施形態の仮焼体は、反りが抑えられ、変形の少ない仮焼体となる。そして、このような仮焼体は、視認した場合に自然歯に近い透光性や色調のグラデーションを有しつつ、反りが抑えられ、変形の少ない焼結体を有効に形成することができる。

本実施形態では、一方の端に位置する第1の領域（例えば、第1層（11））と、他方の端に位置する第2の領域（例えば、第2層（12））との関係のみ規定しているが、この両末端部に位置する領域（層）の収縮率を調整すれば、有効に仮焼体の反りを抑制することができる。したがって、第1層（11）と第2層（12）の間に配される中間層の各層については任意の組成からなるジルコニア組成物層を積層させることができる。

本実施形態の仮焼体において、第1の領域に含まれる安定化元素の含有量と、第2の領域に含まれる安定化元素の含有量との差は、2.0mol%以下であり、1.8mol%以下が好ましく、1.5mol%以下がより好ましく、0.8mol%以下が更に好ましい。第1の領域に含まれる安定化元素の含有量と、第2の領域に含まれる安定化元素の含有量との差は、小さい

ことが好ましいが、例えば、0 mol %以上、0 mol %超、0.1 mol %以上又は0.3 mol %以上であることが挙げられる。第1の領域に含まれる安定化元素の含有量と、第2の領域に含まれる安定化元素の含有量との差は、0 mol %以上2.0 mol %以下、0 mol %超1.8 mol %以下、0.1 mol %以上1.5 mol %以下、又は、0.3 mol %以上0.8 mol %以下が例示できる。

[0065] << (D) の形態 >>

本実施形態の仮焼体において、積層されている領域のうち、一方の端に位置する第1の領域の仮焼体における収縮率と、他方の端に位置する第2の領域の仮焼体における収縮率との差（収縮率差）は、0.4 %以下である。

[0066] (D) の形態について、図1を用いて説明すると、図1のY軸方向（積層方向）に沿って、一方の端に位置する第1の領域（例えば、第1層（11））と、他方の端に位置する第2の領域（例えば、第2層（12））との仮焼体における収縮率を近い値（具体的には、0.4 %以下）とする。

これにより、仮焼体の積層方向Yに対して、第1層と第2層との収縮率差のバランスを図り、仮焼体の反りを抑制することができる。その結果、本実施形態の仮焼体は、反りが抑えられ、変形の少ない仮焼体となる。そして、このような仮焼体は、視認した場合に自然歯に近い透光性や色調のグラデーションを有しつつ、反りが抑えられ、変形の少ない焼結体を有効に形成することができる。

本開示では、一方の端に位置する第1の領域（例えば、第1層（11））と、他方の端に位置する第2の領域（例えば、第2層（12））との関係のみ規定しているが、この両末端部に位置する領域（層）の収縮率を調整すれば、有効に仮焼体の反りを抑制することができる。したがって、第1層（11）と第2層（12）の間に配される中間層の各層については任意の組成からなるジルコニア組成物層を積層させることができる。

本実施形態の仮焼体において、第1の領域の仮焼体における収縮率と、第2の領域の仮焼体における収縮率との差は、0.4 %以下、0.36 %以下

、0.3%以下又は0.2%以下が好ましい。第1の領域の仮焼体における収縮率と、第2の領域の仮焼体における収縮率との差は、小さいことが好ましいが、例えば、0%以上、0%超、0.01%以上又は0.02%以上であることが挙げられる。第1の領域の仮焼体における収縮率と、第2の領域の仮焼体における収縮率との差は0%以上0.4%以下、0%超0.36%以下、0.01%以上0.3%以下、又は、0.02%以上0.2%以下が挙げられる。

[0067] <<<収縮率の測定方法>>>

一方の端に位置する第1の領域（例えば、第1層（11））、及び他方の端に位置する第2の領域（例えば、第2層（12））の収縮率は以下のようにして求める。

第1層（11）、及び第2層（12）と同組成のジルコニアの原料粉末を金型に充填し、一軸プレス成形後CIP処理することで、収縮率測定用のサンプルである粉末組成物層を形成する。該粉末組成物層に対して、800℃以上1200℃未満で仮焼し、ジルコニア組成物層を得る。該ジルコニア組成物層に対し、上記（焼結体）の<<（B）の形態>>の欄で記載した〔収縮率の評価法〕で記載の方法により、収縮率を求める。

なお、仮焼体の収縮率を求めるに際し、収縮率測定用サンプルの作製方法や、仮焼条件は、上述したとおりである。

[0068] <ジルコニア組成物層の組成>

仮焼体に含まれるジルコニアは、ジルコニアゾルが熱処理されたジルコニアが焼結温度未満で熱処理された状態であることが好ましく、ジルコニウム化合物の加水分解で得られたジルコニアゾルが熱処理されたジルコニアが焼結温度未満で熱処理された状態であることがより好ましく、オキシ塩化ジルコニウムが加水分解したジルコニアゾルが熱処理されたジルコニアが焼結温度未満で熱処理された状態であることが更に好ましい。

第1の組成物層（第1の領域に対応）に含まれる安定化元素含有ジルコニアの安定化元素の含有量、第2の組成物層（第2の領域に対応）に含まれる

安定化元素含有ジルコニアの安定化元素の含有量、及び、第3の組成物層もしくは中間層の組成物層（第3の領域に対応）に含まれる安定化元素含有ジルコニアの安定化元素の含有量は、それぞれ上述の、第1層、第2層、及び第3層（中間層）の安定化元素含有量と同じであればよい。

仮焼体における各組成物層の安定化元素の含有量は任意であるが、上述の本実施形態の焼結体層と同様であればよい。

仮焼体は、少なくとも、正方晶又は立方晶を主相とするジルコニアを含むジルコニア組成物層を含むことがより好ましい。

[0069] <仮焼体及び仮焼体を構成する各ジルコニア組成物層（各仮焼体層）の特性>

仮焼体は、反りが1.0 mm以下、0.5 mm以下、0.3 mm以下、0.2 mm以下、0.1 mm以下又は0.05 mm以下であることが好ましい。仮焼体は反りを有さないこと（反りが0 mmであること）が好ましいが、ゲージで測定できない程度の反りを有していてもよい（反りが0 mm以上）。仮焼体は反りが0 mmを超え、更には0.01 mm以上であることが例示できる。反りは0.06 mm以下、更には0.05 mm以下、また更には測定限界以下（0.03 mm未満）であることが好ましい。仮焼体の反りは、0 mm以上0.3 mm以下、0 mm以上0.05 mm以下、0 mm以上0.03 mm未満、0 mm超0.03 mm未満であることが挙げられる。

仮焼体は、変形量が1.0以下、0.5以下、0.2以下又は0.15以下であることが好ましい。変形量は0以上、更には0.01以上、また更には0.05以上であることが例示できる。変形量は0以上1.0以下、0以上0.15以下、0.01以上1.0以下、又は、0.05以上0.15以下であればよい。

[0070] 仮焼体は、密度の下限値が、 2.4 g/cm^3 以上又は 3.1 g/cm^3 以上であること、密度の上限値が、 3.7 g/cm^3 以下又は 3.5 g/cm^3 以下であることが例示できる。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、仮焼体の密度は、 2.4 g/cm^3 以上 3.7 g/cm^3

³以下であること、好ましくは、 3.1 g/cm^3 以上 3.5 g/cm^3 以下であること例示できる。この範囲の密度は、相対密度が40%～60%に相当する。仮焼体はCAD/CAM加工等の加工に適した強度を有する積層体であればよい。

仮焼体の密度は、質量測定により求まる質量、及び、寸法測定により求まる体積から求められる。

仮焼体に含まれるジルコニア組成物層の色調は、これを焼結して得られる焼結体（焼結体層）と異なってもよい。

[0071] 仮焼体及び各組成物層（各仮焼体層）は不透明であり、全光線透過率は0%であるが、測定誤差を考慮した場合、全光線透過率が0%以上0.2%以下であることが例示できる。

仮焼体及び各組成物層（各仮焼体層）は、CAD/CAMや切削などの加工の際の欠陥が発生しにくい程度の強度を有していればよく、例えば、ビッカース硬度として25HV以上150HV（ $= \text{kgf/mm}^2$ ）以下、又は、30HV以上130HVであること、が挙げられる。

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。

$$H_v = F / \{ d^2 / 2 \sin(\alpha/2) \}$$

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。

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。

測定試料 : 厚み $2.0 \pm 0.5 \text{ mm}$ の円板状

測定荷重 : 1kgf

測定に先立ち、測定試料は、仮焼体の任意の個所を水平方向に切り出し、

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。

[0072] 本実施形態の積層体は、装飾部材、構造材料や光学材料等、公知のジルコニアの用途に供することができるが、積層体が焼結体である場合は義歯、例えばクラウン、ブリッジ等、の歯科材料として好適に使用することができ、本実施形態の焼結体を含む歯科材料とすることができる。また、積層体が仮焼体である場合、義歯、例えばクラウン、ブリッジ等、の歯科材料の前駆体として好適に使用することができ、ブランク、ディスク、ブロック、ミルブランク等の歯科用補綴材料及びこれらの前駆体として供することができる。本実施形態の焼結体又は仮焼体の積層体は、歯科材料として用いることができる。

次に、本実施形態の各積層体（具体的には、焼結体、仮焼体、成形体）の製造方法について、以下説明する。

[0073] （焼結体及び仮焼体の製造方法）

本実施形態の焼結体の製造方法としては、以下のとおりである。

安定化元素含有ジルコニアと、着色元素を含有する場合は着色元素とを含むジルコニアの原料粉末からなる粉末組成物層が3層以上積層された、成形体を1200℃以上1600℃以下で焼結する工程、を有する、焼結体の製造方法である。

また、本実施形態の焼結体の別の製造方法としては、以下のとおりである。

安定化元素含有ジルコニアと、着色元素を含有する場合は着色元素とを含むジルコニアの原料粉末からなる粉末組成物層が3層以上積層された、成形体を800℃以上1200℃未満で仮焼して仮焼体を得る工程、及び仮焼体を1200℃以上1600℃以下で焼結する工程、を有する、焼結体の製造方法である。

[0074] また、本実施形態の仮焼体の製造方法としては、以下のとおりである。

安定化元素含有ジルコニアと、着色元素を含有する場合は着色元素とを

含むジルコニアの原料粉末からなる粉末組成物層が3層以上積層された、成形体を800℃以上1200℃未満で仮焼する工程、を有する、仮焼体の製造方法である。

[0075] 上記焼結体や上記仮焼体を製造するために作製する成形体の製造方法としては、以下のとおりである。

安定化元素含有ジルコニアと、着色元素を含有する場合は着色元素とを含むジルコニアの原料粉末からなる粉末組成物層を3層以上積層し成形体を作製する工程、を有する、成形体の製造方法である。

なお、本明細書において、上記粉末組成物層は、成形体層ともいう。

[0076] 本実施形態の製造方法に供する成形体について、以下、上述の焼結体と異なる主な点について説明する。

本実施形態の製造方法に供する成形体は、安定化元素含有ジルコニアの原料粉末からなる粉末組成物層、あるいは着色元素を含有する場合は、安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有するジルコニアの原料粉末からなる粉末組成物層、を3層以上積層してなる。

[0077] 成形体は、粉末組成物層を積層してなる積層体であり、成形体は、仮焼体又は焼結体の前駆体として供することができる。

成形体は、ジルコニア層を有する代わりに、安定化元素含有ジルコニアの粉末組成物からなる粉末組成物層、あるいは着色元素を含有する場合は、安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有する粉末組成物からなる粉末組成物層（以下、これらの粉末組成物層をまとめて単に「粉末層」ともいう。）を有する。

図1又は図2で示した積層構造、と同等な構造を有する。

従って、成形体は、安定化元素を含有するジルコニアの粉末を含有する層、を3以上備えた積層体、とみなすこともできる。成形体において、安定化元素及び着色元素は、ジルコニアに固溶した状態であってもよく、酸化物又はその前駆体の状態であってもよい。前駆体として、硫化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物及びオキシ水酸化物の群から選ばれる1以上、更には

塩化物、水酸化物、オキシ水酸化物の群から選ばれる1以上、が例示できる。また、着色元素は少なくとも酸化物を含むことが好ましい。

[0078] 粉末層に含まれるジルコニアは、ジルコニアゾルが熱処理されたジルコニアであることが好ましく、ジルコニウム化合物の加水分解で得られたジルコニアゾルが熱処理されたジルコニアであることがより好ましく、オキシ塩化ジルコニウムが加水分解したジルコニアゾルが熱処理されたジルコニアであることが更に好ましい。

[0079] 粉末層に含まれるジルコニアはジルコニア粉末であることが好ましい。ジルコニア粉末は、平均粒子径の下限値が $0.3\mu\text{m}$ 以上又は $0.4\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、平均粒子径の上限値が $0.7\mu\text{m}$ 以下又は $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、ジルコニア粉末の平均粒子径は、例えば、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $0.7\mu\text{m}$ 以下、又は、 $0.4\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0080] ジルコニア粉末は、BET比表面積が $7.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。BET比表面積がこの範囲未満であると、焼結速度が遅くなりすぎ、一方、BET比表面積がこの範囲を超えると、焼結速度が速くなりすぎる。いずれの場合にも常圧焼結、特に大気焼結、において緻密化しにくくなる。昇温速度の速い焼結を適用した場合であっても緻密化が促進される傾向があるため、BET比表面積の下限値は $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $9\text{m}^2/\text{g}$ 以上、又は、 $9.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、BET比表面積の上限値は $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $13\text{m}^2/\text{g}$ 以下、又は、 $11\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、ジルコニア粉末のBET比表面積は、例えば、 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $9\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $13\text{m}^2/\text{g}$ 以下、又は、 $9.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $11\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

本実施形態において、BET比表面積は、JIS R 1626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、BET 5 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。

[0081] [BET 比表面積の測定条件]

吸着媒体 : N_2

吸着温度 : $-196^{\circ}C$

前処理条件 : 大気中、 $250^{\circ}C$ で1時間以上の脱気処理

BET 比表面積は、一般的な装置（例えば、トライスターⅡ 3020、島津製作所社製）を使用して測定することができる。

[0082] 粉末層に含まれる着色元素は、ジルコニア粉末と混合された状態及びジルコニアに固溶した状態の少なくともいずれかであることが好ましい。また、着色元素粉末とジルコニア粉末とが混合された状態であってもよい。

[0083] 成形体は結合剤を含んでもよい。結合剤を含むことで、成形体の保形性が高くなる。成形体を含む結合剤は、セラミックスの成形に使用される公知のものを使用することができ、有機結合剤であることが好ましい。有機結合剤として、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系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系樹脂の1種以上であり、より好ましくはアクリル系樹脂である。本実施形態において、アクリル系樹脂は、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。具体的なアクリル系樹脂として、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。具体的なアクリル系樹脂の結合剤として、セラミックス粉末用に使用されるアクリル系樹脂、更にはAS-1100、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）が例示できる。

[0084] 第1の粉末層に含まれる安定化元素含有ジルコニアの安定化元素の含有量、第2の粉末層に含まれる安定化元素含有ジルコニアの安定化元素の含有量、及び、第3の粉末層に含まれる安定化元素含有ジルコニアの安定化元素の

含有量は、それぞれ上述した、第1層、第2層、及び第3層（中間層）の安定化元素含有量と同じであればよい。

成形体における各粉末層の安定化元素及び着色元素の含有量は任意であるが、上述の本実施形態の焼結体と同様であればよい。

[0085] 各粉末層が結合剤を含有する場合、成形時の欠陥を抑制する観点から、各粉末層の結合剤の含有量は、下限値が1.5質量%以上、1.5質量%以上、2.0質量%以上又は2.5質量%以上であることが好ましく、上限値が、8.0質量%以下、6.0質量%以下又は5.5質量%以下であることが好ましい。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、各粉末層の結合剤の含有量は、例えば、1.5質量%以上8.0質量%以下、2.0質量%以上6.0質量%以下、又は、2.5質量%以上5.5質量%以下であることが好ましい。

結合剤の含有量は、粉末層中の粉末組成物から結合剤を除いたものの質量に対する結合剤の質量割合（ $\{\text{結合剤} / (\text{粉末組成物} - \text{結合剤})\} \times 100$ ）であり、粉末組成物の製造にあたり、結合剤以外の粉末組成物の構成成分（例えば、酸化物換算した安定化元素、ジルコニア及びアルミナ）の合計質量を求めた後、これに対する目的とする結合剤の質量割合を求め、粉末組成物を製造することが挙げられる。

[0086] 操作性の観点から、粉末層に含まれる粉末組成物は、ジルコニア粉末、着色元素を含有する場合には着色元素、及び結合剤を含有する場合には結合剤が造粒された状態の粉末（以下、「造粒粉末」ともいう。）であることが好ましく、噴霧乾燥等によって顆粒状に造粒された造粒粉末（以下、「粉末顆粒」ともいう。）であることがより好ましい。

造粒粉末の粒子径は任意であるが、平均凝集径（以下、「平均顆粒径」ともいう。）として、下限値が1 μm 以上、又は5 μm 以上が例示でき、上限値が150 μm 以下、100 μm 以下、50 μm 以下又は30 μm 以下が例示できる。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、造粒粉末の粒子径は、平均凝集径として、1 μm 以上150 μm 以下、1

μm 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下、又は、 $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下が例示できる。別の実施形態として $20\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下が例示できる。

本実施形態において、平均凝集径は体積粒度分布測定における累積 50% に相当する径である。体積粒度分布は汎用の装置（例えば、MT31001、マイクロトラック・ベル社製）により、測定することができる値であり、球形近似した粒子の体積径である。

前処理として、測定に先立ち、造粒粉末を目開き $125\mu\text{m}$ の篩により篩分けし、篩を通過した造粒粉末について測定すればよい。

[0087] 成形体は、少なくとも、正方晶又は立方晶を主相とするジルコニアを含む粉末層を含むことが好ましい。

[0088] 成形体は、反りが 1.0mm 以下、 0.3mm 以下、 0.2mm 以下、 0.1mm 以下又は 0.05mm 以下であることが好ましい。成形体は反りを有さない（反りが 0mm であること）が好ましいが、ゲージで測定できない程度の反りを有していてもよい（反りが 0mm 以上）。成形体は反りが 0mm を超え、更には 0.01mm 以上であることが例示できる。反りは 0.06mm 以下、更には 0.05mm 以下、また更には測定限界以下（ 0.03mm 未満）であることが好ましい。成形体の反りは、 0mm 以上 0.06mm 以下、 0mm 以上 0.05mm 以下、 0mm 以上 0.03mm 未満、 0mm 超 0.03mm 未満であることが挙げられる。

成形体は、変形量が 1.0 以下、 0.5 以下、 0.2 以下又は 0.15 以下であることが好ましい。変形量は 0 以上、更には 0.01 以上、また更には 0.05 以上であることが例示できる。変形量は 0 以上 1.0 以下、 0 以上 0.15 以下、 0.01 以上 1.0 以下、又は、 0.05 以上 0.2 以下であればよい。

[0089] 成形体は、密度の下限値が $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上又は $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが例示でき、密度の上限値が $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下又は $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが例示できる。これらの上限値と下限値はいかなる組合

せでもよい。したがって、成形体の密度は、 2.4 g/cm^3 以上 3.7 g/cm^3 以下、又は、 3.1 g/cm^3 以上 3.5 g/cm^3 以下であることが例示できる。この範囲の密度は、相対密度は40%～60%に相当する。なお、成形体の密度は仮焼体の密度と同程度となる場合もありうる。

成形体の密度は、質量測定により求まる質量、及び、寸法測定により求まる体積から求められる。

[0090] 成形体に含まれるジルコニアの粉末組成物層（成形体層）の色調は、これを焼結して得られる焼結体（焼結体層）と異なってもよく、色調の変化を有さなくてもよい。

成形体及び各粉末層は不透明であり、全光線透過率が0%であるが、測定誤差を考慮した場合、全光線透過率が0%以上0.2%以下であることが例示できる。

[0091] 成形体は、仮焼又は焼結時に供する際の割れや欠けが生じない程度の強度を有していればよい。

[0092] 成形体は、粉末組成物を積層させ、これを成形することで得られる。各粉末組成物は、公知の方法でジルコニア粉末と結合剤を含有する場合には結合剤とを所望する任意の割合で混合することで得られる。成形は加圧成形であることが好ましい。例えば、最下層に対応する組成を有する粉末組成物を成形型に充填し、最下層とする。その後、最下層に隣接する層の組成に対応する組成を有する粉末組成物を、最下層の上に充填する。3層以上の粉末層が積層した構造を有する成形体とする場合、同様な操作を繰返し、必要な粉末組成物を積層させればよい。最上層の組成に対応する組成を有する粉末組成物を充填した後、任意の圧力で一軸加圧成形して予備成形体を得、これをCIP処理することで、成形体を得られる。積層時は、振動機を使用した振動等、層間に混合層を形成させる振動を与える必要はない。また、一軸加圧成形は、最上層に対応する組成を有する粉末組成物の充填後に行うことが好ましく、最上層に対応する組成を有する粉末組成物を充填する前の加圧は行わないことが好ましい。

[0093] 一軸加圧成形の成形圧は15MPa以上200MPa以下であることが好ましく、18MPa以上100MPa以下であることがより好ましい。一軸加圧成形は、成形圧が高くなるに伴い、成形体の反りが抑制される傾向がある。CIP処理の圧力は、成形圧98MPa以上392MPa以下が挙げられる。

[0094] 成形体を焼結温度未満の温度で処理することで、成形体が仮焼体となる。仮焼方法及び仮焼条件は公知の方法を使用することができる。

仮焼時の保持温度（以下、「仮焼温度」ともいう。）としては、下限値が800℃以上、900℃以上又は950℃以上が挙げられ、上限値が1200℃未満、1150℃以下又は1100℃以下が挙げられる。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、仮焼温度は、例えば、800℃以上1200℃未満、好ましくは900℃以上1150℃以下、より好ましくは950℃以上1100℃以下が挙げられる。

仮焼温度における保持時間（以下、「仮焼時間」ともいう。）は、仮焼に供する成形体の大きさや、仮焼炉の特性などにより適宜設定すればよいが、下限値が好ましくは0.5時間以上、より好ましくは0.5時間以上であり、上限値が好ましくは5時間以下、より好ましくは3時間以下である。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、仮焼時間は、例えば、0.5時間以上5時間以下、又は、0.5時間以上3時間以下である。

なお、上昇させる温度、その際の温度上昇率、及び上昇させた温度での保持時間を複数段階に分けて、温度上昇させてもよい。

例えば、室温から300℃まで15℃/時間、300℃で5時間保持、300℃から700℃まで15℃/時間、700℃で1時間保持、700℃から1000℃まで50℃/時間、1000℃で2時間保持のような条件で仮焼させてもよい。

仮焼工程における雰囲気（以下、「仮焼雰囲気」ともいう。）は、還元性雰囲気以外の雰囲気であることが好ましく、酸素雰囲気又は大気雰囲気の少

なくともいずれかであることがより好ましく、大気雰囲気であることが更に好ましい。

[0095] 本実施形態の製造方法では、成形体及び仮焼体のいずれか（以下、これらをまとめて「成形体等」ともいう。）を、 1200°C 以上 1600°C 以下で処理する。これにより成形体等が焼結体となる。焼結に先立ち、成形体等を任意の形状に加工してもよい。

焼結方法及び焼結条件は公知の方法を使用することができる。焼結方法として常圧焼結、HIP処理、SPS及び真空焼結の群から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。工業的な焼結方法として汎用されているため、焼結方法は好ましくは常圧焼結、より好ましくは大気雰囲気下の常圧焼結である。焼結方法は常圧焼結のみであることが好ましく、常圧焼結後の加圧焼結を行わないことがより好ましい。これにより、焼結体を、常圧焼結体として得ることができる。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、単に加熱することによって焼結する方法である。

[0096] 焼結時の保持温度（以下、「焼結温度」ともいう。）は、下限値が 1200°C 以上であり、 1300°C 以上、 1400°C 以上、 1430°C 以上又は 1480°C 以上であることが好ましく、上限値が 1650°C 以下であり、好ましくは 1580°C 以下、 1560°C 以下、 1560°C 以下又は 1560°C 以下である。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、焼結温度は、例えば、 1200°C 以上 1650°C 以下、 1300°C 以上 1580°C 以下、 1400°C 以上 1560°C 以下、 1430°C 以上 1560°C 以下、又は、 1480°C 以上 1560°C 以下である。別の実施形態において、焼結温度は 1450°C 以上 1650°C 以下であり、好ましくは 1500°C 以上 1650°C 以下、より好ましくは 1550°C 以上 1650°C 以下である。

焼結温度までの昇温速度としては、下限値が $50^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以上が挙げられ、 $100^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以上又は $150^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以上であり、上限値が $800^{\circ}\text{C}/\text{時間}$

時間以下又は700℃/時間以下である。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、焼結温度までの昇温速度は、例えば、50℃/時間以上800℃/時間以下、100℃/時間以上800℃/時間以下、150℃/時間以上800℃/時間以下、又は150℃/時間以上700℃/時間以下である。

焼結温度での保持時間（以下、「焼結時間」ともいう。）としては、焼結温度や、成形体等の大きさや焼結炉の特性により異なるが、好ましくは、下限値が1時間以上であり、上限値が5時間以下、3時間以下又は2時間以下である。これらの上限値と下限値はいかなる組合せでもよい。したがって、焼結時間は、例えば、1時間以上5時間以下、より好ましくは1時間以上3時間以下、更に好ましくは1時間以上2時間以下である。

例えば、室温から1500℃まで100℃/時間、1500℃で2時間保持のような条件で焼結させてもよい。

焼結の雰囲気（以下、「焼結雰囲気」ともいう。）は、還元性雰囲気以外の雰囲気であることが好ましく、酸素雰囲気及び大気雰囲気の少なくともいずれかであることがより好ましく、大気雰囲気であることが更に好ましい。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％程度であることが例示できる。

焼結工程における好ましい焼結条件として、大気雰囲気下の常圧焼結、が挙げられる。

実施例

[0097] 以下、本開示を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本開示はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

[0098] (BET比表面積)

BET比表面積は、自動比表面積自動測定装置（装置名：トライスターⅠ 3020、島津製作所社製）を使用し、JIS R 1626に準じ、BET5点法により測定した。測定条件は以下のとおりである。

吸着媒体 : N₂

吸着温度 : -196°C

前処理条件 : 大気雰囲気、 250°C で1時間以上の脱気処理

[0099] (平均顆粒径)

平均顆粒径は、マイクロトラック粒度分布計（装置名：MT3100II、マイクロトラック・ベル社製）を使用し、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定により測定した。測定条件は以下のとおりである。

光源 : 半導体レーザー（波長： 780nm ）

電圧 : 3mW

ジルコニアの屈折率 : 2.17

計算モード : MT3000

前処理として、測定に先立ち、造粒粉末を目開き $125\mu\text{m}$ の篩により篩分け、篩を通過した造粒粉末を測定した。

[0100] (反り及び変形量)

円板形状の成形体、仮焼体又は焼結体を測定試料とし、以下の式（3）から、それぞれの変形量を求めた。

$$\text{変形量} = (\text{反り} : \text{mm}) / (\text{寸法} : \text{mm}) \times 100 \cdots (3)$$

[0101] 変形量の求め方について、さらに詳しく説明する。

積層体の作製条件は次のとおりである。

[積層体]

金型径： $\Phi 110\text{mm}$

粉末質量： 470g （積層粉末の総質量）

成形圧：一軸プレス成形： 49MPa + CIP処理： 196MPa

成形工程：1番目の層を形成する原料粉末を金型に投入→ならす→2番目の層を形成する原料粉末を金型に投入→ならす→（以降繰り返す）→一軸プレス成形→CIP処理

[0102] 上記積層体の作製において、一軸プレス成形の成形工程を模式的に表した図を図8に、またCIP処理の成形工程を模式的に表した図を図9に示す。

図8では、（a）金型（82）に粉末組成物（81）を投入し→（b）粉

末組成物をならし→(c) (2番目の層も同様に形成し、以降繰り返す)、
(d) 一軸プレス成形(83)にて、粉末組成物を加圧する様子を示す。

図9では、一軸プレス成形された粉末(積層体)(91)を、高圧容器内に入れ、高圧容器内に溶媒(92)を満たし、粉末を等方的に加圧する様子(CIP処理)を示す。

[0103] CIP処理を経ることにより、反り及び変形量測定用の成形体を得た。

上記成形体に対し、下記条件の仮焼を行い、反り及び変形量測定用の仮焼体を得た。

上記成形体に対し、下記条件の仮焼及び焼結を行い、反り及び変形量測定用の焼結体を得た。

[仮焼・焼結条件]

仮焼：室温から300℃まで15℃/時間、300℃で5時間保持、300℃から700℃まで15℃/時間、700℃で1時間保持、700℃から1000℃まで50℃/時間、1000℃で2時間保持、その後炉内冷却した。

焼結：室温から1500℃まで100℃/時間、1500℃で2時間保持、その後炉内冷却した。

[0104] 成形体、仮焼体、及び焼結体それぞれの積層体に対して、反りの測定は、図5に示した測定法により行った。測定試料の凸部が水平板に接するように測定試料を配置した。水平板と底面の間に形成された空隙にゲージ(製品名：75A19、永井ゲージ製作所社製)を挿入して、反りを測定した。測定は、水平板上と平行に配置したゲージを、水平板と測定試料の底面との間に形成された空隙に挿入し、当該空隙に挿入できたゲージの最大の厚みとなるゲージ厚を計ることで行い、当該ゲージ厚を反りとした。なお、反りは、単体のゲージ又はゲージの組合せることによって、ゲージ厚0.03mmから0.01mm刻みで順次測定した。

測定試料の寸法は、ノギスを使用して上端の直径及び下端の直径を各4点ずつ測定し、上下端の直径の平均値を求めた。

[0105] (ジルコニア粉末A1)

市販のジルコニア粉末Z p e x S m i l e (T O S O H社製)をジルコニア粉末A1として使用した。

[0106] ジルコニア粉末A1を49MPaの圧力で一軸加圧プレス成形及び圧力196MPaでCIP処理して、ジルコニア粉末A1の粉末層(成形体層)を得た。

得られた粉末層(成形体層)を、下記条件で仮焼・焼結することにより、ジルコニア層(焼結体層)を得た。

[仮焼・焼結条件]

仮焼：室温から300℃まで15℃/時間、300℃で5時間保持、300℃から700℃まで15℃/時間、700℃で1時間保持、700℃から1000℃まで50℃/時間、1000℃で2時間保持、その後炉内冷却した。

焼結：室温から1500℃まで100℃/時間、1500℃で2時間保持、その後炉内冷却した。

[0107] ジルコニア粉末A1のジルコニア層(焼結体層)に対して、下記方法により、三点曲げ強度(MPa)、全光線透過率(%)、色調(L*、a*及びb*)を測定した。

[0108] <三点曲げ強度(MPa)>

三点曲げ強度の測定は、上述したとおり図6に示した測定法により行った。

[0109] <全光線透過率(%)>

JIS K 7361の方法に準じた方法によって、試料の全光線透過率を測定した。標準光源D65を測定試料に照射し、当該測定試料を透過した光束を積分球によって検出することによって、全光線透過率を測定した。測定には一般的なヘーズメーター(装置名：ヘーズメーターNDH4000、NIPPON DENSO K U製)を使用した。

測定試料として、焼結体の任意の個所を水平方向に切り出した後、当該試

料の両面を鏡面研磨し、試料厚み 1.0 ± 0.1 mm 及び表面粗さ (R_a) を $0.02 \mu\text{m}$ 以下とした。

[0110] $\langle L^*, a^*$ 及び $b^* \rangle$

色色差計（装置名：ZE6000、日本電色工業社製）を使用して色調を測定した。測定条件は以下のとおりである。

色調及び C^* の具体的な測定条件としては、測定試料の上にゼロ校正ボックスを配置して測定する方法（いわゆる黒バック測定）において、以下の条件で行った。

光源 : D65 光源

視野角 : 2°

測定方式 : SCI

焼結体試料は、焼結体の任意の個所を水平方向に切り出した後、当該試料の測定面を鏡面研磨し、試料厚みを 2.8 ± 0.1 mm 及び表面粗さ (R_a) を $0.02 \mu\text{m}$ 以下とした。

[0111] ジルコニア粉末 A1 を用いたジルコニア層（焼結体層）に対する特性の評価結果を表 1 - 2 に示す。

[0112] （ジルコニア粉末 A2）

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解して水和ジルコニアゾルを得た。イットリウム濃度が Y_2O_3 換算で $5.05 \text{ mol}\%$ となるように塩化イットリウム、及び、エルビウム濃度が Er_2O_3 換算で $0.15 \text{ mol}\%$ となるように酸化エルビウムを当該水和ジルコニアゾルに添加した後に、これを 180°C で乾燥した。乾燥後のジルコニアゾルを 1160°C で 2 時間焼成した後、純水で水洗し、大気中、 110°C で乾燥した。これに α -アルミナ、酸化物着色元素として酸化鉄及び純水を混合してスラリーとし、これをボールミルで 22 時間処理することで、アルミナを $0.05 \text{ 質量}\%$ 及び、酸化物着色元素として酸化鉄換算で鉄を $0.085 \text{ 質量}\%$ 含み、残部が $5.05 \text{ mol}\%$ イットリウム及び $0.15 \text{ mol}\%$ エルビウム含有ジルコニアからなる粉末を含むスラリーを得た。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℃で噴霧乾燥することで、ジルコニア粉末A2を得た。

得られたジルコニア粉末は、BET比表面積が10.1 m²/g及び平均顆粒径が44 μmであった。

[0113] (ジルコニア粉末A3乃至A6)

1130℃で焼成したこと、並びに、表1-1に示す組成となるように塩化イットリウム、酸化エルビウムα-アルミナ及び酸化鉄をそれぞれ使用したこと以外は、ジルコニア粉末A2と同様な方法で、それぞれ、ジルコニア粉末A3乃至A6を得た。

ジルコニア粉末A1乃至A6の組成を表1-1に示す。

[0114] 上記(ジルコニア粉末A1)の欄に記載したと同様な方法により、ジルコニア粉末A2乃至A6をそれぞれ用いたジルコニア層(焼結体層)を作製し、該ジルコニア層(焼結体層)の特性を評価した。評価結果を表1-2に示す。

[0115] (ジルコニア粉末B1)

市販のジルコニア粉末Zpex4(TOSOH社製)をジルコニア粉末B1として使用した。

[0116] (ジルコニア粉末C1)

市販のジルコニア粉末Zpex(TOSOH社製)をジルコニア粉末C1として使用した。

[0117] (ジルコニア粉末B2～B11、C2～C4)

ジルコニア粉末A2に対し、安定化元素の種類及び含有量、着色元素の種類及び含有量を表1-1に示すように変更した以外は、ジルコニア粉末A2と同様な方法で表1-1の組成を有するジルコニア粉末B2～B11、及びC2～C4を作製した。

[0118] (ジルコニア粉末B8乃至B11)

1125℃で焼成したこと、並びに、表1-1に示す組成となるように塩

化イットリウム、酸化エルビウム、 α -アルミナ、酸化鉄、四三酸化コバルト及び酸化チタンをそれぞれ使用したこと以外は、ジルコニア粉末A 2と同様な方法で、それぞれ、ジルコニア粉末B 8乃至B 11を作製した。

ジルコニア粉末B 1～B 11、及びC 1～C 4に対しても、これらの粉末を用いた焼結体層を作製し、該焼結体層の特性を評価した。評価結果を表1－2に示す。なお、表1－2におけるppmは質量ppmである。

[0119] [表1-1]

粉末番号	粉末物性												
	安定化元素(mol%)				着色元素(ppm)								
	Y ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Er ₂ O ₃	Y+Tb+Er	Fe ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Co ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄	Er ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃ (wt%)	BET (m ² /g)	平均 顆粒径 (μm)
A1	5.50			5.50							0.05	10.0	44
A2	5.05		0.15	5.20	850				4500		0.05	10.1	44
A3	5.20			5.20							0.00	10.5	45
A4	4.90		0.13	5.30	656				3920		0.00	10.5	45
A5	5.20			5.20							0.05	10.5	45
A6	4.90		0.13	5.30	656				3920		0.05	10.5	45
B1	4.00			4.00							0.05	10.0	44
B2	3.80		0.10	3.90	700				3004		0.05	10.1	44
B3	3.63		0.18	3.81	1280		28		5403		0.05	10.0	44
B4	3.81	0.005	0.12	3.94		300	20		3500	100	0.05	10.1	44
B5	3.57	0.012	0.37	3.95		500	50		4500	250	0.05	10.0	44
B6	3.82	0.005	0.10	3.93		300		3	3000		0.05	10.1	44
B7	3.62	0.021	0.31	3.95		1200		22	9300		0.05	10.0	44
B8	3.84		0.12	3.96	730				3627	3103	0.05	10.4	45
B9	3.72		0.26	3.98	1412		32		7839	6161	0.05	10.5	45
B10	3.84		0.12	3.96	700				3861		0.05	10.2	45
B11	3.72		0.26	3.98	1280		32		3604		0.05	10.3	45
C1	3.00			3.00							0.05	13.0	44
C2	2.84		0.17	3.01	1600		27		5003		0.05	12.9	44
C3	2.96		0.03	2.99	1600		53		1000		0.05	13.0	44
C4	3.00			3.00							0.00	14.0	44

[0120]

[表1-2]

粉末番号	焼結体層の特性				
	三点曲げ 強度	全光線 透過率	色調		
	(MPa)	(%)	L*	a*	b*
A1	651	49	82.1	-0.1	1.6
A2	632	42	56.7	0.7	13.2
A3	820	48	82.4	-0.3	1.8
A4	860	42	56.9	1.5	13.1
A5	834	48	82.4	-0.3	1.8
A6	864	42	56.9	1.5	13.1
B1	1097	45	74.4	1.0	-0.6
B2	1105	39	64.8	-0.6	13.8
B3	1112	28	56.9	2.5	18.9
B4	1078	39	65.4	-0.1	9.1
B5	1069	28	55.5	3.1	16.4
B6	1072	38	64.5	-0.5	15.2
B7	1105	26	54.6	2.9	15.9
B8	1120	39	65.8	-0.7	13.8
B9	1095	28	58.1	2.1	19.2
B10	1114	39	65.2	-0.2	13.3
B11	1118	28	57.5	2.7	18.9
C1	1148	42	97.6	1.2	3.5
C2	1155	23	57.9	5.5	21.4
C3	1144	19	55.8	4.6	20.1
C4	1020	18	89.6	0.6	8.8

[0121] (各ジルコニア粉末を用いた層の収縮率測定)

上記ジルコニア粉末A 1～A 6、B 1～B 1 1、及びC 1～C 4のそれぞれの粉末を用いて、下記条件に従い、粉末層（成形体層）、ジルコニア組成物層（仮焼体層）、及びジルコニア層（焼結体層）の各サンプル層を作製し、これらの収縮率を測定した。

[収縮率測定用サンプル層]

金型径：Φ 2 5 m m

粉末質量：4 g

成形圧：一軸プレス成形：4 9 M P a + C I P 処理：1 9 6 M P a

成形工程：評価に供する原料粉末を金型に投入→ならす→一軸プレス成形→C I P 処理

[0122] サンプル層の作製は、上述したように図3及び図4に示した成形工程により行った。

得られた粉末層（粉末組成物層）からなる成形体層のサンプル層に対し、下記の条件で仮焼し、ジルコニア組成物層（仮焼体層）のサンプル層を得た。該ジルコニア組成物層（仮焼体層）のサンプル層に対し、下記の条件で焼結し、ジルコニア層（焼結体層）のサンプル層を得た。

[仮焼・焼結条件]

仮焼：室温から3 0 0℃まで1 5℃／時間、3 0 0℃で5時間保持、3 0 0℃から7 0 0℃まで1 5℃／時間、7 0 0℃で1時間保持、7 0 0℃から1 0 0 0℃まで5 0℃／時間、1 0 0 0℃で2時間保持、その後炉内冷却する。

焼結：室温から1 5 0 0℃まで1 0 0℃／時間、1 5 0 0℃で2時間保持、その後炉内冷却する。

[0123] 上述のようにして得られた各サンプル層に対して、収縮率の測定を行った。

[収縮率の評価法]

ノギスで収縮率測定用サンプルの直径（以下、「サンプル直径」ともいう

。)を計測した。サンプル直径は、ノギスを使用して、収縮率測定用サンプルの直径を各4点ずつ測定し、測定した値の平均値をもってサンプル直径とした。

以下の式(1)から、収縮率を算出した。

$$\cdot \text{収縮率}(\%) = \{ (\text{金型径} : \Phi 25 \text{ mm} - \text{サンプル直径}) / \text{金型径} : \Phi 25 \text{ mm} \} \times 100 \cdots (1)$$

[0124] ジルコニア粉末A1～A6、B1～B11、及びC1～C4のそれぞれの粉末を用いて作製した、粉末層(成形体層)、ジルコニア組成物層(仮焼体層)、及びジルコニア層(焼結体層)の各サンプル層における収縮率の測定結果を、表2に示す。

[0125]

[表2]

粉末番号	収縮率(%)		
	成形体層	仮焼体層	焼結体層
A1	3.81	4.33	22.43
A2	3.79	5.10	22.45
A3	3.83	4.35	22.44
A4	3.82	4.36	22.44
A5	3.81	4.39	22.44
A6	3.81	4.47	22.44
B1	3.80	4.30	22.40
B2	3.79	4.71	22.45
B3	3.79	4.69	22.47
B4	3.79	4.33	22.44
B5	3.79	4.30	22.42
B6	3.79	4.33	22.44
B7	3.79	4.32	22.42
B8	3.81	4.33	22.45
B9	3.81	4.35	22.44
B10	3.81	4.39	22.44
B11	3.81	4.47	22.44
C1	3.62	5.21	22.88
C2	3.62	6.19	22.93
C3	3.55	6.20	22.93
C4	4.11	5.36	24.32

[0126] 実施例 1
(成形体)

内径110mmの金型に、仮焼体としたときの層厚が1mmになる量(21g)のジルコニア粉末A1を充てんした後、金型をタッピングし(i)番目の粉末層(図2中の第1層(21)に対応)とした。(i)番目の粉末層の上に、仮焼体としたときの層厚が10mmになる量(214g)のジルコニア粉末A2を充てんした後、金型をタッピングし(ii)番目の粉末層(図2中の第3層(23)に対応)とした。(ii)番目の粉末層の上に、仮焼体としたときの層厚が10mmになる量(214g)のジルコニア粉末C3を充てんした後、金型をタッピングし(iii)番目の粉末層(図2中の第4層(24)に対応)とした。(iii)番目の粉末層の上に、仮焼体としたときの層厚が1mmになる量(21g)のジルコニア粉末A1を充てんした後、金型をタッピングし(iv)番目の粉末層(図2中の第2層(22)に対応)とした。その後、(i)番目の粉末層～(iv)番目の粉末層の充填物に対し、98MPaの圧力で一軸加圧プレス成形を行った。その後、圧力196MPaでCIP処理して4層からなる積層体を得、これを本実施例に係る成形体とした。

(仮焼体)

成形体を、下記仮焼条件で仮焼し、積層体を得、本実施例に係る仮焼体とした。

[仮焼条件]

仮焼：室温から300℃まで15℃/時間、300℃で5時間保持、300℃から700℃まで15℃/時間、700℃で1時間保持、700℃から1000℃まで50℃/時間、1000℃で2時間保持、その後炉内冷却した。

(焼結体)

仮焼体を下記焼結条件で焼成し、積層体を得、本実施例に係る焼結体とした。

[焼結条件]

焼結：室温から1500℃まで100℃/時間、1500℃で2時間保持

、その後炉内冷却した。

[0127] 実施例 1 で用いた粉末の種類や粉末の積層順番、及び実施例 1 の条件を表 3-1 に示し、評価結果を表 3-2-1 に示す。実施例 1 の焼結体の反りの測定結果は、測定限界 (0.03 mm) 未満であった。

尚、表 3-2-1 と表 3-2-2 とを合わせて、表 3-2 ともいう。

[0128] (実施例 2 ~ 10)

実施例 1 に対し、用いる粉末の種類、及び用いた粉末の積層順番を表 3-1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様な方法で表 3-1 に示す積層体を作製した。評価結果を下記表 3-2 に示す。

[0129]

[表3-1]

実施例	粉末 番号	粉末物性					条件	
		安定化元素(mol%)						
		Y	Tb	Er	Y+Tb+Er	最上層-最下層	仮焼体厚 (mm)	金型径 (mm)
1	A1	5.50			5.50	0.0	1	110
	A2	5.05		0.15	5.20		10	
	C3	2.96		0.03	2.99		10	
	A1	5.50			5.50		1	
2	A1	5.50			5.50	0.0	4	110
	A2	5.05		0.15	5.20		10	
	C3	2.96		0.03	2.99		10	
	A1	5.50			5.50		4	
3	A1	5.50			5.50	0.0	8	110
	C1	3.00			3.00		8	
	A1	5.50			5.50		8	
4	A1	5.50			5.50	1.50	4	110
	A2	5.05		0.15	5.20		10	
	C3	2.96		0.03	2.99		10	
	B1	4.00			4.00		4	
5	A1	5.50			5.50	1.69	4	110
	A2	5.05		0.15	5.20		4	
	B2	3.80		0.10	3.90		5	
	B3	3.63		0.18	3.81		5	
6	A1	5.50			5.50	1.55	4	110
	A2	5.05		0.15	5.20		4	
	B4	3.81	0.005	0.12	3.94		5	
	B5	3.57	0.012	0.37	3.95		5	
7	A1	5.50			5.50	1.55	4	110
	A2	5.05		0.15	5.20		4	
	B6	3.82	0.005	0.10	3.93		5	
	B7	3.62	0.021	0.31	3.95		5	
8	A3	5.20			5.20	1.22	4	110
	A4	4.90		0.13	5.03		4	
	B8	3.84		0.12	3.96		5	
	B9	3.72		0.26	3.98		5	
9	A5	5.20			5.20	1.22	4	110
	A6	4.90		0.13	5.03		4	
	B8	3.84		0.12	3.96		5	
	B9	3.72		0.26	3.98		5	
10	A3	5.20			5.20	1.22	4	110
	A4	4.90		0.13	5.03		4	
	B10	3.84		0.12	3.96		5	
	B11	3.72		0.26	3.98		5	

[0130] [表3-2-1]

実施例	粉末番号	特性														
		直径(mm)			反り(mm)			変形量			収縮率(%)			収縮率差(%):最上層-最下層		
		成形	仮焼	焼結	成形	仮焼	焼結	成形	仮焼	焼結	成形	仮焼	焼結	成形	仮焼	焼結
1	A1	105.9	104.5	85.2	0.03 未満	0.15	0.03 未満	0.03 未満	0.14	0.04 未満	3.81	4.33	22.43	0.00	0.00	0.00
	A2										3.79	5.10	22.45			25.4
	C3										3.55	6.20	22.93			0.9
	A1										3.81	4.33	22.43			26.3
2	A1	105.9	104.5	85.2	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.04 未満	3.81	4.33	22.43	0.00	0.00	0.00
	A2										3.79	5.10	22.45			25.4
	C3										3.55	6.20	22.93			0.9
	A1										3.81	4.33	22.43			26.3
3	A1	105.9	104.9	85.2	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.04 未満	3.81	4.33	22.43	0.00	0.00	0.00
	C1										3.62	5.21	22.88			15.5
	A1										3.81	4.33	22.43			15.5
4	A1	105.9	104.5	85.2	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.04 未満	3.81	4.33	22.43	0.01	0.03	0.03
	A2										3.79	5.10	22.45			25.4
	C3										3.55	6.20	22.93			0.9
	B1										3.80	4.30	22.40			18.6
5	A1	105.8	104.8	85.3	0.03 未満	0.31	0.03 未満	0.03 未満	0.30	0.04 未満	3.81	4.33	22.43	0.02	0.36	0.04
	A2										3.79	5.10	22.42			25.4
	B2										3.79	4.71	22.45			8.1
	B3										3.79	4.69	22.47			7.9

[0131] [表3-2-2]

実施例	粉末番号	特性																
		直径(mm)			反り(mm)			変形量			収縮率(%)			収縮率差(%):最上層-最下層			色調差	
		成形	仮焼	焼結	成形	仮焼	焼結	成形	仮焼	焼結	成形	仮焼	焼結	成形	仮焼	焼結	ΔL°	ΔC°
6	A1																	
	A2	105.8	105.3	85.3	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.04 未満	3.81	4.33	22.43	0.02	0.03	0.01	25.4	11.6
	3.80										4.30	22.44				8.7	4.1	
	3.79										4.33	22.44				9.9	7.6	
7	B5										3.79	4.30	22.42					
	A1										3.81	4.33	22.43	0.02	0.01	0.01	25.4	11.6
	A2	105.8	105.2	85.3	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.04 未満	3.80	4.30	22.44				7.8	2.0
	3.79										4.33	22.44				9.9	1.0	
3.79	4.32										22.42							
8	B7										3.83	4.35	22.44	0.02	0.00	0.00	25.5	-11.4
	A3										3.82	4.36	22.44				-8.9	-0.6
	A4	105.8	105.2	85.3	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.04 未満	3.81	4.33	22.45				7.7	-5.5
	B8																	
B9																		
9	A5										3.82	4.37	22.44	0.01	0.02	0.00	25.6	-12.2
	A6	105.8	105.2	85.3	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満	0.04 未満	3.82	4.39	22.44				-8.7	-0.1
	B8																7.7	-5.5
	B9																	
10	B9										3.81	4.35	22.44					
	A3										3.83	4.35	22.44	0.02	0.12	0.00	25.5	-11.4
	A4	105.8	105.2	85.3	0.03 未満	0.10	0.03 未満	0.03 未満	0.10	0.04 未満	3.82	4.36	22.44				-8.3	-0.1
	B10																7.7	-5.8
B11																		

表 3－2 中、反りの測定結果が「0. 0 3 m m未満」と記載しているのは、測定限界 0. 0 3 m m未満を意味し、変形量の成形及び仮焼欄で「0. 0 3 m m未満」と記載しているのは、測定限界 0. 0 3 m m未満を意味し、変形量の焼結欄で「0. 0 4 m m未満」と記載しているのは、測定限界 0. 0 4 m m未満を意味する。

[0132] (比較例 1～7)

実施例 1 に対し、用いる粉末の種類、及び用いた粉末の積層順序を下記表 4－1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様な方法で表 4－1 に示す積層体を作製した。評価結果を下記表 4－2 に示す。

[0133]

[表4-1]

比較例	粉末番号	粉末物性					条件	
		安定化元素(mol%)						
		Y	Tb	Er	Y+Tb+Er	最上層-最下層	仮焼体厚 (mm)	金型径 (mm)
1	A1	5.50			5.50	2.50	1	110
	A2	5.05		0.15	5.20		10	
	C3	2.96		0.03	2.99		10	
	C1	3.00			3.00		1	
2	A1	5.50			5.50	2.50	4	110
	A2	5.05		0.15	5.20		10	
	C3	2.96		0.03	2.99		10	
	C1	3.00			3.00		4	
3	A1	5.50			5.50	2.50	8	110
	C1	3.00			3.00		8	
4	A1	5.50			5.50	2.49	4	110
	A2	5.05		0.15	5.20		4	
	B2	3.80		0.10	3.90		5	
	C2	2.84		0.17	3.01		5	
5	A1	5.50			5.50	2.51	1	110
	A2	5.05		0.15	5.20		10	
	C3	2.96		0.03	2.99		10	
6	A1	5.50			5.50	2.51	4	110
	A2	5.05		0.15	5.20		10	
	C3	2.96		0.03	2.99		10	
7	A1	5.50			5.50	2.50	8	110
	C1	3.00			3.00		8	
	C4	3.00			3.00		8	

[0134]

[表4-2]

比較例	粉末番号	特性																
		直径(mm)			反り(mm)			変形量			収縮率(%)			収縮率差(%)：最上層-最下層			色調差	
		成形	仮焼	焼結	成形	仮焼	焼結	成形	仮焼	焼結	成形	仮焼	焼結	成形	仮焼	焼結	ΔL ^a	ΔC ^b
1	A1																	
	A2	105.9	104.3	85.1	0.12	2.01	0.80	0.11	1.93	0.94	3.79	5.10	22.45				0.9	7.4
	C3										3.55	6.20	22.93				41.8	16.9
	C1										3.62	5.21	22.88					
2	A1																	
	A2	105.9	104.3	85.1	0.10	1.99	0.75	0.09	1.91	0.88	3.79	5.10	22.45				0.9	7.4
	C3										3.55	6.20	22.93				41.8	16.9
	C1										3.62	5.21	22.88					
3	A1	105.9	104.8	85.1	0.10	1.77	1.03	0.09	1.69	1.21	3.81	4.33	22.43	0.19	0.88	0.45	15.5	2.1
	C1										3.62	5.21	22.88					
4	A1																	
	A2	105.9	104.4	85.2	0.12	2.75	0.98	0.11	2.63	1.15	3.81	4.33	22.43	0.19	1.86	0.50	25.4	11.6
	B2										3.79	5.10	22.45				8.1	0.6
	C2										3.79	4.71	22.45				6.9	8.3
5	A1																	
	A2	105.9	104.3	85.1	0.15	2.85	1.25	0.14	2.73	1.47	3.81	4.33	22.43	0.26	1.87	0.50	25.4	11.6
	C3										3.79	5.10	22.45				0.9	7.4
6	A1																	
	A2	105.9	104.3	85.1	0.10	2.83	1.23	0.09	2.71	1.44	3.81	4.33	22.43	0.26	1.87	0.50	25.4	11.6
	C3										3.79	5.10	22.45				0.9	7.4
7	A1																	
	C1	105.8	104.5	84.5	0.18	1.85	3.92	0.17	1.77	4.64	3.81	4.33	22.43	0.30	1.03	1.89	15.5	2.1
	C4										3.62	5.21	22.88				8.0	5.1

[0135] 実施例の結果から明らかなように、積層体の一方の端に位置する第1の領域（例えば、最下層）と、他方の端に位置する第2の領域（例えば、最上層）とに含有される安定化元素の含有量を近い値（具体的には、2.0 mol %以下）とすることにより、焼結体の反りを抑制することができ、自然歯に近い透光性や色調のグラデーションを有しつつ、変形の少ない焼結体が作製できることがわかった。

また、実施例の結果から明らかなように、積層体の一方の端に位置する第1の領域（例えば、最下層）と、他方の端に位置する第2の領域（例えば、最上層）の焼結体における収縮率を近い値（具体的には、0.4 %以下）とすることにより、焼結体の反りを抑制することができ、自然歯に近い透光性や色調のグラデーションを有しつつ、変形の少ない焼結体が作製できることがわかった。

なお、令和4年2月18日に出願された日本国特許出願2022-024064号の明細書、特許請求の範囲、図面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。

符号の説明

[0136] 100、200、500、600：ジルコニア焼結体

11、21：第1層

12、22：第2層

13、23：第3層

24：第4層

31：粉末組成物

32：金型

33：一軸プレス成形

41：一軸プレス成形された粉末

42：溶媒

51：水平板

52A、52B：シクネスゲージ

- 5 3 : 焼結体の大きさ
- 6 1 : 荷重
- 6 2 : 支点間距離
- 7 1 : ネッキング構造を有するジルコニア
- 8 1 : 粉末組成物
- 8 2 : 金型
- 8 3 : 一軸プレス成形
- 9 1 : 一軸プレス成形された粉末（積層体）
- 9 2 : 溶媒

請求の範囲

- [請求項1] ジルコニアの焼結体であって、
 前記ジルコニアは、（i）安定化元素含有ジルコニアを含有するか、又は（ii）安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有するジルコニアを含有し、
 前記焼結体は、層状に積層された3つ以上の領域を有し、前記領域のうちの隣接する2つの領域において、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が互いに異なり、
 積層されている前記領域のうち、一方の端に位置する第1の領域に含まれる安定化元素の含有量と、他方の端に位置する第2の領域に含まれる安定化元素の含有量との差が、2.0mol%以下である、焼結体。
- [請求項2] 前記第1の領域と前記第2の領域の間に層状に積層された第3の領域が、1つ以上の領域を含む、請求項1に記載の焼結体。
- [請求項3] 前記第3の領域が2つ以上の領域を含み、なおかつ、前記第1の領域から前記第3の領域にかけて、又は前記第2の領域から前記第3の領域にかけて、積層方向に沿って透光性及び色調の少なくともいずれかの増減傾向が変化しない、請求項2に記載の焼結体。
- [請求項4] ジルコニアの焼結体であって、
 前記ジルコニアは、（i）安定化元素含有ジルコニアを含有するか、又は（ii）安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有するジルコニアを含有し、
 前記焼結体は、層状に積層された3つ以上の領域を有し、前記領域のうちの隣接する2つの領域において、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が互いに異なり、
 積層されている前記領域のうち、一方の端に位置する第1の領域の焼結体における収縮率と、他方の端に位置する第2の領域の焼結体における収縮率との差（収縮率差）が、0.4%以下である、焼結体。

- [請求項5] 前記第1の領域と前記第2の領域の間に層状に積層された第3の領域が、1つ以上の領域を含む、請求項4に記載の焼結体。
- [請求項6] 前記第3の領域が2つ以上の領域を含み、なおかつ、前記第1の領域から前記第3の領域にかけて、又は前記第2の領域から前記第3の領域にかけて、積層方向に沿って透光性及び色調の少なくともいずれかの増減傾向が変化しない、請求項5に記載の焼結体。
- [請求項7] ジルコニア組成物の仮焼体であって、
前記ジルコニア組成物は、(i i i) ネッキング構造を有する安定化元素含有ジルコニア組成物を含有するか、又は(i v) ネッキング構造を有する安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有するジルコニア組成物を含有し、
前記仮焼体は、層状に積層された3つ以上の領域を有し、前記領域のうちの隣接する2つの領域において、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が互いに異なっており、
積層されている前記領域のうち、一方の端に位置する第1の領域に含まれる安定化元素の含有量と、他方の端に位置する第2の領域に含まれる安定化元素の含有量との差が、2.0 mol %以下である、仮焼体。
- [請求項8] 前記第1の領域と前記第2の領域の間に層状に積層された第3の領域が、1つ以上の領域を含む、請求項7に記載の仮焼体。
- [請求項9] 前記第3の領域が2つ以上の領域を含み、なおかつ、前記第1の領域から前記第3の領域にかけて、又は前記第2の領域から前記第3の領域にかけて、積層方向に沿って色調の増減傾向が変化しない、請求項8に記載の仮焼体。
- [請求項10] ジルコニア組成物の仮焼体であって、
前記ジルコニア組成物は、(i i i) ネッキング構造を有する安定化元素含有ジルコニア組成物を含有するか、又は(i v) ネッキング構造を有する安定化元素含有ジルコニアと着色元素とを含有するジル

コニア組成物を含有し、

前記仮焼体は、層状に積層された3つ以上の領域を有し、前記領域のうちの隣接する2つの領域において、安定化元素及び着色元素の少なくともいずれかの含有量が互いに異なっており、

積層されている前記領域のうち、一方の端に位置する第1の領域の仮焼体における収縮率と、他方の端に位置する第2の領域の仮焼体における収縮率との差（収縮率差）が、0.4%以下である、仮焼体。

[請求項11] 前記第1の領域と前記第2の領域に層状に積層された第3の領域が、1つ以上の領域を含む、請求項10に記載の仮焼体。

[請求項12] 前記第3の領域が2つ以上の領域を含み、なおかつ、前記第1の領域から前記第3の領域にかけて、あるいは前記第2の領域から前記第3の領域にかけて、積層方向に沿って色調の増減傾向が変化しない、請求項11に記載の仮焼体。

[請求項13] 請求項1～6のいずれか一項に記載の焼結体の製造方法であって、安定化元素含有ジルコニアと、着色元素を含有する場合には着色元素とを含むジルコニアの原料粉末からなる粉末組成物層が3層以上積層された、成形体を1200℃以上1600℃以下で焼結する工程、を有する、焼結体の製造方法。

[請求項14] 請求項1～6のいずれか一項に記載の焼結体の製造方法であって、安定化元素含有ジルコニアと、着色元素を含有する場合には着色元素とを含むジルコニアの原料粉末からなる粉末組成物層が3層以上積層された、成形体を800℃以上1200℃未満で仮焼して仮焼体を得る工程、及び仮焼体を1200℃以上1600℃以下で焼結する工程、を有する、焼結体の製造方法。

[請求項15] 請求項7～12のいずれか一項に記載の仮焼体の製造方法であって、
安定化元素含有ジルコニアと、着色元素を含有する場合には着色元素とを含むジルコニアの原料粉末からなる粉末組成物層が3層以上積

層された、成形体を 800℃以上 1200℃未満で仮焼する工程、を有する、仮焼体の製造方法。

[請求項16] 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の焼結体を含む歯科材料。

[請求項17] 請求項 7 ～ 12 のいずれか一項に記載の仮焼体を含む歯科材料。