

(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
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/170565 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 25/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012670
- (22) 国際出願日: 2017年3月28日(28.03.2017)
- (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 2016-069462 2016年3月30日(30.03.2016) JP
- (71) 出願人: 第一稀元素化学工業株式会社(DAICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5590025 大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 高井 優行(TAKAI, Masayuki); 〒5590025 大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38号 第一稀元素化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-GUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ZIRCONIA FINE POWDER AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: ジルコニア微粉末およびその製造方法

(57) Abstract: Provided are: a zirconia powder having excellent moldability and high sintered density, and allowing a zirconia sintered body to be produced by a simple method; and a production method for the zirconia powder. The zirconia powder according to the present invention contains 2 to 6 mol% of yttria, has pore volumes of 0.14 to 0.28 mL/g for pore diameters of 200 nm or smaller, and has a relative molded density of 44 to 55% when molded at a molding pressure of 1 t/cm², the relative molded density being expressed by the following formula (1): Relative molded density (%) = (molded density/theoretical sintered density) × 100 ... (1).

(57) 要約: 成型性に優れ、高い焼結密度を有し、簡便な方法でジルコニア焼結体を製造できるジルコニア粉末及びその製造方法を提供する。本発明に係るジルコニア粉末は、2～6mol%のイットリアを含み、細孔径200nm以下の細孔容量が0.14～0.28mL/gであり、成型圧1t/cm²で成型した場合の下記式(1) 相対成型密度(%) = (成型密度/理論焼結密度) × 100 ... (1) で表される相対成型密度が44～55%である。



WO 2017/170565 A1

明 細 書

発明の名称：ジルコニア微粉末およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ジルコニア微粉末およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ジルコニア（酸化ジルコニウム）の用途は非常に多岐にわたる。このようなジルコニアとしては、乾式で製造された粉末、あるいは、湿式で製造された粉末等が代表例であるが、最近では、その多機能性から湿式ジルコニア粉末の研究開発が活発に行われている。例えば、加水分解法などの湿式精製法で製造された湿式ジルコニアは電子材料、自動車排ガス浄化用助触媒、酸素センサー、ファインセラミックス、反射防止膜、固体酸化物型燃料電池の電解質などに使用されている。

[0003] 上記湿式ジルコニアは、粉末ベースで使用することもあるが、焼結体として使用して、その機能を発揮させる場合が多い。ジルコニア焼結体は、ジルコニア結晶微粉末を成型した後、この成型体を焼結することで製造される。この場合、ジルコニア結晶微粉末にはあらかじめ、ジルコニア結晶の高温安定相である正方晶系あるいは立方晶系の結晶構造を常温まで維持させるべく、安定化処理が行われる。ジルコニア結晶の安定化処理は、通常、ジルコニアにカルシア、マグネシア、イットリア等の酸化物類を固溶させることにより行われる。立方晶系の結晶構造のみで形成されるジルコニアからなる焼結体は、いわゆる完全安定化ジルコニア（通常「安定化ジルコニア」と言う。）焼結体として広く利用されている。また、正方晶系の結晶構造のジルコニアを含有する焼結体は、部分安定化ジルコニア焼結体として広く利用されている。

[0004] 上記のようなジルコニア焼結体を得る場合、粉末の特性が製造時のハンドリングや焼結特性に影響を及ぼす。そのため、得られるジルコニア焼結体の特性は、原料であるジルコニア粉末の特性に大きく左右される。ジルコニア

粉末としては、例えば、特許文献1に、BET比表面積が $6 \sim 28 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ、[電子顕微鏡で測定される平均粒径] / [BET比表面積から求められる平均粒径] の比が $0.9 \sim 2.1$ であるジルコニア微粉末が開示されている。このジルコニア微粉末は、原料の水和ジルコニアの平均粒径およびその仮焼温度を調整することによって製造することができ、成形し、焼結してセラミックスとする際の成形性および焼結性を向上させている。また、特許文献2には、BET比表面積 $3.5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、粒径中央値 $0.3 \sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ かつ[電子顕微鏡による平均粒径] / [BET比表面積による平均粒径] 比 $1 \sim 3$ の2次凝集粒子からなるジルコニア粉末が開示されている。また、特許文献2には、水和ジルコニアゾルの平均粒径 ϕ (μm) が $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、該ゾルを $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ または $800 \sim 1300^\circ\text{C}$ の範囲で $T \geq 3000\phi + 650$ を満たす温度 T ($^\circ\text{C}$) で仮焼して $\phi \leq 1/S$ の関係を満たすBET比表面積 S (m^2/g) であるジルコニア粉末およびその製法が開示されている。

[0005] 特許文献3には、安定化剤として $2 \sim 4 \text{ mol}\%$ のイットリアを含み、添加剤としてアルミナを $0.1 \text{ wt}\%$ 未満含むジルコニアからなり、相対密度が 99.8% 以上、かつ厚さ 1.0 mm での全光線透過率が 35% 以上となる透光性ジルコニア焼結体の開示がある。さらに、特許文献3には、アルミナを $0.1 \text{ wt}\%$ 未満含むBET比表面積が $10 \sim 15 \text{ m}^2/\text{gm}$ 、平均粒径が $0.4 \sim 0.7 \text{ }\mu\text{m}$ の粉末で、常圧焼結（大気中、昇温速度 $300^\circ\text{C}/\text{時}$ ）における焼結収縮速度（ $\Delta\rho/\Delta T: \text{g}/\text{cm}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ ）が 0.0125 以上 0.0160 以下の粉末を大気中で常圧焼結するジルコニア粉末の開示がある。この粉末は、水和ジルコニアゾルを出発原料として製造され、成型密度が 50% となる。

[0006] 特許文献4には、ジルコニア系多孔質体及びその製造方法の開示がある。具体的には、 80°C 以上 95°C 未満の硫酸塩化剤と 80°C 以上 95°C 未満のジルコニウム塩溶液とを混合することにより調製された塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液Aと、 65°C 以上 80°C 未満の硫酸塩化剤と 65°C 以上 80°C

℃未満のジルコニウム塩溶液とを混合することにより調製された塩基性硫酸ジルコニウム含有反応液Bとを混合し、熟成した後に中和、焼成することによって、ジルコニア系多孔質体を製造している。

[0007] 特許文献5には、多孔質ジルコニア系粉末及びその製造方法の開示がある。具体的には、ジルコニウム塩溶液に硫酸塩化剤を添加する際に、オートクレーブ中で、温度100℃以上のジルコニウム塩溶液に硫酸塩化剤を添加して、多孔質ジルコニア系粉末を製造している。

[0008] 特許文献4及び特許文献5に開示される多孔質ジルコニア系粉末では、自動車排ガス浄化用触媒担体に適用でき、高温耐久後においても高い細孔容量を保有することが可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平5－193947号公報

特許文献2：特開平5－193948号公報

特許文献3：特開2014－185078号公報

特許文献4：特開2006－36576号公報

特許文献5：特開2008－81392号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上記のように、種々のジルコニア粉末については、種々の発明開示や研究報告例があるものの、ジルコニア焼結体を得る際の成型性について詳細に検討した例はない。長時間の加水分解等を必要とせず、製造コストや製造時間の削減が強く求められており、また、成型性にも優れ、高い焼結密度のジルコニア焼結体を容易に製造することが可能なジルコニア粉末が求められていた。

[0011] 焼結体を得る前には通常、プレス成型等で粉末を加圧して、圧粉体、つまり成型体を作製した上でこの成型体を焼結させる必要があるが、この成型工

程では、粉末の特性が大きく影響する。焼結密度および焼結体強度が高い焼結体を得るためには、この成型体中の欠陥や密度ムラを減少させ、成型体をより高い密度にする必要がある。プレス成型工程においては成型時の金型壁面との摩擦の低減、及び、粉末粒子間の摩擦の低減が重要となる。この摩擦が大きい場合はラミネーション、クラックなどの欠陥が成型体に発生し、また、摩擦が大きいと成型圧力が粒子間に伝播しにくく、高成型密度の成型体を得ることができないことから、焼結体中に気孔が残存し、焼結密度を高くすることが難しい。また、射出成型、押し出し成型、鋳込み成型等を利用した場合では、成型体の歪み、成型密度ムラによる焼結体の割れなどが発生し、シート成型を利用した場合では、成型密度を高くすることができず、シート強度が低下し、加工性が悪くなるが多かった。

[0012] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、成型性に優れ、高い焼結密度を有し、簡便な方法でジルコニア焼結体を製造できるジルコニア粉末及びその製造方法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

[0013] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、従来は着目されていなかった一次粒子の凝集度に着目し、この凝集度が特定の範囲に制御されたジルコニア粉末により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。詳しくは、従来よりも一次粒子の凝集を強めたうえで、一次粒子の間隙量、つまり、細孔容量が特定の範囲に制御されたジルコニア粉末により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0014] すなわち、本発明は、例えば以下の項に記載の主題を包含する。

項1. 2～6 mol %のイットリアを含み、

細孔径200 nm以下の細孔容量が0.14～0.28 mL/gであり、

成型圧1 t/cm²で成型した場合の下記式(1)

相対成型密度(%) = (成型密度/理論焼結密度) × 100・・・(1)

で表される相対成型密度が44～55%である、ジルコニア粉末。

項 2. 比表面積が $5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、

平均粒子径が $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である、上記項 1 に記載のジルコニア粉末。

項 3. さらに酸化アルミニウムを含む、上記項 1 又は 2 に記載のジルコニア粉末。

項 4. 1450°C で焼結したときの焼結密度が理論焼結密度の 99.5% 以上である、上記項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のジルコニア粉末。

項 5. 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のジルコニア粉末の製造方法であって、

硫酸塩化剤溶液を 75°C 以上、 100°C 未満の温度で加温して当該温度で保持する第 1 工程と、

ジルコニウム塩溶液を 75°C 以上、 100°C 未満の温度で加温して当該温度で保持する第 2 工程と、

前記第 1 工程で保持している硫酸塩化剤溶液と第 2 工程で保持しているジルコニウム塩溶液とを混合して反応物を調製する第 3 工程と、

前記第 3 工程で調製した反応物を塩基処理した後、 1000°C 以上、 1200°C 未満の温度雰囲気中で加熱する第 4 工程と、

を含む、ジルコニア粉末の製造方法。

項 6. 前記第 1 工程の温度が 80°C 以上、 98°C 以下であり、

前記第 2 工程の温度が 80°C 以上、 98°C 以下である、上記項 5 に記載のジルコニア粉末の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明に係るジルコニア粉末は、成型されると高い成型密度を有し、かつ、理論焼結密度に対して 99.5% 以上の焼結密度を有する焼結体として得ることができる。よって、上記ジルコニア粉末は、プレス成型、射出成型、鋳込み成型、シート成型等の各種成型方法に適している。しかも、本発明に係るジルコニア粉末は、量産も容易であるので、コスト競争力にも優れ、各種用途に適用することができる。

[0016] 本発明に係るジルコニア粉末の製造方法によれば、上記ジルコニア粉末を簡便な方法で製造することができ、上記ジルコニア粉末を製造する方法として適している。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本明細書中において、「含有」及び「含む」なる表現については、「含有」、「含む」、「実質的にからなる」及び「のみからなる」という概念を含む。

[0018] <ジルコニア粉末>

本実施形態のジルコニア粉末は、2～6mol%のイットリアを含み、細孔径200nm以下の細孔容量が0.14～0.28mL/gであり、成型圧1t/cm²で成型した場合の下記式(1)

$$\text{相対成型密度(\%)} = (\text{成型密度} / \text{理論焼結密度}) \times 100 \cdots (1)$$

で表される相対成型密度が44～55%である。

[0019] 上記ジルコニア粉末は、成型されると高い成型密度を有し、かつ、理論焼結密度に対して99.5%以上の焼結密度を有する焼結体として得ることができる。また、上記ジルコニア粉末は高い成型密度を奏するため、プレス成型、射出成型、鋳込み成型、シート成型等の各種成型方法に適している。

[0020] 本明細書において、「粉末」は、一次粒子を最小の構成単位として含んで形成されている。当該一次粒子の全部又は一部は、凝集して二次粒子を形成している。従って、本明細書でいう「粉末」とは、二次粒子を構成要素として含んで形成されている形態のことをいう。この二次粒子の中には、凝集していない一次粒子も含まれ得るので、厳密には「粉末」は、一次粒子及び／又は二次粒子を構成要素として含んで形成される。

[0021] さらに、本明細書において、一次粒子径は、一次粒子自体の直径を意味し、また、二次粒子径は、二次粒子自体の直径を意味する。

[0022] また、本明細書において、粉末の平均粒子径とは、特に断りのない限り、粉末に含まれる二次粒子の平均粒子径を意味する。

[0023] 本実施形態に係るジルコニア粉末は、ジルコニアを主成分として含有する

。具体的には、ジルコニア粉末はジルコニアを主成分として含有する一次粒子を含む。特に、ジルコニア粉末は主に、上記ジルコニアを主成分とする一次粒子が凝集して形成された二次粒子で形成され得る。

[0024] 本実施形態に係るジルコニア粉末は、主成分であるジルコニア以外に、粉末の全モル量に対して2～6 mol%のイットリアを含む。イットリアはジルコニアと固溶体を形成して存在し得る。イットリアの含有割合が2 mol%以上であれば、ジルコニア粉末の焼結体中に単斜晶相の割合が過剰になるのを抑制することができる。すなわち、正方晶相から単斜晶相への相転移による大きな体積膨張で、亀裂の伝播を抑制することにより、ジルコニア焼結体の破壊靱性の低下を抑制できる。

[0025] 粉末の全モル量に対するイットリアの含有割合は、2～5 mol%であることが好ましく、2～4 mol%であることが特に好ましい。他の好ましいイットリアの含有割合は、粉末の全モル量に対して3～6 mol%であり、この範囲である場合、光学異方性の少ない立方晶相が形成されるため、透光性に優れたジルコニア焼結体を得ることができる。

[0026] 本実施形態に係るジルコニア粉末は、必要に応じて酸化アルミニウム（アルミナ）を含有することができる。

[0027] アルミナの含有量は特に制限はなく、例えば、ジルコニア粉末の全質量に対して0.005～2質量%とすることができる。ジルコニア粉末がアルミナを含有する場合、ジルコニア粉末の焼結性が向上し、結晶構造を均一化しやすくなる。また、ジルコニア粉末がアルミナを含有することで、ジルコニア焼結体の破壊靱性の低下を抑制しやすい。さらに、アルミナの含有量を調節すれば、ジルコニア焼結体の透光性を向上させることができる。アルミナの含有量は、ジルコニア粉末の全質量に対して0.01～1.5質量%であることが好ましく、0.03～1.2質量%であることがさらに好ましい。

[0028] アルミナの形態は特に限定的ではない。ジルコニア粉末の調製時のハンドリング性や不純物残存を低減するという観点から、アルミナ粉末が好ましい。

- [0029] アルミナの形態が粉末である場合、アルミナの一次粒子の平均粒子径に特に制限はなく、例えば、 $0.02 \sim 0.4 \mu\text{m}$ とすることができ、好ましくは $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.07 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。
- [0030] 本実施形態に係るジルコニア粉末は、イットリアの一部の代替として他の成分が含まれていてもよい。他の成分としては、カルシア、マグネシアのアルカリ土類金属酸化物やセリアなどの希土類酸化物が例示される。ジルコニア粉末の細孔容量等の特性は、添加元素の影響を受けにくいからである。本実施形態のジルコニア粉末はイットリア成分を必須とするが、イットリア成分が含まれていない粉末であっても、本実施形態のジルコニア粉末と同様の作用を有する場合もある。
- [0031] 本実施形態に係るジルコニア粉末は、細孔径 200 nm 以下の細孔容量が $0.14 \sim 0.28 \text{ mL/g}$ の範囲となる。ここでいう細孔径とは、一次粒子が凝集して形成される二次粒子中の空隙の大きさを示す。細孔径は、「Auto Pore IV (Micromeritics社製)」を用いて、水銀圧入法により測定することができ、例えば、当該装置に付属の解析ソフトによって、細孔径を算出することが可能である。
- [0032] 200 nm 以下の細孔容量が 0.14 mL/g 未満の場合は、一次粒子の凝集が強すぎるため、二次粒子が粗大になり焼結性が低下する。 200 nm 以下の細孔容量が 0.28 mL/g を超える場合は、一次粒子の凝集が弱いため、成型体の成型密度が低く、高い焼結密度の焼結体を得ることができない。 200 nm 以下の細孔容量は、 $0.15 \sim 0.27 \text{ mL/g}$ であることが好ましく、 $0.16 \sim 0.27 \text{ mL/g}$ であることがより好ましい。なお、 200 nm を超える大きさの細孔容量は、二次粒子どうしの空隙を示すものであるから、このような大きな空隙は一次粒子の凝集度との関連性は低い。
- [0033] 上記細孔容量は市販の水銀ポロシメータを用いて、水銀圧入法により測定することができる。
- [0034] 本実施形態のジルコニア粉末の一次粒子径は $50 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ である

場合、一次粒子が凝集して形成される二次粒子中の空隙、つまり一次粒子間の細孔径は200nm以下となりやすい。200nm以下の細孔径の細孔容量を制御することによって、二次粒子を構成する一次粒子の凝集度を制御することができる。細孔容量の値が小さければ、二次粒子内の空隙が少なく、一次粒子の凝集が強くなる。そのため、細孔容量の値が小さい粉末から得られる成型体は、二次粒子を構成する一次粒子が密に詰まっているので高い成型密度を有しやすい。

[0035] 本実施形態に係るジルコニア粉末は、上記のように特定範囲の細孔容量を有することで、二次粒子を構成する一次粒子の凝集性が従来知られているジルコニア粉末に比べて向上するとともに、一次粒子の粗大化も抑制され得る。従って、細孔径が200nm以下である細孔容量を上記の範囲に制御することは、一次粒子自体の凝集を強化しつつ、一次粒子の粗大化を抑制することとなる。これにより、本実施形態に係るジルコニア粉末は優れた特性を有し、特にジルコニア粉末の成型性に優れる。

[0036] 本実施形態に係るジルコニア粉末に含まれる二次粒子の平均粒子径（以下、単にジルコニア粉末の平均粒子径という）は特に限定されない。例えば、ジルコニア粉末の平均粒子径は0.3～0.8 μ mとすることができる。ジルコニア粉末の平均粒子径が上記範囲であれば、高い成型密度をもつ成型体を得られやすく、焼結性及び焼結密度の低下が抑制されやすい。また、ジルコニア粉末の平均粒子径が上記範囲であれば、粉碎工程の粉碎時間を長くする必要もない。ジルコニア粉末の平均粒子径が0.8 μ m以下であれば、粉末中の単斜晶相が多くなり過ぎないので、高い焼結密度を有する焼結体を得られやすい。ジルコニア粉末の平均粒子径は、好ましくは0.32～0.75 μ m、さらに好ましくは0.35～0.75 μ mとすることができる。

[0037] ジルコニア粉末に含まれる二次粒子の平均粒径は、市販のレーザー回折式の粒度分析装置で測定することができる。

[0038] 本実施形態に係るジルコニア粉末の比表面積は特に限定されない。例えば、ジルコニア粉末の比表面積は、5～20m²/gとすることができ、この場

合、高い成型密度をもつ成型体が得られやすく、焼結性及び焼結密度の低下が抑制されやすい。ジルコニア粉末の比表面積は、好ましくは $6 \sim 18 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $6.5 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ とすることができる。

[0039] 本明細書でいうジルコニア粉末の比表面積は、BET比表面積のことを指し、市販の比表面積計を用いたBET法によって測定することができる。

[0040] 本実施形態に係るジルコニア粉末は、成型圧 $1 \text{ t}/\text{cm}^2$ で成型した場合の相対成型密度が $44 \sim 55\%$ である。ここで、相対成型密度は下記式(1)によって算出される値である。

$$\text{相対成型密度}(\%) = (\text{成型密度} / \text{理論焼結密度}) \times 100 \cdots (1)$$

ここで、理論焼結密度(ρ_0 とする)は、下記式(2-1)によって算出される値である。

$$\rho_0 = 100 / [(Y/3.987) + (100 - Y) / \rho_z] \cdots (2-1)$$

ただし、 ρ_z は、下記式(2-2)によって算出される値である。

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

ここで、X及びYはそれぞれ、イットリア濃度(モル%)及びアルミナ濃度(重量%)である。また、A及びCはそれぞれ、下記式(2-3)及び(2-3)によって算出される値である。

$$A = 0.5080 + 0.06980X / (100 + X) \cdots (2-3)$$

$$C = 0.5195 - 0.06180X / (100 + X) \cdots (2-4)$$

式(1)において、理論焼結密度は、粉末の組成によって変動する。例えば、イットリア含有ジルコニアの理論焼結密度は、イットリア含有量が $2 \text{ mol}\%$ であれば、 $6.112 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $3 \text{ mol}\%$ であれば、 $6.092 \text{ g}/\text{cm}^3$ であれば、 $5.5 \text{ mol}\%$ であれば、 $6.045 \text{ g}/\text{cm}^3$ である。なお、これらの理論焼結密度は、アルミナ量 0.25% を加味している。成型密度については、成型体の重量及び体積を計測することで算出することができる。

- [0041] ジルコニア粉末の成型体をプレス成型で調製する場合、通常、成型圧は0.1 t/cm²～3 t/cm²程度の範囲で行われる場合が多い。
- [0042] 特に、本実施形態に係るジルコニア粉末では、1 t/cm²の成型圧でジルコニア粉末を成型した場合、上記式（1）で表される相対成型密度が44～55%となる。上述した細孔径が200 nm以下である細孔容量が所定の範囲外である場合は、上記式（1）で表される相対成型密度が仮に44%以上であっても、相対焼結密度が99.5%以上とはならない。
- [0043] ジルコニア粉末の相対成型密度が44～55%であることで、高い焼結密度を有する焼結体を得ることが容易になる。ジルコニア粉末の相対成型密度が44%を下回るか、55%を超えると焼結密度が低下するおそれがある。
- [0044] 本実施形態のジルコニア粉末は、1450℃で焼結したときの焼結密度が理論焼結密度の99.5%以上となり得る。言い換えれば、本実施形態のジルコニア粉末は、1450℃で焼結したときの相対焼結密度が99.5%以上となり得る。
- [0045] ジルコニア粉末の焼結体の相対焼結密度が上記範囲であれば、焼結体の性能が特に優れる。相対焼結密度の範囲は、99.6%以上がさらに好ましい。焼結体は、本実施形態のジルコニア粉末の成型体を焼結することで製造される。
- [0046] 上記相対焼結密度とは、より具体的には、下記式（3）で表される相対焼結密度のことをいう。
- $$\text{相対焼結密度（\%）} = (\text{焼結密度} / \text{理論焼結密度}) \times 100 \cdots (3)$$
- 式（3）における理論焼結密度は、上記式（1）で表される理論焼結密度と同様である。例えば、イットリア含有ジルコニアの理論焼結密度は、イットリア含有量が2 mol%であれば、6.112 g/cm³、3 mol%であれば、6.092 g/cm³、5.5 mol%であれば、6.045 g/cm³である。なお、これらの理論焼結密度は、アルミナ量0.25%を加味している。焼結密度については、アルキメデス法にて計測することができる。
- [0047] 本実施形態に係るジルコニア粉末は、細孔径200 nm以下の細孔容量が

特定の範囲であることで、成型されると高い成型密度を有し、かつ、容易に理論焼結密度 99.5%以上の焼結体と成り得るものである。

[0048] 本実施形態に係るジルコニア粉末が上記のように高い成型密度を有し、優れた焼結性を有するのは、細孔径 200 nm 以下の細孔容量が特定の範囲であることで、ジルコニア粉末を構成する一次粒子の凝集を向上させることができるため、および一次粒子の粗大化を防ぐことができるためである。

[0049] 従来は二次粒子径をレーザー回折法などで規定し、SEM観察、BET法による比表面積測定を使用して、一次粒子径を規定することが可能であったため、これらを指標として成型密度を制御することが行われていた。しかし、過去に報告がないように、一次粒子の凝集制御は行われてこなかったため、二次粒子の平均粒子径が同じ粉末であってもそれぞれの成型密度が変動することがあり、また、たとえ比表面積が同じ粉末であってもそれぞれの成型密度は変動することがあった。このため、平均粒子径及び比表面積を特定の範囲に制御しても必ずしも高い成型密度が得られるとは限らなかった。

[0050] 一方、従来のように成型密度を高くするために一次粒子径を大きくした粉末を使用すると、焼結性の低下を引き起こし、高焼結密度の焼結体（相対密度 99.5%以上）を得ることができない。逆に、一次粒子を小さくすると粒子間の摩擦が強くなり、高い成型密度の成型体を得ることができない。高成型密度を達成するためにはバインダーを添加することで粒子間の摩擦を低減させることが考えられるが、バインダー添加の効果にも限度がある。また、バインダーは焼結前に低温で焼失させる必要があるため、この存在によって焼結体にクラックや気孔が発生するおそれもあるので、可能な限りバインダー添加量を少なくする必要がある。

[0051] これに対し、本実施形態に係るジルコニア粉末では、従来は制御されていなかった二次粒子を構成する一次粒子の凝集度が制御されたことによって、高い成型密度の成型体となることを可能としたものであり、その焼結体も高い焼結密度を有する。しかも、本実施形態のジルコニア粉末によれば、ジルコニア粉末にバインダーを添加せずとも、高い成型密度の成型体を得ること

ができ、バインダーの量を低減することができる。

[0052] 以上のように、本実施形態のジルコニア粉末によれば、高い成型密度有する成型体を得られ、かつ高い焼結密度を有する焼結体を得られるため、プレス成型、射出成型、鋳込み成型、シート成型等の公知の各種成型方法を広く利用できる。しかも、本発明に係るジルコニア粉末は、量産も容易であるので、コスト競争力にも優れ、各種用途に好適に用いることができる。

[0053] <ジルコニア粉末の製造方法>

上記ジルコニア粉末の製造方法は、

硫酸塩化剤溶液を 75℃以上、100℃未満の温度で加温して当該温度で保持する第1工程と、ジルコニウム塩溶液を 75℃以上、100℃未満の温度で加温して当該温度で保持する第2工程と、前記第1工程で保持している硫酸塩化剤溶液と第2工程で保持しているジルコニウム塩溶液とを混合して反応物を調製する第3工程と、前記第3工程で調製した反応物を塩基処理した後、1000℃以上、1200℃未満の温度雰囲気中で加熱する第4工程とを含む。以下、各工程について詳述する。

[0054] 第1工程においては、硫酸塩化剤溶液を 75℃以上、100℃未満の温度で加温して当該温度で保持する。

[0055] 硫酸塩化剤溶液は、硫酸塩化剤と溶媒を混合することで調製できる。

硫酸塩化剤は、ジルコニウムイオンと反応して硫酸塩を生成させる化合物を含む。すなわち、硫酸塩化剤は、ジルコニウムイオンと反応して硫酸塩化が可能な化合物を含む。

[0056] 硫酸塩化剤としては、例えば、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム等が例示され、廃水等の観点から硫酸ナトリウムが好ましい。硫酸塩化剤の純度は 95%以上が好ましく、98%以上がなお好ましい。

[0057] 硫酸塩化剤は、例えば粉末状、溶液状等のいずれの形態であっても良い。

[0058] 硫酸塩化剤溶液における溶媒としては、硫酸塩化剤を溶解できるものであれば特に限定されず、例えば、水等の水系溶媒、アルコール（例えば、メタノール、エタノール）等の有機溶媒が挙げられる。溶媒は1種又は2種以上

を組み合わせ使用することができる。溶媒は水であることが好ましい。

[0059] 硫酸塩化剤溶液の濃度は、5～25wt%とすることができ、ジルコニウムイオンと反応して硫酸塩を生成させる化合物の濃度は5～25wt%とすることができる。

[0060] 上記硫酸塩化剤溶液は、第1工程において、75℃以上、100℃未満の温度に加温される。

[0061] 上記硫酸塩化剤溶液は、第1工程において、80℃以上、98℃以下の温度に加温することが好ましく、85℃以上、95℃以下の温度に加温することが特に好ましい。加温の上限は、特に溶媒の沸点以下の温度であることが好ましい。

[0062] 上記硫酸塩化剤溶液を加温するにあたっては、ホットプレートなどの市販の加熱機器を用いることができる。加熱温度に上限はないが、溶媒の沸点以下が好ましい。

[0063] 上記硫酸塩化剤溶液は、加温された後、その温度で保持される。保持の方法は特に限定されず、加熱機器による加温温度を一定温度に維持して加温状態を保持してもよいし、一定温度の恒温槽によって保持してもよい。また、保持の間は、硫酸塩化剤溶液を静置状態としてもよいし、あるいは、攪拌又は振とうを続けた状態とすることもできる。

[0064] 加温した状態を保持するにあたっては、硫酸塩化剤溶液の濃度を維持すべく、硫酸塩化剤溶液の容器に蓋などをして、溶媒の蒸発を抑制することが好ましい。

[0065] 第2工程では、ジルコニウム塩溶液を75℃以上、100℃未満の温度で加温して当該温度で保持する

ジルコニウム塩溶液は、ジルコニウム塩と溶媒を混合することで調製できる。

[0066] ジルコニウム塩としては、ジルコニウムイオンを供給できる化合物であれば特に限定されない。ジルコニウム塩としては、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム等のジルコニウム無機酸塩、ジルコニウムテトラブ

トキシド等のジルコニウム有機酸塩などが例示される。ジルコニウム塩は1種又は2種以上を組み合わせることができる。

[0067] ジルコニウム塩溶液における溶媒としては、ジルコニウム塩原料を溶解できるものであれば特に限定されず、例えば、水等の水系溶媒、メタノール、エタノール等の有機溶媒が挙げられる。溶媒は1種又は2種以上を組み合わせることができる。

[0068] ジルコニウム塩（原料）と溶媒との組み合わせに関して、以下に具体例を挙げる。溶媒として水等の水系溶媒を用いる場合は、ジルコニウム塩は、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム等のジルコニウム無機酸塩を用いることができる。また、溶媒としてメタノール、エタノール等の有機溶媒を用いる場合は、ジルコニウム塩は、ジルコニウムテトラブトキシド等のジルコニウム有機酸塩を用いることができる。

[0069] 本実施形態の製造方法では、工業的規模での生産性等の見地より、水系溶媒（特に水）においてオキシ塩化ジルコニウムを用いることが好ましい。

[0070] ジルコニウム塩は、例えば粉末状、溶液状等のいずれの形態であっても良い。

[0071] ジルコニウム塩溶液の濃度は、特に限定されず、用いるジルコニウム塩の種類や溶解度等に応じて適宜設定すれば良い。ジルコニウム塩溶液の濃度は、例えば、溶媒1000g中にジルコニア換算で5～200g程度となるようにジルコニウム塩が含まれることが好ましく、ジルコニア換算で10～100gとなるようにジルコニウム原料が含まれることがより好ましい。ジルコニウム塩の純度は95%以上が好ましく、98%以上がなお好ましい。

[0072] 上記ジルコニウム塩溶液は、第2工程において、75℃以上、100℃未満の温度に加温される。

[0073] 上記ジルコニウム塩溶液は、第2工程において、80℃以上、98℃以下の温度に加温することが好ましく、85℃以上、95℃以下の温度に加温することが特に好ましい。加温の上限は、特に溶媒の沸点以下の温度であることが好ましい。

- [0074] 上記ジルコニウム塩溶液を加温するにあたっては、ホットプレートなどの市販の加熱機器を用いることができる。加熱温度に上限はないが、溶媒の沸点以下が好ましい。
- [0075] 上記ジルコニウム塩溶液は、加温された後、その温度で保持される。保持の方法は特に限定されず、加熱機器による加温温度を一定温度に維持して加温状態を保持してもよいし、一定温度の恒温槽によって保持してもよい。また、保持の間は、ジルコニウム塩溶液を静置状態としてもよいし、あるいは、攪拌又は振とうを続けた状態とすることもできる。
- [0076] 加温した状態を保持するにあたっては、ジルコニウム塩溶液の濃度を維持すべく、ジルコニウム塩溶液の容器に蓋などをして、溶媒の蒸発を抑制することが好ましい。
- [0077] 第3工程では、前記第1工程で加温して一定の温度に保持している硫酸塩化剤溶液と第2工程で加温して一定の温度で保持しているジルコニウム塩溶液とを混合して反応物を調製する。
- [0078] 上記の混合によって、硫酸塩化剤とジルコニウム塩溶液とが反応して反応溶液が得られる。得られた反応溶液は、塩基性硫酸ジルコニウムを生成物として含有する。
- [0079] 上記混合によって、反応溶液を得る際の温度、すなわち、反応温度は、75℃以上、100℃未満であることが好ましい。この反応温度の範囲であれば、生成するスラリーにおける塩基性硫酸ジルコニウムの凝集度及び粒子径を制御しやすく、後に得られる水酸化物の凝集度及び粒子径が制御しやすい。また、反応温度が75℃より高いことで、水酸化物が粗大に成長して焼成後の酸化物における粒子径が大きくなりすぎることも防止しやすい。さらに、得られる粉末の粒子径が、例えば0.8 μm以下となりやすいので、粉碎工程を経る必要性が低く、高い焼結性を有することが可能となる。反応温度は、好ましくは80℃以上98℃以下、さらに好ましくは85℃以上、95℃以下である。この反応温度は、第1工程又は第2工程における加温の温度と同じ温度にすることが可能である。

- [0080] 上記の混合をして反応溶液を得るにあたっては、ジルコニウム塩溶液に硫酸塩化剤溶液を混合してもよいし、その逆とすることもできる。
- [0081] ジルコニウム塩溶液と硫酸塩化剤溶液との混合割合は特に限定的ではなく、例えば、硫酸塩化剤重量／ジルコニア重量比で0.3～0.8、好ましくは0.4～0.7とすることができる。混合するにあたっては、ジルコニウム塩溶液の全量と、硫酸塩化剤溶液の全量とを混合することができる。
- [0082] ジルコニウム塩溶液と硫酸塩化剤溶液とを混合して反応物を調製する際、比較的短時間で実施することが好ましく、具体的には、3秒～100秒、好ましくは5秒～80秒、さらに好ましくは5秒～30秒で混合させる。また、混合は、攪拌しながらであることが好ましい。
- [0083] 上記の混合によって調製された混合液には、反応物が生成している。この反応物は、塩基性硫酸ジルコニウムを主成分とする。つまり、上記の混合によって調製される混合液は、塩基性硫酸ジルコニウムスラリーである。
- [0084] 第4工程では、前記第3工程で調製した反応物を塩基処理した後、1000℃以上、1200℃未満の温度雰囲気で加熱する。すなわち、第4工程では、前記第3工程で生成した塩基性硫酸ジルコニウム（反応物）を塩基処理して得られる固形分を、1000℃以上、1200℃未満の温度雰囲気で加熱する。
- [0085] 反応物を塩基処理する前に、必要に応じて固液分離により塩基性硫酸ジルコニウムを得て、当該塩基性硫酸ジルコニウムを水洗しても良い。固液分離の方法としては、例えば濾過、遠心分離、デカンテーション等の公知の方法を採用できる。水洗処理した塩基性硫酸ジルコニウムを水等の分散媒に再分散し、塩基性硫酸ジルコニウムスラリーとすることもできる。
- [0086] 前記第3工程で調製した反応物を塩基処理することで、水酸化ジルコニウムスラリーが得られる。つまり、塩基性硫酸ジルコニウムスラリーの塩基処理によって、水酸化ジルコニウムスラリーが沈殿物として得られる。
- [0087] 塩基としては、特に制限されず、水酸化アンモニウム、重炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が例示される。塩基は1種又は2

種以上を組み合わせ使用することができる。

[0088] 当該塩基の添加量は特に制限されず、例えば、塩基性硫酸ジルコニウムスラリーから沈殿物を生成させることができる程度に添加すればよい。通常は塩基性硫酸ジルコニウムスラリーのpHが10以上、好ましくは12以上となるように塩基を添加することができる。

[0089] 塩基を添加した後は、必要に応じて、固液分離し、得られた水酸化ジルコニウムを水洗しても良い。固液分離の方法は、前記の方法に従えば良い。水洗処理した水酸化ジルコニウムを水等の分散媒に再分散し、水酸化ジルコニウムスラリーとすることができる。

[0090] 上記水酸化ジルコニウムは、さらに必要に応じて乾燥させてもよい。乾燥方法は、公知の方法に従えば良く、例えば自然乾燥、加熱乾燥等のいずれであっても良い。

[0091] 上記水酸化ジルコニウムを1000℃以上、1200℃未満の温度雰囲気（焼成温度）で加熱する。この熱処理によって水酸化ジルコニウムが焼成され、ジルコニアが形成される。必要に応じて、その後、粉碎処理、分級処理等を実施しても良い。焼成温度が上記範囲であることで、所望の細孔径及び細孔容量を有するジルコニア粉末を得ることができる。

[0092] 上記の熱処理温度（すなわち、焼成温度）は、好ましくは1040～1180℃である。熱処理雰囲気は、大気中又は酸化性雰囲気中とすることができる。

[0093] 粉碎方法については、特に限定されず、例えば、遊星ミル、ボールミルまたはジェットミル等の市販の粉碎機で粉碎することができる。

[0094] イットリウム原料は、上記の第1工程～第3工程のいずれかの工程で適宜混合することができる。また、イットリウムの混合は第1工程～第3工程に限らず、それより後の工程で混合してもよい。イットリウム原料の種類に応じて、適宜の工程で混合することができる。例えば、イットリウム原料は、第3工程を経て得られる水酸化ジルコニウムスラリーに添加することができる。

- [0095] イットリウム原料としては、硝酸イットリウム、塩化イットリウム等が例示される。また、イットリウム原料としてはイットリウムゾルやイットリア粉末なども例示される。イットリウム原料は、酸化物でも良いが、ジルコニア中へ高分散化されやすいという観点から水溶性であることが好ましい。この場合、硝酸イットリウム、硫酸イットリウム、酢酸イットリウム、イットリウム塩化物、イットリウム臭化物等が例示されるが、不純物の残存が抑制できる点で原料塩としてはイットリウム塩化物系が好ましい。イットリウム原料の純度は95%以上が好ましく、98%以上がなお好ましい。
- [0096] イットリウム原料の使用量は、得られるジルコニア粉末において、イットリアの含有割合が2～6mol%となるように調整することができる。
- [0097] 上記のようにいずれかの工程でイットリウム原料を添加することで、特定量のイットリウムがジルコニアに高分散され得る。
- [0098] ジルコニア粉末を製造するにあたっては、アルミニウムを含む原料を添加することができる。この場合、得られるジルコニア粉末はアルミナを含み得る。
- [0099] アルミニウムを含む原料としては、例えば、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の少なくとも1種が例示される。また、アルミニウムを含む原料としては、アルミナゾルやアルミナ粉末なども例示される。アルミニウムを含む原料の純度は95%以上が好ましく、98%以上がなお好ましい。アルミニウムを含む原料は、ハンドリング性や不純物残存の観点から、アルミナ粉末が好ましい。アルミニウムを含む原料として、アルミナ粉末を添加する場合、その一次粒子の平均粒子径に特に制限はないが、0.02～0.4 μm とすることができ、好ましくは0.05～0.3 μm 、さらに好ましくは0.07～0.2 μm である。
- [0100] アルミニウムを含む原料は、上記の第1工程～第3工程のいずれかの工程に適宜、添加することができる。また、アルミニウムを含む原料の添加は第1工程～第3工程に限らず、それより後の工程で混合してもよい。アルミニウムを含む原料の種類に応じて、適宜の工程で混合すればよい。例えば、ア

ルミナであれば、水酸化ジルコニウムスラリーに添加することができ、あるいは、その水酸化ジルコニウムスラリーの乾燥物を焼成した後の焼成物に添加することができる。

- [0101] アルミニウムを含む原料の使用量は、得られるジルコニア粉末において、アルミナの含有割合が所望の含有量となるように調整すればよい。
- [0102] ジルコニア粉末を製造するにあたっては、アルカリ土類元素、希土類元素（但し、イットリウム及びプロメチウムを除く）を含む原料を添加してもよい。この場合、得られるジルコニア粉末はそれらの酸化物等を含み得る。
- [0103] アルカリ土類元素としては、C a, M g, S r, B aが挙げられる。
- [0104] 希土類元素としては、S c, L a, N d, P r, S m, E u, G d, T b, D y, H o, E r, T m及びL uの少なくとも一種が例示される。
- [0105] アルカリ土類元素を含む原料、希土類元素を含む原料としては、酸化物でも良いが、水溶性のものであれば好ましい。硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、塩化物、臭化物等が例示される。これらの中でも不純物の残存が抑制できる点で原料塩としては塩化物もしくは硝酸塩が好ましい。これらの原料の純度は95%以上が好ましく、98%以上がなお好ましい。これらの原料は、上記の第1工程～第3工程のいずれかの工程で適宜、添加することができる。また、アルミニウムを含む原料の添加は第1工程～第3工程に限らず、それより後の工程で混合することができる。アルミニウムを含む原料の種類に応じて、適宜の工程で混合すればよい。
- [0106] 以上説明したように、本実施形態のジルコニア粉末は、少なくとも第1工程、第2工程、第3工程及び第4工程を経て、上述したジルコニア粉末が製造される。
- [0107] 本実施形態の製造方法では、必要に応じて、上記のように得られたジルコニア粉末を粉砕してスラリー化してもよい。その際、成型性を向上させるためにバインダーを添加することができる。スラリー化しない場合は、バインダーとジルコニア粉末とを混練機で均一に混合することができる。
- [0108] 上記バインダーは、有機系バインダーが好ましい。有機系バインダーであ

れば、酸化雰囲気中の加熱炉にて成型体から除去しやすく、脱脂体を得ることができるので、最終的に焼結体中に不純物が残存しにくくなる。

- [0109] 有機バインダーとしては、アルコールもしくはアルコール、水、脂肪族ケトン及び芳香族炭化水素からなる群より選ばれる2種以上の混合液に対して溶解するものが挙げられ、例えば、ポリエチレングリコール、グリコール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリビニルブチラール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル及びプロピオン酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が挙げられる。さらに、有機バインダーは、アルコールもしくは上記混合液に対して不溶である1種以上の熱可塑性樹脂を含んでもよい。
- [0110] 上記有機バインダー添加した後は、公知の方法を適用して乾燥、粉碎等の処理をすることにより、目的とするジルコニア粉末を得ることができる。
- [0111] 上記ジルコニア粉末を製造するにあたり、前記第1工程の温度が80℃以上、98℃以下であり、前記第2工程の温度が80℃以上、98℃以下であることが好ましい。すなわち、前記第1工程及び第2工程において、いずれも加温させる温度が80℃以上、98℃以下であることが好ましい。
- [0112] ジルコニア粉末を成型するにあたっては、市販の金型成型機や冷間等方圧加圧法（CIP）を採用できる。また、一旦ジルコニア粉末を金型成型機で仮成型した後、プレス成型で本成型してもよい。プレス成型は通常、0.1 t/cm²～3 t/cm²の範囲で行われる場合が多いが、本実施形態のジルコニア粉末では、1 t/cm²を基準とすることができる。
- [0113] ジルコニア粉末の成型で得られた圧粉体を焼結することで、焼結体が製造される。焼結温度は限定的ではなく、例えば、1300～1500℃とすることができる。焼結時の保持時間も特に限定されないが、例えば、1～5時間程度である。焼結雰囲気は、大気中又は酸化性雰囲気中とすることができる。
- [0114] 上記のように製造されるジルコニア粉末は、細孔径200 nm以下の細孔容量が0.14～0.28 mL/gであり、成型圧1 t/cm²で成型した場合

合の相対成型密度（％）が44～55％となる。

[0115] 細孔径及び細孔容量は、例えば、第1工程で硫酸塩化剤溶液を保持する温度を調節することで制御することができる。また、細孔径及び細孔容量は、例えば、第2工程でジルコニウム塩溶液を保持する温度を調節することで制御することができる。これらの温度を調節することで、第3工程で生成する塩基性硫酸ジルコニウムの凝集度が異なってくるため、最終的に得られるジルコニア粉末の細孔径及び細孔容量が変化する。つまり、本実施形態のジルコニア粉末の細孔径及び細孔容量は、塩基性硫酸ジルコニウムの凝集度を調整することで制御可能である。その他、ジルコニア粉末を製造するにあたっての上記焼成温度を調節することによっても細孔径及び細孔容量を制御することが可能である。

[0116] 上記ジルコニア粉末の製造方法によれば、上記ジルコニア粉末を簡便な方法で製造することができ、上記ジルコニア粉末を製造する方法として適している。

実施例

[0117] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の態様に限定されるものではない。実施例及び比較例において得られたジルコニア粉末中には、不可避不純物として酸化ハフニウムが1.3～2.5％含まれている。

[0118] 各物性の測定方法は、次の通りである。

[0119] (1) 比表面積

比表面積計「フローソーブーII」（マイクロメリティクス社製）」を用いて、BET法により測定した。

[0120] (2) 細孔容積及び細孔径

測定装置「Auto Pore IV (Micromeritics社製)」を用いて、水銀圧入法により測定した。

[0121] (3) 組成分析

ICP-AES「ULTIMA-2」（HORIBA社製）を用いて分析

した。

[0122] (4) 平均粒子径

レーザー回折式粒子径分布測定装置「SALD-2300」（島津製作所社製）を用いて分析した。

[0123] (実施例1)

硫酸ナトリウム粉末イオン交換水に溶解させて、硫酸ナトリウムの5 wt %溶液を得た。得られた硫酸ナトリウム溶液を加温して、85℃で保持した。

[0124] 一方、ジルコニウムをジルコニア換算で1 wt %含有するようにオキシ塩化ジルコニウム塩溶液を調整し、このジルコニウム塩溶液を加温して、85℃で保持した。ジルコニアの総量は100 gとした。

[0125] 次に、85℃で恒温保持したジルコニウム塩溶液に、85℃で恒温保持した硫酸ナトリウム溶液1000 g全量を攪拌しながら10秒間で添加して混合することで、塩基性硫酸ジルコニウムスラリーを得た。そこへ、塩化イットリウム溶液をイットリア量がジルコニアに対して3.0 mol %となるように添加した後に、水酸化ナトリウムを用いて中和を行って水酸化物を得た。

[0126] 水酸化物を濾別、水洗した後に、電気炉にて焼成温度を1000℃として水酸化物を焼成して酸化物を得た後、平均粒子径0.1 μmのアルミナ粉末を酸化物に対して0.25 wt %加え、水を分散媒とした湿式ボールミル30時間粉碎混合した。得られたスラリーを120℃にて恒温乾燥し、目的のジルコニア粉末を得た。

[0127] 得られたジルコニア粉末8 gを直径25 mmの金型で仮成型し、成型圧（静水圧）1 t / cm²にて成型した。成型体の成型密度は、重量及び体積を計測することで算出した。得られた成型体を、1450℃、2時間で焼結して、焼結体を得た。得られた焼結体の焼結密度はアルキメデス法で測定した。

[0128] (実施例2)

焼成温度を1050℃に変更したこと以外は実施例1と同様の方法でジル

コニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0129] (実施例 3)

焼成温度を 1 0 7 5 °C に変更したこと以外は実施例 1 と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0130] (実施例 4)

焼成温度を 1 1 0 0 °C に変更したこと以外は実施例 1 と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0131] (比較例 1)

焼成温度を 9 0 0 °C に変更したこと以外は実施例 1 と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0132] (比較例 2)

焼成温度を 1 2 0 0 °C に変更したこと以外は実施例 1 と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0133] (実施例 5)

硫酸ナトリウム溶液及びジルコニウム塩溶液の保持温度を 9 0 °C に変更し、硫酸ナトリウム溶液とジルコニウム塩溶液とを 9 0 °C で混合することに変更し、さらに、焼成温度を 1 0 4 0 °C に変更したこと以外は実施例 1 と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0134] (実施例 6)

焼成温度を 1 1 0 0 °C に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0135] (実施例 7)

焼成温度を 1 1 4 0 °C に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0136] (実施例 8)

塩化イットリウム溶液をイットリアがジルコニアに対して 2. 0 m o l % となるように添加することに変更し、焼成温度を 1 1 0 0 °C に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉

末の焼結体を得た。

[0137] (比較例 3)

焼成温度を 900℃に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0138] (比較例 4)

焼成温度を 1200℃に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0139] (実施例 9)

硫酸ナトリウム溶液及びジルコニウム塩溶液の保持温度を 95℃に変更し、硫酸ナトリウム溶液とジルコニウム塩溶液とを 95℃で混合することに変更し、さらに、焼成温度を 1100℃に変更したこと以外は実施例 1 と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0140] (実施例 10)

焼成温度を 1140℃に変更したこと以外は実施例 9 と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0141] (実施例 11)

塩化イットリウム溶液をイットリアがジルコニアに対して 2.0mol% となるように添加することに変更したこと以外は実施例 10 と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0142] (実施例 12)

塩化イットリウム溶液をイットリアがジルコニアに対して 5.5mol% となるように添加することに変更し、焼成温度を 1180℃に変更したこと以外は実施例 9 と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0143] (比較例 5)

焼成温度を 980℃に変更したこと以外は実施例 9 と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0144] (比較例 6)

焼成温度を1200℃に変更したこと以外は実施例9と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0145] (比較例7)

硫酸ナトリウム溶液及びジルコニウム塩溶液の保持温度を60℃に変更し、硫酸ナトリウム溶液とジルコニウム塩溶液とを60℃で混合することに変更し、さらに、焼成温度を1100℃に変更したこと以外は実施例1と同様の方法でジルコニア粉末を調製し、このジルコニア粉末の焼結体を得た。

[0146] 上記各実施例及び比較例においては、1450℃、2時間保持の条件下で得た焼結密度から、相対焼結密度を算出した。

[0147] なお、理論焼結密度は、イットリア2mol%の場合で6.112 g/cm³、イットリア3mol%の場合で6.092 g/cm³、イットリア5.5mol%の場合で6.045 g/cm³とした。

[0148]

表1には、各実施例、比較例の主な製造条件、細孔容量、比表面積、平均粒子径（粒子径と表記）、相対成型密度及び相対焼結密度を示している。相対成型密度及び相対焼結密度はそれぞれ、上述の(1)式及び(3)式から算出できる。

[0149]

[表1]

No.	反応溶液 温度 (°C)	Y ₂ O ₃ (mol)	焼成温度 (°C)	細孔容量 (mL/g)	比表面積 (m ² /g)	粒子径 (μm)	相对 成型密度 (%)	相对 焼結密度 (%)	備考
No.1	85	3.0	900	0.29	28.1	0.86	45.6	98.9	比較例1
No.2	85	3.0	1000	0.24	14.7	0.78	48.6	99.6	実施例1
No.3	85	3.0	1050	0.20	11.5	0.71	50.1	99.7	実施例2
No.4	85	3.0	1075	0.18	8.7	0.76	51.7	99.5	実施例3
No.5	85	3.0	1100	0.16	6.6	0.70	54.0	99.6	実施例4
No.6	85	3.0	1200	0.13	6.2	0.69	55.2	99.2	比較例2
No.7	90	3.0	900	0.35	25.3	0.55	41.1	99.3	比較例3
No.8	90	3.0	1040	0.27	13.4	0.49	44.7	99.8	実施例5
No.9	90	3.0	1100	0.25	11.0	0.52	45.2	99.9	実施例6
No.10	90	3.0	1140	0.21	7.8	0.51	46.5	99.8	実施例7
No.11	90	2.0	1100	0.23	9.0	0.54	45.8	99.9	実施例8
No.12	90	3.0	1200	0.11	6.0	0.52	47.8	99.2	比較例4
No.13	95	3.0	980	0.33	18.8	0.39	44.0	99.4	比較例5
No.14	95	3.0	1100	0.26	10.8	0.36	46.7	99.8	実施例9
No.15	95	3.0	1140	0.23	9.1	0.37	47.3	99.8	実施例10
No.16	95	2.0	1140	0.19	8.9	0.36	48.4	99.8	実施例11
No.17	95	5.5	1180	0.20	8.9	0.38	48.9	99.8	実施例12
No.18	95	3.0	1200	0.12	5.7	0.43	50.4	99.3	比較例6
No.19	60	3.0	1100	0.11	8.1	0.86	48.3	98.7	比較例7

請求の範囲

- [請求項1] 2～6 mol %のイットリアを含み、
細孔径200 nm以下の細孔容量が0.14～0.28 mL/gで
あり、
成型圧1 t/cm²で成型した場合の下記式(1)
相対成型密度(%) = (成型密度/理論焼結密度) × 100・・・(1)
で表される相対成型密度が44～55%である、ジルコニア粉末。
- [請求項2] 比表面積が5～20 m²/gであり、
平均粒子径が0.3～0.8 μmである、請求項1に記載のジルコニア粉末。
- [請求項3] さらに酸化アルミニウムを含む、請求項1又は2に記載のジルコニア粉末。
- [請求項4] 1450℃で焼結したときの焼結密度が理論焼結密度の99.5%以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のジルコニア粉末。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載のジルコニア粉末の製造方法であって、
硫酸塩化剤溶液を75℃以上、100℃未満の温度で加温して当該温度で保持する第1工程と、
ジルコニウム塩溶液を75℃以上、100℃未満の温度で加温して当該温度で保持する第2工程と、
前記第1工程で保持している硫酸塩化剤溶液と第2工程で保持しているジルコニウム塩溶液とを混合して反応物を調製する第3工程と、
前記第3工程で調製した反応物を塩基処理した後、1000℃以上、1200℃未満の温度雰囲気中で加熱する第4工程と、
を含む、ジルコニア粉末の製造方法。
- [請求項6] 前記第1工程の温度が80℃以上、98℃以下であり、
前記第2工程の温度が80℃以上、98℃以下である、請求項5に

記載のジルコニア粉末の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G25/02(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)

C01G25/02

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	JP 2003-206137 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 22 July 2003 (22.07.2003), (Family: none)	1-6
A	JP 2004-203697 A (Ube Industries, Ltd.), 22 July 2004 (22.07.2004), (Family: none)	1-6
A	JP 2014-141383 A (DOWA Hightech Co., Ltd.), 07 August 2014 (07.08.2014), & WO 2014/115835 A1 & CN 104837774 A & KR 10-2015-0109326 A	1-6

☒ 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
01 May 2017 (01.05.17)

Date of mailing of the international search report
16 May 2017 (16.05.17)

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/JP2017/012670

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-504324 A (Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc.), 20 February 2014 (20.02.2014), & US 2012/0171936 A1 & WO 2012/092361 A2 & EP 2658943 A2 & TW 201226547 A & CN 103328598 A & KR 10-2013-0108433 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01G25/02(2006.01)i

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. C01G25/02

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	JP 2003-206137 A（同和鉱業株式会社）2003.07.22,（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2004-203697 A（宇部興産株式会社）2004.07.22,（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2014-141383 A（DOWAハイテック株式会社）2014.08.07, & WO 2014/115835 A1 & CN 104837774 A & KR 10-2015-0109326 A	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

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
「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

01.05.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

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

特許庁審査官（権限のある職員）

村岡 一磨

4G

3448

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
A	JP 2014-504324 A (サンーゴバン セラミックス アンド プラス ティクス, インコーポレイティド) 2014. 02. 20, & US 2012/0171936 A1 & WO 2012/092361 A2 & EP 2658943 A2 & TW 201226547 A & CN 103328598 A & KR 10-2013-0108433 A	1-6