

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2016年3月10日(10.03.2016)

(10) 国際公開番号
WO 2016/035461 A1

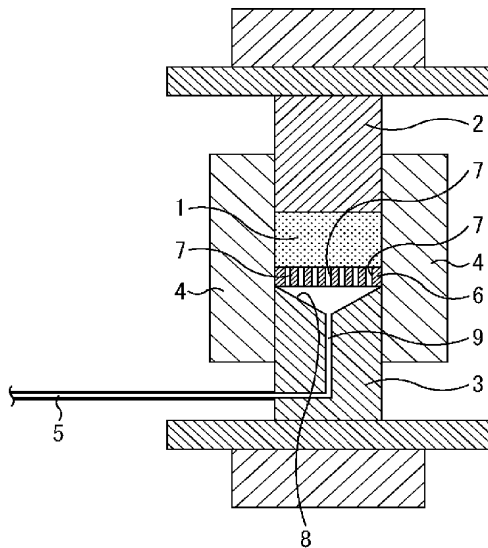
- (51) 国際特許分類:
C04B 35/64 (2006.01) C04B 35/48 (2006.01)
B22F 3/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070606
- (22) 国際出願日: 2015年7月17日(17.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-179361 2014年9月3日(03.09.2014) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人 鹿児島大学 (KAGOSHIMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8908580 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目2番24号 Kagoshima (JP).
- (72) 発明者: 塚田 岳司 (TSUKADA, Gakuji); 〒8908580 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目2番24号 国立大学法人 鹿児島大学内 Kagoshima (JP). 末吉 秀一 (SUEYOSHI, Hidekazu); 〒8908580 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目2番24号 国立大学法人 鹿児島大学内 Kagoshima (JP).
- (74) 代理人: 國分 孝悦 (KOKUBUN, Takayoshi); 〒1700013 東京都豊島区東池袋1丁目17番8号 NBF池袋シティビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SPARK PLASMA SINTERING METHOD, CROWN MATERIAL PRODUCTION METHOD, AND SPARK PLASMA SINTERING DEVICE

(54) 発明の名称: スパークプラズマ焼結方法、歯冠材の製造方法、スパークプラズマ焼結装置

図2



(57) Abstract: This spark plasma sintering device comprises a graphite sintering die (4), a pipe (5), or the like, for supplying an oxidizing gas into the sintering die (4), a pressure-applying means for applying a load on a powder raw material (1) filled in the sintering die (4), and a current-applying means for running a current in the powder raw material (1) filled in the sintering die (4).

(57) 要約: スパークプラズマ焼結装置には、黒鉛製の焼結ダイ(4)と、焼結ダイ(4)中に酸化性ガスを供給するパイプ(5)等と、焼結ダイ(4)中に充填された粉末原料(1)に荷重をかける加圧手段と、焼結ダイ(4)中に充填された粉末原料(1)に電流を流す通電手段と、が含まれる。

WO 2016/035461 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

スパークプラズマ焼結方法、歯冠材の製造方法、スパークプラズマ焼結装置

技術分野

[0001] 本発明は、スパークプラズマ焼結方法、歯冠材の製造方法、スパークプラズマ焼結装置に関する。

背景技術

[0002] スパークプラズマ焼結法では、ダイとして一般に黒鉛ダイが用いられる。粉末を黒鉛ダイに充填した後、上下の黒鉛パンチに80MPa以下の荷重をかけながらパルス状の大電流を通電し、黒鉛ダイ及びパンチを所定温度に加熱する。このようにして粉末の焼結が行われる。パルス通電によって粉末間にプラズマが発生し、ジュール熱との相乗効果により、それまでの焼結方法と比べて低温、短時間での焼結が可能になる。

[0003] しかしながら、焼結体の色が物質本来の色とは異なってしまふことがある。例えば、酸化物であるジルコニア及び陶材の複合材料をスパークプラズマ焼結法で製造する方法が特許文献1に記載されているが、焼結体の色は物質本来の色である白色ではなく灰色がかってしまっている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2014/034736号
特許文献2：特開2012-92359号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、焼結体の色が物質本来の色から変化することを抑制することができるスパークプラズマ焼結方法、歯冠材の製造方法、スパークプラ

ズマ焼結装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明に係るスパークプラズマ焼結方法は、酸化物系セラミックスを含む粉末原料を黒鉛ダイ中の原料充填部に充填する工程と、前記粉末原料を挟む第1のパンチ及び第2のパンチにより前記粉末原料に荷重をかけるとともに、前記第1のパンチと前記第2のパンチとの間にパルス状の電流を流すことによりプラズマを発生させて前記粉末原料を焼結する工程と、を有し、前記粉末原料を焼結する工程は、前記原料充填部に外部から酸化性ガスを供給し、前記粉末原料の還元を抑制することを特徴とする。

[0007] 本発明に係る歯冠材の製造方法は、酸化物系セラミックスを含む粉末原料を黒鉛ダイ中の原料充填部に充填する工程と、前記粉末原料を挟む第1のパンチ及び第2のパンチにより前記粉末原料に荷重をかけるとともに、前記第1のパンチと前記第2のパンチとの間にパルス状の電流を流すことによりプラズマを発生させて前記粉末原料を焼結する工程と、を有し、前記粉末原料を焼結する工程は、前記原料充填部に外部から酸化性ガスを供給し、前記粉末原料の還元を抑制することを特徴とする。

[0008] 本発明に係るスパークプラズマ焼結装置は、黒鉛ダイと、前記黒鉛ダイ中の原料充填部に酸化性ガスを外部から供給する酸化性ガス供給手段と、第1のパンチ及び第2のパンチにより前記黒鉛ダイ中に充填された粉末原料に荷重をかける加圧手段と、前記第1のパンチと前記第2のパンチとの間にパルス状の電流を流す通電手段と、を有することを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、焼結中に酸化性ガスを供給して歯冠材等の焼結体の変色を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、本発明の第1の実施形態に係るスパークプラズマ焼結装置の概要を示す図である。

[図2]図2は、図1中の一部を拡大して示す図である。

[図3]図3は、色彩の評価結果を示す図である。

[図4]図4は、本発明の第2の実施形態に係るスパークプラズマ焼結装置の一部を拡大して示す図である。

[図5A]図5Aは、歯冠材の製造方法を示す図である。

[図5B]図5Bは、図5Aに引き続き、歯冠材の製造方法を示す図である。

[図5C]図5Cは、図5Bに引き続き、歯冠材の製造方法を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本願発明者らは、従来のスパークプラズマ焼結方法において焼結体の色が変わる原因を解明すべく鋭意検討を行った。この結果、ダイ中に残存している微量の酸素と黒鉛ダイの成分である炭素とが反応してCOガスが生成されるため、粉末原料が酸化物系セラミックス等の還元されやすい物質を含む場合には、粉末原料が還元されて焼結体に酸素欠陥が形成されていることが明らかになった。酸素欠陥によって変色した場合、酸化雰囲気中で再加熱して色を本来の色に戻すことも可能であるが、そのための時間及びコストがかかる。また、再加熱により機械的性質の変化等が生じることもある。本願発明者らは、このような知見に基づいて、焼結中の還元を抑制すべく下記の諸態様に想到した。

[0012] 以下、本発明の実施形態について添付の図面を参照して具体的に説明する。

[0013] (第1の実施形態)

先ず、第1の実施形態について説明する。図1は、本発明の第1の実施形態に係るスパークプラズマ焼結装置の概要を示す図であり、図2は、図1中の一部を拡大して示す図である。

[0014] 第1の実施形態に係るスパークプラズマ焼結装置100には、図1及び図2に示すように、真空冷却チャンバ11、並びに真空冷却チャンバ11内の上部パンチ2、下部パンチ3、焼結ダイ4及びスペーサ6が含まれる。焼結ダイ4に形成された貫通孔内に下から順に下部パンチ3、スペーサ6及び上部パンチ2が配置され、スペーサ6と上部パンチ2との間に粉末原料1が充

填される。第1の実施形態では、下部パンチ3の上端部に凹部8が形成され、この凹部8の底から下方に延び、底面の手前で側方に曲がって外面まで延びる通気孔9が形成されており、この通気孔9にパイプ5が繋がっている。パイプ5の他端は真空冷却チャンバ11の外側に位置する。スペーサ6には、下部パンチ3の凹部8内の空間を粉末原料1が充填される空間に連通する複数の通気孔7が形成されている。上部パンチ2、下部パンチ3、焼結ダイ4及びスペーサ6は黒鉛製である。上部パンチ2は第1のパンチの一例であり、下部パンチ3は第2のパンチの一例である。通気孔9は第1の通気孔の一例であり、通気孔7は第2の通気孔の一例である。

[0015] スパークプラズマ焼結装置100には、上部パンチ2に接続された上部パンチ電極12、及び下部パンチ3に接続された下部パンチ電極13が含まれている。更に、上部パンチ電極12及び下部パンチ電極13間に圧力を印加する加圧機構22、並びに上部パンチ電極12及び下部パンチ電極13間に電圧を印加する電源23が含まれている。加圧機構22及び電源23は制御装置21により制御される。制御装置21には位置計測機構24、雰囲気制御機構25、水冷却機構26及び温度計測装置27も接続されている。

[0016] 次に、スパークプラズマ焼結装置100を用いたスパークプラズマ焼結方法について説明する。このスパークプラズマ焼結方法は、焼結体の製造方法でもある。

[0017] 先ず、スペーサ6と上部パンチ2との間の原料充填部に粉末原料1を充填する。粉末原料1としては酸化物系セラミックスの粉末、例えばジルコニア(ZrO_2)及び陶材の混合粉末を用いる。次いで、真空冷却チャンバ11内の真空引きを行い、パイプ5、通気孔9、凹部8及び通気孔7を通じて粉末原料1に酸化性ガスを焼結ダイ4の中に供給する。酸化性ガスとしては、例えば、空気、酸素ガス、オゾン若しくは過酸化水素ガス又はこれらの任意の組み合わせを用いることができる。酸化性ガスとして空気を用いる場合は、パイプ5の一端を真空冷却チャンバ11外の大気中に位置させて真空引きを行えば、真空冷却チャンバ11内外の気圧差により自然に空気が焼結ダイ4

の中に供給される。そして、加圧機構 22 により、上部パンチ電極 12 及び下部パンチ電極 13 を介して上部パンチ 2 及び下部パンチ 3 間に圧力を印加しながら、上部パンチ電極 12 及び下部パンチ電極 13 を介して上部パンチ 2 及び下部パンチ 3 間にパルス状の電流を通電する。例えば、粉末に作用する圧力を 80 MPa 以下とし、通電による発熱で粉末の温度を 1100℃以上とする。パルス状の電流の通電によって粉末間にプラズマが発生し、ジュール熱との相乗効果により、低温、短時間での焼結が行われる。なお、酸化性ガスのうち焼結ダイ 4 中で反応しなかったものや反応で生成したガスは焼結ダイ 4 と上部パンチ 2 や下部パンチ 3 との間の隙間を介して真空冷却チャンバ 11 内に排出される。

[0018] 第 1 の実施形態によれば、焼結ダイ 4 中に存在している酸素と焼結ダイ 4 の成分である炭素との反応で還元能のない CO_2 ガスが主に生成され、還元能のある CO ガスは発生したとしても微量であり、還元が抑制される。また、酸化性ガスが焼結ダイ 4 中に連続的に供給されているため、粉末原料 1 が還元されても、還元で生じる酸素欠損が酸化性ガスにより回復する。従って、還元に伴う変色を抑制することができる。このため、変色を戻すための再加熱を行う必要がなく、再加熱のための時間及びコストを削減し、再加熱に伴う機械的性質の変化等を回避することができる。還元度及び酸化度の調整は、例えば供給する酸化性ガスの種類の選択及び流量等により行うことができる。

[0019] なお、第 1 の実施形態に係るスパークプラズマ焼結装置 100 は、スペーサ 6 を原料充填部の下方に配置し、粉末原料 1 の下方から酸化性ガスが供給されるように構成されているが、粉末原料 1 の上方から酸化性ガスが供給されるように構成されていてもよい。例えば、上部パンチ 2 に通気孔が形成され、粉末原料 1 と上部パンチ 2 との間にスペーサ 6 が配置されてもよい。更に、粉末原料 1 の上方及び下方の双方から酸化性ガスが供給されるように構成されていてもよい。また、粉末原料 1 の上方及び／又は下方から酸化性ガスが供給されるのではなく、粉末原料 1 の側方から酸化性ガスが供給される

ように構成されていてもよい。例えば、焼結ダイ4に酸化性ガスが通流する通気孔が形成されていてもよい。側方からの供給に、上方及び／又は下方からの供給が組み合わされてもよい。

[0020] 次に、本願発明者が行った実験について説明する。この実験では、実施例として、第1の実施形態に係るスパークプラズマ焼結装置100を用いて焼結体を製造した。この際に、焼結温度を1350℃、焼結時間を4分間、加圧力を10MPaとした。また、パイプ5の端部を真空冷却チャンバ11の外側に位置させた。そして、真空冷却チャンバ11内を真空引きすることにより、気圧差を用いて、パイプ5、通気孔9、凹部8及び通気孔7を通じて粉末原料1に酸化性ガスとして空気を焼結ダイ4の中に供給した。粉末原料1としては、70体積%のジルコニア及び30体積%の陶材の混合粉末を用いた。

[0021] また、種々の参考例の実験も行った。第1の参考例では、ポーセレンブロック（ポーセレンの焼結体）を用い、第2の参考例では、ジルコニアブロック（ジルコニアの焼結体）を用いた。ポーセレンブロックとしては、株式会社アドバンス製のA3を用いた。A3は、世界で最も広く使用されているピタ社のシェードガイドの分類の中で、最も一般的に使用されている歯冠色である。ジルコニアブロックとしては、空气中で常圧焼結された東ソー株式会社製のジルコニアを用いた。第3の参考例では、70体積%のジルコニア及び30体積%の陶材の混合粉末を用い、パイプ5等を介しての空気の供給を行わずに焼結を行った。つまり、第3の参考例は従来の方法に相当する。

[0022] 実施例及び各参考例の評価は、L*a*b*表色系に基づく色彩により行った。L*は明度、a*は赤色度、b*は黄色度を示す。この結果を図3に示す。ここで、ポーセレンブロック及びジルコニアブロックは還元されていないため、それぞれ物質本来の色を示す。従って、70体積%のジルコニア及び30体積%の陶材の焼結体（複合材料）の本来の色は、第1の参考例の色と第2の参考例の色との間にある。第3の参考例の明度L*はポーセレンブロック（第1の参考例）の明度L*より低い。実施例の明度L*はポー

セレンブロックの明度L*より高かった。赤色度a*に関しては、各試料間で有意な差はみられなかった。黄色度b*に関しては、ポーセレンブロック（第1の参考例）のみ高い値を示した。これは、天然歯冠色の色を再現しているため、黄色系の色調が現れていることが原因であると考えられる。なお、実施例では真空冷却チャンバ11内の真空度が30Paであり、第3の参考例では真空冷却チャンバ11内の真空度が10Paであった。

[0023] （第2の実施形態）

次に、本発明の第2の実施形態について説明する。第2の実施形態に係るスパークプラズマ焼結装置は、例えば歯冠材の製造に使用される。第2の実施形態に係るスパークプラズマ焼結装置では、上部パンチ、下部パンチ及びスペーサの構造が第1の実施形態に係るスパークプラズマ焼結装置100のそれらと相違している。図4は、本発明の第2の実施形態に係るスパークプラズマ焼結装置の一部を拡大して示す図である。

[0024] 第2の実施形態に係るスパークプラズマ焼結装置200では、図4に示すように、下部パンチ33の上端部の中央に凹部38が形成され、この凹部38の底から下方に延び、底面の手前で側方に曲がって外面まで延びる通気孔39が形成されている。この通気孔39にパイプ5が繋がる。スペーサ36には、下部パンチ33の凹部38内の空間を粉末原料31が充填される空間に連通する複数の通気孔37が形成されている。スペーサ36の上面は、製造される歯冠材の外面に倣う形状を有する。上部パンチ32には、粉末原料31を押圧する凸部30が設けられている。上部パンチ32、下部パンチ33及びスペーサ36は黒鉛製である。上部パンチ32は第1のパンチの一例であり、下部パンチ33は第2のパンチの一例である。他の構成は第1の実施形態と同様である。

[0025] スパークプラズマ焼結装置200を用いて歯冠材を製造する場合、粉末原料31として歯冠材の原料を用いる。歯冠材の組成は特に限定されないが、例えばジルコニア及び陶材の複合材料からなる。この場合、粉末原料31としてジルコニア及び陶材の混合粉末を用いる。

- [0026] ジルコニア (ZrO_2) の粉末の平均粒径は $10\text{ nm} \sim 500\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。実現が容易である最小の平均粒径は 10 nm であると考えられる。一方、平均粒径が $500\ \mu\text{m}$ 超であると、焼結温度を著しく高くする必要があり、焼結温度が高いほど、焼結体が灰色がかかる。 Al_2O_3 等の焼結助剤を添加することにより焼結温度を低くすることが可能であるが、この場合も、白色の焼結体が得られない。従って、ジルコニアの粉末の平均粒径は $10\text{ nm} \sim 500\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。審美性の観点から、灰色がかった焼結体は歯冠材のコアに用い、陶材により被覆することが好ましい。
- [0027] 焼結助剤を用いずに低温での焼結を可能にするため、ジルコニアの平均粒径は $10\text{ nm} \sim 90\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $10\text{ nm} \sim 40\text{ nm}$ であることが更に好ましい。例えば、平均粒径が 90 nm のジルコニア粉末を用いる場合は、焼結温度を 1450°C より高くする必要があり、 1450°C 超で焼結を行うと焼結体が灰色がかかるため、この焼結体は歯冠材のコアに用い、陶材により被覆することが好ましい。例えば、平均粒径が 40 nm のジルコニア粉末を用いる場合は、比較的低い温度、例えば $1300^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ での焼結が可能である。 $1300^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ で焼結を行うと焼結体が白色又はそれに近い色となるため、歯冠材のコアに用いてもよく、歯冠材の全体に用いてもよい。
- [0028] ジルコニアとしては、純粋な ZrO_2 のみならず、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 等の焼結助剤として用いられている物質が少量含まれているものを用いてもよい。
- [0029] 陶材としては、長石系陶材、マイカ系陶材、アルミナ系陶材及びスピネル系陶材が挙げられる。陶材として、これらの任意の組み合わせを用いてもよい。例えば、長石系陶材としては、長石を主成分とし、石英、カオリン、顔料及びフラックス等が添加されたものを用いることができる。
- [0030] 陶材は焼成温度によって低溶陶材と高溶陶材とに分けられ、さらに細かく分類すると、超低溶陶材 (850°C 以下)、低溶陶材 ($850^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$)、中溶陶材 ($1100^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$)、高溶陶材 (1300°C 以上) の4種類に分けられる。例えば、低溶陶材 (例えば、株式会社松風の「ヴィ

ンテージハロー」)の焼成温度は 900°C ~ 950°C と低く、 1300°C を超える温度では粘度の低い液体となるので、 1300°C ~ 1350°C での焼結には適さない。一方、高溶陶材(例えば、株式会社松風の「SI-HF10901」)の焼成温度は 1290°C と高く、ジルコニア粉末の焼結温度と近いため、 1300°C ~ 1350°C での焼結に適している。

[0031] 陶材の平均粒径が大きいほど、複合材料の曲げ強さが低くなるが、陶材の平均粒径を小さくするためには、遊星型ボールミルによる粉砕時間が長くなるため、多くの処理時間を要する。従って、曲げ強さ及び処理時間を考慮して、陶材の平均粒径は、 ZrO_2 と同様に、 10nm ~ $500\mu\text{m}$ であることが好ましい。焼結温度の低下、複合材料の高強度化及びコストの観点から、陶材の平均粒径は 10nm ~ $20\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 10nm ~ $1\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0032] 複合材料中の ZrO_2 の割合が高いほど、高い曲げ強さが得られる。従って、歯冠材は 50 体積%~ 99 体積%の ZrO_2 及び 1 体積%~ 50 体積%の陶材の複合材料からなることが好ましい。 ZrO_2 及び陶材の特徴をバランスよく得るためには、 ZrO_2 の割合は 55 体積%~ 99 体積%であることがより好ましく、 60 体積%~ 99 体積%であることが更に好ましく、 70 体積%~ 99 体積%であることがより一層好ましい。

[0033] 複合材料は、歯冠材が接着される支台側から反対側に向けて、段階的又は連続的に陶材の比率が高くなる傾斜機能材料であることが望ましい。例えば、陶材の比率が3段階で変化する傾斜機能材料からなる歯冠材は、図5A~図5Cに示すように、組成が相違する粉末原料31a~31c、及び形状が相違する凸部30a~30cが設けられた上部パンチ32a~32cを用いて製造することができる。例えば、粉末原料31aの組成は 100 体積% ZrO_2 とし、粉末原料31bの組成は 90 体積% ZrO_2 - 10 体積%陶材とし、粉末原料31cの組成は 80 体積% ZrO_2 - 20 体積%陶材とする。粉末原料31aの焼結、粉末原料31bの焼結及び粉末原料31cの焼結を順次行うことで、支台側から反対側に向けて、段階的に陶材の比率が3段階で

高くなる傾斜機能材料からなる歯冠材が得られる。歯冠材内での曲げ強さ等の特性の急激な変化を避けるため、傾斜機能材料における組成の変化はできるだけ連続的であることが望ましい。このため、特性面からは、傾斜機能材料に含まれる層の数が多く、隣り合う層の間での組成の変化が小さいことが望ましい。各層の厚さは同一であってもよく、段階的に変化していてもよい。

[0034] なお、上記実施形態は、何れも本発明を実施するにあたっての具体化の例を示したものに過ぎず、これらによって本発明の技術的範囲が限定的に解釈されてはならないものである。すなわち、本発明はその技術思想、又はその主要な特徴から逸脱することなく、様々な形で実施することができる。

産業上の利用可能性

[0035] 本発明は、例えば、歯科治療に用いられる歯冠材等に関連する産業に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化物系セラミックスを含む粉末原料を黒鉛ダイ中の原料充填部に充填する工程と、
- 前記粉末原料を挟む第1のパンチ及び第2のパンチにより前記粉末原料に荷重をかけるとともに、前記第1のパンチと前記第2のパンチとの間にパルス状の電流を流すことによりプラズマを発生させて前記粉末原料を焼結する工程と、
- を有し、
- 前記粉末原料を焼結する工程は、前記原料充填部に外部から酸化性ガスを供給し、前記粉末原料の還元を抑制することを特徴とするスパークプラズマ焼結方法。
- [請求項2] 酸化物系セラミックスを含む粉末原料を黒鉛ダイ中の原料充填部に充填する工程と、
- 前記粉末原料を挟む第1のパンチ及び第2のパンチにより前記粉末原料に荷重をかけるとともに、前記第1のパンチと前記第2のパンチとの間にパルス状の電流を流すことによりプラズマを発生させて前記粉末原料を焼結する工程と、
- を有し、
- 前記粉末原料を焼結する工程は、前記原料充填部に外部から酸化性ガスを供給し、前記粉末原料の還元を抑制することを特徴とする歯冠材の製造方法。
- [請求項3] 前記歯冠材は50体積%～99体積%のジルコニア及び1体積%～50体積%の陶材の複合材料からなり、
- 前記複合材料は、前記歯冠材が接着される支台側から反対側に向けて、段階的又は連続的に前記陶材の比率が高くなる傾斜機能材料であることを特徴とする請求項2に記載の歯冠材の製造方法。
- [請求項4] 前記傾斜機能材料は、前記陶材の比率が異なる複数の層からなり、前記複数の層のそれぞれの厚さが同一であるか、又は段階的に変化

していることを特徴とする請求項3に記載の歯冠材の製造方法。

[請求項5]

前記酸化性ガスとして、空気、酸素ガス、オゾン若しくは過酸化水素ガス又はこれらの任意の組み合わせを用いることを特徴とする請求項2乃至4のいずれか一項に記載の歯冠材の製造方法。

[請求項6]

黒鉛ダイと、

前記黒鉛ダイ中の原料充填部に酸化性ガスを外部から供給する酸化性ガス供給手段と、

第1のパンチ及び第2のパンチにより前記黒鉛ダイ中に充填された粉末原料に荷重をかける加圧手段と、

前記第1のパンチと前記第2のパンチとの間にパルス状の電流を流す通電手段と、

を有することを特徴とするスパークプラズマ焼結装置。

[請求項7]

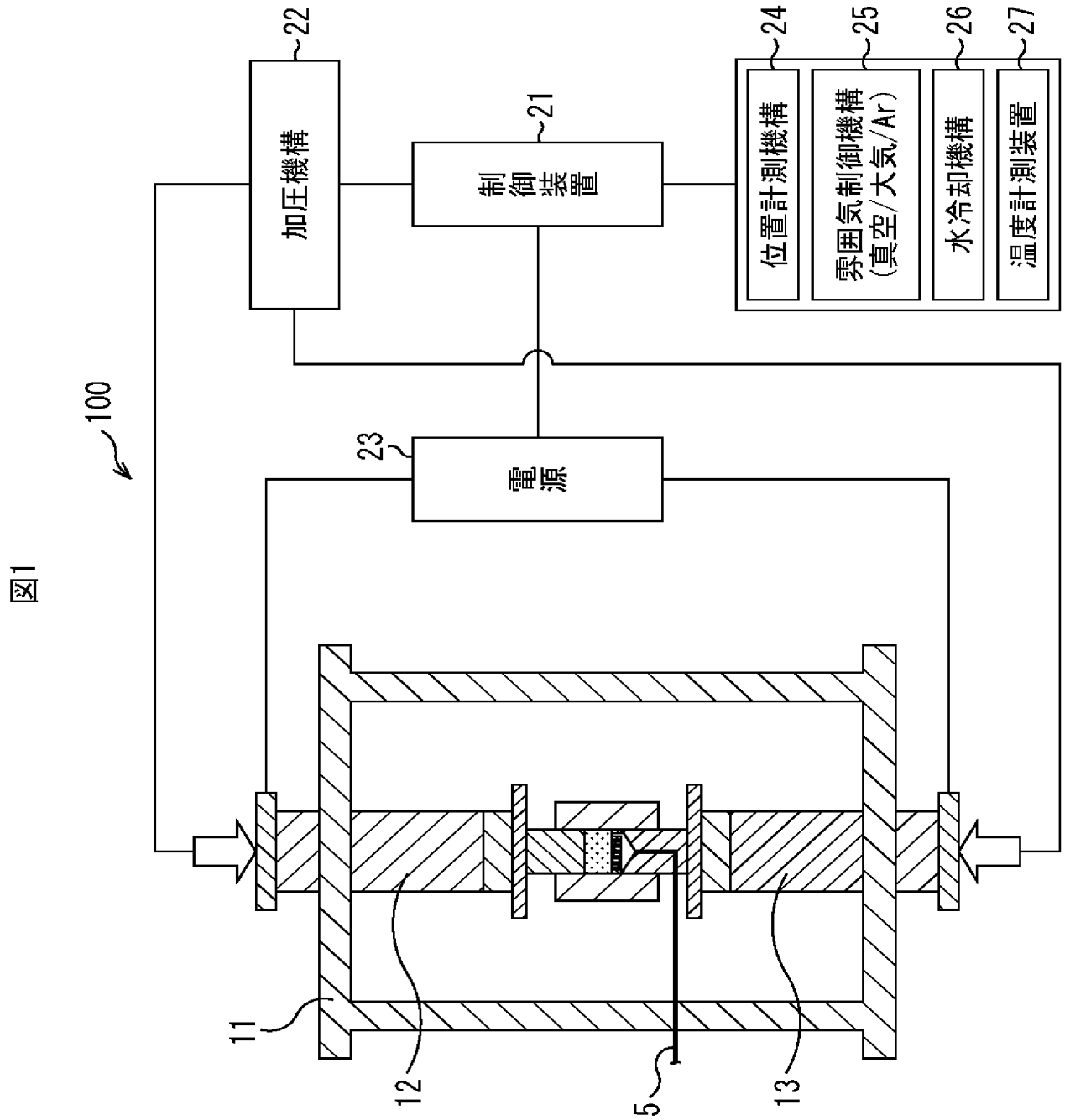
前記酸化性ガスの供給は、前記黒鉛ダイ、前記第1のパンチ若しくは前記第2のパンチ又はこれらの任意の組み合わせを貫通する第1の通気孔を介して行われることを特徴とする請求項6に記載のスパークプラズマ焼結装置。

[請求項8]

前記第1の通気孔は少なくとも前記第2のパンチに形成されており、

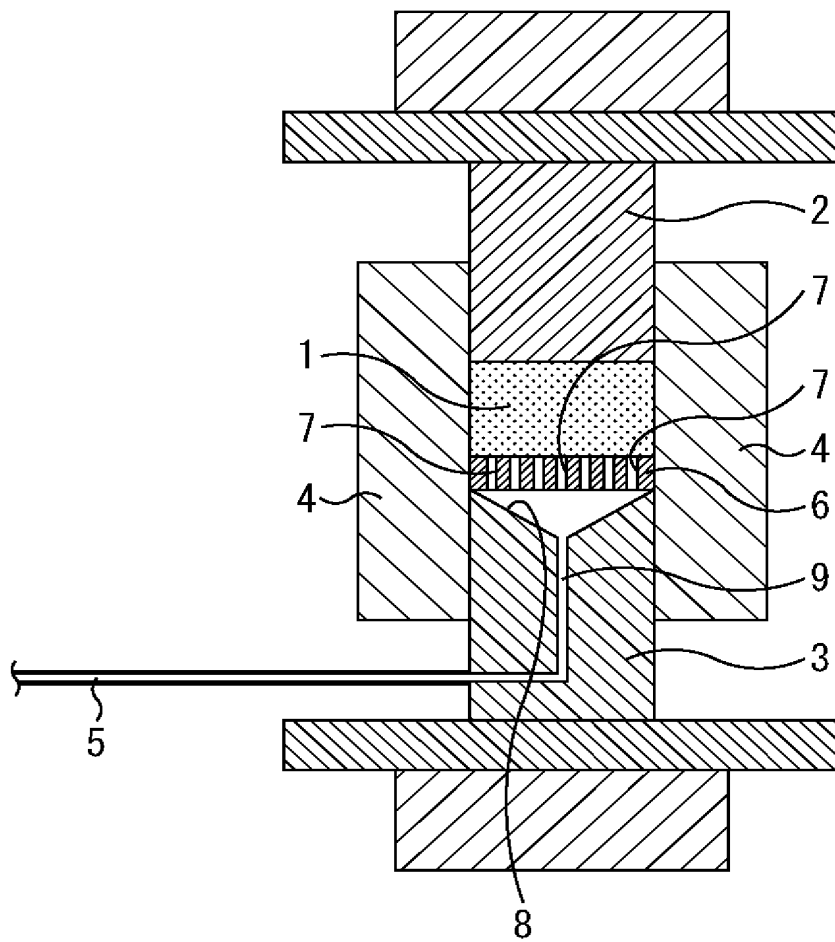
前記酸化性ガスの供給は、複数の第2の通気孔を有し、前記第2のパンチ中の前記第1の通気孔の開口部と前記原料充填部との間に配置されたスペーサを介して行われることを特徴とする請求項7に記載のスパークプラズマ焼結装置。

[图1]



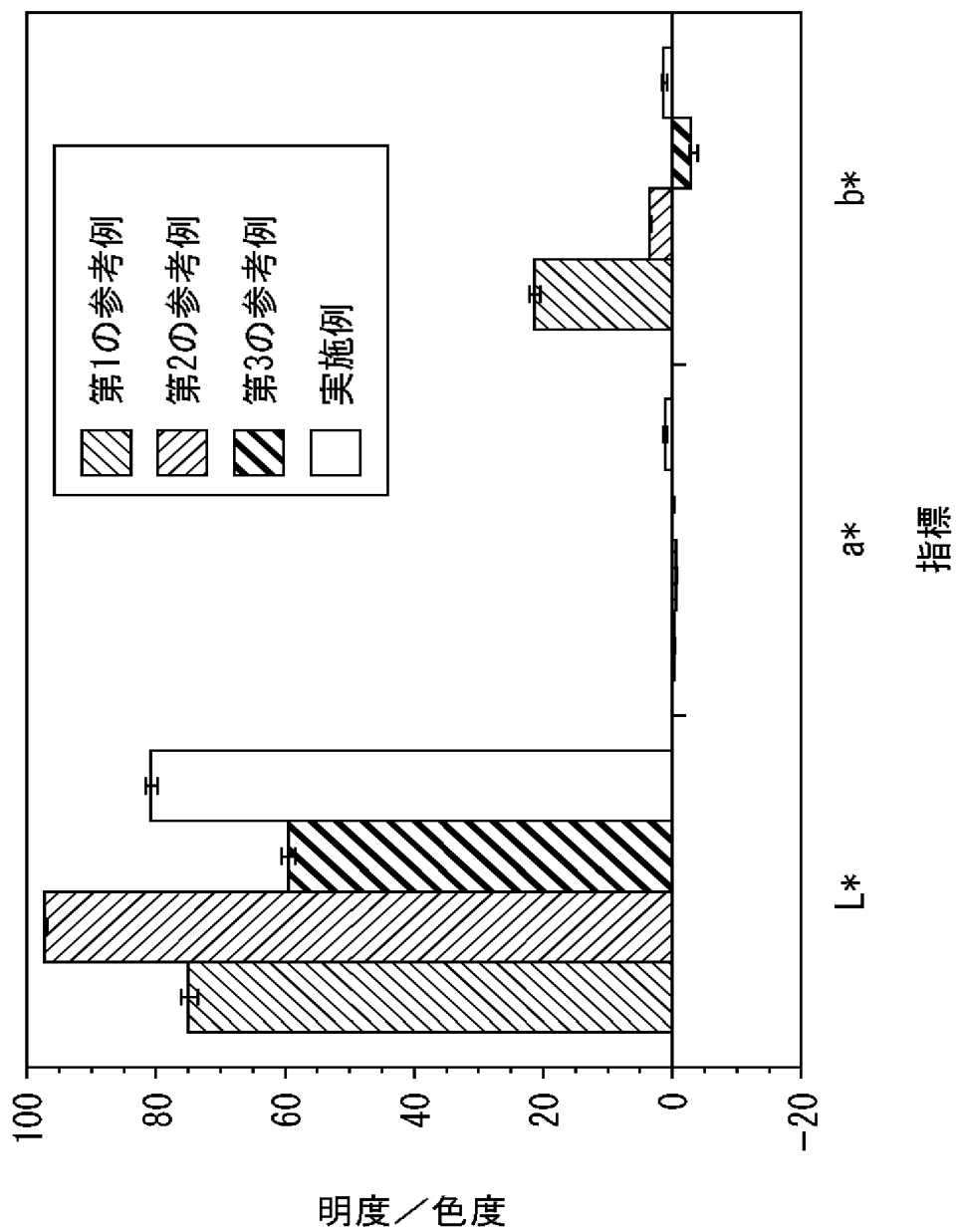
[図2]

図2



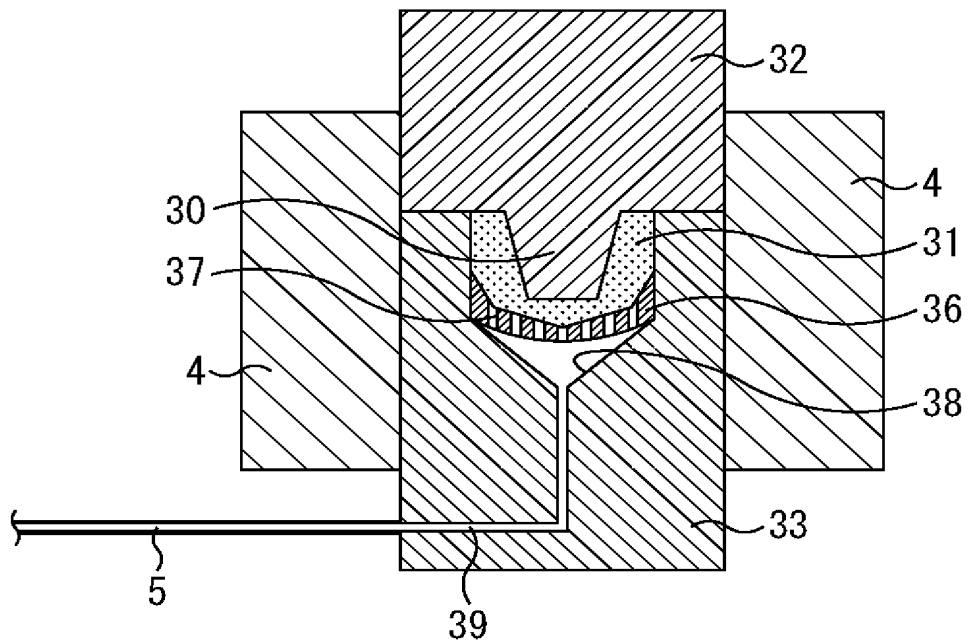
[図3]

図3



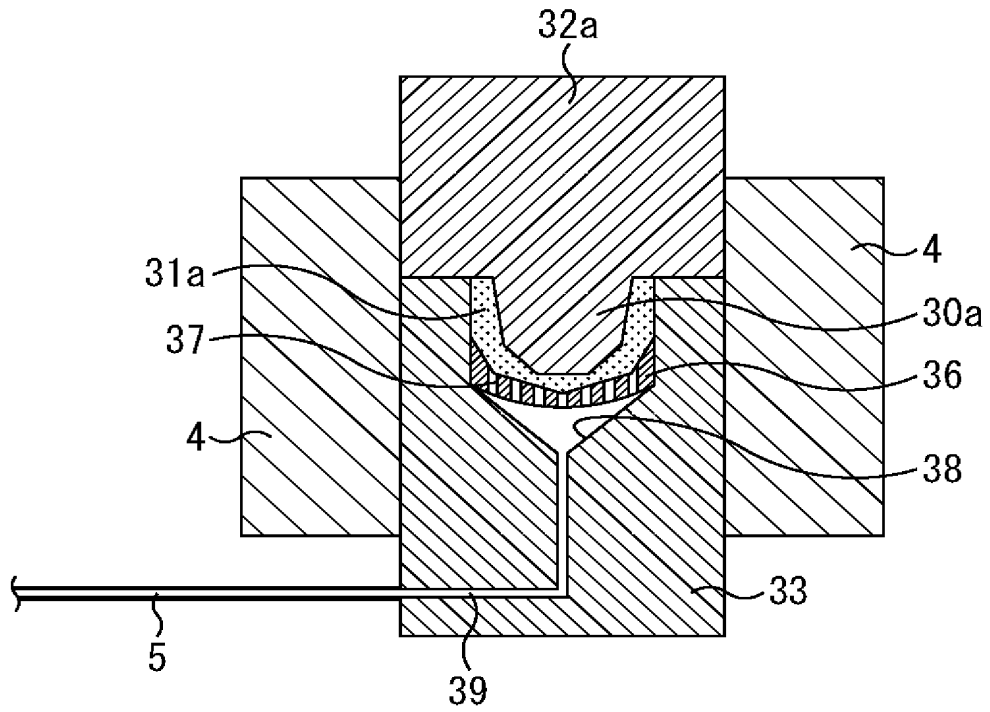
[図4]

図4



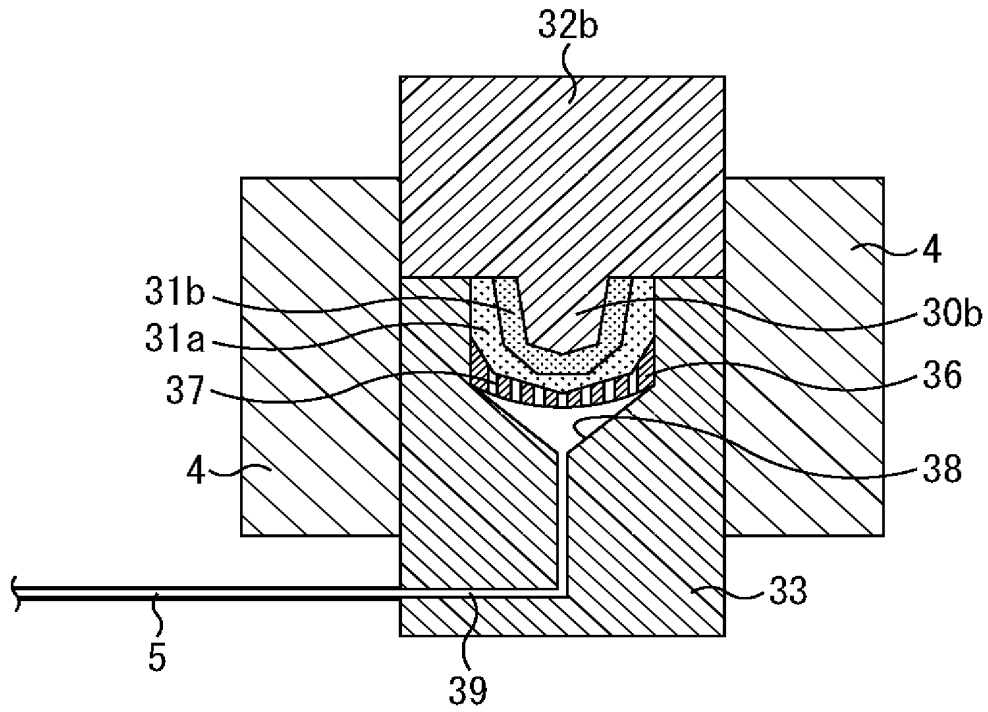
[図5A]

図5A



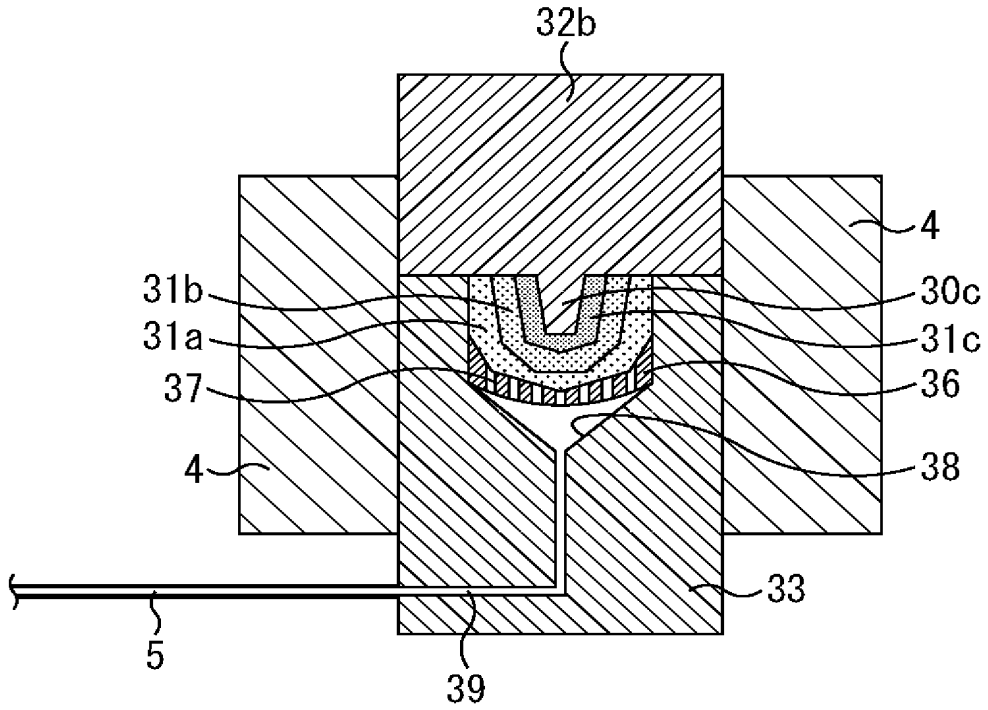
[図5B]

図5B



[図5C]

図5C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/64(2006.01)i, B22F3/14(2006.01)i, C04B35/48(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/64, B22F3/14, C04B35/48, B30B11/00, B28B3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2003-095753 A (Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), 03 April 2003 (03.04.2003), claims (Family: none)	1-7 8
Y	Osamu YANAGISAWA et al., "Recent Research on Spark Sintering Process", Materia Japan, 1994, vol.33, no.12, pages 1489 to 1496, ISSN 1340-2625, page 1489, left column, line 17 to page 1491, left column, line 5	1, 6
Y	WO 2014/034736 A1 (Kagoshima University), 06 March 2014 (06.03.2014), claims 1 to 3; paragraphs [0045] to [0046] (Family: none)	2-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 September 2015 (28.09.15)Date of mailing of the international search report
06 October 2015 (06.10.15)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070606

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 50-151703 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 December 1975 (05.12.1975), claims; fig. 2 (Family: none)	7
Y	JP 59-30775 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 18 February 1984 (18.02.1984), claims; fig. 5 (Family: none)	7
A	JP 2013-26400 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 04 February 2013 (04.02.2013), claims; fig. 1 (Family: none)	1-8

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C04B35/64(2006.01)i, B22F3/14(2006.01)i, C04B35/48(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C04B35/64, B22F3/14, C04B35/48, B30B11/00, B28B3/00</p>												
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2015年											
日本国実用新案登録公報	1996-2015年											
日本国登録実用新案公報	1994-2015年											
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Japio-GPG/FX</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 2003-095753 A (住友重機械工業株式会社) 2003.04.03, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)</td> <td>1-7 8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>柳沢平ほか, 放電焼結法に関する最近の研究, までりあ, 1994, 第33巻, 第12号, p. 1489-1496, ISSN 1340-2625, p. 1489 左欄 17行-p. 1491 左欄 5行</td> <td>1, 6</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y A	JP 2003-095753 A (住友重機械工業株式会社) 2003.04.03, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-7 8	Y	柳沢平ほか, 放電焼結法に関する最近の研究, までりあ, 1994, 第33巻, 第12号, p. 1489-1496, ISSN 1340-2625, p. 1489 左欄 17行-p. 1491 左欄 5行	1, 6
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
Y A	JP 2003-095753 A (住友重機械工業株式会社) 2003.04.03, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-7 8										
Y	柳沢平ほか, 放電焼結法に関する最近の研究, までりあ, 1994, 第33巻, 第12号, p. 1489-1496, ISSN 1340-2625, p. 1489 左欄 17行-p. 1491 左欄 5行	1, 6										
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日 28.09.2015</p>		<p>国際調査報告の発送日 06.10.2015</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 立木 林 電話番号 03-3581-1101 内線 3465</p>										

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2014/034736 A1 (国立大学法人 鹿児島大学) 2014.03.06, [請求項1] - [請求項3], [0045] - [0046] (ファミリーなし)	2-5
Y	JP 50-151703 A (松下電器産業株式会社) 1975.12.05, 特許請求の範囲, 第2図 (ファミリーなし)	7
Y	JP 59-30775 A (株式会社村田製作所) 1984.02.18, 特許請求の範囲, 第5図 (ファミリーなし)	7
A	JP 2013-26400 A (株式会社村田製作所) 2013.02.04, [特許請求の範囲], [図1] (ファミリーなし)	1-8