

(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
2024年6月6日(06.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/117194 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 25/02 (2006.01) C04B 35/488 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/042776

(22) 国際出願日: 2023年11月29日(29.11.2023)

(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 2022-192258 2022年11月30日(30.11.2022) JP

(71) 出願人: 東ソー株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4 5 6 0番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 長谷川雄祐 (HASEGAWA Yuusuke); 〒7468501 山口県周南市開成町4 5 6 0番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 細井浩平 (HOSOI Kouhei); 〒7468501 山口県周南市開成町4 5 6 0番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 永山仁士 (NAGAYAMA Hitoshi); 〒7468501 山口県周南市開成町4 5 6 0番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 土屋聡 (TSUCHIYA Satoshi); 〒7468501 山口県周南市開成町4 5 6 0番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 吹上拓 (FUKIAGE Taku); 〒7468501 山口

県周南市開成町4 5 6 0番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 川村謙太 (KAWAMURA Kenta); 〒7468501 山口県周南市開成町4 5 6 0番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 伊藤晶子 (ITOU Akiko); 〒7468501 山口県周南市開成町4 5 6 0番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 菅原陵 (SUGAWARA Ryou); 〒7468501 山口県周南市開成町4 5 6 0番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

(54) Title: POWDER

(54) 発明の名称: 粉末

(57) Abstract: The present invention provides at least either of: a powder from which it is possible to obtain a zirconia sintered body that contains manganese as a main coloring element, that is black, that has high destruction toughness, and that exhibits less variability in color tone caused by fluctuations in the sintering temperature; and a method for manufacturing the powder. A powder according to the present disclosure contains: a zirconia which includes yttrium as a stabilizing element; a manganese compound; and alumina. The contained amount of the stabilizing element expressed as an oxide is not less than 1.3 mol% but less than 2.0 mol% with respect to the total amount of the zirconia and the stabilizing element expressed as an oxide. The contained amount of the alumina is 0.2-1.5 mass% with respect to the total amount of the powder. The contained amount of the manganese compound is 0.1-0.6 mass% with respect to the total amount of the powder.

(57) 要約: マンガンを主たる着色元素とし、黒色を呈し、なおかつ、高い破壊靱性を有するジルコニアの焼結体であって、焼結温度の変動による色調のばらつきが小さいジルコニア焼結体が得られる粉末、及び、その製造方法の少なくともいずれかを提供する。本開示の粉末は、安定化元素としてイットリウムを含有するジルコニア、マンガン化合物、及びアルミナを含む粉末であって、酸化物換算した安定化元素の含有量が、ジルコニアと酸化物換算した安定化元素の総量に対し1.3 mol%以上2.0 mol%未満であり、アルミナの含有量が、粉末の総量に対し0.2質量%以上1.5質量%以下であり、また、マンガン化合物の含有量が、粉末の総量に対し0.1質量%以上0.6質量%以下である。

ZM, ZW), ユーラシア (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, ME, 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).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：粉末

技術分野

[0001] 本開示は、黒色を呈するジルコニアの焼結体の前駆体となる粉末、及びこれを用いた焼結体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ジルコニアの焼結体は、装飾部品、外装部品、半導体部品、構造部品等に広く使用されている。黒色を呈するジルコニアの焼結体は、光沢感を有し、高級感を演出できることから、装飾性の高い部材として使用されている。部材への使用に際しては、装飾性に加え、壊れにくさが要求される。そのため、安定化元素としてイットリウムを含有し、なおかつ、その含有量を低くすることにより、破壊靱性が改善されたジルコニアの焼結体、いわゆる高靱性ジルコニア焼結体、が検討されている。

[0003] 黒色を呈する高靱性ジルコニア焼結体として、例えば、イットリア含有量が2 mol%前後であるイットリア安定化ジルコニアであって、アルミナと、着色元素とを含むジルコニアの粉末が開示されている（特許文献1参照）。特許文献1には、着色元素として、Fe、Ti、Co、及びCrを用いることが開示されている。

[0004] また、特許文献2には、より安価なマンガンを着色元素として使用すること、安定化剤として1.6 mol%のイットリアと、0.25質量%のアルミナと、0.05質量%のMnO₂とを含むジルコニアの粉末、及び、これにより得られた焼結体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2022-34289号公報

特許文献2：国際公開第2022/075346号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1の焼結体は、着色元素として多元素を必須とするため、製造コストが高くなりやすい。一方、特許文献2の焼結体は色調が薄く、黒色を呈する焼結体ではなかった。

[0007] 本開示の目的は、マンガンの主たる着色元素とし、黒色を呈し、なおかつ、高い破壊靱性を有するジルコニアの焼結体であって、焼結温度の変動による色調のばらつきが小さいジルコニア焼結体を得られる粉末、及び、その製造方法の少なくともいずれかを提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示者らは、主たる着色元素としてマンガンを含み、黒色を呈する高靱性ジルコニア焼結体について検討した。その結果、高靱性ジルコニア焼結体においては、着色元素の含有量を増加すると焼結時に割れ等の欠陥が生じ、焼結体自体が得られなくなることを確認した。さらに、焼結体を得られた場合であっても、主たる着色元素としてマンガンを含む焼結体は、製造ロット毎で色調がばらつくことが確認された。当該ばらつきは焼結炉内の温度ムラ等、焼結炉の設定温度ではなく、実際の焼結温度が影響していることに着目した。これらの知見に基づき、本開示者らは、白色を呈する着色元素として機能するアルミナを含み、なおかつ、アルミナ及びマンガン化合物の含有量を特定の関係に制御することで、主たる着色元素としてマンガンを含み、黒色を呈する高靱性ジルコニア焼結体であっても、焼結温度の変動による色調のばらつきが小さくなることを見出した。

[0009] すなわち、本発明は特許請求の開示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。

[0010] [1] 安定化元素としてイットリウムを含有するジルコニア、マンガン化合物、及びアルミナを含む粉末であって、

酸化物換算した前記安定化元素の含有量が、ジルコニアと酸化物換算した前記安定化元素の総量に対し1.3mol%以上2.0mol%未満であり、

前記アルミナの含有量が、前記粉末の総量に対し0.2質量%以上1.5質量%以下であり、

前記マンガン化合物の含有量が、前記粉末の総量に対し0.1質量%以上0.6質量%以下である、粉末。

[0011] [2] 単斜晶率が70%を超えるジルコニアを含み、単斜晶ジルコニアの結晶子径が23nmを超え80nm以下であり、BET比表面積が25m²/g以下である、[1]に記載の粉末。

[0012] [3] 前記マンガン化合物が、酸化マンガン、二酸化マンガン、二三酸化マンガン、及び四三酸化マンガンの群から選ばれる1種以上である、[1]又は[2]に記載の粉末。

[0013] [4] 前記アルミナがアルミナのゾル及び粉末の少なくともいずれかである、[1]乃至[3]のいずれかひとつに記載の粉末。

[0014] [5] Mn₃O₄換算した前記マンガン化合物に対するAl₂O₃換算した前記アルミナの質量割合が0.1以上である、[1]乃至[4]のいずれかひとつに記載の粉末。

[0015] [6] ジルコニアの結晶相が、単斜晶ジルコニア及び正方晶ジルコニアを含む、[1]乃至[5]のいずれかひとつに記載の粉末。

[0016] [7] 正方晶ジルコニアの結晶子径に対する単斜晶ジルコニアの結晶子径の比が0.7以上1.2以下である、[6]に記載の粉末。

[0017] [8] メジアン径が0.1μm以上1.0μm以下である、[1]乃至[7]のいずれかひとつに記載の粉末。

[0018] [9] 体積粒子径分布曲線がマルチモーダルの分布である、[1]乃至[8]のいずれかひとつに記載の粉末。

[0019] [10] 前記粉末3±0.3gを直径25mmの金型に充填し、圧力70±5MPaの一軸加圧成形及び圧力196±5MPaのCIP処理を繰り返して成形体を5個作製した後に、大気雰囲気、昇温速度100℃/時間、焼結温度での保持時間を2時間とし、なおかつ、1200℃、1250℃、1300℃、1350℃及び1400℃の各焼結温度につき1個の成形体を

常圧焼結した場合に得られる5個の焼結体間の明度 L^* の最大値と最小値の差が1.4以下である、[1]乃至[9]のいずれかひとつに記載の粉末。

[0020] [11] [1]乃至[10]のいずれかひとつに記載の粉末を含む成形体を1200℃以上1400℃以下の温度で常圧焼結する工程、を有する焼結体の製造方法。

発明の効果

[0021] 本開示により、マンガンを主たる着色元素とし、黒色を呈し、なおかつ、高い破壊靱性を有するジルコニアの焼結体であって、焼結温度の変動による色調のばらつきが小さいものが得られる粉末、及び、そ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。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本開示について、その実施形態の一例を示して説明する。また、本開示には、本明細書で開示した各構成及びパラメータの任意の組合せを含むものとし、また、本明細書で開示した値の上限及び下限の任意の組合せの範囲も本開示に含まれるものとする。本実施形態における主な用語は以下の通りである。「単斜晶率」及び「正方晶率」は、それぞれ、ジルコニアの結晶相に占める、単斜晶ジルコニア及び正方晶ジルコニアの割合である。また、「単斜晶強度比」は、ジルコニアの結晶相に占める、単斜晶ジルコニアの(111)面に相当するXRDピークの面積強度に対する、単斜晶ジルコニアの(11-1)面に相当するXRDピークの面積強度の比である。

[0023] 粉末については、粉末の粉末X線回折（以下、「XRD」ともいう。）パターンを使用し、一方、焼結体については、鏡面研磨後の焼結体の表面のXRDパターンを使用し、単斜晶率は以下の式（1）から、正方晶率は以下の式（2）から、単斜晶強度比は以下の式（3）から、それぞれ求めることができる。

$$f_m = \{ I_m(111) + I_m(11-1) \} / [I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111) + I_o(111)] \times 100 \quad (1)$$

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

(2)

$$M_{(11-1)/(111)} = \{I_m(11-1) / I_m(111)\} \quad (3)$$

[0025] 式(1)乃至(3)において、 f_m は単斜晶率(%)、 f_t は正方晶率(%)、 $M_{(11-1)/(111)}$ は単斜晶強度比、 $I_m(111)$ 及び $I_m(11-1)$ は、それぞれ単斜晶ジルコニアの(111)面及び(11-1)面に相当するXRDピークの面積強度、 $I_t(111)$ は正方晶ジルコニアの(111)面に相当するXRDピークの面積強度、並びに $I_c(111)$ は立方晶ジルコニアの(111)面に相当するXRDピークの面積強度である。そのため、単斜晶率及び正方晶率は、それぞれ、面積強度割合(%)として求められる。

[0026] XRDパターンの測定の条件は、以下の条件であればよい。

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	: $4^\circ / \text{分}$
ステップ幅	: 0.02°
測定範囲	: $2\theta = 26^\circ \sim 33^\circ$

[0027] 上述のXRDパターン測定において、ジルコニアの各結晶面に相当するXRDピークは、以下の 2θ にピークトップを有するピークとして測定される。

単斜晶ジルコニアの(111)面に相当するXRDピーク : $2\theta = 31 \pm 0.5^\circ$

単斜晶ジルコニアの(11-1)面に相当するXRDピーク : $2\theta = 28 \pm 0.5^\circ$

正方晶ジルコニア及び立方晶ジルコニアの(111)面に相当するXRDピークは重複して測定され、そのピークトップの 2θ は、 $2\theta = 30 \pm 0.$

5°である。そのため、式(1)及び(2)における「 $I_t(111) + I_c(111)$ 」に対応する面積強度は一つの値として得られる。

[0028] 各結晶面のXRDピーク的面積強度は、計算プログラムに“smartlab-Studio2 (Rigaku社製)”を使用し、各回折ピーク(XRDピーク)の面積強度の算出により求めればよい。

[0029] 焼結体のXRDの測定において、XRD測定に供する焼結体は、表面研磨後の焼結体であればよく、これは平面研削盤を使用して焼結後の表面を削った後、研磨布紙による自動研磨、平均粒径3 μm のダイヤモンドスラリーによる自動研磨、及び0.03 μm のコロイダルシリカによる自動研磨の順で測定面の鏡面研磨処理が施された焼結体である。

[0030] 「単斜晶ジルコニアの結晶子径」(以下、「 D_m 」ともいう。)は、粉末のXRDパターンから以下の式(4)を使用して求まる値であり、「正方晶ジルコニアの結晶子径」(以下、「 D_t 」ともいう。)は、粉末のXRDパターンを使用し、以下の式(5)から求まる値である。

$$D_m = \kappa \lambda / (\beta \cos \theta_m) \quad (4)$$

$$D_t = \kappa \lambda / (\beta \cos \theta_t) \quad (5)$$

式(4)及び式(5)において、 D_m は単斜晶ジルコニアの結晶子径(nm)、 D_t は正方晶ジルコニアの結晶子径(nm)、 κ はシェラー定数($\kappa = 0.940$)、 λ はXRD測定に使用した光源の波長(0.15418nm)、 β は半値幅(rad)、 θ_m はXRD測定における単斜晶ジルコニアの(11-1)面に相当する反射のブラッグ角(rad)、及び、 θ_t はXRD測定における正方晶ジルコニアの(111)面に相当する反射のブラッグ角(rad)である。

[0032] 「BET比表面積」は、JIS R 1626-1996に準じ、吸着物質を窒素(N_2)としたBET法多点法により求められる値である。

[0033] 「メジアン径」(以下、「 D_{50} 」ともいう。)とは、レーザー回折法による体積粒子径分布測定で得られる累積体積粒子径分布曲線の体積割合が50%に相当する粒子径である。

[0034] 「粒子径分布曲線」とは、レーザー回折法による体積粒子径分布測定で得られる粉末の粒子径分布を示す曲線である。

[0035] 「破壊靱性値」は、JIS R 1607で規定されるSEPB法に準じた方法によって測定される破壊靱性の値 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$) である。破壊靱性値の測定は、支点間距離16mmで、幅4mm、厚さ3mmの柱形状の焼結体試料を使用して行い、10回測定した平均値をもって焼結体の破壊靱性値とすればよい。なお、JIS R 1607では、IF法及びSEPB法の二通りの破壊靱性の測定が規定されている。IF法は、SEPB法と比べて測定される値が大きくなる傾向がある。さらにIF法は簡易的な測定方法であるため測定毎の測定値のばらつきが大きい。そのため、本実施形態における破壊靱性値と、IF法で測定された破壊靱性値とは、値の絶対値の比較はできない。同様に、SEPB法以外で測定された破壊靱性値と、SEPB法で測定された破壊靱性値とは、その値の絶対値の比較はできない。

[0036] 「曲げ強度」とは、JIS R 1601に準じた三点曲げ試験により求められる三点曲げ強度の値である。曲げ強度の測定は、支点間距離30mmで、幅4mm、厚さ3mmの柱形状の焼結体試料を使用して行い、10回測定した平均値をもって焼結体の曲げ強度とすればよい。

[0037] 「相対密度」とは、真密度に対する実測密度の割合 (%) である。成形体の実測密度は、寸法測定から求められる体積に対する質量測定で測定される質量の割合 (g/cm^3) である。焼結体の実測密度はアルキメデス法で測定される体積に対する質量測定で測定される質量の割合 (g/cm^3) である。真密度は以下の式 (6) ~ (9) から求められる密度 (g/cm^3) である。

$$A = 0.5080 + 0.06980X / (100 + X) \quad (6)$$

$$C = 0.5195 - 0.06180X / (100 + X) \quad (7)$$

$$\rho_z = [124.25(100 - X) + 225.81X] / [150.5(100 + X)A^2C] \quad (8)$$

$$\rho_o = 100 / [(Y_A / 3.987) + (Y_M / 4.860) + (100 - Y_A - Y_M) / \rho_z]$$

(9)

[0038] 式(6)～(9)において、 ρ_0 は真密度、 ρ_z はジルコニアの真密度、A及びCは定数、Xはジルコニア(ZrO_2)及び酸化物換算したイットリウム(Y_2O_3)の合計に対する酸化物換算したイットリウムのモル割合(mol%)、並びに、 Y_A 及び Y_M は成形体又は焼結体のジルコニア、イットリウム、アルミナ及びマンガン、それぞれ ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 及び Mn_3O_4 換算した合計に対する、 Al_2O_3 換算したアルミナ及び Mn_3O_4 換算したマンガンの質量割合(質量%)である。

[0039] また、成形体又は焼結体が調色着色剤(後述)を含む場合、式(9)式に代わり式(9')を使用して、真密度を求めればよい。

$$\rho_0 = 100 / [(Y_A / 3.987) + (Y_M / 4.860) + (Y_{N1} / M_{N1}) \dots + (Y_{Nn} / M_{Nn}) + (100 - Y_A - Y_M - Y_{N1} \dots - Y_{Nn}) / \rho_z] \quad (9')$$

[0040] 式(9')における、 Y_{N1} 、 \dots 、 Y_{Nn} は粉末の総量(後述)に対する、酸化物換算した各調色着色剤の質量割合(質量%)であり、 M_{N1} 、 \dots 、 M_{Nn} は酸化物換算した各調色着色剤の物質質量(g/mol)、及び、nは整数である。

[0041] 「色調」とは、ISO 11664-4に対応するJIS Z 8781-5に準拠した方法を用いたL*a*b*表色系で数値化された色調であり、明度L*、色相a*及びb*で特定される1点のL*a*b*座標に対応する色調である。「色調のばらつき」とは、L*a*b*表色系のうちの明度L*の値のばらつきを意味する。色調のばらつき及び色調は、一般的な分光測色計(例えば、CM-700d、コニカミノルタ社製)を使用した以下の条件で測定すればよい。

光源 : F2光源
 視野角 : 10°
 測定方式 : SCI

背景 : 黒バック
測定試料 : (試料厚み) 1.3 ± 0.1 mm

[0042] [粉末]

本実施形態の粉末は、主としてジルコニアからなる粉末（主成分がジルコニアである粉末、いわゆるジルコニア粉末）であり、ジルコニアのみからなる粉末に限定されず、ジルコニア以外の成分を含む粉末、特に、安定化元素としてイットリウムを含有するジルコニア、マンガン化合物及びアルミナを少なくとも含む粉末である。好ましくは、本実施形態の粉末は、本質的に、安定化元素としてイットリウムを含有するジルコニア、マンガン化合物及びアルミナを含む粉末であればよく、マンガン化合物及びアルミナを含む、イットリウムを含有するジルコニアからなる粉末、であればよい。

[0043] 安定化元素としてイットリウムを含有するジルコニアは、イットリウムで安定化されたジルコニア、すなわち、イットリウム安定化ジルコニアである。イットリウムは、安定化元素としてジルコニアに含まれる。これにより、ジルコニアの結晶相が安定化される。

[0044] 粉末のイットリウムの含有量（以下、「イットリウム量」ともいう。）はジルコニアが部分安定化される含有量であればよい。イットリウム量は、ジルコニア (ZrO_2) 及び Y_2O_3 換算したイットリウムの総量に対する Y_2O_3 換算したイットリウムの割合 (mol%) ($= \{Y_2O_3 / (ZrO_2 + Y_2O_3)\} \times 100$ [mol%]) で求められる。

[0045] SEPB法で測定される破壊靱性値が高くなりやすいため、本実施形態の粉末のイットリウム量は、好ましくは1.3 mol%以上2.0 mol%未満である。例えば、1.3 mol%以上、1.4 mol%以上、1.5 mol%以上又は1.6 mol%以上であり、2.0 mol%未満、1.9 mol%以下、1.8 mol%以下、1.7 mol%以下又は1.6 mol%以下が挙げられる。イットリウム量は、例えば、1.3 mol%以上2.0 mol%未満、1.3 mol%以上1.9 mol%以下、1.3 mol%以上1.8 mol%以下、1.3 mol%以上1.7 mol%以下、1.3 mol%

1%以上1.6mol%以下、1.4mol%以上2.0mol%未満、1.4mol%以上1.9mol%以下、1.4mol%以上1.8mol%以下、1.4mol%以上1.7mol%以下、1.4mol%以上1.6mol%以下、1.5mol%以上2.0mol%未満、1.5mol%以上1.9mol%以下、1.5mol%以上1.8mol%以下、1.5mol%以上1.7mol%以下、1.5mol%以上1.6mol%以下、1.6mol%以上2.0mol%未満、1.6mol%以上1.9mol%以下、1.6mol%以上1.8mol%以下、又は1.6mol%以上1.7mol%以下であってもよい。

[0046] イットリウムはジルコニアに固溶していることが好ましく、本実施形態の粉末は、未固溶のイットリウムを含まないことが好ましい。本実施形態においては、そのXRDパターンにおいてイットリウム化合物に由来するXRDピークが検出されないことをもって、未固溶のイットリウムを含まない（すなわち、全てのイットリウムがジルコニアに固溶している）とみなせばよい。

[0047] 本実施形態の粉末は、イットリウム以外の安定化元素を含有しないことが好ましいが、本実施形態の粉末の効果が損なわれない範囲であれば他の安定化元素を含んでいてもよい。他の安定化元素としてカルシウム（Ca）及びマグネシウム（Mg）の少なくともいずれかが挙げられる。

[0048] ジルコニアの主な結晶相として、単斜晶ジルコニア、正方晶ジルコニア、及び立方晶ジルコニアが知られており、本実施形態におけるジルコニアの結晶相はこれら3つの結晶相の少なくともいずれかからなるとみなせばよい。本実施形態の粉末におけるジルコニアは単斜晶ジルコニアを含むことが好ましく、単斜晶ジルコニアと、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、を含むことがより好ましく、単斜晶ジルコニア及び正方晶ジルコニアを含むことが更に好ましい。さらに、本実施形態の粉末におけるイットリウム量においては、その結晶相は単斜晶ジルコニア及び正方晶ジルコニアからなることが挙げられる。

- [0049] 単斜晶率は70%超、更には80%以上、また更には85%以上であることが好ましい。単斜晶率は100%以下であればよく、ジルコニアが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む場合、単斜晶率は100%未満となり、99%以下、又は、90%以下であってもよい。単斜晶率は70%超100%以下、80%以上100%以下、又は、85%以上95%以下であることが例示でき、一方、90%以上100%以下、95%以上100%未満、又は、95%以上99%以下であってもよい。
- [0050] 正方晶率は30%以下、30%未満、20%未満又は15%以下であり、また、10%以下又は7%以下であってもよい。ジルコニアが正方晶ジルコニアを含まない場合、正方晶率は0%となるが、正方晶率は0%以上、0%超又は10%以上であってもよい。例えば、正方晶率は0%以上15%未満、0%以上20%未満、0%以上30%未満、0%超15%未満、0%超20%未満、10%以上30%未満、又は10%以上15%以下であってもよい。
- [0051] 本実施形態の粉末は、本実施形態の粉末におけるジルコニアの結晶相は単斜晶ジルコニア及び正方晶ジルコニアからなることが好ましく、この場合、単斜晶率と正方晶率の合計が100%となる。
- [0052] 本実施形態の粉末の組成範囲においては、本実施例の粉末のXRDパターンにより確認される結晶相におけるジルコニアのXRDピークに対応するXRDピークにより、ジルコニアの結晶相を確認すればよい。
- [0053] 単斜晶ジルコニアの結晶子径 (D_m) は23nm超、30nm以上、31nm以上、32nm以上、又は34nm以上であり、また、80nm以下、60nm以下、50nm以下、45nm以下、40nm以下又は35nm以下であることが好ましく、23nmを超え80nm以下、30nm以上60nm以下、30nm以上50nm以下、31nm以上50nm以下、31nm以上45nm以下、32nm以上45nm以下、32nm以上45nm以下、又は、34nm以上40nm以下であることが挙げられる。単斜晶率が一定以下になると D_m は低下する場合があるため、 D_m は23nm超、31n

m以上又は32nm以上であり、また、40nm以下又は35nm以下であってもよい。また、 D_m は23nm超40nm以下、31nm以上35nm以下、又は、32nm以上35nm以下であってもよく、このような D_m を有し、なおかつ、単斜晶率が70%超95%以下であることが例示できる。

[0054] 正方晶ジルコニアの結晶子径 (D_t) は30nm以上、35nm以上又は37nm以上であり、また、85nm以下50nm以下、40nm以下又は38nm以下であることが好ましく、30nm以上85nm以下、35nm以上40nm以下、又は、37nm以上40nm以下であることが挙げられる。 D_m と異なり、 D_t は単斜晶率の影響が小さい。

[0055] 本実施形態の粉末における D_t に対する D_m の比（以下、「 D_m/D_t 」ともいう。）[nm/nm]は、0.7以上1.2以下、0.8以上1.0以下、又は、0.8以上0.9以下であることが挙げられる。本実施形態の粉末は、単斜晶率が一定以下の場合、単斜晶率と D_m/D_t との間に相関はなく、 D_t が D_m より大きいことが挙げられる。一方、単斜晶率が一定以上の場合、単斜晶率の増加に伴い D_m/D_t が増加する傾向がある。そのため、例えば、単斜晶率が70%超95%以下における D_m/D_t が0.8以上0.9以下である。これに対し、単斜晶率が95%超100%以下における D_m/D_t が0.9を超え1.2以下であることが挙げられ、 D_t が D_m より小さくなっていてもよい。

[0056] 本実施形態の粉末のBET比表面積は $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、 $18\text{ m}^2/\text{g}$ 以下又は $17\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、また、 $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $12\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $13\text{ m}^2/\text{g}$ を超え、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上又は $16\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。BET比表面積が $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることで、比較的低い温度から焼結が進行しやすくなる。また、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることで、粉末の物理的な凝集が抑制される傾向がある。BET比表面積は、例えば、 $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $18\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $17\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $12\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $17\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $13\text{ m}^2/\text{g}$ を超え $17\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、

又は、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $17\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが挙げられ、一方、 $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $17\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、又は、 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $13\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。

[0057] 本実施例の粉末は、単斜晶率が70%を超えるジルコニアを含み、 D_m が23nmを超え80nm以下であり、BET比表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、単斜晶率が85%以上95%以下のジルコニアを含み、 D_m が30nm以上50nm以下であり、BET比表面積が $13\text{ m}^2/\text{g}$ を超え $18\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

[0058] 本実施形態の粉末は、黒色を呈する着色元素（以下、「黒色着色剤」ともいう。）としてマンガン化合物を含有する。マンガン化合物は、マンガン化合物の粉末であることが好ましい。マンガン化合物は、マンガン（Mn）を含む化合物であればよく、マンガン酸化物であることが好ましく、酸化マンガ（ MnO ）、二酸化マンガ（ MnO_2 ）、二三酸化マンガ（ Mn_2O_3 ）及び四三酸化マンガ（ Mn_3O_4 ）からなる群から選ばれる1つ以上、等が例示できる。好ましいマンガン化合物として、酸化マンガ、二三酸化マンガ及び四三酸化マンガの群から選ばれる1つ以上、更には四三酸化マンガが挙げられる。本実施形態の粉末のマンガン化合物の含有量（以下、「マンガ量」ともいう。）は、粉末の総量に対する Mn_3O_4 換算したマンガン化合物の質量割合として、好ましくは0.1質量%以上0.6質量%以下である。マンガ量が0.1質量%未満であると焼結温度の相違による焼結体の色調のばらつき、特に、明度 L^* のばらつきが大きくなる。また、マンガ量が0.6質量%を超えると、明度 L^* のばらつきが大きくなり、マンガ量がさらに増えると焼結時に割れ等の欠陥が生じやすくなる。マンガ量は、例えば、0.1質量%以上、0.2質量%以上、0.3質量%以上、0.4質量%以上又は0.5質量%以上であり、また、0.6質量%以下、0.5質量%以下、0.4質量%以下、0.3質量%以下又は0.2質量%以下である。マンガ量は、例えば、0.1質量%以上0.2質量%以下、0.1質量%以上0.3質量%以下、0.1質量%以上0.4質量%以下、0

． 1 質量%以上 0.5 質量%以下、 0.1 質量%以上 0.6 質量%以下、 0.2 質量%以上 0.3 質量%以下、 0.2 質量%以上 0.4 質量%以下、 0.2 質量%以上 0.5 質量%以下、 0.2 質量%以上 0.6 質量%以下、 0.3 質量%以上 0.4 質量%以下、 0.3 質量%以上 0.5 質量%以下、 0.3 質量%以上 0.6 質量%以下、 0.4 質量%以上 0.5 質量%以下、 0.4 質量%以上 0.6 質量%以下、又は、 0.5 質量%以上 0.6 質量%以下であることが挙げられる。

[0059] 本実施形態の粉末は、黒色着色剤としてマンガ化合物のみを含んでいればよい。一方、本実施形態の粉末の効果を損なわない範囲であれば、マンガ化合物に加え、マンガ化合物以外の黒色着色剤を含有してもよい。これにより、色味の微調整が可能である。マンガ酸化物以外の黒色着色剤として、例えば、コバルト (C o)、クロム (C r)、鉄 (F e)、チタン (T i)、ニッケル (N i) 及びバナジウム (V) の群から選ばれる1つ以上、更にはコバルト及び鉄の少なくともいずれか、等の元素の化合物が挙げられる。また、これらの元素（以下、「調色着色剤」ともいう。）の含有量はマンガ量より少ないことが好ましく、粉末の総量に対する酸化物換算した調色着色剤の質量割合として、0 質量%以上又は0 質量%超であり、また、0.3 質量%以下又は0.2 質量%以下が例示でき、また、0 質量%以上 0.3 質量%以下、0 質量%超 0.3 質量%以下、又は、0 質量%超 0.2 質量%以下が例示できる。

[0060] 本実施形態の粉末において、「粉末の総量」とは、粉末に含まれる酸化物換算した希土類元素及び金属元素の合計量である。また、各元素の酸化物換算は、コバルト (C o) が $C o_3 O_4$ 、クロム (C r) が $C r_2 O_3$ 、鉄 (F e) が $F e_2 O_3$ 、チタン (T i) が $T i O_2$ 、ニッケル (N i) が $N i O$ 、バナジウム (V) が $V_2 O_5$ 、及び、アルミニウム (A l) が $A l_2 O_3$ であることが挙げられる。

[0061] 本実施形態の粉末は、アルミナ ($A l_2 O_3$) を含有する。アルミナは、アルミナのゾル及び粉末の少なくともいずれか、更にはアルミナの粉末である

ことが好ましい。マンガ化合物と、後述の範囲の含有量のアルミナとが共存することで、焼結温度が変動しても、焼結体の色調がばらつきにくくなると考えられる。

[0062] 本実施形態の粉末のアルミナの含有量（以下、「アルミナ量」ともいう。）は、粉末の総量に対する Al_2O_3 換算したアルミニウムの質量割合として、0.2質量%以上1.5質量%以下である。アルミナ量が0.2質量%未満又はアルミナを含まないと、焼結温度の変動による色調のばらつき、特に明度 L^* のばらつきが大きくなる。アルミナ量は、0.2質量%以上、0.25質量%以上、0.5質量%以上、0.75質量%以上、1.0質量%以上又は1.2質量%以上であり、また、1.5質量%以下、1.25質量%以下、1.0質量%以下、0.75質量%以下又は0.5質量%以下である。アルミナ量は、例えば、0.2質量%以上1.5質量%以下、0.2質量%以上1.25質量%以下、0.2質量%以上1.0質量%以下、0.2質量%以上0.75質量%以下、0.2質量%以上0.5質量%以下、0.25質量%以上1.5質量%以下、0.25質量%以上1.25質量%以下、0.25質量%以上1.0質量%以下、0.25質量%以上0.75質量%以下、0.25質量%以上0.5質量%以下、0.5質量%以上1.5質量%以下、0.5質量%以上1.25質量%以下、0.5質量%以上1.0質量%以下、0.5質量%以上0.75質量%以下、0.75質量%以上1.5質量%以下、0.75質量%以上1.25質量%以下、0.75質量%以上1.0質量%以下、1.0質量%以上1.5質量%以下、1.0質量%以上1.25質量%以下、又は1.2質量%以上1.5質量%以下であることが挙げられる。

[0063] イットリウム量が2mol%未満であるイットリウム含有ジルコニア（高靱性ジルコニア）においては、マンガ化合物とアルミナ量をそれぞれ特定の範囲内に限定することにより、一定量以上の着色元素を含有している場合であっても欠陥なく焼結体を得られ、なおかつ、焼結時の焼結温度の変動による焼結体の色調のばらつきが抑えられると考えられる。この理由のひとつ

として、黒色を呈するジルコニアの焼結体において、視認される色調は、色相 a^* 及び b^* の影響と比べ、明度 L^* の影響が大きいことが挙げられる。さらに、高靱性ジルコニアにおいてマンガン化合物とアルミナとが共存することにより、マンガン化合物とアルミナの反応を誘起し、マンガンの価数が安定化され、焼結体の色調が安定化し、色調のばらつきが特に抑制されると推察される。

[0064] 焼結温度を 1200°C ~ 1400°C として焼結した場合に得られる焼結体の明度 L^* がバラつきにくくなるため、本実施形態の粉末の Mn_3O_4 換算したマンガン化合物に対する Al_2O_3 換算したアルミナの質量割合（以下、「 Al/Mn 比」ともいう。）は、 0.1 以上、 0.4 以上又は 0.7 以上であり、また、 5.0 以下、 3.0 以下、 2.5 以下又は 1.5 以下であることが好ましい。本実施形態の粉末の Al/Mn 比は、例えば、 0.1 以上 5.0 以下、 0.4 以上 3.0 以下、 0.4 以上 1.5 以下であることが挙げられる。

[0065] 本実施形態の粉末は、流動性を改善するための結合剤を含んでいてもよい。この場合、本実施形態の粉末は、粉末と結合剤を含む粉末組成物とみなしてもよい。該粉末組成物に含まれる結合剤は、セラミックス組成物に使用される公知の結合剤であればよく、例えば、熱可塑性樹脂が挙げられる。好ましい結合剤として、アクリル樹脂、ポリスチレン及びポリアルキルカーボネートからなる群のいずれか 1 以上、更にはアクリル樹脂（例えば、 $\text{AS}-1100$ 、 $\text{AS}-1800$ 及び $\text{AS}-2000$ の群から選ばれる 1 つ以上、いずれも東亜合成社製、など）が例示できる。

[0066] 粉末組成物は結合剤以外に、ワックス等の成分を添加剤として含んでいてもよい。これらの成分を含むことで成型型（金型）からの離形性が良くなる等の付加的な効果が得られる。ワックス等の成分としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルスチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリアセタール樹脂、石油系ワックス、合成系ワックス、植物系ワックス、ス

テアリン酸、フタル酸エステル系可塑剤及びアジピン酸エステルからなる群から選ばれる1以上が例示できる。

[0067] 本実施形態の粉末が結合剤やワックス等（以下、「結合剤等」ともいう。）を含有する場合、粉末組成物（＝粉末及び結合剤等の合計）の質量に対する粉末の質量割合として、50質量%以上97質量%以下、70質量%以上95質量%以下、又は、80質量%以上90質量%以下であることが例示できる。粉末組成物中の粉末の含有量は、粉末組成物の質量に対する、結合剤等を除去後の粉末組成物の質量割合から求めればよい。結合剤等の除去方法は任意であるが、例えば、大気雰囲気、200℃以上500℃以下の熱処理が挙げられる。

[0068] 本実施形態の粉末は、不純物を含まないことが好ましい。一方、ジルコニアのハフニア（ HfO_2 ）等の不可避的不純物を含んでいてもよい。なお、含有量や密度等の組成に由来する値の算出においては、ハフニアをジルコニアとすればよい。

[0069] 本実施形態の粉末が、アルミナ、マンガン化合物及び結合剤を含むイットリウム含有ジルコニアの粉末である場合、その組成は以下から求めればよい。

粉末の総量： $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ [g]

アルミナ量： $\{ \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) \} \times 100$ [質量%]

マンガン量： $\{ \text{Mn}_3\text{O}_4 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) \} \times 100$ [質量%]

ジルコニア（イットリウム含有ジルコニア）量：

$\{ (\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) \} \times 100$ [質量%]

安定化元素量（イットリウム量）： $\{ \text{Y}_2\text{O}_3 / (\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) \} \times 100$ [mol%]

結合剤の含有量は、 $\{ (W2 - W1) / W2 \} \times 100$ [質量%]（但し

、W1は大気雰囲気、200℃以上500℃以下、2時間熱処理後の粉末の質量、及び、W2は当該処理前の粉末の質量である)から求めればよい。なお、算出方法の相違のため、結合剤を含む場合、本実施形態の粉末の組成(粉末の総量及び結合剤の質量の合計)は100質量%以外となることもある。

[0070] 本実施形態の粉末は、メジアン径(D50)が0.1μm以上、0.2μm以上、0.3μm以上又は0.4μm以上であり、また、1.0μm以下、0.7μm以下、0.55μm以下、0.5μm以下又は0.45μm以下であることが挙げられる。D50は、例えば、0.1μm以上1.0μm以下、0.1μm以上0.7μm以下、0.2μm以上0.55μm以下、0.2μm以上0.5μm以下、0.2μm以上0.45μm以下、0.3μm以上0.45μm以下、0.4μm以上0.55μm以下、又は、0.4μm以上0.5μm以下であることが挙げられる。

[0071] 本実施形態の粉末は、体積粒子径分布曲線がマルチモーダル分布であることが例示でき、バイモーダル分布であることが好ましく、体積粒子径分布曲線が少なくとも粒子径0.05μm以上0.2μm以下及び粒子径0.2μmを超え0.5μm以下にピークを有する分布、更には粒子径0.05μm以上0.2μm以下及び粒子径0.3μm以上0.5μm以下にピーク(極値)を有する分布、であることがより好ましい。

[0072] 本実施形態の粉末は成形性が高いことが好ましく、当該粉末を圧力70±5MPaで一軸加圧成形した後に、圧力196±5MPaで冷間静水圧プレス(以下、「CIP」ともいう。)で処理して成形体とした場合の該成形体の相対密度(以下、「成形体密度」ともいう。)が49%以上56%以下、又は、50%以上54%以下であることが好ましい。

[0073] 本実施形態の粉末は、これを焼結して得られる焼結体の色調のばらつきが小さいことが好ましい。例えば、本実施形態の粉末3±0.3gを直径25mmの金型に充填し、圧力70±5MPaの一軸加圧成形及び圧力196±5MPaのCIP処理を繰り返して成形体(圧粉体)を5個作製した後に、

大気雰囲気、昇温速度100℃/時間、焼結温度での保持時間を2時間とし、なおかつ、1200℃、1250℃、1300℃、1350℃及び1400℃の各焼結温度につき1個の成形体を常圧焼結した場合に得られる5個の焼結体間の明度L*の最大値と最小値の差（以下、「L*ばらつき」ともいう。）が1.4以下、1.0以下、0.8以下又は0.5以下であることが好ましい。L*ばらつきは小さいことが好ましいが、0以上、0超又は0.2以上であることが挙げられ、0以上1.4以下、0超0.8以下、又は、0.2以上0.5以下であることが例示できる。

[0074] 同様な条件で焼結体とした場合における、彩度C*の最大値と最小値の差（以下、「C*ばらつき」ともいう。）は、0.40以下、0.35以下、又は0.33以下であることが好ましい。漆黒色を呈するジルコニアの焼結体において、C*ばらつきの視認される色調への影響は、L*ばらつきと比べて小さい。しかしながら、品質安定性の観点からC*ばらつきは小さいことが好ましく、0以上、0.15以上又は0.25以上であることが挙げられ、0以上0.40以下、0.15以上0.35以下、又は、0.25以上0.33以下であることが例示できる。

[0075] 本実施形態の粉末は、ジルコニアの仮焼体や焼結体の前駆体として使用することができ、粉碎機用部材、精密機械部品、光コネクタ一部品等の構造材料、歯科材等の生体材料、装飾部材及び電子機器外装部品等の外装材料の原料粉末に適している。

[0076] [粉末の製造方法]

本実施形態の粉末は上述の構成を有していれば、その製造方法は特に限定されない。好ましい製造方法として、ジルコニア及びY₂O₃換算したイットリウムの総量に対する、Y₂O₃換算したイットリウムを1.3mol%以上2.0mol%未満含むイットリウム含有ジルコニア粉末、アルミナ源、及び、マンガ化合物源を混合する粉末の製造方法であって、アルミナの含有量が該粉末の総量に対し0.2質量%以上1.5質量%以下、及び、マンガ化合物の含有量が該粉末の総量に対し0.1質量%以上0.6質量%以下

となるように混合する工程、を含む製造方法が挙げられる。

[0077] 上記の工程（以下、「混合工程」ともいう。）に供するイットリウム含有ジルコニア粉末、アルミナ源、及び、マンガ化合物源は、それぞれ、本実施形態の粉末に含有されるイットリウムを含有するジルコニア、マンガ化合物、及びアルミナと同じであってもよい。

[0078] 混合工程には、ジルコニア及び Y_2O_3 換算したイットリウムの総量に対する、 Y_2O_3 換算したイットリウムを1.3mol%以上2.0mol%未満含むイットリウム含有ジルコニア粉末を供する。

[0079] イットリウム含有ジルコニア粉末のBET比表面積は $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上又は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、また、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、 $18\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $17\text{ m}^2/\text{g}$ 以下又は $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。イットリウム含有ジルコニア粉末のBET比表面積の範囲として、 $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $18\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $17\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $12\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $17\text{ m}^2/\text{g}$ 以下又は $13\text{ m}^2/\text{g}$ を超え $17\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が例示でき、また $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $18\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、又は、 $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $13\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。イットリウム含有ジルコニア粉末のBET比表面積は、その製造時の熱処理温度（仮焼温度）に影響を受け、熱処理温度が高くなるとBET比表面積が小さくなる傾向がある。

[0080] 混合工程に供するイットリウム含有ジルコニア粉末の平均粒径（D50）は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 以下、又は $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0081] イットリウム含有ジルコニア粉末の単斜晶の結晶子径は、 23 nm を超え 80 nm 以下、 30 nm 以上 60 nm 以下、 30 nm 以上 50 nm 以下、 31 nm 以上 50 nm 以下、又は、 32 nm 以上 45 nm 以下であることが好ましい。

[0082] イットリウム含有ジルコニア粉末は、任意の製造方法で得られた粉末であ

ればよいが、例えば、加水分解法、水熱合成法及び共沈法の群から選ばれる1つ以上の方法で得られるジルコニア粉末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粉末であることが好ましい。特に好ましいジルコニア粉末として、平均ゾル粒径が150nm以上400nm以下であり、好ましくは180nm以上400nm以下、より好ましくは185nm以上300nm以下であるジルコニアゾルを加水分解して得られるジルコニア粉末が挙げられる。

[0083] マンガン化合物源は、マンガン酸化物及びその前駆体となるマンガン化合物の少なくともいずれかであることが好ましく、酸化マンガン、二酸化マンガン、二三酸化マンガン、四三酸化マンガン、水酸化マンガン、オキシ水酸化マンガン、塩化マンガン及び酢酸マンガンの群から選ばれる1種以上が例示でき、酸化マンガン、二三酸化マンガン及び四三酸化マンガンの群から選ばれる1以上が好ましく、四三酸化マンガンがより好ましい。マンガン化合物源はマンガン化合物の粉末であることが好ましい。

[0084] マンガン化合物源の含有量は、混合後のイットリウム含有ジルコニア粉末、 Mn_3O_4 換算したマンガン化合物源及び Al_2O_3 換算したアルミナ源の合計質量に対する Mn_3O_4 換算したマンガン化合物源の割合（質量％）として表すことができる。マンガン化合物源の含有量は、好ましくは0.1質量％以上0.6質量％以下、0.2質量％以上0.5質量％以下、又は、0.3質量％以上0.5質量％以下である。

[0085] アルミナ源は、アルミナ及びその前駆体となるアルミニウム化合物の少なくともいずれかであり、アルミナ、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、及び塩化アルミニウムからなる群から選ばれる1種以上が例示でき、アルミナであることが好ましく、アルミナゾル及びアルミナ粉末の少なくともいずれかであることがより好ましい。アルミナ源はアルミニウム化合物のゾル及び粉末の少なくともいずれか、更にはアルミニウム化合物のゾルであることが好ましく、アルミナゾルであることがより好ましい。アルミナゾルは、アルミナ粉末と比べて小粒径であり、なおかつ、比表面積が大きい。そのた

め、アルミナ源がアルミナゾルである場合、アルミナ源の含有量が多くなるに伴い、得られる粉末のBET比表面積が高くなる傾向がある。

[0086] アルミナ源の含有量は、混合後のイットリウム含有ジルコニア粉末、 Mn_3O_4 換算したマンガン化合物源及び Al_2O_3 換算したアルミナ源の合計質量に対するアルミナ源の割合（質量％）として表すことができる。例えば、アルミナ源の含有量は、好ましくは0.2質量％以上1.5質量％以下、0.2質量％以上1.25質量％以下、又は、0.25質量％以上1.0質量％以下である。

[0087] 混合工程では、目的とする粉末の組成と同様な組成となるようイットリア含有ジルコニア粉末、マンガン化合物源及びアルミナ源を混合する。

混合工程における混合方法は、湿式混合及び乾式混合の少なくともいずれかであればよく、湿式混合であることが好ましい。具体的な湿式混合として、ボールミル、振動ミル及び連続式媒体攪拌ミルの群から選ばれる1以上が例示でき、ボールミルであることが好ましい。ボールミルによる混合条件として、例えば、イットリウム含有ジルコニア粉末、アルミナ源及びマンガン化合物源を、溶媒と混合して、スラリー質量に対するこれらの粉末の質量割合が30質量％以上60質量％以下であるスラリーとし、該スラリーを直径1mm以上15mm以下のジルコニアボールを粉砕媒体として、粉砕混合処理することが挙げられる。イットリウム含有量が低いイットリウム含有ジルコニアは、焼結時に割れや欠けなどが発生やすい。これに対し、上記の粉砕混合処理による混合を行うことで焼結時の歩留まりが高くなりやすく、更には得られる焼結体が水熱劣化しにくくなる傾向がある。処理の時間は粉砕に供する粉末の量や、粉砕条件により適宜変更すればよく、粉砕混合時間が長くなるほどBET比表面積は平衡に達するまで増加する傾向があり、また、平均粒径は平衡に達するまで小さくなる傾向がある。混合時間として、1時間以上100時間以下、又は10時間以上50時間以下が例示でき、また、1時間以上10時間以下、又は1時間以上5時間以下であってもよい。

[0088] 混合後の粉末は、必要に応じて、任意の方法で乾燥してもよい。乾燥条件

として、大気雰囲気、 110°C 以上 130°C 以下での乾燥が例示できる。

粉末の操作性（ハンドリング性）を向上させるため、本実施形態の粉末の製造方法は、粉末を顆粒化する工程（以下、「顆粒化工程」ともいう。）を含んでいてもよい。顆粒化は、粉末粒子を凝集させ凝粒子とする処理である。顆粒化は任意の方法であるが、粉末と溶媒とを混合したスラリーを噴霧造粒すること、が挙げられる。該溶媒は水及びアルコールの少なくともいずれか、好ましくは水である。顆粒化された粉末（以下、「粉末顆粒」ともいう。）は、平均顆粒径が $30\mu\text{m}$ 以上 $90\mu\text{m}$ 以下、更には $40\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下であること、及び、嵩密度が $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、更には $1.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.30\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが挙げられる。

[0089] [焼結体の製造方法]

本実施形態の粉末は、粉末を成形した後、公知の方法で仮焼又は焼結することにより、仮焼体又は焼結体が得られる。例えば、本実施形態の粉末を 1200°C 以上 1400°C 以下の温度で常圧焼結する工程、を有する焼結体の製造方法や、本実施形態の粉末を含む成形体を焼結する焼結工程、を有する焼結体の製造方法や、本実施形態の粉末を成形し成形体を得る成形工程、及び、該成形体を焼結する焼結工程、を有する焼結体の製造方法により、焼結体を製造すればよい。また、焼結体の好ましい製造方法として、本実施形態の粉末を含む成形体を 1200°C 以上 1400°C 以下の温度で常圧焼結する焼結工程、を有する焼結体の製造方法が挙げられる。焼結に先立ち、成形体を仮焼して仮焼体を得る仮焼工程を有していてもよい。この場合、焼結工程には成形体に代わり、仮焼体を供すればよい（以下、成形体又は仮焼体を「成形体等」ともいう。）。

[0090] <成形工程>

本実施形態の粉末を成形体とする場合、成形は公知の方法、例えば、一軸プレス、冷間静水圧プレス、スリップキャスト及び射出成形の群から選ばれる1以上によって行うことができる。粉末組成物など、樹脂を使用し

て成形した場合は、必要に応じ、得られる成形体を熱処理して樹脂を除去してもよい。熱処理条件として、大気雰囲気、400℃以上800℃未満が例示できる。

本実施形態において、成形体は物理的な力で凝集した粉末粒子から構成される一定の形状を有する組成物であり、特に、該形状の付与後（例えば成形後）に熱処理が施されていない状態の組成物である。また、成形体は圧粉体と互換的に使用される。

[0091] 成形工程により得られる成形体における主な組成、すなわち、安定化元素としてイットリウムを含有するジルコニア、マンガ化合物、及びアルミナは、成形前後で変化せず、本実施形態の粉末と同じ組成となる。そのため、得られる成形体は、安定化元素としてイットリウムを含有するジルコニア、マンガ化合物、及びアルミナを含む成形体であって、酸化物換算した前記安定化元素の含有量が、ジルコニアと酸化物換算した前記安定化元素の総量に対し1.3mol%以上2.0mol%未満であり、前記アルミナの含有量が、前記成形体の総量に対し0.2質量%以上1.5質量%以下であり、前記マンガ化合物の含有量が、前記成形体の総量に対し0.1質量%以上0.6質量%以下である、成形体、であることが挙げられる。

[0092] <仮焼工程>

成形体は、必要に応じて、仮焼してもよい。仮焼は、粉末の焼結による緻密化が進行する温度未満で熱処理すればよい。仮焼工程として、例えば、本実施例の粉末を含む成形体を、大気雰囲気、800℃以上1200℃未満で熱処理する熱処理工程、を有する仮焼方法が挙げられる。これにより、仮焼体を得られる。

本実施形態において、仮焼体は融着粒子から構成される一定の形状を有する組成物であり、焼結温度未満の温度で熱処理された状態の組成物である。

[0093] 仮焼工程により得られる仮焼体における主な組成、すなわち、安定化元素としてイットリウムを含有するジルコニア、マンガ化合物、及びアルミナは、仮焼前後で変化せず、本実施形態の粉末及び成形体と同じ組成となる。

そのため、得られる仮焼体は、安定化元素としてイットリウムを含有するジルコニア、マンガン化合物、及びアルミナを含む成形体であって、酸化物換算した前記安定化元素の含有量が、ジルコニアと酸化物換算した前記安定化元素の総量に対し1.3mol%以上2.0mol%未満であり、前記アルミナの含有量が、前記仮焼体の総量に対し0.2質量%以上1.5質量%以下であり、前記マンガン化合物の含有量が、前記仮焼体の総量に対し0.1質量%以上0.6質量%以下である、仮焼体、であることが挙げられる。

[0094] <焼結工程>

焼結工程では成形体等を焼結すればよい。焼結は、公知の方法、例えば加圧焼結、真空焼結及び常圧焼結からなる群から選ばれる1以上、が適用できる。焼結は常圧焼結であることが好ましい。焼結雰囲気は酸化雰囲気が好ましく、大気雰囲気がより好ましい。好ましい焼結方法として、例えば、大気雰囲気、1200℃以上1550℃以下、好ましくは1200℃以上1500℃以下、より好ましくは1200℃以上1400℃以下の温度で常圧焼結することが挙げられる。また、焼結工程は常圧焼結以外の焼結を施さないことが好ましく、加圧焼結する工程を有さないことが好ましい。焼結時間は焼結に供する成形体等の量やサイズ、焼結炉の特性などにより適宜設定すればよいが、例えば、0.5時間以上5時間以下、又は1時間以上4時間以下で行うことができる。なお、本実施形態における「常圧焼結」とは、焼結時に被焼結物（成形体等体など）に対して外的な力を加えずに焼結による緻密化が進行する温度以上で加熱することにより該被焼結物を焼結する方法である。

[0095] 焼結工程における焼結条件として、以下の条件が挙げられる。

焼結方法 : 常圧焼結

焼結温度 : 1200℃以上1400℃以下

焼結時間 : 1時間以上5時間以下

昇温速度 : 80℃/時間以上120℃/時間以下

焼結雰囲気 : 酸化雰囲気、好ましくは大気雰囲気

[0096] さらに、以下の条件が挙げられる。

焼結方法 : 常圧焼結

焼結温度 : 1200℃、1250℃、1300℃、1350℃、又は1400℃

焼結時間 : 2時間

昇温速度 : 100℃/時間

焼結雰囲気 : 大気雰囲気

[0097] [焼結体]

本実施形態の焼結体は、マンガン及びアルミナを含有し、なおかつ、イットリウム含有量が2mol%未満であるイットリウム含有ジルコニアの焼結体であり、更にはマンガン及びアルミナを含有し、なおかつ、イットリウム含有量が2mol%未満であるイットリウム含有ジルコニアを主相とするジルコニア焼結体である。また、本実施形態の焼結体は、黒色を呈する焼結体、いわゆる黒色焼結体（黒色ジルコニア焼結体）である。

[0098] 本実施形態の焼結体はイットリウムがジルコニアに固溶していることが好ましく、未固溶のイットリウムを含まないこと、イットリウムが全てジルコニアに固溶していることがより好ましい。本実施形態において、イットリウム及びその化合物のXRDピークが確認できないことをもって、未固溶のイットリウムを含まないとみなせばよい。

[0099] 本実施形態の焼結体の単斜晶率は、0.5%以上、0.5%以上、1%以上、2%以上、5%以上又は7%以上あることが好ましく、また、15%以下、14%以下、12%以下、11%以下又は10%以下であることが好ましい。より好ましくは0.5%以上15%以下、又は、0.8%以上12%以下である。破壊靱性が高くなる傾向があるため、単斜晶率は1%以上15%以下、2%以上14%以下、5%以上12%以下、又は、7%以上11%以下であることが好ましい。一方、曲げ強度が高くなる傾向があるため、単斜晶率は0.5%以上11%以下、又は、0.8%以上10%以下であることが好ましい。

[0100] 焼結直後の焼結体表面 (a s - s i n t e r e d - s u r f a c e ; 以下、「焼肌面」ともいう。) は粗く、凹凸等の破壊源を多く含む。焼結体が破壊されることを防ぐため、評価や各種用途への使用に先立ち、焼結体の焼肌面を研削等の加工で取り除き、研磨し、鏡面状の表面 (p o l i s h e d - s u r f a c e ; 以下、「鏡面」ともいう。) が露出した状態とするのが好ましい。鏡面は、平滑な表面であり、 $R a \leq 0.04 \mu m$ である表面であることが例示できる。単斜晶率は、焼結体の鏡面における値である。本実施形態の焼結体は、好ましくはその鏡面において上述の単斜晶率を満足する単斜晶ジルコニアを有する。これにより、本実施形態の焼結体は、焼結体全体に単斜晶ジルコニアを有する焼結体であることが可能であるか、又は、単斜晶ジルコニアへの変態が生じやすい正方晶ジルコニアを含む焼結体であることが可能であると考えられる。

[0101] 本実施形態の焼結体において、ジルコニアは、単斜晶ジルコニアと、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、を含み、単斜晶ジルコニア及び正方晶ジルコニアからなることが好ましい。

[0102] 本実施形態の焼結体に含まれる単斜晶ジルコニアは、好ましくはそのXRDパターンにおいて、少なくとも単斜晶ジルコニア(111)面に相当するXRDピークを有する単斜晶ジルコニアである。劣化処理を施す前の状態で、このような単斜晶ジルコニアを含むことで、焼結体が高い破壊靱性値を示しやすくなることに加え、水熱劣化しにくくなる傾向がある。焼結体の劣化により単斜晶ジルコニアが生成する場合、XRDパターンにおける主に単斜晶ジルコニア(11-1)面に相当するXRDピークの強度が強くなる。これに対し、本実施形態の焼結体に含まれる単斜晶ジルコニアはそのXRDパターンにおいて、少なくとも単斜晶ジルコニア(111)面に相当するXRDピークを有することが好ましい。本実施形態の焼結体の単斜晶強度比は0以上、0.3以上、0.4以上、0.5以上又は1.0以上であることが好ましい。単斜晶強度比は、10以下、8以下、5以下、3以下、1.5以下、1.2以下又は1.0以下が挙げられ、また、0以上10以下、0.5以

上3以下、又は、1.0以上1.5以下が例示できる。単斜晶強度比は式(3)から求められる。そのため、 $I_m(111)$ がゼロ、すなわち単斜晶ジルコニア(111)面に相当するXRDピークを有さない焼結体においては、単斜晶強度比が無限大となり、値を求めることができない。すなわち、本実施形態の焼結体は、単斜晶強度比が無限大の焼結体を含まないことが好ましい。

[0103] 本実施形態の焼結体は、相対密度(以下、「焼結体密度」ともいう。)が98%以上、98.4%以上又は99%以上であることが例示でき、98%以上100%以下、98.4%以上100%以下、又は、99%以上100%以下であることが好ましい。

[0104] さらに、本実施形態の焼結体は、常圧焼結で得られた状態の焼結体(いわゆる、常圧焼結体)であることが好ましく、大気雰囲気での常圧焼結で得られた状態の焼結体であることがより好ましい。また、常圧焼結以外の焼結処理が施されていない状態であることが好ましく、常圧焼結後の焼結処理が施されていない状態であることがより好ましい。常圧焼結以外の焼結処理としては、加圧焼結、真空焼結及びマイクロ波焼結の群から選ばれる1以上が例示できる。

[0105] 本実施形態の焼結体は、破壊靱性値(JIS R1607で規定されたSEPB法に準じた方法で測定される破壊靱性値)が $6\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上 $12\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以下であることが例示でき、 $6.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上、 $7\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上、 $7.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上又は $8\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上である。破壊靱性値は高いことが好ましいが、例えば、 $12\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以下、 $11.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以下、 $10.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以下、 $10.0\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以下又は $9.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 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く、例えば、 $6\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上 $12\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以下、 $6\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上 $11.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以下、 $6.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上 $12\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以下、 $6.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上 $11.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以下、 $7\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上 $12\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$

以下、 $7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上 $11.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以下、 $8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上 $12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以下、 $7.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上 $12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以下、又は、 $7.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上 $11.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以下である。このような破壊靱性値を有することで、例えば、焼結体厚み 1 mm 以下、更には焼結体厚み 0.5 mm 以下の焼結体への加工が容易になりやすい。これにより本実施形態の焼結体は、例えば、焼結体厚み 0.05 mm 以上 0.3 mm 以下の焼結体、更には 0.08 mm 以上 0.25 mm 以下の焼結体とできる場合もある。

[0106] 本実施形態の焼結体は、曲げ強度が 900 MPa 以上、 1000 MPa 以上、 1100 MPa 以上、又は、 1200 MPa 以上であり、また、 1550 MPa 以下、 1500 MPa 以下、 1460 MPa 以下、又は、 1400 MPa 以下であることが好ましい。また、曲げ強度として、 900 MPa 以上 1550 MPa 以下、 1000 MPa 以上 1500 MPa 以下、 1000 MPa 以上 1500 MPa 以下、 1100 MPa 以上 1460 MPa 以下、又は、 1200 MPa 以上 1400 MPa 以下が例示できる。

[0107] 本実施形態の焼結体に含まれる正方晶ジルコニアは水熱処理による単斜晶ジルコニアへの変態（以下、「水熱劣化」ともいう。）が生じにくいことが好ましく、 134°C の熱水中で5時間浸漬処理前の正方晶率に対する、 134°C の熱水中で5時間浸漬処理後の正方晶率の割合（以下、「残存正方晶率」又は「 $\Delta T\%$ 」ともいう。）が 15% 以上、 70% 以上又は 80% 以上であることが好ましい。 134°C の熱水中で5時間浸漬処理により、正方晶ジルコニアが単斜晶ジルコニアへ変態しない場合、残存正方晶率は 100% となるため、本実施形態の焼結体における残存正方晶率は 100% 以下であり、 95% 以下又は 90% 以下であることが挙げられ、また、 15% 以上 95% 以下、 80% 以上 90% 以下であることが挙げられる。

[0108] マンガン量又はアルミナ量が多くなるほど水熱劣化が抑制される傾向がある。本実施形態の焼結体は、マンガン及びアルミナを含むことから、残存正方晶率は 15% 以上 100% 以下、 20% 以上 100% 以下、 50% 以上 1

00%以下、65%以上100%以下、70%以上95%以下、又は、80%以上95%以下であることが例示できる。

[0109] 本実施形態の焼結体は黒色を呈する。色調を $L^*a^*b^*$ 表色系で表した場合、明度 L^* は、40以上50以下、42以上48以下、又は、44以上48以下が好ましい。また、色相 a^* は、好ましくは-1.5以上1.5以下、より好ましくは-1.0以上1.5以下、更に好ましくは0以上1.0以下であり、色相 b^* は、好ましくは-1.5以上1.5以下、より好ましくは-1.5以上1.0以下、更に好ましくは-1.0以上0.5以下である。

[0110] 焼結温度の変動による色調のばらつきは、 L^* の最大値と最小値の差（ L^* ばらつき）で表した場合、1.4以下、1.0以下、0.8以下又は0.5以下であることが好ましい。 L^* ばらつきは小さいことが好ましいが、0以上、0超又は0.2以上であることが挙げられ、0以上1.4以下、0超0.8以下、又は、0.2以上0.5以下が例示できる。

[0111] 彩度 C^* は以下の式より求めることができる。

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

[0112] 本実施形態の焼結体は、彩度 C^* は、0以上1.5以下、0以上1.2以下、又は、0以上1.0以下であることがより好ましい。焼結温度の変動による彩度のばらつきは、 C^* の最大値と最小値の差（ C^* ばらつき）で表した場合、0.4以下、0.35以下、又は0.33以下であることが好ましい。黒色焼結体における C^* ばらつきは、 L^* ばらつきと比べ、視認される色調への影響は小さい。しかしながら、 C^* ばらつきは小さいことが好ましく0以上又は0.2以上であることが例示できる。

[0113] なお、 C^* ばらつき及び L^* ばらつきは、それぞれ、焼結温度差が±200℃におけるばらつきである。

実施例

[0114] 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して解釈されるものではない。

（単斜晶率、正方晶率、 D_t 及び D_m ）

一般的なX線回折装置（商品名：Ultima IV、（株）リガク社製）を使用し、粉末試料のXRDパターンを得た。XRD測定の内容は以下のとおりである。

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	: $4^\circ / \text{分}$
ステップ幅	: 0.02°
測定範囲	: $2\theta = 26^\circ \sim 33^\circ$

得られたXRDパターンを使用し、上記式（1）～（4）により、それぞれ単斜晶率、正方晶率、 D_t 、及び D_m を求めた。

[0115] （BET比表面積）

一般的な比表面積自動測定装置（装置名：トライスター3300II、（株）島津製作所製）、及び吸着ガスとして窒素を使用し、JIS R 1626-1996に基づき、多点法により粉末試料のBET比表面積を測定した。測定に先立ち、粉末試料は 250°C で30分間の脱気処理を施し、前処理とした。

[0116] （粒子径分布測定）

マイクロトラック粒度分布計（商品名：MT3000EXII、マイクロトラック・ベル社製）のHRAモードにより、粉末試料の体積粒子径分布曲線を求め、これよりメジアン径（ D_{50} ）を測定した。測定に先立ち、粉末試料を純水に懸濁させ、超音波ホモジナイザーを用いて3分間分散させ、前処理とした。測定条件を以下に示す。

光源	: 半導体レーザー（波長： 780 nm ）
電圧	: 3 mW
ジルコニアの屈折率	: 2.17
溶媒（水）の屈折率	: 1.33

[0117] （焼結体密度）

焼結体試料の実測密度をアルキメデス法により測定した。測定に先立ち、乾燥後の焼結体の質量を測定した後、焼結体を水中に配置し、これを1時間煮沸し、前処理とした。真密度は、上記式(6)～(9)から求め、真密度(ρ_0)に対する実測密度(ρ)の値から相対密度(%)を求め、焼結体密度とした。

[0118] (破壊靱性値)

焼結体試料の破壊靱性値は、JIS R1607に規定されたSEPB法に準じた方法で測定した。

(曲げ強度)

焼結体試料の曲げ強度は、JIS R1601に準じた三点曲げ試験で測定した。の測定は、支点間距離30mmで、幅4mm、厚さ3mmの柱形状の焼結体試料を使用して行い、10回測定した平均値をもって曲げ強度とした。

[0119] (色調)

焼結体試料の色調は、分光測色計(装置名:CM-700d、コニカミノルタ社製)を使用し、以下の条件で測定した。

光源 : F2光源
視野角 : 10°
測定方式 : SCI
背景 : 黒バック
測定試料 : (試料厚み) 1.3±0.1mm

また、色調のばらつきは、各焼結温度での焼結体のL*の値について最大値と最小値の差(L*ばらつき)によって表した。

彩度C*は上記測定により得られた色相a*及び色相b*に基づき、以下の式より求めた。

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

彩度のばらつきは、各焼結温度での焼結体のC*の値について最大値と最小値の差(C*ばらつき)によって表した。

[0120] 実施例 1

水和ジルコニアゾル水溶液に、イットリウム含有量が 1.6 mol % となるように塩化イットリウム 6 水和物及びアンモニア水溶液を添加して沈殿物を得た。得られた沈殿物は、純水洗浄及び大気雰囲気での乾燥後、大気雰囲気、仮焼温度 1000℃ で 2 時間仮焼して、イットリウム含有量が 1.6 mol % であるイットリウム含有ジルコニア粉末とした。得られた粉末の BET 比表面積は 13.5 m²/g であった。

[0121] 得られた粉末を純水に混合してスラリーとした後に、イットリウム含有ジルコニア粉末、アルミナゾル及び Mn₃O₄ 粉末の総量 (100 質量%) に対し、アルミナが 0.25 質量% 及び Mn₃O₄ 換算でマンガンが 0.44 質量% となるように、アルミナゾル、及び、Mn₃O₄ 粉末 (ブラウノックス (登録商標)、東ソー (株) 製) を添加し混合スラリーを得た。混合スラリー (粉末の含有量: 200 g) を、直径 2 mm のジルコニアボールを使用してボールミルで処理した後、大気雰囲気、120℃ で乾燥させて、アルミナ量が 0.25 質量% 及び、マンガン量が 0.44 質量% であり、アルミナ及び四三酸化マンガンを含み、イットリウム含有量が 1.6 mol % である、イットリウム含有ジルコニアの粉末を得た。これを本実施例の粉末とした。本実施例の粉末は、イットリウムが全てジルコニア固溶しており、ジルコニアの結晶相は単斜晶ジルコニアと正方晶ジルコニアからなり、単斜晶率は 89.3% 及び正方晶率は 10.7% であった。また、本実施例の粉末の単斜晶ジルコニアの結晶子径 (D_m) は 32.7 nm、正方晶ジルコニアの結晶子径 (D_t) は 37.1 nm、D_m/D_t は 0.88 [nm/nm]、D₅₀ は 0.44 μm であり、BET 比表面積は 15.6 m²/g であった。

[0122] また、本実施例の粉末の粒子径分布は、粒子径 0.15 μm 及び粒子径 0.45 μm にピークを有するバイモーダルな粒子径分布であった。

(成形工程)

本実施例の粉末 3 g を、直径 25 mm の金型に充填し、圧力 70 MPa の一軸加圧成形をした後、圧力 196 MPa で CIP 処理して成形体 (圧粉体

)を得た。

(焼結工程)

得られた成形体をそれぞれ以下の条件で焼結し、焼結体を得た。

焼結方法 : 常圧焼結

焼結温度 : 1200℃、1250℃、1300℃、1350℃又は
1400℃

焼結時間 : 2時間

昇温速度 : 100℃/時間

焼結雰囲気 : 大気雰囲気

[0123] 実施例2

アルミナゾルの添加量を0.5質量%としたこと以外は、実施例1と同様の方法で粉末及び焼結体を得た。本実施例の粉末は、イットリウムが全てジルコニア固溶しており、その結晶相は単斜晶ジルコニアと正方晶ジルコニアであり、単斜晶率は86.4%及び正方晶率が13.6%であった。また、粉末の単斜晶ジルコニアの結晶子径 (D_m) は33.5 nm、正方晶ジルコニアの結晶子径 (D_t) は37.5 nm、 D_m/D_t は0.89 [nm/nm]、 D_{50} は0.43 μm であり、BET比表面積は16.1 m^2/g であった。

[0124] また、本実施例の粉末の粒子径分布は、粒子径0.15 μm 及び粒子径0.45 μm にピークを有するバイモーダルな粒子径分布であった。

[0125] 実施例3

アルミナゾルの添加量を0.75質量%としたこと以外は、実施例1と同様の方法で粉末及び焼結体を得た。本実施例の粉末は、イットリウムが全てジルコニア固溶しており、その結晶相は単斜晶ジルコニアと正方晶ジルコニアであり、単斜晶率は87.0%及び正方晶率は13.0%であった。また、粉末の単斜晶ジルコニアの結晶子径 (D_m) は31.2 nm、正方晶ジルコニアの結晶子径 (D_t) は36.2 nm、 D_m/D_t は0.86 [nm/nm]、 D_{50} は0.35 μm であり、BET比表面積は16.7 m^2/g であ

った。

[0126] 実施例 4

アルミナゾルの添加量を 1.25 質量%とした以外は、実施例 1 と同様の方法で粉末及び焼結体を得た。本実施例の粉末は、イットリウムが全てジルコニア固溶しており、その結晶相は単斜晶ジルコニアと正方晶ジルコニアであり、単斜晶率は 87.0%及び正方晶率は 13.0%であった。また、粉末の単斜晶ジルコニアの結晶子径 (D_m) は 31.2 nm、正方晶ジルコニアの結晶子径 (D_t) は 36.2 nm、 D_m/D_t は 0.86 [nm/nm]、 D_{50} は 0.36 μm であり、BET 比表面積は 16.9 m^2/g であった。

[0127] 実施例 5

イットリウム含有量が 1.9 mol%となるように塩化イットリウム 6 水和物を水和ジルコニアゾル水溶液に添加したこと、 Mn_3O_4 粉末の添加量を 0.55 質量%としたこと、及び、アルミナゾルの添加量を 0.5 質量%としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で粉末及び焼結体を得た。本実施例の粉末は、イットリウムが全てジルコニア固溶しており、その結晶相は単斜晶ジルコニアと正方晶ジルコニアであり、単斜晶率は 88.8%及び正方晶率は 11.2%であった。また、粉末の単斜晶ジルコニアの結晶子径 (D_m) は 32.2 nm、正方晶ジルコニアの結晶子径 (D_t) は 36.8 nm、 D_m/D_t は 0.88 [nm/nm]、 D_{50} は 0.36 μm であり、BET 比表面積は 15.8 m^2/g であった。

[0128] 実施例 6

仮焼温度を 1100°C としたこと以外は実施例 1 と同様な方法で、イットリウム含有量が 1.6 mol% であるイットリウム含有ジルコニア粉末を得た。得られた粉末の BET 比表面積は 8.0 m^2/g であった。

[0129] 得られたイットリウム含有ジルコニア粉末を使用したこと以外は実施例 1 と同様の方法で粉末及び焼結体を得た。本実施例の粉末は、イットリウムが全てジルコニア固溶しており、その結晶相は単斜晶ジルコニアと正方晶ジル

コニアであり、単斜晶率は97.3%及び正方晶率は2.7%であった。また、粉末の単斜晶ジルコニアの結晶子径 (D_m) は37.4 nm、 D_{50} は0.51 μm であり、BET比表面積は10.5 m^2/g であった。

[0130] 実施例7

仮焼温度を1100°Cとしたこと以外は実施例1と同様な方法で、イットリウム含有量が1.6 mol%であるイットリウム含有ジルコニア粉末を得た。得られた粉末のBET比表面積は8.0 m^2/g であった。

[0131] 得られたイットリウム含有ジルコニア粉末を使用したこと、及び、アルミナ量が0.55質量%になるようにアルミナゾルを添加したこと以外は、実施例1と同様な方法で粉末及び焼結体を得た。本実施例の粉末は、イットリウムが全てジルコニア固溶しており、その結晶相は単斜晶ジルコニアと正方晶ジルコニアであり、単斜晶率は96.9%及び正方晶率は3.1%であった。また、粉末の単斜晶ジルコニアの結晶子径 (D_m) は37.3 nm、正方晶ジルコニアの結晶子径 (D_t) は37.5 nm、 D_m/D_t は0.99 [nm/nm]、 D_{50} は0.50 μm であり、BET比表面積は11.2 m^2/g であった。

[0132] 比較例1

Mn_3O_4 粉末の添加量を0.66質量%としたこと以外は、実施例3と同様な方法で粉末及び焼結体を得た。本実施例の粉末は、イットリウムが全てジルコニア固溶しており、その結晶相は単斜晶ジルコニアと正方晶ジルコニアであった。また、粉末の単斜晶ジルコニアの結晶子径 (D_m) は31.2 nm、 D_{50} は0.35 μm であり、BET比表面積は16.8 m^2/g であった。

[0133] 比較例2

Mn_3O_4 粉末の添加量を0.88質量%としたこと以外は、実施例1と同様な方法で粉末及び焼結体を得た。本実施例の粉末は、イットリウムが全てジルコニア固溶しており、その結晶相は単斜晶ジルコニアと正方晶ジルコニアであった。また、BET比表面積は16.8 m^2/g であった。

[0134] 比較例 3

仮焼温度を980℃としたこと以外は実施例1と同様な方法で、イットリウム含有量が1.6mol%であるイットリウム含有ジルコニア粉末を得た。得られた粉末のBET比表面積は14.1m²/gであった。

[0135] 得られたイットリウム含有ジルコニア粉末を使用したこと、及び、アルミナゾルを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様な方法で粉末及び焼結体を得た。本実施例の粉末は、イットリウムが全てジルコニア固溶しており、その結晶相は単斜晶ジルコニアと正方晶ジルコニアであった。また、BET比表面積は17.7m²/gであった。

[0136] 比較例 4

仮焼温度を980℃としたこと以外は実施例1と同様な方法で、イットリウム含有量が1.6mol%であるイットリウム含有ジルコニア粉末を得た。得られた粉末のBET比表面積は14.1m²/gであった。

[0137] 得られたイットリウム含有ジルコニア粉末を使用したこと、及び、アルミナゾルの添加量を0.05質量%としたこと以外は、実施例1と同様な方法で粉末及び焼結体を得た。本実施例の粉末は、イットリウムが全てジルコニア固溶しており、その結晶相は単斜晶ジルコニアと正方晶ジルコニアであった。また、BET比表面積は17.8m²/gであった。

[0138] 比較例 5

Mn₃O₄粉末の添加量を0.044質量%としたこと以外は、実施例1と同様な方法で粉末及び焼結体を得た。本比較例の粉末は、イットリウムが全てジルコニア固溶しており、その結晶相は単斜晶ジルコニアと正方晶ジルコニアであった。また、BET比表面積は16.5m²/gであった。

[0139] 実施例及び比較例の粉末の評価結果を表1に、実施例の焼結体の評価結果を表2に、比較例の焼結体の評価結果を表3に、それぞれ示す。なお、表2及び3における「L*ばらつき」は明度L*の最大値と最小値の差であり、「C*ばらつき」は彩度C*の最大値と最小値の差である。

[0140]

[表1]

	Y ₂ O ₃ [mol%]	Mn ₃ O ₄ [質量%]	Al ₂ O ₃ [質量%]	Al/Mn 比	BET 比表面積 [m ² /g]
実施例1	1.6	0.44	0.25	0.57	15.6
実施例2	1.6	0.44	0.50	1.14	16.1
実施例3	1.6	0.44	0.75	1.70	16.7
実施例4	1.6	0.44	1.25	2.84	16.9
実施例5	1.9	0.55	0.50	0.91	15.8
実施例6	1.6	0.44	0.25	0.57	10.5
実施例7	1.6	0.44	0.50	1.14	11.2
比較例1	1.6	0.66	0.75	1.14	16.8
比較例2	1.6	0.88	0.25	0.28	16.8
比較例3	1.6	0.44	0	0.00	17.7
比較例4	1.6	0.44	0.05	0.11	17.8
比較例5	1.6	0.044	0.25	5.68	16.5

[0141] 実施例の粉末は、Al/Mn比が0.5以上3以下であり、BET比表面積が10m²/g以上17m²/g以下であった。実施例1乃至4からアルミナゾルの含有量の増加に伴い、BET比表面積が増加する傾向があることが確認できた。同様に、実施例6及び7においてもアルミナゾルが大きくなると、BET比表面積が高くなることが確認できた。

[0142]

[表2]

	焼結温度 [°C]	実測密度 [g/cm ³]	相対密度	色調							
				L*	L* 平均値	L* ばらつき	a*	b*	C*	C* 平均値	C* ばらつき
実施例 1	1400	6.08	99.5%	45.80	45.80	0.60	0.24	-0.97	1.00	0.87	0.31
	1350	6.09	99.6%	45.20			0.31	-0.90	0.95		
	1300	6.09	99.7%	46.07			0.28	-0.87	0.91		
	1250	6.09	99.7%	45.80			0.28	-0.74	0.79		
	1200	6.09	99.8%	45.84			0.35	-0.59	0.69		
実施例 2	1400	6.07	99.4%	45.92	45.85	0.60	0.29	-0.85	0.90	0.83	0.33
	1350	6.07	99.5%	45.30			0.32	-0.82	0.86		
	1300	6.09	99.6%	45.91			0.25	-0.95	0.98		
	1250	6.08	99.6%	45.70			0.28	-0.59	0.65		
	1200	6.08	99.7%	45.80			0.30	-0.69	0.75		
実施例 3	1400	6.05	99.3%	46.03	46.14	0.40	0.33	-0.75	0.82	0.75	0.22
	1350	6.06	99.5%	46.40			0.37	-0.70	0.79		
	1300	6.06	99.4%	46.16			0.36	-0.76	0.84		
	1250	6.07	99.6%	46.00			0.38	-0.49	0.62		
	1200	6.07	99.6%	46.12			0.37	-0.57	0.68		
実施例 4	1400	6.00	99.8%	46.31	46.52	0.74	0.40	-0.81	0.73	0.69	0.28
	1350	6.05	99.6%	46.80			0.46	-0.56	0.72		
	1300	6.05	99.5%	46.84			0.54	-0.63	0.83		
	1250	6.06	99.7%	46.10			0.55	0.22	0.59		
	1200	6.06	99.7%	46.56			0.55	-0.02	0.55		
実施例 5	1400	6.07	99.6%	45.99	46.06	0.66	0.28	-0.71	0.76	0.92	0.24
	1350	6.06	99.7%	45.76			0.25	-0.66	0.82		
	1300	6.07	99.7%	46.04			0.28	-0.87	0.92		
	1250	6.08	99.5%	46.08			0.29	-0.96	1.00		
	1200	6.07	99.8%	46.42			0.35	-0.94	1.00		
実施例 6	1400	6.09	99.5%	45.31	46.29	0.24	0.16	-1.03	1.05	0.80	0.30
	1350	6.10	99.9%	45.19			0.14	-0.97	0.98		
	1300	6.10	99.8%	45.22			0.13	-0.94	0.95		
	1250	6.09	99.8%	45.29			0.15	-0.82	0.83		
	1200	6.09	99.7%	45.43			0.20	-0.68	0.71		
実施例 7	1400	6.06	99.1%	45.34	46.30	0.57	0.16	-0.66	0.80	0.74	0.32
	1350	6.09	99.8%	45.07			0.17	-0.86	0.98		
	1300	6.08	99.7%	45.16			0.26	-0.54	0.60		
	1250	6.09	99.8%	45.22			0.27	-0.72	0.77		
	1200	6.07	99.5%	45.63			0.29	-0.59	0.58		

[0143]

[表3]

	焼結温度 [°C]	焼結密度 [g/cm ³]	相対密度	色調											
				L*	L* 平均値	L* ばらつき	a*	b*	C*	C* 平均値	C* ばらつき				
比較例 1	1400	5.84	95.8%	44.80	45.88	1.60	0.16	-0.58	0.51	0.68	0.22				
	1350	5.96	97.8%	46.00			0.26	-0.75	0.80						
	1300	5.97	98.0%	46.46			0.41	-0.68	0.78						
	1250	5.93	97.3%	46.50			0.4	-0.42	0.58						
	1200	6.07	99.7%	45.50			0.33	-0.5	0.60						
比較例 2	1400				焼結体割れ										
	1350														
	1300														
	1250														
	1200														
比較例 3	1400	6.08	98.5%	45.43	46.27	1.41	0.12	-0.77	0.78	0.58	0.28				
	1350	6.08	98.4%	46.80			0.26	-0.42	0.49						
	1300	6.08	98.4%	46.84			0.32	-0.46	0.56						
	1250	6.09	99.5%	46.30			0.26	-0.42	0.49						
	1400	6.09	99.5%	45.48			0.12	-0.90	0.91						
比較例 4	1350	6.08	99.5%	46.70	46.38	1.45	0.26	-0.48	0.53	0.64	0.38				
	1300	6.08	99.4%	46.93			0.33	-0.49	0.59						
	1250	6.09	98.6%	46.40			0.23	-0.47	0.52						
	1400	6.05	98.5%	53.89			59.08	9.88	1.97			-1.55	2.51	2.59	0.17
	1400	6.09	99.6%	54.13					1.56			-2.17	2.87		

[0144] 実施例1～4に示すように、実施例の焼結体は、L*ばらつきの値が小さく、色調のばらつきが小さかった。これに対し、Mn₃O₄の含有量が0.66質量%である比較例1の焼結体は、L*ばらつきが1.60と大きく、Mn₃O₄の含有量が0.88質量%である比較例2の焼結体は、焼結体が割れる結果となった。また、Mn₃O₄の含有量が0.044質量%である比較例5の焼結体は、L*ばらつきが9.86となり、色調のばらつきが極めて大きかった。一方、Mn₃O₄の含有量が0.44質量%であり、かつAl₂O₃を含有しない比較例3の焼結体は、L*ばらつきが1.41であり、また、Mn₃O₄の含有量が0.44質量%であり、かつAl₂O₃の含有量が0.05質量%である比較例4の焼結体は、L*ばらつきが1.45であり、いずれも色調のばらつきが大きかった。

[0145] なお、単斜晶強度比は、実施例1が1.08（焼結温度1250°C）、2.13（焼結温度1300°C）及び、1.71（焼結温度1350°C）であり、実施例2が1.20（焼結温度1250°C）、1.14（焼結温度13

00℃) 及び、1.86 (焼結温度1350℃) であった。

[0146] さらに、実施例及び比較例の機械的特性を評価した。結果を表4及び5に示す。

[0147] [表4]

	焼結温度 [°C]	破壊靱性値 [MPa/m ^{0.5}]	曲げ強度 [MPa]
実施例3	1250	10.0	1270
実施例4	1250	8.8	1460
比較例3	1250	8.3	1210
比較例4	1250	8.3	1250

[0148] 表4から、本実施例の粉末を1250℃という低い焼結温度で焼結することにより得られた焼結体の破壊靱性値が8.5MPa/m^{0.5}以上であり、着色元素を含有し、なおかつ、黒色を呈するにもかかわらず、高い破壊靱性値を示すことが確認できる。

[0149] [表5]

	焼結温度 [°C]	破壊靱性値 [MPa/m ^{0.5}]	曲げ強度 [MPa]
実施例1	1300	10.5	1190
実施例2	1300	9.5	1280
実施例3	1350	10.1	1260
実施例4	1350	10.1	1250
実施例5	1300	7.7	1411
実施例6	1350	9.7	1294
実施例7	1300	8.3	1291

[0150] 表4及び5から、焼結温度を上げると破壊靱性値が高くなる傾向があり、焼結温度1300℃であっても、破壊靱性値が7.5MPa/m^{0.5}以上、更には9.0MPa/m^{0.5}以上と高靱性ジルコニアが得られること確認できる。また、表5から、より高い焼結温度とした場合であっても破壊靱性値が7

、 $5\text{MPa}/\text{m}^{0.5}$ 以上、更には $9.0\text{MPa}/\text{m}^{0.5}$ 以上、なおかつ、曲げ強度が 1000MPa 以上であり、本実施例の粉末から、高い曲げ強度と高い破壊靱性値を兼備した高靱性ジルコニア焼結体を得られることが確認できる。

[0151] さらに、実施例1で得られた焼結体を、 134°C の熱水中で5時間浸漬処理し、残存正方晶率を求めた。結果を表6に示す。

[0152] [表6]

	焼結温度 [$^\circ\text{C}$]	残存正方晶率
実施例1	1250	89.1%
	1300	86.2%
	1350	81.6%

[0153] 焼結温度の低下に伴い、残存正方晶率が高くなる傾向が確認できた。また、焼結温度を 1350°C とした実施例2の焼結体の残存正方晶率は、 86.3% であり、同温度で焼結した実施例1の焼結体より高かった。

[0154] 令和4年11月30日に出願された日本国特許出願2022-192258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] 安定化元素としてイットリウムを含有するジルコニア、マンガン化合物、及びアルミナを含む粉末であって、
酸化物換算した前記安定化元素の含有量が、ジルコニアと酸化物換算した前記安定化元素の総量に対し1.3 mol%以上2.0 mol%未満であり、
前記アルミナの含有量が、前記粉末の総量に対し0.2質量%以上1.5質量%以下であり、
前記マンガン化合物の含有量が、前記粉末の総量に対し0.1質量%以上0.6質量%以下である、粉末。
- [請求項2] 単斜晶率が70%を超えるジルコニアを含み、単斜晶ジルコニアの結晶子径が23 nmを超え80 nm以下であり、BET比表面積が25 m²/g以下である、請求項1に記載の粉末。
- [請求項3] 前記マンガン化合物が、酸化マンガン、二酸化マンガン、二三酸化マンガン、及び四三酸化マンガンの群から選ばれる1種以上である、請求項1又は2に記載の粉末。
- [請求項4] 前記アルミナがアルミナのゾル及び粉末の少なくともいずれかである、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の粉末。
- [請求項5] Mn₃O₄換算した前記マンガン化合物に対するAl₂O₃換算した前記アルミナの質量割合が0.1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。
- [請求項6] ジルコニアの結晶相が、単斜晶ジルコニア及び正方晶ジルコニアを含む、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の粉末。
- [請求項7] 正方晶ジルコニアの結晶子径に対する単斜晶ジルコニアの結晶子径の比が0.7以上1.2以下である、請求項6に記載の粉末。
- [請求項8] メジアン径が0.1 μm以上1.0 μm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。
- [請求項9] 体積粒子径分布曲線がマルチモーダルの分布である、請求項1乃至

8のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項10] 前記粉末 3 ± 0.3 gを直径25 mmの金型に充填し、圧力 70 ± 5 MPaの一軸加圧成形及び圧力 196 ± 5 MPaのCIP処理を繰り返して成形体を5個作製した後に、大気雰囲気、昇温速度 $100^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、焼結温度での保持時間を2時間とし、なおかつ、 1200°C 、 1250°C 、 1300°C 、 1350°C 及び 1400°C の各焼結温度につき1個の成形体を常圧焼結した場合に得られる5個の焼結体間の明度 L^* の最大値と最小値の差が1.4以下である、請求項1乃至9のいずれか一項に記載の粉末。

[請求項11] 請求項1乃至10のいずれか一項に記載の粉末を含む成形体を 1200°C 以上 1400°C 以下の温度で常圧焼結する工程、を有する焼結体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/042776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 25/02(2006.01)i; **C04B 35/488**(2006.01)i
 FI: C01G25/02; C04B35/488

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)

C01G25/00-C01G25/02; C04B35/00-C04B35/84

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-114964 A (DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 15 April 1992 (1992-04-15) claims, page 4, upper left column, line 14 to upper right column, line 8	1-11
Y		1-11
Y	JP 2021-88501 A (TOSOH CORP.) 10 June 2021 (2021-06-10) claims, paragraphs [0002], [0058]-[0072], [0121], [0128]	1-11
X	JP 2016-26990 A (KYOCERA CORP.) 18 February 2016 (2016-02-18) paragraphs [0006], [0040], [0050]-[0068]	1, 3-5, 8, 10-11
Y		1-11
X	WO 2022/075346 A1 (DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 14 April 2022 (2022-04-14) paragraphs [0073], [0163]-[0165]	1, 3-5, 8, 10-11
Y		1-11

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

27 December 2023

Date of mailing of the international search report

23 January 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/042776

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2022-162546 A (TOSOH CORP.) 24 October 2022 (2022-10-24) paragraphs [0002], [0045], [0113], [0157]	1, 3-5, 8, 10-11
Y		1-11
X	JP 2013-14473 A (TOSOH CORP.) 24 January 2013 (2013-01-24) paragraphs [0074], [0096], [0100]	1, 3-5, 8, 10-11
Y		1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/042776

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 4-114964 A	15 April 1992	(Family: none)	
JP 2021-88501 A	10 June 2021	US 2022/0212999 A1 claims, paragraphs [0002], [0090]-[0103], [0169], [0176] CN 113727957 A	
JP 2016-26990 A	18 February 2016	(Family: none)	
WO 2022/075346 A1	14 April 2022	US 2022/0380261 A1 paragraphs [0136], [0324] CN 114787085 A	
JP 2022-162546 A	24 October 2022	US 2022/0332649 A1 paragraphs [0002], [0070], [0180], [0231] CN 115196962 A	
JP 2013-14473 A	24 January 2013	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 25/02(2006.01)i; C04B 35/488(2006.01)i FI: C01G25/02; C04B35/488		
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）） C01G25/00-C01G25/02; C04B35/00-C04B35/84 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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
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）		
C. 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
X	JP 4-114964 A（第一稀元素化学工業株式会社）15.04.1992（1992-04-15） 特許請求の範囲、4頁左上欄14行-右上欄8行	1-11
Y		1-11
Y	JP 2021-88501 A（東ソー株式会社）10.06.2021（2021-06-10） 特許請求の範囲、[0002]、[0058] - [0072]、[0121]、 [0128]	1-11
X	JP 2016-26990 A（京セラ株式会社）18.02.2016（2016-02-18） [0006]、[0040]、[0050] - [0068]	1,3-5,8,10-11
Y		1-11
X	WO 2022/075346 A1（第一稀元素化学工業株式会社）14.04.2022（2022-04-14） [0073]、[0163] - [0165]	1,3-5,8,10-11
Y		1-11
X	JP 2022-162546 A（東ソー株式会社）24.10.2022（2022-10-24） [0002]、[0045]、[0113]、[0157]	1,3-5,8,10-11
Y		1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “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 “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 27.12.2023		国際調査報告の発送日 23.01.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小川 武 4T 9270 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C. 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
X	JP 2013-14473 A (東ソー株式会社) 24.01.2013 (2013 - 01 - 24) [0074]、[0096]、[0100]	1, 3-5, 8, 10-11
Y		1-11

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/042776

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 4-114964 A	15.04.1992	(ファミリーなし)	
JP 2021-88501 A	10.06.2021	US 2022/0212999 A1 特許請求の範囲、[0002]、[0090] - [0103]、[0169]、[0176] CN 113727957 A	
JP 2016-26990 A	18.02.2016	(ファミリーなし)	
WO 2022/075346 A1	14.04.2022	US 2022/0380261 A1 [0136]、[0324] CN 114787085 A	
JP 2022-162546 A	24.10.2022	US 2022/0332649 A1 [0002]、[0070]、 [0180]、[0231] CN 115196962 A	
JP 2013-14473 A	24.01.2013	(ファミリーなし)	