

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-91602

(P2021-91602A)

(43) 公開日 令和3年6月17日(2021.6.17)

(51) Int.Cl.

C04B 35/488 (2006.01)

F1

C04B 35/488

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2020-203642 (P2020-203642)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社
(22) 出願日	令和2年12月8日 (2020.12.8)		山口県周南市開成町4560番地
(31) 優先権主張番号	特願2019-223218 (P2019-223218)	(72) 発明者	吹上 拓
(32) 優先日	令和1年12月10日 (2019.12.10)		山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社南陽事業所内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	川村 謙太
			山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社南陽事業所内
		(72) 発明者	月森 貴史
			山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社南陽事業所内
		(72) 発明者	永山 仁士
			山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社南陽事業所内

(54) 【発明の名称】 耐衝撃性に優れる焼結体

(57) 【要約】

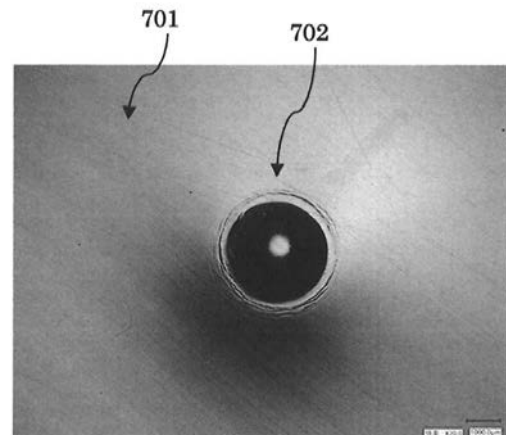
【課題】

焼結体の破壊抵抗を超える衝撃に対し、脆性破壊の発生に先立ち、塑性変形による衝撃吸収を発生させることによって、耐衝撃性が改善された焼結体及びその製造方法の少なくともいずれかを提供する。

【解決手段】

安定化剤を含有するジルコニア、及び、顔料を含み、なおかつ、衝撃力が印加された場合に衝撃痕が形成される領域を有することを特徴とする焼結体。

【選択図】 図7



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

安定化剤を含有するジルコニア、及び、顔料を含み、なおかつ、衝撃力が印加された場合に衝撃痕が形成される領域を有することを特徴とする焼結体。

【請求項 2】

前記衝撃痕が、凹部である請求項 1 に記載の焼結体。

【請求項 3】

安定化剤含有量が 3 mol % 以上 10 mol % 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の焼結体。

【請求項 4】

前記安定化剤が、イットリア、カルシア、マグネシア及びセリアの群から選ばれる 2 以上である、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の焼結体。

【請求項 5】

前記安定化剤が、イットリア及びセリアである、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の焼結体。

【請求項 6】

イットリア含有量が、1.5 mol % 未満である、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の焼結体。

【請求項 7】

セリア含有量が、2 mol % 以上 7.5 mol % 以下である、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の焼結体。

【請求項 8】

前記顔料が、ペロブスカイト構造又はスピネル構造を有する金属酸化物である請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の焼結体。

【請求項 9】

前記顔料が、ペロブスカイト構造又はスピネル構造を有するマンガン酸化物である請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の焼結体。

【請求項 10】

前記顔料の含有量が 0.001 質量 % 以上である請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の焼結体。

【請求項 11】

アルミナを含む、請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の焼結体。

【請求項 12】

ビッカース硬さが 12 GPa 以下である請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載の焼結体。

【請求項 13】

請求項 1 乃至 12 のいずれか一項に記載の焼結体を含む部材。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、耐衝撃性に優れた焼結体に関し、特に、耐衝撃性に優れ、主としてジルコニアからなる焼結体に関する。

【背景技術】**【0002】**

金属材料と比べ、セラミックスは、機械的特性及び化学的安定性が高い一方、脆い材料である。そのため、落下など、室温下での動的な衝撃が印可された場合、ジルコニアセラミックス等の焼結体は、亀裂が発生及び進展することによる破壊、いわゆる脆性破壊が生じやすい。このような脆性破壊による破壊を防ぐため、破壊靱性の向上が検討されている。

【0003】

10

20

30

40

50

例えば、特許文献1には、4 mol% イットリア含有ジルコニアに $SrAl_{12}O_{19}$ を分散させることにより、破壊靱性が改善することが報告されている。また、特許文献2には、ジルコニアに立方晶 Sr_xNbO_3 を分散させることで、破壊靱性を向上させ、落下耐性が改善されることが報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008-037746号公報

【特許文献2】特表2019-501855号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1及び2における耐衝撃性の向上は、破壊靱性の向上により得られる破壊抵抗の改善結果であった。いずれの焼結体も破壊抵抗を超える衝撃に対しては、最初に亀裂の発生等の脆性破壊が生じ、それが進行することによって破壊が生じる。このように、いずれの焼結体における破壊機構も、脆性破壊のみによって生じていた。

【0006】

これに対し、本開示では、焼結体の破壊抵抗を超える衝撃に対し、脆性破壊の発生に先立ち、塑性変形による衝撃吸収を発生させることによって、耐衝撃性が改善された焼結体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を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、セラミックスの耐衝撃性の向上について検討した。その結果、破壊靱性の向上とは異なる機構による耐衝撃性の改善が見出された。

【0008】

すなわち、本発明は特許請求の範囲に記載の発明の通りであり、また、本開示の要旨は以下の通りである。

[1] 安定化剤を含有するジルコニア、及び、顔料を含み、なおかつ、衝撃力が印加された場合に衝撃痕が形成される領域を有することを特徴とする焼結体。

[2] 前記衝撃痕が、凹部である上記[1]に記載の焼結体。

[3] 安定化剤含有量が3 mol%以上10 mol%以下である、上記[1]又は[2]に記載の焼結体。

[4] 前記安定化剤が、イットリア、カルシア、マグネシア及びセリアの群から選ばれる2以上である、上記[1]乃至[3]のいずれかひとつに記載の焼結体。

[5] 前記安定化剤が、イットリア及びセリアである、上記[1]乃至[4]のいずれかひとつに記載の焼結体。

[6] イットリア含有量が、1.5 mol%未満である、上記[1]乃至[5]のいずれかひとつに記載の焼結体。

[7] セリア含有量が、2 mol%以上7.5 mol%以下である、上記[1]乃至[6]のいずれかひとつに記載の焼結体。

[8] 前記顔料が、ペロブスカイト構造又はスピネル構造を有する金属酸化物である上記[1]乃至[7]のいずれかひとつに記載の焼結体。

[9] 前記顔料が、ペロブスカイト構造又はスピネル構造を有するマンガン酸化物である上記[1]乃至[8]のいずれかひとつに記載の焼結体。

[10] 前記顔料の含有量が0.001質量%以上である上記[1]乃至[9]のいずれかひとつに記載の焼結体。

[11] アルミナを含む、上記[1]乃至[10]のいずれかひとつに記載の焼結体。

[12] ビッカース硬さが12 GPa以下である上記[1]乃至[11]のいずれかひとつに記載の焼結体。

[13] 上記[1]乃至[12]のいずれかひとつに記載の焼結体を含む部材。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0009】

本開示により、焼結体の破壊抵抗を超える衝撃に対し、脆性破壊の発生に先立ち、塑性変形による衝撃吸収を発生させることによって、耐衝撃性が改善された焼結体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。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】デュポン式落球試験機を使用した落球試験の様子を示す模式図

【図2】落球試験後の撃芯部（凹部の形成）の一例を示す模式図

【図3】落球試験後の高硬度焼結体の撃芯部付近の一例を示す模式図

10

【図4】落球試験における測定試料の配置の一例を示す模式図

【図5】衝撃痕の深さの測定方法を示す模式図

【図6】落球試験により破壊の態様の一例を示す模式図 (a) 破壊が生じた状態、(b) 破壊が生じていない状態

【図7】落下試験後の実施例1の焼結体の外観（倍率：20倍）

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本開示の焼結体について、実施形態の一例を示して説明する。

【0012】

本実施形態の焼結体は、安定化剤を含有するジルコニア、及び、顔料を含み、なおかつ、衝撃力が印加された場合に衝撃痕が形成される領域を有することを特徴とする焼結体、である。

20

【0013】

本実施形態の焼結体は、安定化剤を含有するジルコニアを含み、好ましくは安定化剤を含有するジルコニアをマトリックス（主相）とする、いわゆるジルコニア焼結体、であることが好ましい。安定化剤を含むため、本実施形態の焼結体は、部分安定化ジルコニア焼結体、とみなすこともできる。

【0014】

本実施形態の焼結体は、衝撃力が印加された場合に衝撃痕が形成される領域を有する。本実施形態の焼結体の耐衝撃性が改善する理由、すなわち耐衝撃性が向上する理由、のひとつとして、衝撃痕が形成される領域（以下、「塑性変形領域」ともいう。）が、印可された衝撃力によって、伝わるエネルギーを吸収及び分散する機能を示すことが考えられる。これにより、衝撃力が印加された場合に、少なくとも、脆性破壊の発生に先立ち塑性変形が生じ、その結果、脆性破壊の発生が抑制され、耐衝撃性が向上することが考えられる。

30

【0015】

本実施形態の焼結体は、少なくとも焼結体の一部に塑性変形領域を有していればよい（すなわち、塑性変形領域を有する焼結体であればよい）が、主として塑性変形領域からなっているとしてもよく、塑性変形領域からなる焼結体であってもよい。

【0016】

「衝撃力」とは、焼結体にエネルギーを伝える力であり、特に動的な外力、好ましくは焼結体の破壊抵抗を超える外力、より好ましくは焼結体の破壊抵抗を超える動的な外力、さらには弾性エネルギーを焼結体に及ぼす動的な外力である。

40

【0017】

「衝撃力が印加された場合」とは、少なくとも焼結体の一部にエネルギーが加えられた状態であり、例えば、焼結体の落下による地面等への接触や、落下物の焼結体への接触など、焼結体が被接触物と接触することによって焼結体にエネルギーが動的に加えられる状態、が挙げられる。

【0018】

「衝撃痕」とは、焼結体に衝撃力が印加された痕跡、好ましくは衝撃力の印加によって

50

焼結体に形成される痕跡である。換言すると、衝撃痕は、焼結体に塑性変形が生じた痕跡であり、破壊に先立ち発生した塑性変形の痕跡である。具体的な衝撃痕の態様として、撃芯部（後述）における、凹部や凹凸部、更には凹部、また更には衝撃力の印加方向に沿った凹部が例示できる。

【0019】

本実施形態において、焼結体が塑性変形領域を有するか否かは、任意の方法で焼結体に、衝撃力（例えば、当該焼結体の破壊を進行させる動的な外力）を印加することで、これを確認することができる。焼結体に対して衝撃力を印加し、印加後の焼結体に、凹部や凹凸部など、塑性変形が生じた痕跡（特に、破壊に先立ち変形が生じた痕跡）としての衝撃痕の形成が確認できることによって、焼結体が、塑性変形領域を有することが確認できる。本実施形態の焼結体において、衝撃痕は、塑性変形に由来して形成されるが、その後（衝撃痕の形成後）に発生する亀裂などの欠陥を含んでいてもよい。一方、衝撃力の印加後において、亀裂などの欠陥のみを有する場合（すなわち、塑性変形による衝撃痕の形成を伴わずに欠陥のみが確認される場合）や、ヘルツ破壊のように破壊に由来する変形のみを有する場合（すなわち、最初に発生した亀裂等の破壊の進展により形成された変形のみが確認される場合）は、塑性変形領域を有しないと判断することができる。

10

【0020】

塑性変形領域の存在を確認する好ましい方法として、JIS K 5600 5-3に準拠したデュボン式落球試験機を使用し、室温下、300gの落下重りを、落下高さ350mmから落下する落球試験（以下、単に「落球試験」ともいう。）、が挙げられる。

20

【0021】

図1はデュボン式落球試験機を使用した落球試験を示す模式図である。図1に示すように、落球試験において、測定試料（101）は保護テープ（107）を裏面に貼付し、円筒状の落球試験機の試料台（106）に配置され、固定用テープ（105）をその側面に貼付されることで試料台に固定されている。落下重りは、重り（104）と打ち型（ポンチ：punch。102）からなり、打ち型（102）は測定試料（101）の表面に配置されている。落球試験は、該打ち型から落下高さに相当する高さ（図1中、両矢印部に相当する高さ；350mm）から重り（104）を投下させることで行えばよい。打ち型（102）は球状（半球状）の先端を備えた円柱形状を有している。これにより、測定試料に、該球面と同じ大きさの剛球を落下高さから落球した場合と同じ衝撃力を、印加できる。重り（104）をデュボン式落球試験機のガイド（103a, 103b）に沿って落とすことで、打ち型（102）を介して測定試料（101）に所望の衝撃力を印加することができる。なお、打ち型を使用しない場合は、打ち型の球状部分（半球状部分）と同一の直径を有する質量300gの剛球を、落下高さに相当する高さから測定試料に投下させてもよい。

30

【0022】

図2は落球試験後の本実施形態の焼結体の外観を示す模式図である。図2で示すように、本実施形態の焼結体は、落球試験によって落下重り（打ち型）による衝撃力が印可された領域（以下、「撃芯部」ともいう。）に衝撃痕が形成されたことが確認できる。図2における衝撃痕は、撃芯部付近に凹部が形成された状態を示しており、塑性変形領域を有することが目視で確認できる。なお、図示はしていないが凹部付近に、亀裂などの欠陥を有していてもよい。これに対し、図3は、落球試験後の従来の焼結体の外観を示す模式図である。図3で示すように、従来の焼結体は、撃芯部での衝撃痕の形成が確認できず、亀裂などの欠陥のみが発生している。

40

【0023】

塑性変形領域の存否は、目視及び光学顕微鏡による観察の少なくともいずれか、更には目視、により確認すればよい。光学顕微鏡による観察における観察倍率として、1~100倍、好ましくは10~30倍が例示できる。

【0024】

なお、図示はしていないが、破壊靱性が高い従来の焼結体（例えば、SEPB法により

50

測定される破壊靱性値が $7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ を超える焼結体など)は、落球試験前後でその外観に変化はなく、撃芯部を確認することができない。この場合、撃芯部が確認できるまで落下高さを高くして落球試験を行い、確認された撃芯部における凹部の形成等の衝撃痕の形成及び欠陥の発生を確認することで、塑性変形領域の存否を確認することもできる。しかしながら、本実施形態の焼結体においては、落球高さ 350 mm における落球試験によって塑性変形領域の有無を確認すればよい。

【0025】

本実施形態において、落球試験は JIS K 5600 5-3 に準拠したデュボン式落球試験機を使用し、室温下 ($20 \sim 30$) で行うことができる。落球試験の条件として、以下の条件が挙げられる。

落下重り : (形状) 直径 6.35 mm の球状の剛球、又は、直径 6.35 mm の球状の先端を備えた円柱状の打ち型
(質量) 300 g

落球高さ : 350 mm

測定試料 : 縦 40 mm × 横 30 mm × 厚み 2 mm の板状であり、両表面を表面粗さ $Ra 0.02 \mu\text{m}$ である焼結体

【0026】

測定試料は、試料片の飛散防止のため、落球試験機の試料台と、測定試料の一方の表面 (縦 40 mm × 横 30 mm の面; 主面) を両面テープで固定して、測定試料を配置する。配置後の測定試料を固定した面と対になる主面の縦方向に沿って固定用テープ (保護テープ) を貼付し、測定試料を固定する (図4)。固定後の測定試料に対して落球試験を実施すればよい。

【0027】

落球試験により形成される衝撃痕の深さとして、例えば、焼結体の厚み (図2: 203) に対する衝撃痕の最深部の深さ (図2: 204) として、 0 を超え 3.5 以下、更には 0.5 以上 3 以下であること、が挙げられる。なお、図2における衝撃痕 (凹部) の深さ (204) は深さを強調して示している。

【0028】

本実施形態において、衝撃痕の深さは、一般的なレーザー顕微鏡 (例えば、VK-9500 / VK-9510、キーエンス社製) を使用して測定することができる。観察倍率としては $10 \sim 50$ 倍、更には 20 倍であること、及び、レーザー波長は 408 nm であることが例示できる。

【0029】

図5に、衝撃痕の深さの測定方法を示す模式図を示す。測定は、衝撃痕の中心を通過するようなラインプロファイル ($503A$) を行い、Z軸方向に最深部の長さ ($L1$) を計測する。同様に、前記ラインプロファイルと直交するように、同様なラインプロファイル ($503B$) を行い、Z軸方向に最深部の長さ ($L2$) を計測する。得られた両最深部の長さを平均し ($= (L1 + L2) / 2$)、得られた長さをもって、衝撃痕の深さ (504) とすればよい。最深部の長さの計測における計測条件は、 $0.5 \mu\text{m}$ / ステップが例示できる。なお、測定に先立ち、パターン長さが既知である装置付属の標準試料 (例えば、パターンが刻まれた Si 基板等) を測定し、その解析精度を調整すればよい。

【0030】

このようなラインプロファイル及びZ軸方向の最深部の計測などの解析は、レーザー顕微鏡に付属された解析ソフト等 (例えば、ソフト名: VK-H1A9VK ANALYZER Version 3.0.1.0) による画像解析で行うことができる。

【0031】

本実施形態の焼結体に含まれるジルコニアは安定化剤を含有する。安定化剤は、ジルコニアを安定化させる機能を有する元素を含んでいればよく、イットリア (Y_2O_3)、カルシア (CaO)、マグネシア (MgO) 及びセリア (CeO_2) の群から選ばれる2以上であることが好ましく、少なくともイットリアを含むことがより好ましく、カルシア、

10

20

30

40

50

マグネシア及びセリアの群から選ばれる1つ以上と、イットリアとであることがより好ましく、イットリア及びセリアであることが更に好ましい。

【0032】

安定化剤含有量は、ジルコニア及び酸化物換算した安定化剤の合計に対する、酸化物換算した安定化剤の合計割合(mol%)である。安定化剤含有量は、ジルコニアが部分安定化する量であればよく、例えば、イットリア及びセリアを含有するジルコニアからなる焼結体(イットリア及びセリア安定化ジルコニア焼結体)における安定化剤含有量は $\{(Y_2O_3 + CeO_2) / (Y_2O_3 + CeO_2 + ZrO_2)\} \times 100$ (mol%)として求めることができる。安定化剤含有量は、3mol%以上10mol%以下が好ましく、4mol%以上7.5mol%以下であることがより好ましく、4.2mol%以上6.2mol%以下であることが更に好ましく、4.5mol%以上6.0mol%以下であることが更に好ましく、4.6mol%以上5.5mol%以下であることが更に好ましい。

10

【0033】

安定化剤としてイットリアを含む場合、イットリア含有量は1.5mol%未満であることが好ましく、1.3mol%以下、更には1.2mol%以下であることがより好ましい。セリアがイットリアと共存する場合に、常圧焼結等簡便な方法で焼結体が得られやすくなるため、イットリア含有量は0mol%を超え、0.5mol%以上であることが好ましく、0.6mol%以上であることがより好ましく、0.9mol%以上、更には1.0mol%以上であることが特に好ましい。

20

【0034】

本実施形態の焼結体は、上述の安定化剤含有量を満たしていればよいが、安定化剤としてセリアを含む場合のセリア含有量は任意である。セリア含有量として、例えば、2mol%以上7.5mol%以下、更には2.5mol%以上6mol%以下、また更には3mol%以上5mol%以下であることが挙げられる。安定化剤としてカルシアを含む場合、カルシア含有量として、2mol%以上7.5mol%以下、更には2.5mol%以上6mol%以下であることが例示でき、また、安定化剤としてマグネシアを含む場合、マグネシア含有量として、2mol%以上7.5mol%以下、更には2mol%以上6mol%以下であることが例示できる。

【0035】

本実施形態の焼結体は、安定化剤としてセリア及びイットリアを含むことが好ましく、この場合において、セリア含有量は、2mol%以上、3mol%以上又は3.5mol%以上、かつ、6mol%以下、5.5mol%以下又は4.5mol%以下であり、また、イットリア含有量は0.1mol%以上、0.5mol%以上又は0.9mol%以上、かつ、1.5mol%未満、1.3mol%以下又は1.15mol%以下であることが好ましい。

30

【0036】

各安定化剤の含有量は、ジルコニア及び酸化物換算した安定化剤の合計に対する、酸化物換算した各安定化剤の割合(mol%)である。例えば、イットリア安定化ジルコニアにおけるイットリア含有量は、ジルコニア及びイットリアの合計に対する、イットリアの割合(mol%)であり、 $\{(Y_2O_3 / (Y_2O_3 + ZrO_2)) \times 100$ (mol%)から求めることができる。また、セリア安定化ジルコニアにおけるセリア含有量は、ジルコニア及びセリアの合計に対する、セリアの割合(mol%)であり、 $\{(CeO_2 / (CeO_2 + ZrO_2)) \times 100$ (mol%)から求めることができる。また、イットリア及びセリア安定化ジルコニア焼結体におけるイットリア含有量は $\{Y_2O_3 / (Y_2O_3 + CeO_2 + ZrO_2)\} \times 100$ (mol%)として求めることができる。また、本実施形態においてセリアは、四価のセリウムからなることが好ましく、三価のセリウムを含まないことがより好ましい。

40

【0037】

塑性変形による衝撃痕がより生じやすくなる傾向があるため、本実施形態の焼結体のイ

50

ットリウム (Y) に対する、イットリウム以外の安定化元素の比 (モル比) (以下、「 S / Y 比」ともいい、イットリウム以外の安定化剤がセリウム (Ce) 等である場合、それぞれ、「 Ce / Y 比」等、ともいう。) が 1 . 2 以上 5 . 0 以下であることが好ましく、 1 . 4 以上 4 . 5 以下であることがより好ましく、 1 . 5 以上 2 . 3 以下であることが更に好ましく、 1 . 6 以上 2 . 0 以下であることが更に好ましい。

【 0 0 3 8 】

本実施形態の焼結体は、顔料を含む。これにより、焼結体がジルコニア本来の色調とは異なる色調を呈する。本実施形態において、顔料は、ジルコニアを着色する機能を有する元素を含んでいればよく、金属元素及びランタノイド系希土類元素の少なくともいずれかを含んでいることが好ましく、遷移金属元素及びランタノイド系希土類元素の少なくともいずれかを含んでいることがより好ましく、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、ユーロピウム (Eu)、ガドリウム (Gd)、テルビウム (Tb)、エルビウム (Er) 及びイッテルビウム (T b) の群から選ばれる 1 種以上を含んでいることが更に好ましく、鉄、コバルト及びマンガンの群から選ばれる 1 以上を含んでいることが更に好ましく、マンガンを含んでいることが特に好ましい。他の実施形態において、本実施形態の焼結体は、顔料として、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンの群から選ばれる 1 以上の元素と、プラセオジウム、ネオジウム、ユーロピウム、ガドリウム、テルビウム、エルビウム及びイッテルビウムの群から選ばれる 1 以上の元素と、を含むことが好ましく、鉄、コバルト及びマンガンの群から選ばれる 1 以上の元素と、プラセオジウム、ネオジウム、ガドリウム、テルビウム及びエルビウムの群から選ばれる 1 以上の元素と、を含むことがより好ましい。

10

20

【 0 0 3 9 】

本実施形態の焼結体は、顔料として、ペロブスカイト構造又はスピネル構造を有する金属酸化物を含んでいることがより好ましく、ペロブスカイト構造又はスピネル構造を有する遷移金属酸化物を含んでいることが更に好ましく、ペロブスカイト構造又はスピネル構造を有するマンガン酸化物を含んでいることが更に好ましい。

【 0 0 4 0 】

ペロブスカイト構造を有する金属酸化物は、 $A B O_3$ で表され、なおかつ、 A が、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、ビスマス (Bi)、イットリウム (Y)、ランタン (La)、ネオジウム (Nd)、ガドリウム (Gd)、ホロニウム (Ho)、ユーロピウム (Eu)、エルビウム (Er)、テルビウム (Tb)、プラセオジウム (Pr) 及びイッテルビウム (Y b) の群から選ばれる 1 以上であり、 B がバナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) 及びアルミニウム (Al) の群から選ばれる 1 以上である酸化物が挙げられ、好ましくは、 $A B O_3$ で表され、なおかつ、 A が、ランタン、ネオジウム、ガドリウム、プラセオジウム及びイッテルビウムの群から選ばれる 1 以上であり、 B がマンガン、鉄、コバルト及びニッケルの群から選ばれる 1 以上である酸化物が挙げられる。より好ましくは、 $A B O_3$ で表され、なおかつ、 A が、ランタン、ネオジウム、ガドリウム、プラセオジウム及びイッテルビウムの群から選ばれる 1 以上であり、 B がマンガンである酸化物が挙げられる。具体的なペロブスカイト構造を有する金属酸化物として、 $P r A l O_3$ 、 $N d A l O_3$ 、 $L a M n O_3$ 、 $G a M n O_3$ 、 $N d M n O_3$ 、 $P r M n O_3$ 、 $L a C o O_3$ 、 $G d C o O_3$ 、 $N d C o O_3$ 、 $P r C o O_3$ 、 $L a F e O_3$ 、 $G d F e O_3$ 、 $N d F e O_3$ 、 $P r F e O_3$ 、 $L a (C o_{0.5} M n_{0.5}) O_3$ 、 $G d (C o_{0.5} M n_{0.5}) O_3$ 、 $N d (C o_{0.5} M n_{0.5}) O_3$ 、 $P r (C o_{0.5} M n_{0.5}) O_3$ 、 $L a (F e_{0.5} M n_{0.5}) O_3$ 、 $G d (F e_{0.5} M n_{0.5}) O_3$ 、 $N d (F e_{0.5} M n_{0.5}) O_3$ 、及び、 $P r (F e_{0.5} M n_{0.5}) O_3$ の群から選ばれる 1 以上の酸化物が例示できる。

30

40

【 0 0 4 1 】

スピネル構造を有する金属酸化物は、 $A B_2 O_4$ で表され、なおかつ、 A 及び B が、それぞれ、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ビスマス、イットリウム、ランタン、

50

ネオジウム、ガドリウム、ホロニウム、ユーロピウム、エルビウム、テルビウム、プラセオジウム、イッテルビウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル及びアルミニウムの群から選ばれる1以上である酸化物が挙げられ、好ましくは、 AB_2O_4 で表され、なおかつ、A及びBが、それぞれ、ランタン、ネオジウム、ガドリウム、プラセオジウム、イッテルビウム、アルミニウム、マンガン、鉄、コバルト及びニッケルの群から選ばれる1以上である酸化物が挙げられ、更には AB_2O_4 で表され、なおかつ、A及びBが、それぞれ、ランタン、ネオジウム、ガドリウム、プラセオジウム、イッテルビウム、マンガン、鉄、コバルト及びニッケルの群から選ばれる1以上である酸化物が挙げられる。より好ましくは、 AB_2O_4 で表され、なおかつ、A及びBが、それぞれ、ランタン、ネオジウム、ガドリウム、プラセオジウム、イッテルビウム、鉄、及び、マンガンの群から選ばれる1以上である酸化物が挙げられる。具体的なスピネル構造を有する金属酸化物として、 $CoAl_2O_4$ 、 Fe_3O_4 及び Mn_3O_4 （すなわち、 $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ 及び $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ ）の群から選ばれる少なくともいずれか、好ましくは $CoAl_2O_4$ 及び Mn_3O_4 の少なくともいずれか、好ましくは Mn_3O_4 が例示できる。

【0042】

特に好ましい顔料として、 $LaMnO_3$ 、 $GdMnO_3$ 、 $NdMnO_3$ 、 $PrMnO_3$ 、 $La(Co_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ 、 $Gd(Co_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ 、 $Nd(Co_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ 、 $Pr(Co_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ 、 $La(Fe_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ 、 $Gd(Fe_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ 、 $Nd(Fe_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ 、 $Pr(Fe_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ 、及び、 Mn_3O_4 の群から選ばれる1以上の酸化物、より好ましくは $LaMnO_3$ 、 $GdMnO_3$ 、 $NdMnO_3$ 、 $PrMnO_3$ 、 $La(Co_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ 、及び、 Mn_3O_4 の群から選ばれる1以上の酸化物が例示できる。

【0043】

本実施形態の焼結体は、顔料の含有量が少ないほど、塑性変形が発現しやすい。そのため、顔料の含有量は0質量%を超え、0.001質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることが更に好ましく、0.2質量%以上であることが更により好ましい。焼結体が塑性変形領域を有していれば、顔料の含有量は任意であるが、顔料の含有量の上限として、例えば、5質量%以下、更には3質量%未満、また更には2.5質量%以下、また更には2.0質量%以下、また更には1.5質量%以下、また更には1.0質量%以下、また更には0.7質量%以下が挙げられる。顔料の含有量は、酸化物換算した焼結体の質量に対する、酸化物換算した顔料（以下、酸化物換算した顔料を「 M_xO_y 」ともいう。）の合計質量の割合、として求めることができる。酸化物換算における顔料は、例えば、ネオジウムは Nd_2O_3 、ランタンは La_2O_3 、ガドリニウムは Gd_2O_3 、プラセオジウムは Pr_6O_{11} 、コバルトは Co_3O_4 であればよい。また、例えば、本実施形態の焼結体が、顔料としてペロブスカイト構造を有する金属酸化物を含み、残部が安定化剤としてイットリア及びセリアを含有するジルコニアである場合、顔料の含有量は $\{ (ABO_3) / (ZrO_2 + Y_2O_3 + CeO_2 + ABO_3) \} \times 100$ （質量%）として求めることができる。また、本実施形態の焼結体が、顔料としてスピネル構造を有する金属酸化物を含み、残部が安定化剤としてイットリア及びセリアを含有するジルコニアである場合、顔料の含有量は $\{ (AB_2O_4) / (ZrO_2 + Y_2O_3 + CeO_2 + AB_2O_4) \} \times 100$ （質量%）として求めることができる。具体的な顔料の含有量として、焼結体が、アルミナ、及び、顔料としてペロブスカイト構造を有する金属酸化物である $LaMnO_3$ を含み、残部が安定化剤としてイットリア及びセリアを含有するジルコニアである場合、顔料の含有量は $\{ (LaMnO_3) / (ZrO_2 + Y_2O_3 + CeO_2 + LaMnO_3 + Al_2O_3) \} \times 100$ （質量%）として求めることが例示できる。

【0044】

本実施形態の焼結体は、アルミナ（ Al_2O_3 ）を含んでいてもよい。これにより、機械的特性、例えば静的強度のような機械的特性、が高くなる傾向、及び、焼結体の色調が淡くなる傾向がある。本実施形態の焼結体は、アルミナを含まなくてもよいため、アルミ

10

20

30

40

50

ナ含有量は0質量%以上である。アルミナを含む場合、アルミナ含有量は0質量%を超え30質量%未満、好ましくは0質量%を超え20質量%以下、より好ましくは0.005質量%以上10質量%以下である。また、アルミナ含有量は0質量%以上、0質量%超、0.5質量%以上又は1質量%以上であり、なおかつ、20質量%以下、17質量%以下、12質量%以下、10質量%以下又は8質量%以下であればよい。アルミナ含有量は、ジルコニア、酸化物換算した安定化剤、及び Al_2O_3 換算したアルミニウムの合計量に対する、 Al_2O_3 換算したアルミニウムの質量割合、として求めることができる。例えば、ジルコニアが安定化剤としてイットリア及びセリアを含有する場合、アルミナ含有量は $\{Al_2O_3 / (ZrO_2 + Y_2O_3 + CeO_2 + M_xO_y + Al_2O_3)\} \times 100$ (質量%)として求めることができる。アルミナ(Al_2O_3)は焼結体の機械的特性に与える影響が大きく、ジルコニアを着色する効果がほとんどない。そのため、本実施形態においてアルミナ、すなわち金属元素等と複合酸化物を形成していないアルミニウム、は顔料に含まれないものとする。

10

【0045】

本実施形態の焼結体は、安定化剤を含有するジルコニアを含み、安定化剤を含有するジルコニアをマトリックス(主相)とする、いわゆるジルコニア焼結体、又は部分安定化ジルコニア焼結体、であることが好ましい。安定化剤を含有するジルコニアをマトリックス(主相)とする場合、焼結体に占める安定化剤を含有するジルコニアの質量割合(以下、「ジルコニア含有量」ともいう。)が70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%を超える。焼結体は、ジルコニア含有量が100質量%以下であり、安定化剤を含有するジルコニアのみからなる場合、ジルコニアの質量割合は100質量%となる。ジルコニア含有量は、酸化物換算した焼結体の質量に対する、ジルコニア及び酸化物換算した安定化剤の合計質量の割合、として求めることができる。例えば、焼結体が、アルミナを含み、残部が安定化剤としてイットリア及びセリアを含有するジルコニアである場合、安定化剤を含有するジルコニアの含有量は $\{(ZrO_2 + Y_2O_3 + CeO_2) / (ZrO_2 + Y_2O_3 + CeO_2 + M_xO_y + Al_2O_3)\} \times 100$ (質量%)として求めることができる。

20

【0046】

本実施形態の焼結体は、ハフニア(HfO_2)等の不可避不純物を含んでいてもよいが、顔料、安定化剤、ジルコニア、アルミナ及び不可避不純物以外は含まないことが好ましい。本実施形態において、各成分の含有量や密度等の組成の影響を受ける値の算出は、ハフニア(HfO_2)をジルコニア(ZrO_2)とみなしてこれらの値を算出すればよい。

30

【0047】

本実施形態の焼結体は、密度が高いことが好ましく、相対密度として98%以上に相当する密度であることがより好ましい。特に、アルミナ含有量が多くなると密度は低下する傾向があり、例えば、アルミナ含有量が0質量%以上10質量%以下である場合、実測密度は下限が $5.85 g/cm^3$ 以上又は $5.90 g/cm^3$ 以上であり、上限が $6.20 g/cm^3$ 以下、更には $6.10 g/cm^3$ 以下、また更には $6.00 g/cm^3$ 以下であること、が挙げられる。また、アルミナ含有量が10質量%を超え20質量%以下である場合、実測密度は $5.30 g/cm^3$ 以上 $5.85 g/cm^3$ 未満であること、アルミナ含有量が20質量%を超え30質量%未満である場合、実測密度は $5.20 g/cm^3$ 以上 $5.30 g/cm^3$ 未満であること、が挙げられる。

40

【0048】

本実施形態において、実測密度はアルキメデス法により求めることができ、アルキメデス法で求まる体積に対する、質量測定により求まる質量として求まる値である。

【0049】

本実施形態の焼結体のジルコニアの結晶相は、少なくとも正方晶を含むことが好ましく、正方晶と、立方晶及び単斜晶の少なくともいずれかとはからなっているもよい。

【0050】

本実施形態の焼結体は、正方晶の(220)面の粉末X線回折ピークの強度に対する、

50

正方晶の(004)面の粉末X線回折ピークの強度の比(以下、「 $I_{(004)}/I_{(220)}$ 」ともいう。)が0を超え1.0以下である領域(以下、「ランダム配向領域」ともいう。)を有することが好ましく、ランダム配向領域からなることがより好ましい。正方晶の(220)面(以下、「 T_{220} 」ともいう。)と、正方晶の(004)面(以下、「 T_{004} 」ともいう。)とは、互いに直行する結晶面である。このような $I_{(004)}/I_{(220)}$ の領域を有することが、衝撃力が印可された場合において塑性変形が生じるための十分条件と考えられる。ランダム配向領域における $I_{(004)}/I_{(220)}$ は、0.1以上0.7以下であることが好ましく、0.2以上0.6以下であることがより好ましい。

【0051】

本実施形態の焼結体が、衝撃力の印加によるエネルギーを吸収又は分散した場合、塑性変形領域において結晶の配向性変化が生じる場合がある。例えば、衝撃力が印加された場合に、塑性変形領域の結晶の配向性が高くなること、更には、衝撃力が印可された場合(衝撃力の印加後)に、 T_{220} の粉末X線回折ピークの強度に対する、 T_{004} の粉末X線回折ピークの強度が1.0を超え1.0以下である領域(以下、「高配向領域」ともいう。)を有することが挙げられる。高配向領域における $I_{(004)}/I_{(220)}$ は、1.5以上8.0以下であることが好ましく、3.0以上5.0以下であることがより好ましい。

【0052】

本実施形態において、焼結体の粉末X線回折パターン(X線回折パターン)は、一般的な結晶性解析X線回折装置(例えば、装置名: X'pert PRO MPD、スペクトリス社製)により測定することができる。

【0053】

測定条件として、以下の条件が挙げられる。

線源	: CuK 線 ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)
管電圧	: 45 kV
管電流	: 40 mA
高速検出器	: X' Celerator + Niフィルター
微小部光学系	: モノキャピラリ 直径 0.1 mm
測定角度	: 70 ~ 80 °
ゴニオメータ	: 半径 240 mm

【0054】

上記測定において、 T_{004} の回折強度(面積強度)は $2\theta = 72.5 \pm 1^\circ$ にピークトップを有するXRDピークの回折強度として、 T_{220} の回折強度(面積強度)は $2\theta = 74 \pm 1^\circ$ にピークトップを有するXRDピークの回折強度として、それぞれ、確認される。

【0055】

本実施形態の焼結体の形状は、例えば、球状、略球状、楕円状、円板状、円柱状、立方体状、直方体状、多面体状及び略多面体状の群から選ばれる少なくともいずれかが挙げられる。更に、各種用途等、所期の目的を達成するための任意の形状であればよい。

【0056】

本実施形態の焼結体の色調は任意であるが、CIE 1976 ($L^* a^* b^*$)色空間における明度 L^* が80以上、更には85以上、また更には90以上であることが例示できる。なお、明度 L^* の上限は100以下である。

【0057】

明度 L^* は、JIS Z 8722に準じた方法で、一般的な分光測色計(例えば、CM-700d、コニカミノルタ社製)を使用して測定することができる。明度 L^* の測定条件として、以下の条件が挙げられる。測定は、背景として黒色板を使用した測定(いわゆる黒バックの測定)とすることが好ましい。

光源	: F2光源
----	--------

10

20

30

40

50

視野角 : 10°

測定方式 : S C I

【0058】

測定試料として、直径20mm×厚さ2.7mmの円板形状の焼結体を使用し、評価する表面を鏡面研磨処理（Ra 0.02μm）し、色調を評価すればよい。また、色調評価有効面積として直径10mmが挙げられる。

【0059】

例えば、本実施形態の焼結体の色調は任意であり、彩度a*及びb*は任意の値であればよく、L*が0以上90以下、a*が-5以上15以下、かつb*が-1以上40以下であることが挙げられる。本実施形態の焼結体が黒色を呈する場合（すなわち、黒色焼結体である場合）、以下の色調を有することが挙げられる。

10

【0060】

10 L* < 60、-2 a* 2、かつ、-2 b* 2、または、
0 L* < 10、-20 a* 20、かつ、-20 b* 20

本実施形態の焼結体は、落球強度が1J以上、好ましくは1.5J以上であることが好ましい。落球強度は耐衝撃性を示す指標のひとつであり、この値が高いほど耐衝撃性が高くなる。焼結体の落球強度として、例えば、10J以下、5J以下又は4J以下である場合が例示できる。

【0061】

本実施形態における落球強度は、焼結体に所定の落球高さから落下重りを投下し、当該焼結体が破壊に至った際に、落下重りが焼結体に与えたエネルギーである。落球強度は以下の式から求めることができ、好ましくは試料厚さ2mmにおける値である。

20

【0062】

落球強度（J）＝ 落下重り質量（g）× 落下高さ（mm）× 重力加速度（m/s²）
重力加速度として、9.8m/s²を使用すればよい。

【0063】

落球強度は、落球高さを以下に示す任意の高さとすること以外は、上述の落球試験と同様な方法により測定することができる。

落球高さ : 50～500mm

【0064】

破壊の判定は、測定試料が2以上に分割された状態をもって破壊が生じているとみなすことができる（図6（a））。一方、一端から他端まで達していない亀裂が生じた場合（図6（b））は、破壊が生じていないとみなせばよい。特定の落下高さにおける落球試験で破壊が生じなかった場合、破壊が生じるまで、落下高さを500mmまで50mm刻みで高くして落球試験を繰り返し、同様に目視による観察を行えばよい。本実施形態においては、落下高さ500mmの落球試験で破壊が生じなかった測定試料については、便宜的に、落球強度を>5J（5J超）とすればよい。

30

【0065】

本実施形態の焼結体は、硬度の向上に起因する耐衝撃性の向上ではなく、塑性変形に起因する耐衝撃性の向上を示すことが好ましい。塑性変形が生じやすくなる傾向があるため、本実施形態の焼結体のピッカース硬度（Hv）は12GPa以下が好ましく、11GPa以下がより好ましく、10GPa以下が更に好ましい。ピッカース硬度は5GPa以上、7GPa以上又は8GPa以上であることが例示できる。

40

【0066】

本実施形態において、ピッカース硬度は、JIS R1610：2003に準じた方法によって測定することができる。ピッカース硬度の測定条件として、以下の条件が例示できる。

測定試料 : (試料厚み) 1.5±0.5mm
(測定表面粗さ) Ra 0.02μm

測定荷重 : 10kgf

50

【0067】

測定は、ダイヤモンド製の正四角錐の圧子を備えた一般的なビッカース試験機（例えば、MV-1、マツザワ社製）を使用して行うことができる。測定は、圧子を静的に測定試料表面に押し込み、測定試料表面に形成した押し込み痕の対角長さを目視にて測定する。得られた対角長さを使用して、以下の式からビッカース硬度を求めることができる。

【0068】

$$Hv = F / \{ d^2 / 2 \sin(\theta / 2) \}$$

上の式において、Hvはビッカース硬度（GPa）、Fは測定荷重（10kgf）、dは押し込み痕の対角長さ（mm）、及び、 θ は圧子の対面角（136°）である。

【0069】

本実施形態における焼結体の破壊抵抗の指標として、破壊靱性値が例示できる。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（MPa・m^{0.5}）である。破壊靱性値の測定は、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本実施形態の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法は簡易的な測定方法であるため測定毎の測定値のバラツキが大きい。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。

【0070】

本実施形態の焼結体は、従来の焼結体、特に構造材料、光学材料、歯科用材料等のジルコニア焼結体の用途に適用できるが、装飾品、時計や筐体などのアクセサリのカバー用途、携帯電話などの携帯電子機器の外装部材など、比較的高い耐衝撃性が要求される部材として使用することができる。

【0071】

さらに好ましい実施形態として、以下の実施形態が挙げられる。

(1) カルシア、マグネシア及びセリアの群から選ばれる1以上の安定化剤、並びにイットリアを含有し、残部がジルコニアであり、安定化剤の含有量が2mol%以上7.5mol%以下、イットリアの含有量が0mol%を超え1.5mol%未満であり、なおかつ、正方晶の(220)面の粉末X線回折ピークの強度に対する、正方晶の(004)面の粉末X線回折ピークの強度が0を超え1.0以下である領域を有する焼結体。

(2) 前記安定化剤がセリアである上記(1)に記載の焼結体。

(3) 安定化剤の含有量及びイットリアの含有量の合計が、4mol%以上7.5mol%以下である(1)又は(2)に記載の焼結体。

(4) 鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、ユーロピウム(Eu)、ガドリウム(Gd)、テルビウム(Tb)、エルビウム(Er)及びイッテルビウム(Tb)の群から選ばれる1種以上の顔料を含有する(1)乃至(3)のいずれかに記載の焼結体。

(5) 前記顔料がペロブスカイト構造又はスピネル構造を有する酸化物である上記(4)に記載の焼結体。

(6) 前記顔料の含有量が、0質量%を超え5質量%以下である(4)又は(5)に記載の焼結体。

(7) 前記焼結体が、正方晶の(220)面の粉末X線回折ピークの強度に対する、正方晶の(004)面の粉末X線回折ピークの強度が0を超え1.0以下である領域からなる上記(1)乃至(6)のいずれかに記載の焼結体。

<他の実施形態>

本開示の他の実施形態は、衝撃力が印加された場合に衝撃痕が形成される領域を有することを特徴とする焼結体、である。

【0072】

本開示の他の実施形態は、衝撃力が印加された場合に衝撃痕が形成されることを特徴とする焼結体、である。

10

20

30

40

50

【0073】

本開示の他の実施形態は、JIS K 5600 5-3に準拠したデュボン式落球試験機を使用し、室温下、300gの落下重りを、落下高さ350mmから落下する落球試験により凹部を形成することを特徴とする焼結体、である

本開示の他の実施形態は、正方晶の(220)面の粉末X線回折ピークの強度に対する、正方晶の(004)面の粉末X線回折ピークの強度が0を超え1.0以下である領域を有し、衝撃力が印加された後に、正方晶の(220)面の粉末X線回折ピークの強度に対する、正方晶の(004)面の粉末X線回折ピークの強度が1.0を超え1.0以下である領域を有する焼結体、である。

【0074】

これらの実施形態において、焼結体は顔料を含有するジルコニア焼結体であることが好ましく、部分安定化ジルコニア焼結体であることがより好ましく、顔料を含有するイットリア及びセリア安定化ジルコニア焼結体であることが更に好ましく、顔料を含有し、イットリア含有量がイットリア含有量は1.0mol%以上1.5mol%未満であるイットリア及びセリア安定化ジルコニア焼結体であることが更により好ましい。

【0075】

以下、本実施形態の焼結体の製造方法について説明する。

【0076】

本実施形態の焼結体は、上記の要件を満たす焼結体を得られればその製造方法は任意である。本実施形態の焼結体の製造方法の一例として、2以上の安定化剤源、顔料源、及び、ジルコニアを含む成形体を焼結する工程、を有する製造方法が例示できる。

【0077】

上記の工程(以下、「焼結工程」ともいう。)に供する成形体は、2以上の安定化剤源、顔料源、及び、ジルコニアを含む成形体(圧粉体)である。

【0078】

安定化剤源は、焼結により、安定化剤となる元素を含んでいればよく、イットリア、カルシア、マグネシア及びセリア、若しくは、これらの前駆体となるイットリウム(Y)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)及びセリウム(Ce)の群から選ばれる1以上の元素を含む化合物であればよい(以下、安定化剤がイットリアである場合の安定化剤源を「イットリア源」等ともいう。)。安定化剤源は、イットリア及びセリア、若しくは、これらの前駆体となるイットリウム及びセリウムの少なくともいずれかの元素を含む化合物であることが好ましく、イットリア及びイットリウムを含む化合物の少なくともいずれかと、セリア及びセリウムを含む化合物の少なくともいずれかと、であることがより好ましい。

【0079】

イットリア源は、イットリア及びその前駆体となるイットリウム化合物の少なくともいずれかであればよく、塩化イットリウム、イットリア及び炭酸イットリウムの群から選ばれる1以上が挙げられ、イットリアであることが好ましい。

【0080】

セリア源は、セリア及びその前駆体となるセリウム化合物の少なくともいずれかであればよく、塩化セリウム、セリア及び炭酸セリウムの群から選ばれる1以上が挙げられ、塩化セリウムであることが好ましい。

【0081】

カルシア源は、カルシア及びその前駆体となるカルシウム化合物の少なくともいずれかであればよく、塩化カルシウム、カルシア、炭酸カルシウム及び炭酸水素カルシウムの群から選ばれる1以上が挙げられ、カルシアであることが好ましい。

【0082】

マグネシア源は、マグネシア及びその前駆体となるマグネシウム化合物の少なくともいずれかであればよく、塩化マグネシウム、マグネシア、炭酸マグネシウム及び炭酸水素マグネシウムの群から選ばれる1以上が挙げられ、マグネシアであることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

成形体における安定化剤源の含有量は、目的とする焼結体の安定化剤含有量と同等であればよい。

【 0 0 8 4 】

顔料源は、顔料及びその前駆体の少なくともいずれかであればよい。顔料の前駆体としては、金属元素及びランタノイド系希土類元素の少なくともいずれかを含む化合物が挙げられ、金属及びランタノイド系希土類の少なくともいずれかの、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、蓚酸塩、硫酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、フッ化物、臭化物及びヨウ化物の群から選ばれる1以上が例示でき、好ましくは遷移金属及びランタノイド系希土類の少なくともいずれかの酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物及び炭酸塩の群から選ばれる1以上が挙げられる。具体的な顔料の前駆体として、酸化マンガ、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ランタン、酸化ネオジ、酸化ガドリニウム及び酸化プラセオジムの群から選ばれる2以上が挙げられる。

10

【 0 0 8 5 】

顔料がペロブスカイト構造又はスピネル構造を有する金属酸化物である場合、当該顔料は、遷移金属の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、蓚酸塩、硫酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、フッ化物、臭化物及びヨウ化物の群から選ばれる1以上と、遷移金属の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、蓚酸塩、硫酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、フッ化物、臭化物及びヨウ化物の群から選ばれる1以上とを混合し、大気中、1200～1500で焼成することで得ることができる。

20

【 0 0 8 6 】

成形体における顔料源の含有量は、目的とする焼結体の顔料の含有量と同等であればよい。

【 0 0 8 7 】

アルミナを含有する焼結体とする場合、成形体は、アルミナ源を含んでいてもよい。アルミナ源は、アルミナ(Al_2O_3)及びその前駆体となるアルミニウム(Al)を含む化合物の少なくともいずれかであり、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム及びアルミナの群から選ばれる1以上が挙げられ、アルミナであることが好ましい。

【 0 0 8 8 】

成形体におけるアルミナ源の含有量は、目的とする焼結体のアルミナ含有量と同等であればよい。

30

【 0 0 8 9 】

形状安定性の改善のため、成形体は結合剤を含んでいてもよい。結合剤は、セラミックの成形に使用される有機バインダーであればよく、例えば、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ワックス及び可塑剤の群から選ばれる1以上が挙げられる。結合剤の含有量として、成形体の体積に占める結合剤の割合として25～65容量%が例示できる。

【 0 0 9 0 】

成形体の形状は、焼結による収縮を考慮し、目的に応じた任意の形状であればよく、例えば、球状、略球状、楕円状、円板状、円柱状、立方体状、直方体状、多面体状及び略多面体状の群から選ばれる少なくともいずれかが挙げられる。

40

【 0 0 9 1 】

成形体の製造方法は任意であり、ジルコニア、安定化剤源、顔料源、及び、必要に応じてアルミナ源、を任意の方法で混合、成形することが挙げられる。また、ジルコニア及び安定化剤源に代わり、又は、ジルコニア及び安定化剤源に加え、安定化剤含有ジルコニアを使用してもよい。

【 0 0 9 2 】

ジルコニアとして、安定化剤含有ジルコニアを使用する場合、ジルコニアに安定化剤を含有させる方法は任意である。例えば、水和ジルコニアゾルと、目的とする安定化剤含有量と同等の安定化剤源とを混合し、乾燥、仮焼及び水洗することが挙げられる。

50

【 0 0 9 3 】

混合方法は任意であり、好ましくは乾式混合又は湿式混合の少なくともいずれか、より好ましくは湿式混合、更に好ましくはボールミルを使用した湿式混合である。

【 0 0 9 4 】

成形方法は公知の成形方法であればよく、好ましくは一軸加圧成形、等方加圧成形、射出成形、押出成形、転動造粒及び鑄込み成形の群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは一軸加圧成形及び等方加圧成形の少なくともいずれか、更に好ましくは冷間静水圧プレス処理及び一軸加圧成形（粉末プレス成形）の少なくいずれかである。

【 0 0 9 5 】

焼結工程は、成形体を焼結して焼結体を得る。焼結方法は任意であり、常圧焼結、加圧焼結、真空焼結等、公知の焼結方法が例示できる。好ましい焼結方法として常圧焼結が挙げられ、簡便であるため、焼結方法は常圧焼結のみであることが好ましい。これにより、本実施形態の焼結体を、いわゆる常圧焼結体として得ることができる。常圧焼結とは、焼結時に成形体（又は仮焼体）に対して外的な力を加えず、単に加熱することによって焼結する方法である。

10

【 0 0 9 6 】

常圧焼結の条件は、焼結温度として、1250 以上1600 以下、好ましくは1300 以上1580 以下、1300 以上1560 以下、が例示できる。また、焼結雰囲気として、大気雰囲気及び酸素雰囲気の少なくともいずれかが挙げられ、大気雰囲気であることが好ましい。また、焼結雰囲気として、大気雰囲気及び酸素雰囲気の少なくともいずれかが挙げられ、大気雰囲気であることが好ましい。これにより、セリアを安定化剤として含む場合、該セリアが4価のセリウム（ Ce^{4+} ）からなる。

20

【 実施例 】

【 0 0 9 7 】

以下、実施例により本実施形態を具体的に説明する。しかしながら、本実施形態はこれら実施例に限定されるものではない。

（ 塑性変形領域の確認 ）

J I S K 5 6 0 0 5 - 3 に準拠したデュボン式落球試験機（装置名：H - 5 0、東洋精機社製）を使用した落球試験により、焼結体試料の塑性変形領域の存否を確認した。試験条件を以下に示す。

30

落下重り : (形状) 直径 6 . 3 5 mm の球状剛球、すなわち直径 6 . 3 5 mm の球状の先端を備えた高さ 1 0 mm の円柱状の打ち型

(質量) 3 0 0 g、すなわち S U S 製、横 8 0 mm × 厚み 2 0 mm × 高さ 3 0 mm の直方体状の質量 3 0 0 g の重り

落球高さ : 3 5 0 mm

測定試料 : 縦 4 0 mm × 横 3 0 mm × 厚み 2 mm の板状であり、(縦 4 0 mm × 横 3 0 mm の面 ; 主面) の両表面を表面粗さが $R a 0 . 0 2 \mu m$ の焼結体

測定試料は、試料片の飛散防止のため、落球試験機の試料台と、測定試料の一方の表面（縦 4 0 mm × 横 3 0 mm の面）を両面テープで固定して、測定試料を配置した。配置後の測定試料の固定した面と対になる面の縦方向に沿ってテープを貼付し、測定試料を固定した。固定後の測定試料の中央付近に落下重りが落ちるように、打ち型を配置し、落球試験を実施した。

40

【 0 0 9 8 】

（ 落球強度の測定 ）

落球高さを変更したこと以外は、塑性変形領域の確認における落球試験と同様な方法で落球強度を測定した。すなわち、落下重り投下後の測定試料の状態を目視で確認し、測定試料に破壊が生じていた落球高さにおける落球強度を以下の式から求めた。

落球強度 (J) = 落下重り質量 (g) × 落下高さ (mm) × 重力加速度 ($9 . 8 m / s ^ 2$)

破壊の判定は、測定試料が 2 以上に分断された状態をもって破壊が生じているとみなし

50

た。なお、チップングのような極微小な破片が生じ、測定試料が板状形状を維持している状態は破壊とはみなさなかった。特定の落下高さにおける落球試験で破壊が生じなかった場合、破壊が生じるまで、落下高さを500mmまで50mm刻みで高くして落球試験を繰り返した。落下高さ500mmの落球試験で破壊が生じなかった測定試料については、便宜的に、落球強度を $> 5 \text{ J}$ (5J超)とした。

【0099】

(衝撃痕深さ)

衝撃痕の深さは、一般的なレーザー顕微鏡(装置名:VK-9500/VK-9510、キーエンス社製)を使用し、観察倍率20倍で測定した。衝撃痕の中心を通過するようなラインプロファイルを行い、Z軸方向に $0.5 \mu\text{m}$ /ステップで、最深部の長さ(L1)を計測した後、前記ラインプロファイルと直交するように、同様な方法でラインプロファイルを行い、Z軸方向に最深部の長さ(L2)を計測した。得られた両最深部の長さを平均し($= (L1 + L2) / 2$)、得られた長さをもって、衝撃痕の深さとした。

10

【0100】

(ビッカース硬度)

ビッカース硬度は、ダイヤモンド製の正四角錐の圧子を備えた一般的なビッカース試験機(装置名:MV-1、マツザワ社製)を使用して行った。

圧子を静的に測定試料表面に押し込み、測定試料表面に形成した押し込み痕の対角長さを目視にて測定し、得られた対角長さを使用して、上述の式からビッカース硬度(GPa)を求めた。

20

【0101】

(密度)

焼結体試料の実測密度は質量測定で測定された質量に対する、アルキメデス法で測定される体積の割合(g/cm^3)として求めた。

【0102】

($I_{(004)} / I_{(220)}$)

焼結体試料の結晶相、 T_{004} 及び T_{220} の回折強度は、微小部XRD(装置名:X'pert PRO MPD、スペクトリス社製)を用いて測定した。測定条件を以下に記す。

線源 : CuK 線 ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)
 管電圧 : 45 kV
 管電流 : 40 mA
 高速検出器 : X' Celerator + Niフィルター
 微小部光学系 : モノキャピラリー 直径0.1 mm
 測定角度 : $70 \sim 80^\circ$
 ゴニオメータ : 半径240 mm

30

試験前、及び、塑性変形領域の確認後の測定試料における、撃芯部及び撃芯部以外について微小部XRD測定を実施した。 $I_{(004)} / I_{(220)}$ は以下の式に従って算出した。

$$I_{(004)} / I_{(220)} = (T_{004} \text{ の回折強度}) / (T_{220} \text{ の回折強度})$$

40

【0103】

(色調の測定)

JIS Z8722に準じた方法で、焼結体試料の色調を測定した。測定には、一般的な分光測色計(装置名:CM-700d、コニカミノルタ社製)を使用し、背面に黒色板を使用した黒バック測定とした。測定条件は以下のとおりである。

光源 : F2光源
 視野角 : 10°
 測定方式 : SCI

焼結体試料は、直径20mm×厚さ2.7mmの円板形状のものを使用した。焼結体試料

50

の一方の表面を鏡面研磨処理 ($Ra = 0.02 \mu m$) し、当該表面を評価面として色調を評価した。色調評価有効面積は直径 10 mm とした。

< 顔料の合成 >

合成例 1

酸化ランタン (La_2O_3) を大気中、700 で処理した後、当該酸化ランタンと、四三酸化マンガン (Mn_3O_4) と $La : Mn = 1 : 1$ となるように混合して混合粉末を得た。得られた混合粉末を大気中、1400、2 時間で熱処理した後、室温まで降温した。降温後に粉碎混合し、これを大気中、1450 で 4 時間加熱することで、 $LaMnO_3$ を得た。

【0104】

10

合成例 2

酸化ランタンの代わりに酸化ネオジム (Nd_2O_3) を使用したこと、及び、酸化ネオジムと四三酸化マンガンを $Nd : Mn = 1 : 1$ となるように混合したこと以外は合成例 1 と同様な方法で、 $NdMnO_3$ を得た。

【0105】

合成例 3

酸化ランタンの代わりに酸化ガドリニウム (Gd_2O_3) を使用したこと、及び、酸化ガドリニウムと四三酸化マンガンを $Gd : Mn = 1 : 1$ となるように混合したこと以外は合成例 1 と同様な方法で、 $GdMnO_3$ を得た。

【0106】

20

合成例 4

酸化プラセオジム (Pr_6O_{11}) を大気中、700 で処理した後、当該酸化プラセオジムと、四三酸化マンガンを $Pr : Mn = 1 : 1$ となるように混合して混合粉末を得た。得られた混合粉末を大気中、1330、1 時間で熱処理した後、室温まで降温した。降温後に粉碎混合し、これを大気中、1450 で 4 時間加熱することで、 $PrMnO_3$ を得た。

【0107】

合成例 5

四三酸化マンガンの代わりに四三酸化コバルト (Co_3O_4) を使用したこと、及び、酸化ランタンと四三酸化コバルトとを $La : Co = 1 : 1$ となるように混合したこと以外は合成例 1 と同様な方法で混合粉末を得た。得られた混合粉末を大気中、1350、2 時間で熱処理した後、室温まで降温した。降温後に粉碎混合し、これを大気中、1450 で 4 時間加熱することで、 $LaCoO_3$ を得た。

30

【0108】

合成例 6

四三酸化マンガンに加えて四三酸化コバルトを使用したこと、並びに、酸化ランタン、四三酸化マンガン及び四三酸化コバルトを $La : Mn : Co = 1 : 0.5 : 0.5$ となるように混合したこと以外は合成例 1 と同様な方法で混合粉末を得た。得られた混合粉末を大気中、1350、2 時間で熱処理した後、室温まで降温した。降温後に粉碎混合し、これを大気中、1450 で 4 時間加熱することで、 $La(Co_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ を得た。

40

【0109】

合成例 7

四三酸化マンガンの代わりに酸化鉄 (Fe_2O_3) を使用したこと、及び、酸化ランタンと酸化鉄とを $La : Fe = 1 : 1$ となるように混合したこと以外は合成例 1 と同様な方法で混合粉末を得た。得られた混合粉末を大気中、1350、2 時間で熱処理した後、室温まで降温した。降温後に粉碎混合し、これを大気中、1450 で 4 時間加熱することで、 $LaFeO_3$ を得た。

【0110】

合成例 8

50

酸化ネオジム (Nd_2O_3) を大気中、700 で処理した後、当該酸化ネオジムと、酸化アルミニウムとを $\text{Nd} : \text{Al} = 1 : 1$ となるように混合して混合粉末を得た。得られた混合粉末を大気中、1330、1時間で熱処理した後、室温まで降温した。降温後に粉碎混合し、これを大気中、1450 で4時間加熱することで、 NdAlO_3 を得た。

【0111】

合成例9

酸化プラセオジム (Pr_6O_{11}) を大気中、700 で処理した後、当該酸化ネオジムと、酸化アルミニウムとを $\text{Pr} : \text{Al} = 1 : 1$ となるように混合して混合粉末を得た。得られた混合粉末を大気中、1330、1時間で熱処理した後、室温まで降温した。降温後に粉碎混合し、これを大気中、1450 で4時間加熱することで、 PrAlO_3 を得た。

10

【0112】

実施例1

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解反応して水和ジルコニアゾルを得た。イットリア濃度が1.1mol%、及び、セリア濃度が3.6mol%となるように、イットリアおよび塩化セリウム7水和物を、それぞれ、水和ジルコニアゾルに添加及び混合した。混合後、大気中で乾燥し、大気中、1155 で2時間仮焼して、イットリア・セリア安定化ジルコニア仮焼粉末を得た。得られた仮焼粉末を純水で水洗及び乾燥し、イットリア含有量が1.1mol%及びセリア含有量が3.6mol%であるイットリア及びセリア安定化ジルコニアからなるジルコニア粉末を得た。

20

【0113】

得られたジルコニア粉末と、合成例1で得られた LaMnO_3 を、 LaMnO_3 含有量が0.3質量%となるように、純水に添加してスラリーとし、これを、直径10mmのジルコニア製ボールを粉碎媒体としたボールミルで、22時間、粉碎混合した。粉碎混合後のスラリーを、乾燥し、 LaMnO_3 を0.3質量%含み、残部がイットリア含有量1.1mol%及びセリア含有量3.6mol%であるイットリア及びセリア安定化ジルコニアからなる本実施例のジルコニア粉末を得た。

【0114】

得られた粉末を造粒して粉末顆粒とした後、縦40mm×横30mmの板状の金型に充填し、成形圧力50MPaでの一軸加圧、及び、成形圧力196MPaでの冷間静水圧プレス(CIP)処理により、板状の成形体を得た。得られた成形体を以下の条件で焼結して、 LaMnO_3 を0.3質量%含み、残部がイットリア含有量1.1mol%及びセリア含有量3.6mol%であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。焼結条件を以下に示す。

30

焼結方法	: 常圧焼結
焼結雰囲気	: 大気雰囲気
焼結温度	: 1550
焼結時間	: 2時間

【0115】

実施例2

LaMnO_3 の代わりに、 NdMnO_3 含有量が0.3質量%となるように合成例2で得られた NdMnO_3 を使用したこと以外は実施例1と同様な方法で、 NdMnO_3 を0.3質量%含み、残部がイットリア含有量1.1mol%及びセリア含有量3.6mol%であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

40

【0116】

実施例3

LaMnO_3 の代わりに、 GdMnO_3 含有量が0.3質量%となるように合成例3で得られた GdMnO_3 を使用したこと以外は実施例1と同様な方法で、 GdMnO_3 を0.3質量%含み、残部がイットリア含有量1.1mol%及びセリア含有量3.6mol%であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

50

【0117】

実施例4

LaMnO₃の代わりに、PrMnO₃含有量が0.3質量%となるように合成例2で得られたPrMnO₃を使用したこと以外は実施例1と同様な方法で、PrMnO₃を0.3質量%含み、残部がイットリア含有量1.1mol%及びセリア含有量3.6mol%であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

【0118】

実施例5

LaMnO₃の代わりに、Mn₃O₄含有量が0.26質量%となるようにMn₃O₄（製品名：ブラウノックス、東ソー社製）を使用したこと、及び、焼結温度を1450としたこと以外は実施例1と同様な方法で、0.26質量%のMn₃O₄を含み、残部がイットリア含有量1.1mol%及びセリア含有量3.6mol%であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

10

【0119】

実施例6

LaMnO₃の代わりに、Mn₃O₄含有量が0.09質量%となるようにMn₃O₄を使用したこと、及び、焼結温度を1450としたこと以外は実施例1と同様な方法で、0.09質量%のMn₃O₄を含み、残部がイットリア含有量1.1mol%及びセリア含有量3.6mol%であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

20

【0120】

実施例7

LaMnO₃含有量が1質量%となるように合成例1で得られたLaMnO₃を使用したこと以外は実施例1と同様な方法で、LaMnO₃を1質量%含み、残部がイットリア含有量1.1mol%及びセリア含有量3.6mol%であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

【0121】

比較例1

塩化セリウム7水和物を使用しなかったこと、イットリア濃度が3.0mol%となるように、イットリアを水和ジルコニアゾルに添加したこと、及び、LaMnO₃含有量が1質量%となるように合成例1で得られたLaMnO₃を使用したこと以外は実施例1と同様な方法で、LaMnO₃を1質量%含み、残部がイットリア含有量3.0mol%であるイットリア安定化ジルコニアからなる本比較例の焼結体を得た。

30

【0122】

比較例2

LaMnO₃含有量が3質量%となるように合成例1で得られたLaMnO₃を使用したこと、及び、焼結温度を1450としたこと以外は実施例1と同様な方法で、LaMnO₃を3質量%含み、残部がイットリア含有量1mol%及びセリア含有量3.6mol%であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本比較例の焼結体を得た。

【0123】

これらの評価結果を下表に示す。

40

【0124】

【表 1】

	Y ₂ O ₃ (mol%)	CeO ₂ (mol%)	安定化剤 合計	Ce/Y 比	顔料 (wt%)	密度 (g/cm ³)	L*	a*	b*
実施例 1	1.1	3.6	4.7	1.64	0.30	6.12	47.29	0.38	-0.84
実施例 2	1.1	3.6	4.7	1.64	0.30	6.14	51.13	0.47	-0.34
実施例 3	1.1	3.6	4.7	1.64	0.30	6.13	47.72	0.33	-0.74
実施例 4	1.1	3.6	4.7	1.64	0.30	6.13	48.86	0.04	0.99
実施例 5	1.1	3.6	4.7	1.64	0.26	6.13	2.02	6.13	2.94
実施例 6	1.1	3.6	4.7	1.64	0.09	6.13	50.64	0.93	0.81
実施例 7	1.1	3.6	4.7	1.64	1.00	6.14	46.01	0.10	-0.57
比較例 1	3.0	0.0	3.0	0.0	1.00	6.06	46.90	1.18	-0.53
比較例 2	1.0	3.6	4.6	1.80	3.00	5.72	測定不可		

10

【0125】

実施例 1 乃至 7 は、いずれも、結晶相が正方晶からなる、ジルコニア含有量 9.5 質量% の焼結体であり、相対密度として 98% 以上に相当する密度を有していた。いずれの焼結体も、ペロブスカイト構造又はスピネル構造を有するマンガン酸化物を顔料として含んでおり、明度 L* が 2 以上 5.2 以下であり、黒色を呈していた。比較例 2 の焼結体は、多量の顔料を含むため、焼結により亀裂等の欠陥が生じ、密度等の評価ができなかった。

20

【0126】

【表 2】

	Hv (GPa)	落球強度 (J)	衝撃痕の 形成
実施例 1	9.46	>5	○
実施例 2	9.66	3.43	○
実施例 3	9.59	>5	○
実施例 4	9.52	>5	○
実施例 5	9.46	2.94	○
実施例 6	9.59	>5	○
実施例 7	9.46	1.03	○
比較例 1	12.2	0.28	×
比較例 2	測定不可		

30

40

【0127】

上表において、落球試験後の状態において、衝撃痕が確認できたものの「衝撃痕の形成」欄を「○」とし、衝撃痕が確認できなかったものの欄を「×」として示した。図 7 に、光学顕微鏡観察による、実施例 1 の落球試験後の焼結体の外観を示した。図 7 より、落球

50

試験による落下重りが接触した領域が、亀裂等の破壊を伴わずに、衝撃痕（凹部）を形成していること、すなわち、塑性変形の痕跡としての衝撃痕（凹部）が確認できる。なお、図7の衝撃痕中心付近に観察される白色の円形領域は、光学顕微鏡観察図の撮影時に生じた反射影であり、当該領域は衝撃痕の他の領域と同様な色調を呈している。衝撃痕は直径3mm程度の丸状の凹部であった。実施例1乃至7の焼結体は、いずれも、目視により、図7と同様な、塑性変形の痕跡としての衝撃痕を確認することができた。

【0128】

一方、安定化剤としてイットリアのみを含んでいる比較例1の焼結体は、落球試験により、亀裂が進展したのみであり、塑性変形領域を有していないことが確認された。

【0129】

実施例8

ジルコニア粉末と、3質量%の γ -アルミナ粉末と、合成例1で得られた LaMnO_3 を、 LaMnO_3 含有量が1質量%となるように、純水に添加してスラリーとしたこと、及び、焼結温度を1450℃としたこと以外は実施例1と同様な方法で、アルミナを3質量%、及び、 LaMnO_3 を1質量%含み、残部がイットリア含有量1.1mol%及びセリア含有量3.6mol%であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

【0130】

実施例9

ジルコニア粉末と、3質量%の γ -アルミナ粉末と、合成例1で得られた LaMnO_3 を、 LaMnO_3 含有量が2質量%となるように、純水に添加してスラリーとしたこと、及び、焼結温度を1450℃としたこと以外は実施例1と同様な方法で、アルミナを3質量%、及び、 LaMnO_3 を2質量%含み、残部がイットリア含有量1.1mol%及びセリア含有量3.6mol%であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

【0131】

実施例10

ジルコニア粉末と、5質量%の γ -アルミナ粉末と、 LaMnO_3 の代わりに、 NdAlO_3 含有量が0.3質量%となるように合成例8で得られた NdAlO_3 を使用したこと以外は実施例1と同様な方法でアルミナを5質量%、及び、 NdAlO_3 を0.3質量%含み、残部がイットリア含有量1.0mol%及びセリア含有量3.6mol%であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

【0132】

これらの実施例の評価結果を下表に示す。

【0133】

【表3】

	Y_2O_3 (mol%)	CeO_2 (mol%)	安定化剤 合計	Ce/Y比	顔料 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	密度 (g/cm^3)	L^*	a^*	b^*
実施例8	1.1	3.6	4.7	1.64	1.0	3.0	6.12	47.29	0.38	-0.84
実施例9	1.1	3.6	4.7	1.64	2.0	3.0	6.14	51.13	0.47	-0.34
実施例10	1.0	3.6	4.6	1.80	0.3	5.0	5.96	92.39	-3.1	6.78

【0134】

実施例8乃至10は、いずれも、結晶相が正方晶からなる、ジルコニア含有量95質量%の焼結体であり、相対密度として98%以上に相当する密度を有していた。いずれの焼結体も、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物を顔料として含み、なおかつ、アルミナを含んでおり、実施例8及び9の焼結体は灰色色調、実施例10の焼結体は白色色調であり、実施例1等の焼結体と比べて淡い色調（灰色）を呈していた。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 5 】

【表 4】

	Hv (GPa)	落球強度 (J)	衝撃痕の 形成
実施例 8	10.82	1.72	○
実施例 9	10.57	0.88	○
実施例 1 0	10.18	3.43	○

10

【 0 1 3 6 】

実施例 8 乃至 1 0 の焼結体は、いずれも、目視により、図 7 と同様な、塑性変形の痕跡としての衝撃痕を確認することができた。

【 0 1 3 7 】

実施例 1 1

LaMnO_3 の代わりに、 LaCoO_3 含有量が 0.3 質量%となるように合成例 5 で得られた LaCoO_3 を使用したこと以外は実施例 1 と同様な方法で、 LaCoO_3 を 0.3 質量%含み、残部がイットリア含有量 1.1 mol% 及びセリア含有量 3.6 mol% であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

20

【 0 1 3 8 】

実施例 1 2

LaMnO_3 の代わりに、 $\text{La}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ 含有量が 0.3 質量%となるように合成例 6 で得られた $\text{La}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ を使用したこと以外は実施例 1 と同様な方法で、 $\text{La}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ を 0.3 質量%含み、残部がイットリア含有量 1.1 mol% 及びセリア含有量 3.6 mol% であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

【 0 1 3 9 】

実施例 1 3

LaMnO_3 の代わりに、 LaFeO_3 含有量が 0.3 質量%となるように合成例 7 で得られた LaFeO_3 を使用したこと以外は実施例 1 と同様な方法で、 LaFeO_3 を 0.3 質量%含み、残部がイットリア含有量 1.1 mol% 及びセリア含有量 3.6 mol% であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

30

【 0 1 4 0 】

実施例 1 4

LaMnO_3 の代わりに、 NdAlO_3 含有量が 0.3 質量%となるように合成例 8 で得られた NdAlO_3 を使用したこと以外は実施例 1 と同様な方法で NdAlO_3 を 0.3 質量%含み、残部がイットリア含有量 1.0 mol% 及びセリア含有量 3.6 mol% であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

40

【 0 1 4 1 】

これらの実施例の評価結果を下表に示す。

【 0 1 4 2 】

実施例 1 5

LaMnO_3 の代わりに、 PrAlO_3 含有量が 0.3 質量%となるように合成例 9 で得られた PrAlO_3 を使用したこと以外は実施例 1 と同様な方法で PrAlO_3 を 0.3 質量%含み、残部がイットリア含有量 1.0 mol% 及びセリア含有量 3.6 mol% であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

【 0 1 4 3 】

実施例 1 6

50

イットリア濃度が1.0 mol%、セリア濃度が4.0 mol%となるように酸化イットリウム及び塩化セリウム7水和物を水和ジルコニアゾルに添加及び混合したこと、並びに、
- アルミナ粉末を使用しなかったこと以外は実施例1と同様な方法で、イットリア含有量1.0 mol%及びセリア含有量4.0 mol%であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなるジルコニア粉末を得た。

【0144】

LaMnO₃の代わりに、Mn₃O₄含有量が0.4質量%となるようにMn₃O₄を使用したこと、及び、焼結温度を1500としたこと以外は実施例1と同様な方法で、0.4質量%のMn₃O₄を含み、残部がイットリア含有量1.0 mol%及びセリア含有量4.0 mol%であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

10

【0145】

実施例17

Mn₃O₄の代わりにCoAl₂O₄含有量が0.5質量%となるように、CoAl₂O₄を使用したこと以外は実施例16と同様な方法で、CoAl₂O₄を0.5質量%含み、残部がイットリア含有量1.0 mol%及びセリア含有量4.0 mol%であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

【0146】

これらの実施例の評価結果を下表に示す。

【0147】

20

【表5】

	Y ₂ O ₃ (mol%)	CeO ₂ (mol%)	安定化剤 合計	Ce/Y 比	顔料 (wt%)	密度 (g/cm ³)	L*	a*	b*
実施例11	1.1	3.6	4.7	1.64	0.3	6.10	49.91	1.98	3.7
実施例12	1.1	3.6	4.7	1.64	0.3	6.14	48.30	0.31	0.02
実施例13	1.1	3.6	4.7	1.64	0.3	6.13	75.00	2.46	17.86
実施例14	1.0	3.6	4.6	1.80	0.3	6.10	83.41	-2.45	7.33
実施例15	1.0	3.6	4.6	1.80	0.3	6.14	76.26	12.55	37.29
実施例16	1.0	4.0	5.0	2.00	0.4	6.08	45.65	0.29	0.33
実施例17	1.0	4.0	5.0	2.00	0.5	6.09	52.69	-3.10	-13.40

30

【0148】

実施例11乃至17は、いずれも、結晶相が正方晶からなる、ジルコニア含有量95質量%の焼結体であり、相対密度として98%以上に相当する密度を有していた。いずれの焼結体も、ペロブスカイト構造又はスピネル構造を有する遷移金属酸化物を顔料として含む焼結体であり、実施例11は茶色、実施例12は黒色、実施例13は淡黄色、実施例14はオレンジ色及び実施例15はクリーム色を呈していた。

40

【0149】

【表 6】

	Hv (GPa)	落球強度 (J)	衝撃痕の 形成
実施例 1 1	9.34	1.96	○
実施例 1 2	9.48	3.92	○
実施例 1 3	9.43	2.94	○
実施例 1 4	9.88	1.03	○
実施例 1 5	9.60	>5	○
実施例 1 6	9.83	2.20	○
実施例 1 7	9.97	3.00	○

10

【0150】

20

実施例 1 1 乃至 1 7 の焼結体は、いずれも、目視により、図 7 と同様な、塑性変形の痕跡としての衝撃痕を確認することができた。

【0151】

実施例 1 8

イットリア濃度が 1.0 mol %、セリア濃度が 4.0 mol % となるように酸化イットリウム及び塩化セリウム 7 水和物を水和ジルコニアゾルに添加及び混合したこと、並びに、
- アルミナ粉末を使用しなかったこと以外は実施例 1 と同様な方法で、イットリア含有量 1.0 mol % 及びセリア含有量 4.0 mol % であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなるジルコニア粉末を得た。

【0152】

30

LaMnO_3 の代わりに、 Mn_3O_4 含有量が 0.4 質量% となるように Mn_3O_4 を使用したこと、 GdMnO_3 含有量が 0.2 質量% となるように合成例 3 で得られた GdMnO_3 を使用したこと、及び、焼結温度を 1500 としたこと以外は実施例 1 と同様な方法で、 Mn_3O_4 を 0.4 質量%、及び GdMnO_3 を 0.2 質量% 含み、残部がイットリア含有量 1.0 mol % 及びセリア含有量 4.0 mol % であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

【0153】

実施例 1 9

イットリア濃度が 1.0 mol %、セリア濃度が 4.0 mol % となるように酸化イットリウム及び塩化セリウム 7 水和物を水和ジルコニアゾルに添加及び混合したこと、並びに、
- アルミナ粉末を使用しなかったこと以外は実施例 1 と同様な方法で、イットリア含有量 1.0 mol % 及びセリア含有量 4.0 mol % であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなるジルコニア粉末を得た。

40

【0154】

LaMnO_3 の代わりに、 Mn_3O_4 含有量が 0.4 質量% となるように Mn_3O_4 を使用したこと、 GdMnO_3 含有量が 0.4 質量% となるように合成例 3 で得られた GdMnO_3 を使用したこと、及び、焼結温度を 1500 としたこと以外は実施例 1 と同様な方法で、 Mn_3O_4 を 0.4 質量% 及び GdMnO_3 を 0.4 質量% 含み、残部がイットリア含有量 1.0 mol % 及びセリア含有量 4.0 mol % であるイットリア・セリア安定化ジルコニアからなる本実施例の焼結体を得た。

50

【0155】

これらの実施例の評価結果を下表に示す。

【0156】

【表7】

	Y ₂ O ₃ (mol%)	CeO ₂ (mol%)	安定 化剤 合計	Ce/Y 比	顔料 (wt%)	密度 (g/cm ³)	L*	a*	b*
実施例18	1.0	4.0	5.0	2.00	0.55	6.14	46.12	0.12	-0.59
実施例19	1.0	4.0	5.0	2.00	0.8	6.14	46.48	0.15	-0.45

10

【0157】

実施例18及び19は、いずれも、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物及びスピネル構造を有する金属酸化物を顔料として含み、なおかつ、結晶相が正方晶からなる、ジルコニア含有量95質量%の焼結体であり、相対密度として98%以上に相当する密度を有していた。また、いずれの焼結体も黒色を呈していた。

【0158】

【表8】

	Hv (GPa)	落球強度 (J)	衝撃痕の 形成
実施例18	10.64	1.47	○
実施例19	10.40	2.2	○

20

【0159】

実施例18及び19の焼結体は、いずれも、目視により、図7と同様な、塑性変形の痕跡としての衝撃痕を確認することができた。

30

【0160】

測定例

試料厚みを薄くするために原料粉末の使用量を調整して減らしたこと以外は、実施例1、3及び4と同様な方法で、それぞれ、縦40mm×横30mm×厚み0.5mmの板状の焼結体を得た。これを測定試料としたこと以外は、上述の(塑性変形領域の確認)及び(落球強度の測定)と同様な方法で評価した。

【0161】

結果を、比較例3の結果と併せて下表に示す。

【0162】

【表 9】

	落球強度 (J)	衝撃痕の形成
実施例 1	1.03	○
実施例 3	2.45	○
実施例 4	1.32	○
比較例 3	0.28	×

10

【0163】

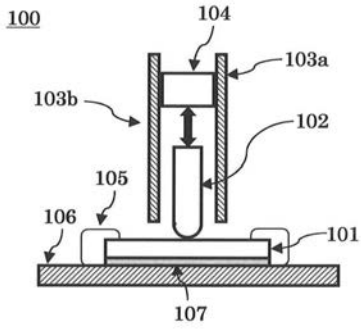
実施例の焼結体は、いずれも、目視により、図 7 と同様な、塑性変形の痕跡としての衝撃痕を確認することができた。さらに、これら実施例の焼結体は試料厚みが 0.5 mm であり、比較例 3 (試料厚み: 2.0 mm) の試料厚みの 1/4 である。それにも関わらず、比較例 3 よりも高い落球強度を有することが確認できる。

【符号の説明】

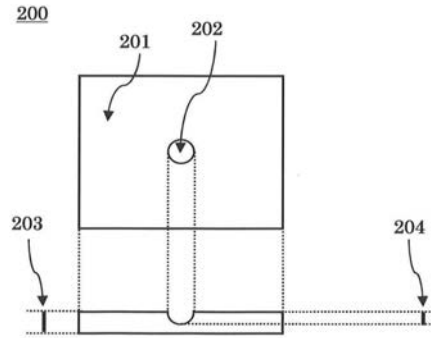
【0164】

- 100 : 落球試験の概要を示す外観図 20
- 101 : 焼結体
- 102 : 打ち型 (ポンチ)
- 103 a、103 b : ガイド
- 104 : 落下重り
- 105 : 固定用テープ
- 106 : 落球試験機の試料台
- 107 : 保護テープ
- 200 : 落下試験後の本実施形態の焼結体
- 201 : 焼結体
- 202 : 衝撃痕 (凹部) 30
- 203 : 衝撃痕 (凹部) の深さ
- 300 : 落下試験後の従来の焼結体
- 301 : 焼結体
- 302 : 欠陥 (亀裂)
- 400 : 落下試験機の試料台への焼結体の設置状態を示す図
- 401 : 焼結体
- 402 : 固定用テープ
- 403 : 落球試験機の試料台
- 404 : 両面テープ (保護テープ)
- 500 : 衝撃痕深さの測定方法を示す図 40
- 501 : 焼結体
- 502 : 衝撃痕 (凹部)
- 503 A, B : ラインプロファイル
- 504 : 最深部の深さ (L1 又は L2)
- 601 : 分割された状態の焼結体
- 602 : 欠陥 (亀裂)
- 701 : 焼結体
- 702 : 衝撃痕 (凹部)

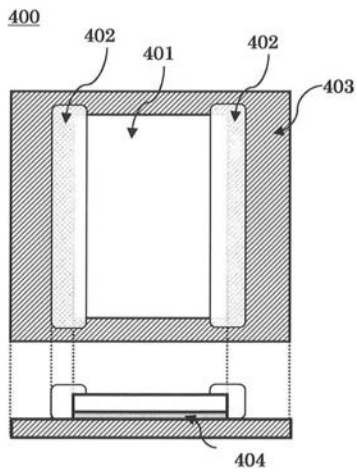
【 図 1 】



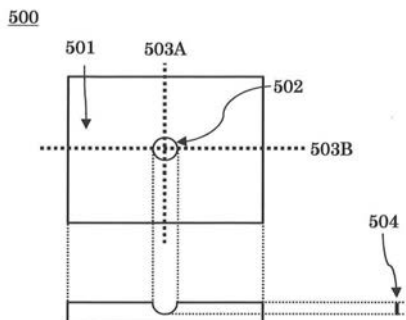
【 図 2 】



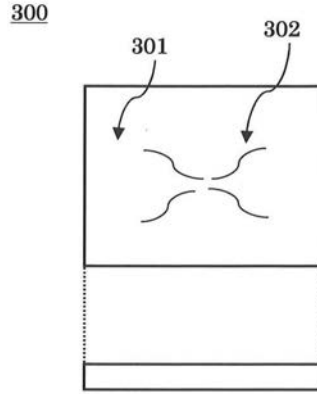
【 図 4 】



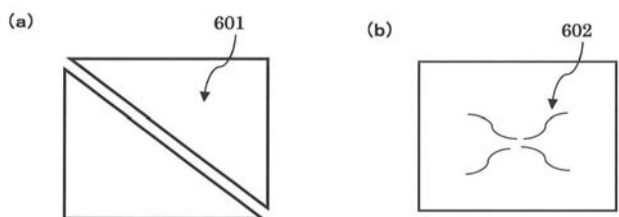
【 図 5 】



【 図 3 】



【 図 6 】



【 図 7 】

