



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119894847 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 25

(21) 申请号 202480004005.3

(22) 申请日 2024.03.22

(30) 优先权数据

2023-057562 2023.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2024/011255 2024.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/203828 JA 2024.10.03

(71) 申请人 第一稀元素化学工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 小松裕贵 高井优行

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

专利代理师 张娜 黄健

(51) Int.Cl.

C04B 35/488 (2006.01)

A61C 8/00 (2006.01)

A61K 6/818 (2006.01)

C01G 25/02 (2006.01)

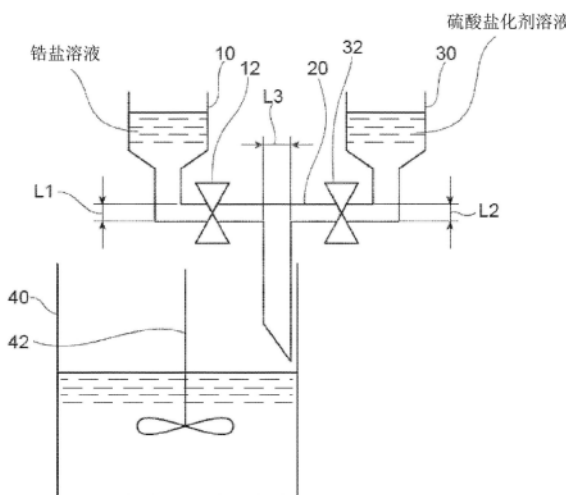
权利要求书1页 说明书27页 附图2页

## (54) 发明名称

含银氧化锆烧结体、含银稳定氧化锆粉末、含银稳定氧化锆粉末的制造方法以及含银氧化锆烧结体的制造方法

## (57) 摘要

提供一种含银氧化锆烧结体,包含银颗粒以及氧化锆和稳定剂,银颗粒的平均粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下,稳定氧化锆的平均晶粒粒径为 $0.35\ \mu\text{m}$ 以下,相对烧结密度为98%以上。



1. 一种含银氧化锆烧结体,其特征在于,包含:  
银颗粒;以及  
稳定氧化锆,包含氧化锆和稳定剂,其中,  
所述银颗粒的平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下,  
所述稳定氧化锆的平均晶粒粒径为 $0.35\mu\text{m}$ 以下,  
相对烧结密度为98%以上。
2. 根据权利要求1所述的含银氧化锆烧结体,其特征在于,所述稳定氧化锆的平均晶粒粒径为 $0.25\mu\text{m}$ 以下。
3. 根据权利要求1或2所述的含银氧化锆烧结体,其特征在于,在将氧化锆和稳定剂的总量设为100质量%时,以 $\text{Ag}_2\text{O}$ 计,包含0.025质量%以上20质量%以下的范围内的银颗粒。
4. 根据权利要求1或2所述的含银氧化锆烧结体,其特征在于,3点弯曲强度为600MPa以上。
5. 根据权利要求1或2所述的含银氧化锆烧结体,其特征在于,根据IF法的韧性值为 $5\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上。
6. 根据权利要求1或2所述的含银氧化锆烧结体,其特征在于,在 $134^\circ\text{C}$ 、 $0.3\text{MPa}$ 下,水处理15小时后的单斜晶比例为10%以下。
7. 根据权利要求1或2所述的含银氧化锆烧结体,其特征在于,所述稳定剂为选自由 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{CaO}$ 组成的组中的一种以上。
8. 根据权利要求1或2所述的含银氧化锆烧结体,其特征在于,在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,所述稳定剂的含量为15mol%以下。
9. 一种含银稳定氧化锆粉末,其特征在于,包含:  
稳定氧化锆,包含氧化锆和稳定剂;以及  
平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的银和/或氧化银。
10. 根据权利要求9所述的含银稳定氧化锆粉末,其特征在于,在基于压汞法的细孔分布的10nm以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下的范围内,细孔容积分布的峰顶直径为30nm以上100nm以下,细孔容积为 $0.25\text{ml/g}$ 以上 $0.46\text{ml/g}$ 以下,细孔分布宽度为40nm以上120nm以下。
11. 一种含银稳定氧化锆粉末的制造方法,包括:对包含氧化锆和稳定剂的稳定氧化锆与平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的氧化银进行混合的工序。
12. 一种含银氧化锆烧结体的制造方法,其特征在于,包括:  
工序X,对权利要求9或10所述的含银稳定氧化锆粉末进行成型,得到成型体;以及  
工序Y,在所述工序X后,在 $1250^\circ\text{C}$ 以上 $1500^\circ\text{C}$ 以下、1小时以上5小时以下的条件下对所述成型体进行烧结。

## 含银氧化锆烧结体、含银稳定氧化锆粉末、含银稳定氧化锆粉末的制造方法以及含银氧化锆烧结体的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含银氧化锆烧结体、含银稳定氧化锆粉末、含银稳定氧化锆粉末的制造方法以及含银氧化锆烧结体的制造方法。

### 背景技术

[0002] 作为使氧化锆陶瓷(氧化锆烧结体)具有抗菌作用的方法,常见的方法是用抗菌物质涂覆陶瓷表面。作为抗菌物质,使用的是广谱抗菌的银和用作光催化剂的氧化钛。

[0003] 银被用于牙科种植体等的修复物中,以抑制导致感染的生物膜的形成。非专利文献1和非专利文献2中公开了用银纳米颗粒涂覆修复物以使其具有抗菌作用。

[0004] 另外,传统上,陶瓷刀中也销售有在表面烧制涂覆氧化钛以使其具有抗菌作用的刀。

[0005] 现有技术文献

[0006] 非专利文献

[0007] 非专利文献1: Kaijin Xu, Ceram. Int., 2011, 37, p2109-2115. "Microorganism adhesion inhibited by silver doped Yttria-stabilized zirconia ceramics".

[0008] 非专利文献2: Yamada, R., Mater. Sci. Eng. C, 2017, 78, p1054-1060. "Ag nanoparticle-coated zirconia for antibacterial prosthesis".

### 发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 然而,如上所述的涂覆可能因磨损而剥落,抗菌作用的持久性较低。

[0011] 发明人经过深入研究,结果想到:如果能够在氧化锆烧结体的体系中加入抗菌物质,就有可能抑制因磨损导致的抗菌作用降低。

[0012] 与同样具有抗菌作用的铜和锌相比,银被认为抗菌谱更广,抗菌作用更强。然而,发明人经过进一步研究,结果表明,当混合银和稳定氧化锆形成含银氧化锆粉末,并将该含银氧化锆粉末进行烧结以制成氧化锆烧结体时,机械性能、烧结性以及抗水热老化性显著降低。

[0013] 需要说明的是,即使将铜和锌与稳定氧化锆混合并进行烧结,烧结性、抗水热老化性也不会降低。

[0014] 本发明是鉴于上述问题而完成的,其目的在于提供一种含银氧化锆烧结体,机械性能、烧结性以及抗水热老化性优异。此外,还在于提供一种含银稳定氧化锆粉末,通过烧结,能够得到该含银氧化锆烧结体。另外,还在于提供一种该含银稳定氧化锆粉末的制造方法。此外,还在于提供一种该含银氧化锆烧结体的制造方法。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 针对上述问题,发明人对含银氧化锆烧结体进行了深入研究。结果发现,采用下述

构成,能够提供一种机械性能、烧结性以及抗水热老化性优异的含银氧化锆烧结体,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明提供以下内容。

[0018] [1]一种含银氧化锆烧结体,其特征为,包含:

[0019] 银颗粒;以及

[0020] 稳定氧化锆,包含氧化锆和稳定剂,其中,

[0021] 所述银颗粒的平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下,

[0022] 所述稳定氧化锆的平均晶粒粒径为 $0.35\mu\text{m}$ 以下,

[0023] 相对烧结密度为98%以上。

[0024] 根据所述[1]的构成,银颗粒并非涂覆在烧结体的表面,而是包含在含银氧化锆烧结体本身中。因此,即使含银氧化锆烧结体的表面发生磨损,银颗粒也会从内部露出,能够维持抗菌作用。

[0025] 另外,由于银具有优异的延性、展性,因此难以通过粉碎将其细颗粒化。然而,在本发明中,采用后文的制造方法,能够将含银氧化锆烧结体中的银颗粒进行细颗粒化。具体地,可以将银颗粒的平均粒径设为 $0.5\mu\text{m}$ 以下。当银颗粒为细颗粒时,能够抑制银颗粒在含银氧化锆烧结体内发生偏析。结果,可以在低温下进行烧结。此外,还能抑制机械性能降低。也就是说,通过提高含银氧化锆烧结体中的银颗粒的分散性,可以实现致密化(可以提高相对烧结密度),抑制含银氧化锆烧结体的机械性能降低。具体地,通过将相对烧结密度设为98%以上,能抑制含银氧化锆烧结体的机械性能降低。

[0026] 此外,烧结温度为高温(例如超过 $1500^{\circ}\text{C}$ )也能够改善相对烧结密度,但是当烧结温度为高温时,氧化锆的晶粒粒径增加,导致抗水热老化性降低。

[0027] 然而,在本发明中,烧结温度较低,可使稳定氧化锆的平均晶粒粒径为 $0.35\mu\text{m}$ 以下。结果能抑制抗水热老化性降低。

[0028] 以上,根据所述[1]的构成,使银颗粒的平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下,能抑制烧结性降低,并且可以实现致密化(相对烧结密度为98%以上),能抑制机械性能降低。另外,由于所述稳定氧化锆的平均晶粒粒径为 $0.35\mu\text{m}$ 以下,因此能抑制抗水热老化性降低。

[0029] 进一步地,本发明还提供以下内容。

[0030] [2]根据所述[1]所述的含银氧化锆烧结体,所述稳定氧化锆的平均晶粒粒径为 $0.25\mu\text{m}$ 以下。

[0031] 当所述稳定氧化锆的平均晶粒粒径为 $0.25\mu\text{m}$ 以下时,可以说烧结温度更低。

[0032] 进一步地,本发明还提供以下内容。

[0033] [3]根据所述[1]或[2]所述的含银氧化锆烧结体,在将氧化锆和稳定剂的总量设为100质量%时,以 $\text{Ag}_2\text{O}$ 计,包含0.025质量%以上20质量%以上的范围内的银颗粒。

[0034] 当所述银颗粒的含量为0.025质量%以上时,抗菌性能优异。而且,当所述银颗粒的含量为20质量%以下时,机械性能和烧结性更优异。

[0035] 进一步地,本发明还提供以下内容。

[0036] [4]根据所述[1]至[3]中任一所述的含银氧化锆烧结体,3点弯曲强度为600MPa以上。

[0037] 当3点弯曲强度为600MPa以上时,可以说强度更高。

- [0038] 进一步地,本发明还提供以下内容。
- [0039] [5]根据所述[1]至[4]中任一所述的含银氧化锆烧结体,根据IF法的韧性值为 $5\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上。
- [0040] 当所述韧性值为 $5\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上时,可以说韧性更高。
- [0041] 进一步地,本发明还提供以下内容。
- [0042] [6]根据所述[1]至[5]中任一所述的含银氧化锆烧结体,在 $134^\circ\text{C}$ 、 $0.3\text{MPa}$ 下,水热处理15小时后的单斜晶比例为10%以下。
- [0043] 在 $134^\circ\text{C}$ 、 $0.3\text{MPa}$ 下,当水热处理15小时后的单斜晶比例为10%以下时,可以说抗水热老化性更优异。
- [0044] 进一步地,本发明还提供以下内容。
- [0045] [7]根据所述[1]至[6]中任一所述的含银氧化锆烧结体,所述稳定剂为选自由 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{CaO}$ 组成的组中的一种以上。
- [0046] 当所述稳定剂为选自由 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{CaO}$ 组成的组中的一种以上时,低温烧结性和机械强度更优异。
- [0047] 进一步地,本发明还提供以下内容。
- [0048] [8]根据所述[1]至[7]中任一所述的含银氧化锆烧结体,在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,所述稳定剂的含量为15mol%以下。
- [0049] 当所述稳定剂的含量为15mol%以下时,机械强度更优异。
- [0050] 进一步地,本发明还提供以下内容。
- [0051] [9]一种含银稳定氧化锆粉末,其特征为,包含:
- [0052] 稳定氧化锆,包含氧化锆和稳定剂;以及
- [0053] 平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的银和/或氧化银。
- [0054] 氧化银颗粒在热分解后会变成银颗粒。根据所述[9]的含银稳定氧化锆粉末,由于包含稳定氧化锆以及平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的银和/或氧化银,因此将该含银稳定氧化锆粉末进行烧结,即可得到包含平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的银(银颗粒)的烧结体。
- [0055] 也就是说,在以下任一情况下,即:在所述含银稳定氧化锆粉末仅包含平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的氧化银时;在所述含银稳定氧化锆粉末同时包含平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的银和平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的氧化银时;以及在所述含银稳定氧化锆粉末仅包含平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的银时,氧化银颗粒在热分解后都会变成银颗粒,因此将该含银稳定氧化锆粉末进行烧结,即可得到包含平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的银(银颗粒)的烧结体。
- [0056] 尤其是,根据所述[9]的构成,银和/或氧化银的平均粒径减小到 $0.5\mu\text{m}$ 以下,并高度分散在稳定氧化锆的粉末中。结果,能够将烧结得到的氧化锆烧结体中的稳定氧化锆的晶粒粒径轻易控制在 $0.35\mu\text{m}$ 以下,从而能够得到所需的水热老化性能和机械性能。
- [0057] 进一步地,本发明还提供以下内容。
- [0058] [10]根据所述[9]所述的含银稳定氧化锆粉末,在基于压汞法的细孔分布的10nm以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下的范围内,细孔容积分布的峰顶直径为30nm以上100nm以下,细孔容积为 $0.25\text{ml/g}$ 以上 $0.46\text{ml/g}$ 以下,细孔分布宽度为40nm以上120nm以下。
- [0059] 除了将银和/或氧化银的平均粒径减小到 $0.5\mu\text{m}$ 以下,并将银和/或氧化银高度分散在稳定氧化锆的粉末中以外,若还如所述[10]那样控制(优化)含银稳定氧化锆粉末的细

孔分布,则能够将烧结得到的氧化锆烧结体中的稳定氧化锆的晶粒粒径轻易控制在 $0.25\mu\text{m}$ 以下,从而能够得到所需的水热老化性能和机械性能。

[0060] 进一步地,本发明还提供以下内容。

[0061] [11]一种含银稳定氧化锆粉末的制造方法,包括:对包含氧化锆和稳定剂的稳定氧化锆与平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的氧化银进行混合的工序。

[0062] 由于银具有优异的延性、展性,因此难以通过粉碎将其细颗粒化。而氧化银因其特性可以通过粉碎将其细颗粒化。

[0063] 根据所述[10]的构成,将细颗粒化到平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的氧化银与稳定氧化锆进行混合,能够得到包含稳定氧化锆以及平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的氧化银的氧化锆粉末。其中,将所述氧化银颗粒进行加热和热分解能够形成银颗粒。因此,将根据所述[10]的制造方法得到的含银稳定氧化锆粉末进行烧结,即可得到包含平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的银(银颗粒)的烧结体。

[0064] 进一步地,本发明还提供以下内容。

[0065] [12]一种含银氧化锆烧结体的制造方法,其特征为,包括:

[0066] 工序X,对所述[9]或[10]所述的含银稳定氧化锆粉末进行成型,得到成型体;以及

[0067] 工序Y,在所述工序X后,在 $1250^{\circ}\text{C}$ 以上 $1500^{\circ}\text{C}$ 以下、1小时以上5小时以下的条件下对所述成型体进行烧结。

[0068] 根据所述[12]的构成,由于使用了所述[9]或[10]所述的含银稳定氧化锆粉末,因此能够在 $1250^{\circ}\text{C}$ 以上 $1500^{\circ}\text{C}$ 以下这一低温的烧结条件下,得到烧结密度很高的烧结体。而且,由于是低温烧结,因此得到的烧结体具有优异的抗水热老化性。

[0069] 发明效果

[0070] 根据本发明,可以提供一种含银氧化锆烧结体,具有优异的机械性能、烧结性以及抗水热老化性。此外,还可以提供一种含银稳定氧化锆粉末,通过烧结,能够得到该含银氧化锆烧结体。另外,还可以提供一种该含银稳定氧化锆粉末的制造方法。此外,还可以提供一种该含银氧化锆烧结体的制造方法。

## 附图说明

[0071] 图1为用于对本实施方式的含银稳定氧化锆粉末的制造方法进行说明的示意图。

[0072] 图2为用于对压痕长度和裂纹长度进行说明的示意图。

## 具体实施方式

[0073] 下面对本发明的实施方式进行说明。但本发明不仅限于这些实施方式。需要说明的是,在本说明书中,氧化锆(二氧化锆)是普通的氧化锆,包含10质量%以下的含铅的杂质金属化合物。另外,在本说明书中,“含有”和“包含”等表达包括“含有”、“包含”、“实质上由……组成”以及“仅由……组成”的概念。

[0074] [含银氧化锆烧结体]

[0075] 以下,对本实施方式的含银氧化锆烧结体的一个示例进行说明。但是,本发明的含银氧化锆烧结体并不限于以下示例。

[0076] 本实施方式的含银氧化锆烧结体包含:

[0077] 银颗粒;以及

[0078] 稳定氧化锆,包含氧化锆和稳定剂,

[0079] 也即,包含银颗粒以及氧化锆和稳定剂,

[0080] 所述银颗粒的平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下,

[0081] 所述稳定氧化锆的平均晶粒粒径为 $0.35\mu\text{m}$ 以下,

[0082] 相对烧结密度为98%以上。

[0083] 所述含银氧化锆烧结体包含银颗粒。所述银颗粒的平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下。由于银颗粒的平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下,因此能够抑制银颗粒在含银氧化锆烧结体内发生偏析。结果能抑制烧结性降低。此外,还能抑制机械性能降低。也就是说,通过提高含银氧化锆烧结体中的银颗粒的分散性,可以实现致密化(可以提高相对烧结密度),能抑制含银氧化锆烧结体的机械性能降低。

[0084] 所述银颗粒的平均粒径优选为 $0.4\mu\text{m}$ 以下。所述银颗粒的平均粒径越小越好,例如为 $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $0.1\mu\text{m}$ 以上等。

[0085] 所述银颗粒的平均粒径优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.4\mu\text{m}$ 以下。

[0086] 所述银颗粒的平均粒径的测定方法以实施例所述的方法为准。

[0087] 在将氧化锆和稳定剂的总量设为100质量%时,以 $\text{Ag}_2\text{O}$ 计,所述银颗粒的含量优选在0.025质量%以上20质量%以下的范围内。当所述银颗粒的含量为0.025质量%以上时,抗菌性能优异。而且,当所述银颗粒的含量为20质量%以下时,机械性能和烧结性更优异。

[0088] 在将氧化锆和稳定剂的总量设为100质量%时,以 $\text{Ag}_2\text{O}$ 计,所述银颗粒的含量更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,尤其优选为0.5质量%以上。

[0089] 在将氧化锆和稳定剂的总量设为100质量%时,以 $\text{Ag}_2\text{O}$ 计,所述银颗粒的含量更优选为16质量%以下,进一步优选为12质量%以下,尤其优选为10质量%以下。

[0090] 在将氧化锆和稳定剂的总量设为100质量%时,以 $\text{Ag}_2\text{O}$ 计,所述银颗粒的含量更优选为0.05质量%以上16质量%以下,进一步优选为0.1质量%以上12质量%以下,尤其优选为0.5质量%以上10质量%以下。

[0091] 所述含银氧化锆烧结体包含稳定氧化锆,所述稳定氧化锆包含氧化锆和稳定剂。

[0092] 在将所述含银氧化锆烧结体整体设为100质量%时,所述含银氧化锆烧结体中的氧化锆和稳定剂的总含量(稳定氧化锆的含量)优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上。在将所述含银氧化锆烧结体整体设为100质量%时,氧化锆和稳定剂的总含量可以为99.9质量%以下、99质量%以下等。

[0093] 在将所述含银氧化锆烧结体整体设为100质量%时,所述含银氧化锆烧结体中的氧化锆和稳定剂的总含量更优选为70质量%以上99.9质量%以下,进一步优选为80质量%以上99.9质量%以下。

[0094] 所述稳定剂优选为选自碱土类金属和稀土类元素中的一种以上的氧化物。所述碱土类金属是指Ca、Sr、Ba、Ra。所述稀土类元素是指Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu。其中,所述稳定剂优选为选自由 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 以及CaO组成的组中的一种以上。当所述稳定剂为选自由 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 以及CaO组成的组中的一种以上时,低温烧结性和机械强度更优异。

[0095] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,所述稳定剂的含量优选为15mol%以下。当稳定剂的含量为15mol%以下时,机械强度更优异。

[0096] 所述稳定剂的含量优选为1.4mol%以上,更优选为1.5mol%以上,进一步优选为1.6mol%以上。

[0097] 所述稳定剂的含量优选为14mol%以下,更优选为13mol%以下,进一步优选为12.5mol%以下。

[0098] 所述稳定剂的含量更优选为1.4mol%以上14mol%以下,进一步优选为1.5mol%以上13mol%以下,尤其优选为1.6mol%以上12.5mol%以下。

[0099] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用 $Y_2O_3$ 作为所述稳定剂,则所述 $Y_2O_3$ 的含量优选为1.4mol%以上7.5mol%以下。所述 $Y_2O_3$ 的含量更优选为1.5mol%以上,进一步优选为1.6mol%以上。所述 $Y_2O_3$ 的含量更优选为6.5mol%以下,进一步优选为6mol%,尤其优选为5.6mol%以下,特别优选为5mol%以下,格外优选为4.5mol%以下。当所述 $Y_2O_3$ 的含量为1.4mol%以上7.5mol%以下时,该含银氧化锆烧结体的机械强度更优异。

[0100] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用 $Y_2O_3$ 作为所述稳定剂,则所述 $Y_2O_3$ 的含量更优选为1.5mol%以上6.5mol%以下,进一步优选为1.6mol%以上6mol%以下。

[0101] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用 $CeO_2$ 作为所述稳定剂,所述 $CeO_2$ 的含量优选为10mol%以上15mol%以下。所述 $CeO_2$ 的含量更优选为11mol%以上,进一步优选为11.5mol%以上。所述 $CeO_2$ 的含量更优选为14mol%以下,进一步优选为13mol%以下,尤其优选为12.5mol%以下,特别优选为14mol%以下,格外优选为12mol%以下。当所述 $CeO_2$ 的含量为10mol%以上15mol%以下时,该含银氧化锆烧结体的机械强度更优异。其中,所述 $CeO_2$ 的含量优选为10mol%以上14mol%以下。

[0102] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用 $CeO_2$ 作为所述稳定剂,则所述 $CeO_2$ 的含量更优选为11mol%以上14mol%以下,进一步优选为11.5mol%以上13mol%以下,尤其优选为11.5mol%以上12.5mol%以下。

[0103] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用 $Sc_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 中任一个作为所述稳定剂,则其含量优选为1.4mol%以上7.5mol%以下。在使用所述 $Sc_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 中任一个时的含量更优选为1.5mol%以上,进一步优选为1.6mol%以上。在使用所述 $Sc_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 中任一个时的含量更优选为6.5mol%以下,进一步优选为6mol%,尤其优选为5.6mol%以下,特别优选为5mol%以下,格外优选为4.5mol%以下。当在使用所述 $Sc_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 中任一个时的含量为1.4mol%以上7.5mol%以下时,该含银氧化锆烧结体的机械强度更优异。

[0104] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用 $Sc_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 中任一个作为所述稳定剂,则其含量更优选为1.5mol%以上6.5mol%以下,进一步优选为1.6mol%以上6mol%以下。

[0105] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用CaO作为所述稳定剂,则所述CaO的含量优选为3.5mol%以上15mol%以下。所述CaO的含量更优选为3.8mol%以上,进一步优选为4.0mol%以上。所述CaO的含量更优选为12.0mol%以下,进一步优选为9.0mol%以下。当所述CaO的含量为3.5mol%以上15mol%以下时,该含银氧化锆烧结体的机械强度更优异。

[0106] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用CaO作为所述稳定剂,则所述CaO的含量更优选为3.8mol%以上12mol%以下,进一步优选为4mol%以上9mol%以下。

[0107] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用CaO和 $Y_2O_3$ 作为所述稳定剂,则所述稳定剂的总量以氧化物计为2.5mol%以上6.5mol%以下, $[CaO\text{的量(mol\%)}]/[\text{稳定剂的总量(mol\%)}]$ 比例优选为50%以上98%以下。

[0108] 所述 $[CaO\text{的量(mol\%)}]/[\text{稳定剂的总量(mol\%)}]$ 比例更优选为55%以上,进一步优选为60%以上。

[0109] 所述 $[CaO\text{的量(mol\%)}]/[\text{稳定剂的总量(mol\%)}]$ 比例更优选为90%以下,进一步优选为80%以下。

[0110] 所述 $[CaO\text{的量(mol\%)}]/[\text{稳定剂的总量(mol\%)}]$ 比例更优选为55%以上90%以下,进一步优选为60%以上80%以下。

[0111] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用CaO和 $Y_2O_3$ 作为所述稳定剂,则所述稳定剂的总量以氧化物计优选为2.5mol%以上6.5mol%以下。当所述稳定剂的总量以氧化物计为2.5mol%以上时,能够降低得到的氧化锆烧结体中的单斜晶相率,能够防止烧结该氧化锆粉末所得到的氧化锆烧结体产生龟裂。而且,当稳定剂的总量以氧化物计为6.5mol%以下时,能够降低机械性能(强度、韧性)较低的立方晶相率,提高机械性能较高的正方晶相率。

[0112] 所述稳定剂的总量以氧化物计优选为2.7mol%以上,更优选为2.9mol%以上,进一步优选为3.0mol%以上。

[0113] 所述稳定剂的总量以氧化物计优选为6.0mol%以下,更优选为5.5mol%以下,进一步优选为5.0mol%以下,尤其优选为4.5mol%以下。

[0114] 所述稳定剂的总量以氧化物计优选为2.7mol%以上6.0mol%以下,更优选为2.9mol%以上5.5mol%以下,进一步优选为3.0mol%以上5.0mol%以下,尤其优选为3.0mol%以上4.5mol%以下。

[0115] 所述稳定氧化锆的平均晶粒粒径为 $0.35\mu\text{m}$ 以下。由于所述稳定氧化锆的平均晶粒粒径为 $0.35\mu\text{m}$ 以下,因此抗水热老化性优异。需要说明的是,当烧结温度为高温时,稳定氧化锆的晶粒粒径增加,但由于所述稳定氧化锆的平均晶粒粒径为 $0.35\mu\text{m}$ 以下,因此可以说烧结温度为低温。

[0116] 所述稳定氧化锆的平均晶粒粒径优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.25\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以下。所述稳定氧化锆的平均晶粒粒径越小越好,例如为 $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $0.1\mu\text{m}$ 以上等。

[0117] 所述稳定氧化锆的平均晶粒粒径优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.25\mu\text{m}$ 以下。所述稳定氧化锆的平均晶粒粒径的测定方法以实施例所述的方法为准。

[0118] 在将氧化锆和稳定剂的总量设为100质量%时,所述含银氧化锆烧结体可以包含25质量%以下的范围内的 $Al_2O_3$ (氧化铝)。当包含25质量%以下的范围内的氧化铝时,在将氧化锆粉末进行烧结得到该含银氧化锆烧结体的过程中,氧化铝用作烧结助剂。

[0119] 若所述含银氧化锆烧结体包含 $Al_2O_3$ ,从良好发挥烧结助剂功能的观点来看,所述 $Al_2O_3$ 的含量更优选为10质量%以下,进一步优选为1质量%以下。

[0120] 若所述含银氧化锆烧结体包含 $Al_2O_3$ ,从良好发挥烧结助剂功能的观点来看,所述

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量更优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.25质量%以上。

[0121] 若所述含银氧化锆烧结体包含 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量更优选为0.1质量%以上10质量%以下,进一步优选为0.25质量%以上1质量%以下。

[0122] 为了提高强度等性能,除氧化铝以外,所述含银氧化锆烧结体还可以包含可烧结的陶瓷或热固性树脂等。

[0123] 所述含银氧化锆烧结体可以包含选自由Fe、V、Mn、Co、Zn、Cu以及Ti组成的组中的一种以上。当包含选自由Fe、V、Mn、Co、Zn、Cu以及Ti组成的组中的一种以上时,能够很好地着色。

[0124] <水热处理前的单斜晶相率>

[0125] 所述含银氧化锆烧结体的晶相中包含的单斜晶相率(水热处理前的单斜晶相率)优选为0%以上10%以下。所述单斜晶相率优选为0%,可以为0.1%以上、0.5%以上等。所述单斜晶相率更优选为5%以下,进一步优选为1%以下。

[0126] 所述单斜晶相率更优选为0%以上10%以下,进一步优选为0%以上1%以下。

[0127] 当所述单斜晶相率为0%以上10%以下时,机械性能(抗弯强度、断裂韧性值)更优异。

[0128] 所述单斜晶相率例如可以通过银颗粒的平均粒径、银颗粒的含量、稳定剂的含量、所含比例、烧结温度等进行控制。

[0129] 所述单斜晶相率的求解方法以实施例所述的方法为准。

[0130] <抗水热老化性>

[0131] 在134°C、0.3MPa下(绝对压力为0.3MPa),水热处理15小时后的所述含银氧化锆烧结体的单斜晶相率优选为80%以下。当所述水热处理后的单斜晶相率为80%以下时,可以说抗水热老化性更优异。所述水热处理后的单斜晶相率例如可以通过银颗粒的平均粒径、银颗粒的含量、稳定剂的含量、所含比例、烧结温度等进行控制。

[0132] 所述水热处理后的单斜晶相率更优选为50%以下,进一步优选为10%以下。所述水热处理后的单斜晶相率越小越好,例如为0.1%以上、0.5%以上。

[0133] 所述水热处理后的单斜晶相率更优选为0%以上50%以下,进一步优选为0%以上10%以下。

[0134] <机械强度>

[0135] 所述含银氧化锆烧结体的3点弯曲强度优选为600MPa以上。

[0136] 所述3点弯曲强度更优选为700MPa以上,进一步优选为800MPa以上。所述3点弯曲强度越大越好,例如可以为1500MPa以下、1200MPa以下等。

[0137] 所述3点弯曲强度更优选为700MPa以上1500MPa以下,进一步优选为800MPa以上1500MPa以下。

[0138] 当所述3点弯曲强度为600MPa以上时,可以说强度更高。所述3点弯曲强度的求解方法以实施例所述的方法为准。

[0139] <韧性>

[0140] 所述含银氧化锆烧结体的根据IF法的韧性值优选为 $5\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上。

[0141] 所述韧性值更优选为 $6\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上,进一步优选为 $10\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上。所述韧性值越大越好,例如可以为 $20\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以下、 $25\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以下等。

[0142] 所述韧性值更优选为 $6\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上 $20\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以下,进一步优选为 $10\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上 $20\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以下。

[0143] 当所述韧性值为 $5\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上时,可以说韧性更高。所述韧性值的求解方法以实施例所述的方法为准。

[0144] <相对烧结密度>

[0145] 所述含银氧化锆烧结体的相对烧结密度优选为98%以上,更优选为98.5%以上。当所述相对烧结密度为98%以上时,可以说该含银氧化锆烧结体的烧结较为充分。而且,当所述相对烧结密度为98%以上时,可以说该含银氧化锆烧结体的强度更高。

[0146] <含银氧化锆烧结体的相对烧结密度的测定方法>

[0147] 所述相对烧结密度是指用下式(1)表示的相对烧结密度:

[0148] 相对烧结密度(%) = (烧结密度/理论烧结密度)  $\times 100 \dots (1)$ 。

[0149] 其中,理论烧结密度(记为 $\rho_0$ )是通过下式(2-1)计算的值:

[0150]  $\rho_0 = (100+Y+Z) / [(100/\rho_z) + (Y/3.987) + (Z/10.49)] \dots (2-1)$ 。

[0151] 其中,Y为氧化铝浓度(重量%),Z为银浓度(重量%)。在使用氧化银作为原料时,根据式(2-2)计算银浓度(重量%):

[0152]  $Z = [107.868 \times (\text{氧化银浓度(重量%)})] / (231.736 \times 2) \dots (2-2)$ 。

[0153]  $\rho_z$ 是通过下式(2-3)计算的值:

[0154]  $\rho_z = [124.25(100-X) + [\text{稳定剂的分子量}] \times X] / 150[150.5(100+X)A^2C] \dots (2-3)$ 。

[0155] 其中,若所述稳定剂为 $Y_2O_3$ ,则所述稳定剂的分子量为225.81,若所述稳定剂为 $Er_2O_3$ ,则所述稳定剂的分子量为382.52,若所述稳定剂为 $Yb_2O_3$ ,则所述稳定剂的分子量为394.11。

[0156] 另外,X为稳定剂浓度(摩尔%)。并且,A和C分别为通过下式(2-4)和(2-5)计算的值:

[0157]  $A = 0.5080 + 0.06980X / (100+X) \dots (2-4)$ ;

[0158]  $C = 0.5195 - 0.06180X / (100+X) \dots (2-5)$ 。

[0159] 在式(1)中,理论烧结密度根据粉末组成的不同而变化。

[0160] 例如,若氧化钇含量为2mol%,则含氧化钇的氧化锆的理论烧结密度为 $6.117\text{g}/\text{cm}^3$ ,若氧化钇含量为3mol%,则含氧化钇的氧化锆的理论烧结密度为 $6.098\text{g}/\text{cm}^3$ ,若氧化钇含量为5.5mol%,则含氧化钇的氧化锆的理论烧结密度为 $6.051\text{g}/\text{cm}^3$ (若 $Al_2O_3=0$ 重量%)。

[0161] 若稳定剂为 $Sc_2O_3$ ,则 $\rho_z$ 为通过下式(3)计算的值:

[0162]  $\rho_z = -0.0402(\text{Sc}_2\text{O}_3\text{的摩尔浓度}) + 6.1294 \dots (3)$ 。

[0163] 若稳定剂为CaO,则 $\rho_z$ 为通过下式(3-1)计算的值:

[0164]  $\rho_z = -0.0400(\text{CaO的摩尔浓度}) + 6.1700 \dots (3-1)$ 。

[0165] 另外,包含着色剂时的理论烧结密度(记为 $\rho_1$ )为:

[0166]  $\rho_1 = 100 / [(Z/V) + (100-Z)/\rho_0] \dots (2-5)$ 。

[0167] 另外,Z为着色剂浓度(重量%),V为着色剂理论密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

[0168] 着色剂理论密度为: $Fe_2O_3$ 为 $5.24\text{g}/\text{cm}^3$ , $ZnO$ 为 $5.61\text{g}/\text{cm}^3$ , $MnO_2$ 为 $5.03\text{g}/\text{cm}^3$ , $CoO$ 为 $6.10\text{g}/\text{cm}^3$ , $Cr_2O_3$ 为 $5.22\text{g}/\text{cm}^3$ , $TiO_2$ 为 $4.23\text{g}/\text{cm}^3$ , $Tb_4O_7$ 为 $7.80\text{g}/\text{cm}^3$ , $CuO$ 为 $6.31\text{g}/\text{cm}^3$ , $V_2O_5$ 为

3.36g/cm<sup>3</sup>。

[0169] 另外,烧结密度通过阿基米德法进行测量。

[0170] 本实施方式的含银氧化锆烧结体例如可以根据后文的含银氧化锆烧结体的制造方法得到。

[0171] 本实施方式的含银氧化锆烧结体可以用作工业部件、美学部件、牙科材料。更具体地,可以用在珠宝首饰、手表零件、手表表盘、人造牙齿、成型加工用部件、耐磨部件、耐化学部件等中。

[0172] 尤其是,若用所述含银氧化锆烧结体制作刀具,能够抑制使用过程中因磨损和磨刃导致的抗菌作用降低。另外,由于低温烧结提高了抗水热老化性,因此即使在诸如洗碗机这样的导致水热老化的条件下也能够发挥稳定的机械性能。

[0173] [含银稳定氧化锆粉末]

[0174] 本实施方式的含银稳定氧化锆粉末包含:

[0175] 稳定氧化锆,包含氧化锆和稳定剂;以及

[0176] 平均粒径为0.5 $\mu$ m以下的银和/或氧化银。

[0177] 所述含银稳定氧化锆粉末包含以氧化锆为主要成分的稳定氧化锆的一级颗粒。全部或部分所述一级颗粒凝聚形成二级颗粒。即,所述含银稳定氧化锆粉末包括未凝聚的稳定氧化锆的一级颗粒以及一级颗粒凝聚而成的二级颗粒。

[0178] 但是,在所述含银稳定氧化锆粉末中,不形成二级颗粒而是以不凝聚的一级颗粒的状态存在的一级颗粒的数量是极微量的,例如不足整个一级颗粒(未凝聚的一级颗粒和凝聚成二级颗粒的一级颗粒的总量)中的1质量%。也就是说,所述含银稳定氧化锆粉末可以包含极微量的未凝聚的一级颗粒,但大部分都由二级颗粒构成。

[0179] 需要说明的是,“以氧化锆为主要成分”是指,在将一级颗粒设为100质量%时,该一级颗粒中包含70质量%以上的氧化锆。即,在本说明书中,以氧化锆为主要成分的一级颗粒是指包含70质量%以上的氧化锆的一级颗粒。一级颗粒中所含的氧化锆的含量优选为74质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为85质量%以上。

[0180] <组成>

[0181] 本实施方式的含银稳定氧化锆粉末包含平均粒径为0.5 $\mu$ m以下的银和/或氧化银。

[0182] 氧化银颗粒在热分解后变成银颗粒。根据所述含银稳定氧化锆粉末,由于包含稳定氧化锆以及平均粒径为0.5 $\mu$ m以下的银和/或氧化银,因此将该含银稳定氧化锆粉末进行烧结,即可得到包含平均粒径为0.5 $\mu$ m以下的银(银颗粒)的烧结体。

[0183] 也就是说,在以下任一情况下,即:在所述含银稳定氧化锆粉末仅包含平均粒径为0.5 $\mu$ m以下的氧化银时;在所述含银稳定氧化锆粉末同时包含平均粒径为0.5 $\mu$ m以下的银和平均粒径为0.5 $\mu$ m以下的氧化银时;以及在所述含银稳定氧化锆粉末仅包含平均粒径为0.5 $\mu$ m以下的银时,氧化银颗粒在热分解后都会变成银颗粒,因此将该含银稳定氧化锆粉末进行烧结,即可得到包含平均粒径为0.5 $\mu$ m以下的银(银颗粒)的烧结体。

[0184] 需要说明的是,在本说明书中,银和/或氧化银的平均粒径是指银和氧化银整体的平均粒径,不区分银和氧化银。银和/或氧化银的平均粒径的测定方法以实施例所述的方法为准。

[0185] 所述银和/或氧化银的平均粒径优选为0.4 $\mu$ m以下,更优选为0.3 $\mu$ m以下。所述银

和/或氧化银的平均粒径越小越好,例如为 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.05\mu\text{m}$ 以上等。

[0186] 所述银和/或氧化银的平均粒径优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.4\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下。

[0187] 在将氧化锆和稳定剂的总量设为100质量%时,以 $\text{Ag}_2\text{O}$ 计,所述银和/或氧化银的含量优选在0.025质量%以上20质量%以下的范围内。当所述银和/或氧化银的含量为0.025质量%以上时,抗菌性能优异。而且,当所述银和/或氧化银的含量为20质量%以下时,烧结性更优异。并且,当所述银和/或氧化银的含量为20质量%以下时,得到的烧结体的机械性能更优异。

[0188] 在将氧化锆和稳定剂的总量设为100质量%时,以 $\text{Ag}_2\text{O}$ 计,所述银和/或氧化银的含量更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,尤其优选为0.5质量%以上。

[0189] 在将氧化锆和稳定剂的总量设为100质量%时,以 $\text{Ag}_2\text{O}$ 计,所述银和/或氧化银的含量更优选为16质量%以下,进一步优选为12质量%以下,尤其优选为10质量%以下。

[0190] 在将氧化锆和稳定剂的总量设为100质量%时,以 $\text{Ag}_2\text{O}$ 计,所述银和/或氧化银的含量更优选为0.05质量%以上16质量%以下,进一步优选为0.1质量%以上12质量%以下,尤其优选为0.5质量%以上10质量%以下。

[0191] 所述含银稳定氧化锆粉末含有稳定氧化锆,所述稳定氧化锆包含氧化锆和稳定剂。

[0192] 所述稳定氧化锆包含稳定剂。所述稳定剂以固溶等形态包含在所述一级颗粒中。由于包含稳定剂,因此能够很好地对含银稳定氧化锆粉末进行低温烧结。

[0193] 所述稳定剂优选为选自碱土类金属和稀土类元素中的一种以上的氧化物。所述碱土类金属是指Ca、Sr、Ba、Ra。所述稀土类元素是指Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu。其中,所述稳定剂优选为选自由 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 以及CaO组成的组中的一种以上。当所述稳定剂为选自由 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 以及CaO组成的组中的一种以上时,低温烧结性优异,而且,得到的烧结体的机械强度更优异。

[0194] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,所述稳定剂的含量优选为15mol%以下。当稳定剂的含量为15mol%以下时,得到的烧结体的机械强度更优异。

[0195] 所述稳定剂的含量优选为1.4mol%以上,更优选为1.5mol%以上,进一步优选为1.6mol%以上。

[0196] 所述稳定剂的含量优选为14mol%以下,更优选为13mol%以下,进一步优选为12.5mol%以下。

[0197] 所述稳定剂的含量更优选为1.4mol%以上14mol%以下,进一步优选为1.5mol%以上13mol%以下,尤其优选为1.6mol%以上12.5mol%以下。

[0198] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 作为所述稳定剂,则所述 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 的含量优选为1.4mol%以上7.5mol%以下。所述 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 的含量更优选为1.5mol%以上,进一步优选为1.6mol%以上。所述 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 的含量更优选为6.5mol%以下,进一步优选为6mol%,尤其优选为5.6mol%以下,特别优选为5mol%以下,格外优选为4.5mol%以下。当所述 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 的含量为1.4mol%以上7.5mol%以下时,通过烧结该含银稳定氧化锆粉末所得的氧化锆烧结体的机械强度更优异。

[0199] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 作为所述稳定剂,则所述 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 的

含量更优选为1.5mol%以上6.5mol%以下,进一步优选为1.6mol%以上6mol%以下。

[0200] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用CeO<sub>2</sub>作为所述稳定剂,则所述CeO<sub>2</sub>的含量优选为10mol%以上15mol%以下。所述CeO<sub>2</sub>的含量更优选为11mol%以上,进一步优选为11.5mol%以上。所述CeO<sub>2</sub>的含量更优选为14mol%以下,进一步优选为13mol%以下,尤其优选为12.5mol%以下,特别优选为12mol%以下。当所述CeO<sub>2</sub>的含量为10mol%以上15mol%以下时,通过烧结该含银稳定氧化锆粉末所得的氧化锆烧结体的机械强度更优异。其中,所述CeO<sub>2</sub>的含量优选为10mol%以上14mol%以下。

[0201] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用CeO<sub>2</sub>作为所述稳定剂,则所述CeO<sub>2</sub>的含量更优选为11mol%以上14mol%以下,进一步优选为11.5mol%以上13mol%以下,尤其优选为11.5mol%以上12.5mol%以下。

[0202] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中任一个作为所述稳定剂,则其含量优选为1.4mol%以上7.5mol%以下。在使用所述Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中任一个时的含量更优选为1.5mol%以上,进一步优选为1.6mol%以上。在使用所述Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中任一个时的含量更优选为6.5mol%以下,进一步优选为6mol%,尤其优选为5.6mol%以下,特别优选为5mol%以下,格外优选为4.5mol%以下。当在使用所述Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中任一个时的含量为1.4mol%以上7.5mol%以下时,通过烧结该含银稳定氧化锆粉末所得的氧化锆烧结体的机械强度更优异。

[0203] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中任一个作为所述稳定剂,则其含量更优选为1.5mol%以上6.5mol%以下,进一步优选为1.6mol%以上6mol%以下。

[0204] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用CaO作为所述稳定剂,则所述CaO的含量优选为3.5mol%以上15mol%以下。所述CaO的含量更优选为3.8mol%以上,进一步优选为4.0mol%以上。所述CaO的含量更优选为12.0mol%以下,进一步优选为9.0mol%以下。当所述CaO的含量为3.5mol%以上15mol%以下时,通过烧结该含银稳定氧化锆粉末所得的氧化锆烧结体的机械强度更优异。

[0205] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用CaO作为所述稳定剂,则所述CaO的含量更优选为3.8mol%以上12mol%以下,进一步优选为4mol%以上9mol%以下。

[0206] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用CaO和Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为所述稳定剂,则所述稳定剂的总量以氧化物计为2.5mol%以上6.5mol%以下,[CaO的量(mol%)]/[稳定剂的总量(mol%)]比例优选为50%以上98%以下。

[0207] 所述[CaO的量(mol%)]/[稳定剂的总量(mol%)]比例更优选为55%以上,进一步优选为60%以上。

[0208] 所述[CaO的量(mol%)]/[稳定剂的总量(mol%)]比例更优选为90%以下,进一步优选为80%以下。

[0209] 所述[CaO的量(mol%)]/[稳定剂的总量(mol%)]比例更优选为55%以上90%以下,进一步优选为60%以上80%以下。

[0210] 在将氧化锆和稳定剂作为一个整体时,若使用CaO和Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为所述稳定剂,则所述稳定剂的总量以氧化物计优选为2.5mol%以上6.5mol%以下。当所述稳定剂的总量以氧化物计为2.5mol%以上时,能够降低得到的氧化锆烧结体中的单斜晶相率,能够防止烧结该

氧化锆粉末所得到的氧化锆烧结体产生龟裂。而且,当稳定剂的总量以氧化物计为6.5mol%以下时,能够降低机械性能(强度、韧性)较低的立方晶相率,提高机械性能较高的正方晶相率。

[0211] 所述稳定剂的总量以氧化物计优选为2.7mol%以上,更优选为2.9mol%以上,进一步优选为3.0mol%以上。

[0212] 所述稳定剂的总量以氧化物计优选为6.0mol%以下,更优选为5.5mol%以下,进一步优选为5.0mol%以下,尤其优选为4.5mol%以下。

[0213] 所述稳定剂的总量以氧化物计优选为2.7mol%以上6.0mol%以下,更优选为2.9mol%以上5.5mol%以下,进一步优选为3.0mol%以上5.0mol%以下,尤其优选为3.0mol%以上4.5mol%以下。

[0214] 在将氧化锆和稳定剂的总量设为100质量%时,所述含银氧化锆粉末可以包含25质量%以下的范围内的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (氧化铝)。当包含25质量%以下的范围内的氧化铝时,在将该氧化锆粉末进行烧结得到含银氧化锆烧结体的过程中,氧化铝用作烧结助剂。

[0215] 若所述含银氧化锆粉末包含 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,则从良好发挥烧结助剂功能的观点来看,所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量更优选为10质量%以下,进一步优选为1质量%以下。

[0216] 若所述含银氧化锆粉末包含 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,则从良好发挥烧结助剂功能的观点来看,所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量更优选为0.1质量%以下,进一步优选为0.25质量%以下。

[0217] 若所述含银氧化锆烧结体包含 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,则所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量更优选为0.1质量%以上10质量%以下,进一步优选为0.25质量%以上1质量%以下。

[0218] 若含银稳定氧化锆粉末中的氧化铝的形态为粉末,则氧化铝的一级颗粒的平均粒径没有特别限制,例如为0.02~0.4 $\mu\text{m}$ ,优选为0.05~0.3 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.07~0.2 $\mu\text{m}$ 。

[0219] 需要说明的是,若所述含银稳定氧化锆粉末具有下述细孔容积分布,则可以进行低温烧结。因此,即便不包含烧结助剂,也可以进行低温烧结。

[0220] 为了提高强度等性能,除氧化铝以外,所述含银稳定氧化锆粉末还可以包含可烧结的陶瓷和热固性树脂等。

[0221] 所述含银稳定氧化锆粉末可以包含选自由Fe、V、Mn、Co、Cr、Tb、Zn、Cu以及Ti组成的组中的一种以上。当包含选自由Fe、V、Mn、Co、Cr、Tb、Zn、Cu以及Ti组成的组中的一种以上作为着色元素时,能够很好地将通过烧结该含银稳定氧化锆粉末所得的氧化锆烧结体进行着色。

[0222] <细孔分布>

[0223] 1.一级颗粒间隙的峰顶直径

[0224] 在基于压汞法的细孔分布的10nm以上0.5 $\mu\text{m}$ 以下的范围内,所述含银稳定氧化锆粉末的细孔容积分布的峰顶直径优选为20nm以上200nm以下。所述峰顶直径优选为25nm以上,更优选为30nm以上,进一步优选为32nm以上,尤其优选为35nm以上。所述峰顶直径优选为150nm以下,更优选为120nm以下,进一步优选为100nm以下,尤其优选为85nm以下。

[0225] 所述峰顶直径优选为25nm以上150nm以下,更优选为30nm以上120nm以下。

[0226] 需要说明的是,若在细孔分布的10nm以上0.5 $\mu\text{m}$ 以下的范围内存在多个峰,则本说明书中所述的“细孔容积分布的峰顶直径为20nm以上200nm以下”是指细孔分布的10nm以上0.5 $\mu\text{m}$ 以下的范围内的所有峰顶直径均在20nm以上200nm以下的范围内。

[0227] 2.一级颗粒间隙的细孔分布宽度

[0228] 在基于压汞法的细孔分布的10nm以上0.5 $\mu\text{m}$ 以下的范围内,所述含银稳定氧化锆粉末的细孔分布宽度优选为40nm以上200nm以下。所述细孔分布宽度优选为43nm以上,更优选为46nm以上,进一步优选为50nm以上,尤其优选为55nm以上。所述细孔分布宽度优选为150nm以下,更优选为120nm以下,进一步优选为110nm以下,尤其优选为100nm以下,特别优选为80nm以下。

[0229] 所述细孔分布宽度优选为43nm以上150nm以下,更优选为46nm以上120nm以下。

[0230] 其中,细孔分布宽度是指log微积分细孔容积为0.1ml/g以上的峰的宽度。

[0231] 需要说明的是,若在细孔分布的10nm以上0.5 $\mu\text{m}$ 以下的范围内存在多个峰,则本说明书中所述的“细孔分布宽度为40nm以上200nm以下”是指,在横轴为细孔直径,纵轴为log微积分细孔容积的表示细孔分布的图表中,从细孔直径较小一侧观察,初次与log微积分细孔容积0.1mL/g交叉的点(上升交叉的点)为最小直径,与log微积分细孔容积0.1mL/g再次交叉的点(下降交叉的点)为最大直径,该最大直径与最小直径之差为40nm以上200nm以下。

[0232] 3.一级颗粒间隙的细孔容积

[0233] 在基于压汞法的细孔分布的10nm以上0.5 $\mu\text{m}$ 以下的范围内,所述含银稳定氧化锆粉末的细孔容积优选为0.2ml/g以上但不足0.5ml/g。所述细孔容积优选为0.22ml/g以上,更优选为0.25ml/g以上,进一步优选为0.3ml/g以上,尤其优选为0.35ml/g以上,特别优选为0.4ml/g以上。所述细孔容积优选为0.48ml/g以下,更优选为0.46ml/g以下,尤其优选为0.44ml/g以下。

[0234] 所述细孔容积优选为0.22ml/g以上0.48ml/g以下,更优选为0.25ml/g以上0.46ml/g以下。

[0235] “基于压汞法的细孔分布的10nm以上0.5 $\mu\text{m}$ 以下的范围”是指作为含银稳定氧化锆粉末的一级颗粒间隙的细孔可以存在的范围。

[0236] 在基于压汞法的细孔分布的10nm以上0.5 $\mu\text{m}$ 以下的范围内,当细孔容积分布的峰顶直径为20nm以上200nm以下,细孔分布宽度为40nm以上200nm以下时,各个细孔(各个一级颗粒间隙)的尺寸很小且排列整齐(分布尖锐)。

[0237] 因此,构成二级颗粒的各个一级颗粒均匀且紧密凝聚,不存在大气孔。

[0238] 其中,氧化锆颗粒(包含一级颗粒、二级颗粒)具有细孔容积较大时难以烧结的特征。也就是说,要在低温下进行烧结,不仅需要来源于二级颗粒内一级颗粒间隙的细孔的尺寸较小且分布尖锐,同时还需要减小来源于一级颗粒间隙的细孔容积。

[0239] 因此,当基于压汞法的细孔分布的10nm以上0.5 $\mu\text{m}$ 以下的范围的细孔容积为0.2ml/g以上但不足0.5ml/g时,来源于一级颗粒间隙的细孔容积较小且不存在大气孔,可以得到烧结密度很高的烧结体。

[0240] 通过如这样控制一级颗粒间隙的细孔直径、细孔分布以及细孔容积,可以进行低温烧结,而且可以得到烧结密度很高的烧结体。

[0241] <粒径 $D_{50}$ >

[0242] 所述含银稳定氧化锆粉末的粒径 $D_{50}$ 优选为0.1 $\mu\text{m}$ 以上1.5 $\mu\text{m}$ 以下。所述粒径 $D_{50}$ 优选为0.1 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为0.20 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为0.25 $\mu\text{m}$ 以上,尤其优选为0.30 $\mu\text{m}$ 以上。所述粒径 $D_{50}$ 优选为1.2 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为1.0 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为0.8 $\mu\text{m}$ 以下,尤其优选为

0.7 $\mu\text{m}$ 以下,特别优选为0.6 $\mu\text{m}$ 以下,格外优选为不足0.5 $\mu\text{m}$ 。

[0243] 所述含银稳定氧化锆粉末的粒径 $D_{50}$ 优选为0.1 $\mu\text{m}$ 以上1.5 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为0.20 $\mu\text{m}$ 以上1.0 $\mu\text{m}$ 以下。

[0244] 所述粒径 $D_{50}$ 是根据实施例所述的方法得到的值。

[0245] 需要说明的是,在测定时,所述粒径 $D_{50}$ 不仅包含二级颗粒,也可以包含未凝聚的一级颗粒,所述含银稳定氧化锆粉末中可含的未凝聚的一级颗粒的数量是极微量的。因此,所述粒径 $D_{50}$ 可视为表示二级颗粒的粒径 $D_{50}$ ,即,二级颗粒的平均粒径。

[0246] 当所述含银稳定氧化锆粉末的粒径 $D_{50}$ 为1.5 $\mu\text{m}$ 以下时,由于二级颗粒的粒径比较小,因此能够减小二级颗粒间隙。结果,低温烧结性优异。而且,由于二级颗粒间隙较小,因此能够得到烧结密度很高的烧结体。

[0247] <比表面积>

[0248] 所述含银稳定氧化锆粉末的比表面积优选为5 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上60 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下。所述比表面积优选为5 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为9 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为13 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上,尤其优选为15 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上。所述比表面积优选为50 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为40 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为35 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下,尤其优选为30 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0249] 所述含银稳定氧化锆粉末的比表面积更优选为9 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上40 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为13 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上35 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下,尤其优选为15 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上30 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0250] 为了在比现有温度更低的约1300 $^{\circ}\text{C}$ ~1500 $^{\circ}\text{C}$ 下将稳定氧化锆粉末进行烧结,增加比表面积是有效的。然而,由于在制造稳定氧化锆粉末的过程中难以控制颗粒生长速度,因此传统上认为最好将比表面积设为不足15 $\text{m}^2/\text{g}$ ,以尽可能防止稳定氧化锆粉末内残留气孔。

[0251] 另一方面,若能如上所述控制一级颗粒间隙,那么即使将比表面积设为15 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上含银稳定氧化锆粉末内也不会残留大量气孔。因此,通过使比表面积为15 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上,能够提高低温烧结性。

[0252] 所述比表面积是根据实施例所述的方法得到的值。

[0253] 以上,对本实施方式的含银稳定氧化锆粉末进行了说明。

[0254] [含银稳定氧化锆粉末的制造方法]

[0255] 以下,对含银稳定氧化锆粉末的制造方法的一个示例进行说明。但是,含银稳定氧化锆粉末的制造方法并不限于以下示例。

[0256] 本实施方式的含银稳定氧化锆粉末的制造方法包括:

[0257] 对包含氧化锆和稳定剂的稳定氧化锆与平均粒径为0.5 $\mu\text{m}$ 以下的氧化银进行混合的工序。

[0258] 所述含银稳定氧化锆粉末的制造方法优选包括:

[0259] 工序1,将锆盐溶液和硫酸盐化剂溶液分别加热到95 $^{\circ}\text{C}$ 以上100 $^{\circ}\text{C}$ 以下;

[0260] 工序2,将所述加热后的锆盐溶液与所述加热后的硫酸盐化剂溶液接触,但混合液的浓度从接触开始至结束期间不发生变化,从而得到含碱式硫酸锆的反应液作为混合液;

[0261] 工序3,将工序2中得到的含碱式硫酸锆的反应液在95 $^{\circ}\text{C}$ 以上熟化3小时以上;

[0262] 工序4,在工序3中得到的熟化后的含碱式硫酸锆的反应液中添加稳定剂;

[0263] 工序5,在工序4中得到的含碱式硫酸锆的反应液中添加碱,从而得到含锆的氢氧

化物；

[0264] 工序6,对工序5中得到的含锆的氢氧化物进行热处理,从而得到稳定氧化锆;以及

[0265] 工序7,将工序6中得到的稳定氧化锆与平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的氧化银进行混合,

[0266] 在所述工序2中,从该接触开始到结束,混合液中的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 重量比例维持在 $0.3\sim 0.8$ 的范围内,混合液的温度维持在 $95^\circ\text{C}$ 以上。

[0267] 以下,对各工序进行详细说明。

[0268] <工序1>

[0269] 在工序1中,将作为起始原料的锆盐溶液和硫酸盐化剂溶液分别加热到 $95^\circ\text{C}$ 以上 $100^\circ\text{C}$ 以下。

[0270] 例如,可以使用硝酸氧锆、氧氯化锆、硝酸锆等作为用于制备所述锆盐溶液的锆盐,只要是可以提供锆离子的锆盐即可。可以使用这些锆盐的一种或两种以上。其中,从工业规模上的生产率较高这一点考虑,优选为氧氯化锆。

[0271] 根据锆盐的种类等选择用于制备所述锆盐溶液的溶剂即可。通常优选为水(纯水、离子交换水,下同)。

[0272] 所述锆盐溶液的浓度并不特别限制,一般来讲,在 $1000\text{g}$ 溶剂中,以氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )计,优选含有 $5\sim 250\text{g}$ ,更优选含有 $20\sim 150\text{g}$ 。

[0273] 硫酸盐化剂可以为例如硫酸钠、硫酸钾、硫酸铵、硫酸氢钾、硫酸氢钠、焦硫酸钾、焦硫酸钠、三氧化硫等,只要是与锆离子发生反应生成硫酸盐的硫酸盐化剂(即,使硫酸盐化的试剂)即可。硫酸盐化剂可以为粉末状、溶液状等任意一种形态,优选为溶液(尤其是水溶液)。关于溶剂,可以使用与用于制备所述锆盐溶液的溶剂相同的溶剂。

[0274] 所述锆盐溶液的酸浓度优选为 $0.1\sim 2.0\text{N}$ 。通过将酸浓度设定在上述范围内,能够将构成含银稳定氧化锆粉末的颗粒的凝聚状态控制在较佳状态。例如可以使用盐酸、硝酸、氢氧化钠等对酸浓度进行调节。

[0275] 所述硫酸盐化剂(所述硫酸盐化剂溶液)的浓度并不特别限制,一般来讲,在 $1000\text{g}$ 溶剂中,优选有 $5\sim 250\text{g}$ 硫酸盐化剂,尤其优选有 $20\sim 150\text{g}$ 。

[0276] 制备所述锆盐溶液和所述硫酸盐化剂溶液的容器的材质并不特别限定,只要具备能够对所述锆盐溶液和所述硫酸盐化剂溶液分别进行充分搅拌的容量即可。但是,优选具有可以进行适当加热的设备,以使各溶液的温度不低于 $95^\circ\text{C}$ 。

[0277] 所述锆盐溶液和所述硫酸盐化剂溶液的加热温度为 $95^\circ\text{C}$ 以上 $100^\circ\text{C}$ 以下即可,优选为 $97^\circ\text{C}$ 以上。若在所述锆盐溶液和所述硫酸盐化剂溶液的温度不足 $95^\circ\text{C}$ 的情况下进行工序2,锆盐溶液和硫酸盐化剂无法充分反应,导致产率降低。

[0278] <工序2>

[0279] 在工序2中,将所述加热后的锆盐溶液与所述加热后的硫酸盐化剂溶液接触,但混合液的浓度从接触开始至结束期间不发生变化,从而得到含碱式硫酸锆的反应液作为混合液。其中,从该接触开始到结束,混合液中的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 重量比例维持在 $0.3\sim 0.8$ 的范围内,混合液的温度维持在 $95^\circ\text{C}$ 以上。

[0280] 以下,参照附图对工序2进行说明。

[0281] 图1为用于对本实施方式的含银稳定氧化锆粉末的制造方法进行说明的示意图。如图1所示,容器10通过阀12与T形管20的上方的一端(图1中为左侧)连接。容器30通过阀32

与T形管20的上方的另一端(图1中为右侧)连接。容器10中储存有加热至95°C以上100°C以下的锆溶液。容器30中储存有加热至95°C以上100°C以下的硫酸盐化剂溶液。

[0282] 在工序2中,同时打开阀12和阀32,使锆溶液和硫酸盐化剂溶液接触。通过接触得到的混合液(含碱式硫酸锆的反应液)立即从T形管20的下方流入熟化用容器40中。在工序2中,这样的方法使得反应液的浓度在锆溶液和硫酸盐化剂溶液接触开始至结束期间(T形管20中的反应液的浓度)不发生变化。在工序2中,由于控制了接触开始时至结束时的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的浓度变化,从而得到了均匀的反应物。采用这样的工序(工序2),能够控制一级颗粒的峰顶直径、细孔容积、细孔分布宽度。即,能够使来源于二级颗粒内一级颗粒间隙的细孔的尺寸较小且分布尖锐,进一步地,能够减小来源于一级颗粒间隙的细孔容积。

[0283] 工序2的混合液中的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 重量比例优选在0.3~0.8的范围内,更优选为0.4~0.7,进一步优选为0.45~0.65。通过使混合液中的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 重量比例在0.3以上,能够提高作为反应生成物的碱式硫酸锆的产率。而且,通过使混合液中的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 重量比例在0.8以下,能够抑制硫酸锆中可溶性盐的生成,抑制碱式硫酸锆的产率降低。

[0284] 在工序2中,为了将混合液的温度维持在95°C以上,优选在供给各溶液的管道(例如T形管20)等中安装加热器。

[0285] 以下,对工序2的一个示例进行具体说明。

[0286] 使用上方的一端(图1中为左侧)的管径L1为10mm,上方的另一端(图1中为右侧)的管径L2为10mm,下方的管径L3为15mm的T形管作为T形管20,在将213g 25质量%硫酸钠水溶液和450g以 $\text{ZrO}_2$ 计为16质量%氧氯化锆水溶液接触时,从接触开始至接触结束(直至容器10中的氯化锆水溶液和容器30中的硫酸盐化剂溶液耗尽)的时长(接触时长)优选为30秒~300秒,更优选为60秒~200秒,进一步优选为90秒~150秒。

[0287] <工序3>

[0288] 在工序3中,将工序2中得到的含碱式硫酸锆的反应液在95°C以上熟化3小时以上。在工序3中,例如,用搅拌机42将流入熟化用容器40中的含碱式硫酸锆的反应液进行搅拌,并在95°C以上熟化3小时以上。熟化时长的上限并无特别限制,例如为7小时以下。工序3中的混合液(含碱式硫酸锆的反应液)的温度(熟化温度)优选为95°C以上,更优选为97°C以上100°C以下。使熟化温度在95°C以上且使熟化时长在3小时以上,能够充分生成碱式硫酸锆,提高产率。

[0289] 需要说明的是,上述混合液包含碱式硫酸锆作为主要成分,是一种碱式硫酸锆浆料。

[0290] <工序4>

[0291] 在工序4中,在工序3中得到的熟化后的含碱式硫酸锆的反应液中添加稳定剂。

[0292] <工序5>

[0293] 在工序5中,在工序4中得到的含碱式硫酸锆的反应液中添加碱,进行中和反应。通过中和,生成了含锆的氢氧化物。

[0294] 碱并无限定,例如可以为苛性钠、碳酸钠、氨、胼碳酸氢铵等。碱的浓度并不特别限定,用水稀释,通常使用5~30%的碱。

[0295] 碱的添加方法有两种:(1)在含碱式硫酸锆的反应液中添加碱溶液,(2)在碱溶液中添加含碱式硫酸锆的反应液,但并不特别限定,可以使用任一种方法。

[0296] 中和后,过滤浆料,得到含锆的氢氧化物。如有需要,优选用纯水等对该含锆的氢氧化物进行水洗,以去除杂质。水洗后,如有需要可以进行干燥等。

[0297] <工序6>

[0298] 在工序6中,通过对工序5中得到的含锆的氢氧化物进行热处理(烧制),使含锆的氢氧化物发生氧化,从而得到稳定氧化锆。

[0299] 含锆的氢氧化物的热处理温度(烧制温度)和热处理时长(烧制时长)并不特别限定,通常在大约600~1050℃下进行1小时~10小时。所述烧制温度更优选为650℃以上1000℃以下,进一步优选为700℃以上980℃以下。所述烧制温度更优选为2小时~6小时,进一步优选为2小时~4小时。通过使热处理温度为600℃以上1200℃以下,能够将得到的稳定氧化锆的比表面积控制在较佳的范围(例如5m<sup>2</sup>/g以上60m<sup>2</sup>/g以下)内。热处理气氛并不特别限定,通常在大气中或氧化气氛中即可。

[0300] <工序7>

[0301] 在工序7中,将工序6中得到的稳定氧化锆与平均粒径为0.5μm以下的氧化银进行混合。混合过程中,为了使稳定氧化锆粉末和氧化银均匀化,可以对其进行浆料化。从而得到了含银稳定氧化锆粉末。

[0302] <工序8>

[0303] 工序7之后,如有需要,可以将得到的含银稳定氧化锆粉末进行粉碎并浆料化。此时,可以添加粘合剂以提高成型性。若不浆料化(若不粉碎),则可以用捏合机将粘合剂和含银稳定氧化锆粉末均匀混合。

[0304] 所述粘合剂优选有机粘合剂。由于有机粘合剂可以在氧化气氛的加热炉中很容易地从成型体中去除,从而得到脱脂体,因此,最终,杂质难以残留在烧结体中。

[0305] 所述有机粘合剂可以是可溶于酒精的粘合剂,或者是,可溶于选自由酒精、水、脂肪酮和芳香烃组成的组中的两种以上的混合液中的粘合剂。所述有机粘合剂可以是选自由例如聚乙二醇、乙二醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯基甲醚、聚乙烯基乙醚和丙酸乙烯酯组成的组中的至少一种以上。所述有机粘合剂还可以包含不溶于酒精或上述混合液的一种以上的热塑性树脂。

[0306] 添加所述有机粘合剂之后,可以采用公知的方法进行干燥、粉碎等处理,从而得到所需的含银稳定氧化锆粉末。

[0307] 通过工序8中的粉碎,能够控制含银稳定氧化锆粉末的粒径D<sub>50</sub>。例如,能够根据工序5中得到的含银稳定氧化锆粉末的状态进行粉碎,以控制含银稳定氧化锆粉末的粒径D<sub>50</sub>。

[0308] 工序7之后的含银稳定氧化锆粉末为包含稳定氧化锆和氧化银的含银稳定氧化锆粉末,通常不含银。在工序7之后,通过加热,所有或部分氧化银被分解成银。例如,在工序7之后,干燥过程中的热量会将所有或部分氧化银分解成银。

[0309] 这样,根据本实施方式的含银稳定氧化锆粉末的制造方法,

[0310] (1) 在工序7之后,若不加热,则会得到包含稳定氧化锆和平均粒径为0.5μm以下的氧化银但不含银的含银稳定氧化锆粉末,

[0311] (2) 在工序7之后,若加热至一部分氧化银被分解的程度,则会得到包含稳定氧化锆、平均粒径为0.5μm以下的银以及氧化银的含银稳定氧化锆粉末,

[0312] (3) 在工序7之后,若加热至氧化银全部分解的程度,则会得到包含稳定氧化锆和

平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的银但不含氧化银的含银稳定氧化锆粉末。

[0313] 在添加烧结助剂、着色剂等的情况下,在所述工序7中进行添加、混合,能够得到含有烧结助剂、着色剂等的含银稳定氧化锆粉末。更详细的混合方法优选湿式混合,分散在纯水等中使其浆料化。

[0314] 另外,在进行所述工序7时,也可以在所述工序7的过程中添加烧结助剂、着色剂等。

[0315] 以上,对本实施方式的含银稳定氧化锆粉末进行了说明。

[0316] [氧化锆烧结体的制造方法]

[0317] 以下,对氧化锆烧结体的制造方法的一个示例进行说明。但是,本发明的氧化锆烧结体的制造方法并不限于以下示例。

[0318] 本实施方式的氧化锆烧结体的制造方法包括:

[0319] 工序X,对所述含银稳定氧化锆粉末进行成型,得到成型体;以及

[0320] 工序Y,在所述工序X后,在 $1250^{\circ}\text{C}$ 以上 $1500^{\circ}\text{C}$ 以下、1小时以上5小时以下的条件下对所述成型体进行烧结。

[0321] 在本实施方式的氧化锆烧结体的制造方法中,首先,准备含银稳定氧化锆粉末。可以使用[含银稳定氧化锆粉末]中描述的含银稳定氧化锆粉末作为所述含银稳定氧化锆粉末。

[0322] 接着,对所述含银稳定氧化锆粉末进行成型,得到成型体(工序X)。成型可采用市售的模具成型机或冷等静压技术(CIP)。此外,用模具成型机将含银稳定氧化锆粉末预成型后,可以通过冲压成型进行正式成型。冲压成型通常在 $0.1\text{t}\sim 3\text{t}/\text{cm}^2$ 的范围内即可。优选为 $0.5\text{t}\sim 2.5\text{t}/\text{cm}^2$ ,更优选为 $0.8\text{t}\sim 2.2\text{t}/\text{cm}^2$ ,进一步优选为 $1\text{t}\sim 2\text{t}/\text{cm}^2$ 。

[0323] 接着,在 $1250^{\circ}\text{C}$ 以上 $1500^{\circ}\text{C}$ 以下、1小时以上5小时以下的条件下对所述成型体进行烧结(工序Y)。

[0324] 在本实施方式中,由于使用了所述含银稳定氧化锆粉末,因此烧结温度能够设定为 $1250\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 的低温。烧结温度更优选为 $1300^{\circ}\text{C}$ 以上 $1450^{\circ}\text{C}$ 以下,尤其优选为 $1350^{\circ}\text{C}$ 以上 $1400^{\circ}\text{C}$ 以下。烧结时的保持时长并不特别限定,例如,优选为大约1~5小时,更优选为1小时~3小时。烧结气氛可以是大气中或氧化气氛中。烧结在常压下进行即可,无需特意加压。

[0325] 需要说明的是,若所述含银稳定氧化锆粉末中有氧化银残留,则通过该烧结的工序(工序Y),将全部氧化银热分解成银。需要说明的是,烧结条件不同,可能会残留一部分(例如极少量)氧化银。

[0326] 综上,能够得到包含银颗粒以及氧化锆和稳定剂,所述银颗粒的平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以下,所述稳定氧化锆的平均晶粒粒径为 $0.35\mu\text{m}$ 以下,相对烧结密度为98%以上的含银氧化锆烧结体。

[0327] 以上,对本实施方式的氧化锆烧结体的制造方法进行了说明。

[0328] 实施例

[0329] 以下,结合实施例对本发明进行详细说明,只要不超出其主旨,本发明并不限于以下实施例。需要说明的是,在实施例和对比例中的含银稳定氧化锆粉末和含银氧化锆烧结体中,相对于锆,含有1~3质量%(通过下式(X)计算)的铅作为不可避免的杂质。

[0330] <式(X)>

[0331]  $([\text{氧化铪的质量}]/([\text{氧化锆的质量}]+[\text{氧化铪的质量}])) \times 100(\%)$

[0332] 以下实施例中所示的各成分的含量的最大值、最小值与其他成分的含量无关,应视为本发明的优选最小值、优选最大值。

[0333] 并且,以下实施例中所示的测定值的最大值、最小值与各成分的含量(组成)无关,应视为本发明的优选最小值、最大值。

[0334] [含银稳定氧化锆粉末的制备]

[0335] (实施例1)

[0336] 将213g 25质量%硫酸钠水溶液和450g以 $\text{ZrO}_2$ 计为16质量%的氯化锆水溶液(酸浓度:1N)分别加热至95°C(工序1)。

[0337] 然后,将加热后的水溶液彼此接触2分钟,使得混合液中的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 质量比例达到0.50(工序2)。

[0338] 接着,将得到的含碱式硫酸锆的反应液在95°C下保持4小时并熟化,得到了碱式硫酸锆(工序3)。

[0339] 接着,将熟化后的溶液冷却至室温后,添加以 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 计为10质量%的氯化钇水溶液并均匀混合,以使 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 达到3.2mol%(工序4)。

[0340] 接着,在得到的混合溶液中添加25质量%氢氧化钠水溶液,以进行中和,直至pH达到13以上,生成了氢氧化物沉淀(工序5)。

[0341] 具体地,采用结合图1描述的装置进行了上述操作。

[0342] 将得到的氢氧化物沉淀进行了过滤和充分水洗。将得到的氢氧化物在大气中在1000°C(烧制温度)下热处理4小时,得到了未粉碎的稳定氧化锆(氧化钇稳定氧化锆粉末)(工序6)。

[0343] 在得到的未粉碎的稳定氧化锆中,加入氧化银粉末(三津和化学药品公司制造,产品名称:氧化银(I),平均粒径:20 $\mu\text{m}$ ),添加量相对于稳定氧化锆为1质量%,再加入一级颗粒的平均粒径为0.1 $\mu\text{m}$ 的氧化铝粉末,添加量相对于稳定氧化锆为0.5质量%,并在以水为分散介质的湿式球磨机中粉碎混合了40小时(工序7)。粉碎使用了 $\phi$  5mm氧化锆珠。将粉碎后得到的氧化锆浆料在110°C下进行干燥,得到了实施例1所述的含银稳定氧化锆粉末。

[0344] (实施例2至实施例5)

[0345] 除将氧化银的添加量改为如表1所述,且不添加氧化铝粉末,并将烧制温度改为850°C以外,以与实施例1相同的方式得到了实施例2至5的含银稳定氧化锆粉末。

[0346] (实施例6)

[0347] 除不添加氧化铝粉末,并将烧制温度改为1150°C以外,以与实施例1相同的方式得到了实施例6的含银稳定氧化锆粉末。

[0348] (实施例7)

[0349] 除不添加氧化铝粉末,并将烧制温度改为830°C以外,以与实施例1相同的方式得到了实施例7的含银稳定氧化锆粉末。

[0350] (实施例8)

[0351] 与实施例3的含银稳定氧化锆粉末相同的粉末即为实施例8的含银稳定氧化锆粉末。

[0352] (实施例9至实施例10)

[0353] 除将 $Y_2O_3$ 的添加量改为如表1所述,并将烧制温度改为 $850^{\circ}C$ 以外,以与实施例1相同的方式得到了实施例9至10的含银稳定氧化锆粉末。

[0354] (实施例11)

[0355] 除不添加氯化钇水溶液,转而添加以 $Er_2O_3$ 计为10质量%的氯化铈水溶液以使 $Er_2O_3$ 达到3.2mol%,并将烧制温度改为 $850^{\circ}C$ 以外,以与实施例1相同的方式得到了实施例11的含银稳定氧化锆粉末。

[0356] (实施例12)

[0357] 除不添加氯化钇水溶液,转而添加以 $CeO_2$ 计为12质量%的氯化铈水溶液以使 $CeO_2$ 达到12mol%,并将氧化铝粉末的添加量改为0.25质量%以外,以与实施例1相同的方式得到了实施例12的含银稳定氧化锆粉末。

[0358] (实施例13)

[0359] 除不添加以 $Y_2O_3$ 计为10质量%的氯化钇水溶液以使 $Y_2O_3$ 达到3.2mol%,转而添加氯化钇水溶液以使 $Y_2O_3$ 达到0.9mol%,并添加以CaO计为2.1mol%的碳酸钙( $CaCO_3$ ),且不添加氧化铝粉末,并将烧制温度改为 $950^{\circ}C$ 以外,以与实施例1相同的方式得到了实施例13的含银稳定氧化锆粉末。

[0360] (实施例14)

[0361] 除将氧化铝粉末的添加量改为20质量%,并将烧制温度改为 $850^{\circ}C$ 以外,以与实施例1相同的方式得到了实施例14的含银稳定氧化锆粉末。

[0362] (对比例1)

[0363] 将213g 25质量%硫酸钠水溶液和450g以 $ZrO_2$ 计为16质量%的氯化锆水溶液(酸浓度:1N)分别加热至 $95^{\circ}C$ (工序1)。

[0364] 然后,将加热后的水溶液彼此接触2分钟,使得混合液中的 $SO_4^{2-}/ZrO_2$ 质量比例达到0.50(工序2)。

[0365] 接着,将得到的含碱式硫酸锆的反应液在 $95^{\circ}C$ 下保持4小时并熟化,得到了碱式硫酸锆(工序3)。

[0366] 接着,将熟化后的溶液冷却至室温后,添加以 $Y_2O_3$ 计为10质量%的氯化钇水溶液并均匀混合,以使 $Y_2O_3$ 达到3.2mol%(工序4)。

[0367] 接着,在得到的混合溶液中添加25质量%氢氧化钠水溶液,以进行中和,直至pH达到13以上,生成了氢氧化物沉淀(工序5)。

[0368] 具体地,采用结合图1描述的装置进行了上述操作。

[0369] 将得到的氢氧化物沉淀进行了过滤和充分水洗。将得到的氢氧化物在大气中在 $850^{\circ}C$ (烧制温度)下热处理4小时,得到了未粉碎的稳定氧化锆(氧化钇稳定氧化锆粉末)(工序6)。

[0370] 在得到的未粉碎的稳定氧化锆中加入银粉末(三津和化学药品公司制造,产品名称:银(粒),粒径:2~4 $\mu m$ ),添加量相对于稳定氧化锆为1质量%,并在以水为分散介质的湿式球磨机中粉碎混合了40小时(工序7)。粉碎使用了 $\phi$  5mm氧化锆珠。将粉碎后得到的氧化锆浆料在 $110^{\circ}C$ 下进行干燥,得到了实施例1的含银稳定氧化锆粉末。

[0371] (对比例2)

[0372] 将三津和化学药品公司制造的银(粉末)(~525mesh)99%在 $400^{\circ}C$ 下热处理了2小

时。从而增大了粒径。除使用得到的银粉末以外,以与实施例3相同的方式得到了对比例2的含银稳定氧化锆粉末。

[0373] [含银稳定氧化锆粉末的组成测定]

[0374] 使用ICP-AES (“ULTIMA-2” HORIBA制造)对实施例、对比例的含银稳定氧化锆粉末的组成(以氧化物计)进行了分析。结果在表1中示出。

[0375] [含银稳定氧化锆粉末中的银颗粒和/或氧化银颗粒的粒径的测定]

[0376] 用SEM“Phenom Pro-x”(Phenom world公司制造)获取了实施例、对比例的含银稳定氧化锆粉末的COMPO图像。使用图像分析软件“Image-Pro”(Media Cybernetics公司制造),测定了氧化银颗粒或银颗粒的海伍德直径。具体地,在图像分析软件上手动勾勒(描画)银颗粒的轮廓,测量所勾勒的银颗粒的面积,并转换为海伍德直径。总共测量了10个海伍德直径,并计算出平均粒径。结果在表1中示出。

[0377] [含银稳定氧化锆粉末的比表面积测定]

[0378] 使用比表面积计(“Macisorb”MOUNTECH制造),通过BET法测定了实施例、对比例的含银稳定氧化锆粉末的比表面积。结果在表1中示出。

[0379] [含银稳定氧化锆粉末的粒径 $D_{50}$ 的测定]

[0380] 将0.15g实施例、对比例的含银稳定氧化锆粉末和40ml的0.2%六偏磷酸钠水溶液放入50ml烧杯中,在超声波均质机“Sonifier-S-450D”(日本Emerson株式会社)中分散5分钟后,放入装置(激光衍射式粒径分布测定装置(“SALD-2300”日本岛津制作所制造))中进行了测定。结果在表1中示出。

[0381] [含银稳定氧化锆粉末的细孔容积的测定]

[0382] 使用细孔分布测定装置(“Autopore IV9500”Micromeritics制造),通过压汞法得到了实施例、对比例的氧化锆粉末的细孔分布。测定条件如下所述:

[0383] <测定条件>

[0384] 测定装置:细孔分布测定装置(Micromeritics制造的Autopore IV9500);

[0385] 测定范围:0.0036 ~ 10.3 $\mu\text{m}$ ;

[0386] 测定点数:120点;

[0387] 水银接触角:140degrees;

[0388] 水银表面张力:480dyne/cm。

[0389] 使用得到的细孔分布,求出了10nm以上0.5 $\mu\text{m}$ 以下的范围内的峰顶直径、细孔容积以及细孔分布宽度。结果在表1中示出。

[0390] 其中,细孔分布宽度是指log微积分细孔容积为0.1ml/g以上的峰的宽度。

[0391] [氧化锆烧结体的制备]

[0392] 首先,通过冷等静压技术(CIP),得到了实施例、对比例的氧化锆粉末的成型体。成型压力为2t/cm<sup>2</sup>。

[0393] 此时,根据下述求出了成型体的相对成型密度。结果在表2中示出。

[0394] 接着,在表2所述的“烧结温度”下在2小时的条件下将所述成型体进行烧结,得到了含银氧化锆烧结体。

[0395] 需要说明的是,对比例3的含银氧化锆烧结体是将对比例2的含银稳定氧化锆粉末在烧结温度1550°C下进行烧结所得的含银氧化锆烧结体。如对比例2的含银稳定氧化锆粉

末,当银颗粒较大时,要实现致密化需要在1550°C下进行烧结,但对于将对比例2的含银稳定氧化锆粉末在烧结温度1550°C下烧结而成的对比例3的含银氧化锆烧结体,由于提高了烧结温度,因此抗水热老化性较差。

[0396] <相对烧结密度>

[0397] 所述相对烧结密度是指用下式(1)表示的相对烧结密度:

[0398] 相对烧结密度(%) = (烧结密度/理论烧结密度) × 100 · · · (1)。

[0399] 其中,理论烧结密度(记为 $\rho_0$ )是通过下式(2-1)计算的值:

[0400]  $\rho_0 = (100+Y+Z) / [(100/\rho_z) + (Y/3.987) + (Z/10.49)]$  · · · (2-1)。

[0401] 其中,Y为氧化铝浓度(重量%),Z为银浓度(重量%)。在使用氧化银作为原料时,根据式(2-2)计算银浓度(重量%):

[0402]  $Z = [107.868 \times \text{氧化银浓度(重量\%)}] / (231.736 \times 2)$  · · · (2-2)。

[0403]  $\rho_z$ 是通过下式(2-3)计算的值:

[0404]  $\rho_z = [124.25(100-X) + [\text{稳定剂的分子量}] \times X] / 150[150.5(100+X)A^2C]$  · · · (2-3)。

[0405] 其中,若所述稳定剂为 $Y_2O_3$ ,则所述稳定剂的分子量为225.81,若所述稳定剂为 $Er_2O_3$ ,则所述稳定剂的分子量为382.52,若所述稳定剂为 $Yb_2O_3$ ,则所述稳定剂的分子量为394.11。

[0406] 另外,X为稳定剂浓度(摩尔%)。并且,A和C分别为通过下式(2-4)和(2-5)计算的值:

[0407]  $A = 0.5080 + 0.06980X / (100+X)$  · · · (2-4);

[0408]  $C = 0.5195 - 0.06180X / (100+X)$  · · · (2-5)。

[0409] 在式(1)中,理论烧结密度根据粉末组成的不同而变化。

[0410] 例如,若氧化钇含量为2mol%,则含氧化钇的氧化锆的理论烧结密度为6.117g/cm<sup>3</sup>,若氧化钇含量为3mol%,则含氧化钇的氧化锆的理论烧结密度为6.098g/cm<sup>3</sup>,若氧化钇含量为5.5mol%,则含氧化钇的氧化锆的理论烧结密度为6.051g/cm<sup>3</sup>(若 $Al_2O_3=0$ 重量%)。

[0411] 若稳定剂为 $Sc_2O_3$ ,则 $\rho_z$ 为通过下式(3)计算的值:

[0412]  $\rho_z = -0.0402(\text{Sc}_2\text{O}_3\text{的摩尔浓度}) + 6.1294$  · · · (3)。

[0413] 若稳定剂为CaO,则 $\rho_z$ 为通过下式(3-1)计算的值:

[0414]  $\rho_z = -0.0400(\text{CaO的摩尔浓度}) + 6.1700$  · · · (3-1)。

[0415] 另外,包含着色剂时的理论烧结密度(记为 $\rho_1$ )为:

[0416]  $\rho_1 = 100 / [(Z/V) + (100-Z)/\rho_0]$  · · · (2-5)。

[0417] 另外,Z为着色剂浓度(重量%),V为着色剂理论密度(g/cm<sup>3</sup>)。

[0418] 着色剂理论密度为: $Fe_2O_3$ 为5.24g/cm<sup>3</sup>, $ZnO$ 为5.61g/cm<sup>3</sup>, $MnO_2$ 为5.03g/cm<sup>3</sup>, $CoO$ 为6.10g/cm<sup>3</sup>, $Cr_2O_3$ 为5.22g/cm<sup>3</sup>, $TiO_2$ 为4.23g/cm<sup>3</sup>, $Tb_4O_7$ 为7.80g/cm<sup>3</sup>, $CuO$ 为6.31g/cm<sup>3</sup>, $V_2O_5$ 为3.36g/cm<sup>3</sup>。

[0419] 另外,烧结密度通过阿基米德法进行测量。

[0420] <相对成型密度>

[0421] 相对成型密度(%) = (成型密度/理论烧结密度) × 100 · · · (4)

[0422] 其中,理论烧结密度(记为 $\rho_0$ )是通过上式(2-1)计算的值。

[0423] [含银氧化锆烧结体中的银颗粒的粒径]

[0424] 对实施例、对比例的烧结体表面进行研磨和抛光使含银的部分暴露出来,用SEM“Phenom Pro-x”(Phenom world公司制造)获取了COMPO图像。使用图像分析软件“Image-Pro”(Media Cybernetics公司制造),测定了银颗粒的海伍德直径。具体地,在图像分析软件上手动勾勒(描画)银颗粒的轮廓,测量勾勒的银颗粒的面积,并转换为海伍德直径。总共测量了100个海伍德直径,计算出银颗粒的平均粒径。结果在表2中示出。

[0425] [含银氧化锆烧结体中的稳定氧化锆的平均晶粒粒径]

[0426] 如下所述求出了实施例、对比例的氧化锆烧结体中的稳定氧化锆的晶粒粒径。结果在表2中示出。

[0427] 获取了通过扫描电子显微镜观察得到的烧结体样品的SEM观察图。SEM观察用样品基于JIS R1633进行了调整。SEM观察图设为1个视场中晶粒个数为150个以上。在SEM观察图中绘制任意大小的矩形,并计算出该矩形边上和对角线上存在的颗粒的个数。在实施例、对比例中,以30,000倍的倍率,绘制了 $3.497\mu\text{m} \times 2.375\mu\text{m}$ 的矩形。矩形的每一边均设定为视场的八成以上的长度。根据颗粒的个数以及矩形的四边和对角线的长度计算出平均晶粒粒径。

[0428] 具体地,根据下式算出了平均晶粒粒径:

[0429] (平均晶粒粒径) =  $\{[X/(x1+x2)]+[Y/(y1+y2)]+[D/(d1+d2)]\} \times 2/3$ 。

[0430] 需要说明的是,式中,X、x1、x2、Y、y1、y2、D、d1、d2表示如下:

[0431] X( $\mu\text{m}$ ):矩形长边的长度;

[0432] Y( $\mu\text{m}$ ):矩形短边的长度;

[0433] D( $\mu\text{m}$ ):矩形对角线的长度;

[0434] x1(个):一条长边上的颗粒个数;

[0435] x2(个):另一长边上的颗粒个数;

[0436] y1(个):一条短边上的颗粒个数;

[0437] y2(个):另一短边上的颗粒个数;

[0438] d1(个):一条对角线上的颗粒个数;

[0439] d2(个):另一对角线上的颗粒个数。

[0440] 在各级别各进行3个视场的相同操作,将3个视场的平均晶粒粒径作为最终的平均晶粒粒径。结果在表2中示出。

[0441] 需要说明的是,测定前,对烧结体样品进行镜面抛光后,通过实施热蚀刻处理进行了预处理。镜面抛光是用平面磨床磨削烧结体表面后,在镜面抛光装置中依次用平均粒径为 $9\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 的金刚石磨粒进行了抛光。

[0442] [含银氧化锆烧结体在 $134^\circ\text{C}$ 、 $0.3\text{MPa}$ 下水热处理15小时后的单斜晶相率]

[0443] 首先,将由上得到的实施例、对比例的含银氧化锆烧结体在 $134^\circ\text{C}$ 、绝对压力 $0.3\text{MPa}$ (水中气氛下)下水热处理了15小时。然后,求出了水热处理后的含银氧化锆烧结体的晶相中包含的单斜晶相率。

[0444] 对水热处理后的实施例、对比例的含银氧化锆烧结体进行镜面抛光,求出了晶相中包含的单斜晶相率。镜面抛光是用平面磨床磨削烧结体表面后,在镜面抛光装置中依次用平均粒径为 $9\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 的金刚石磨粒进行了抛光。结果在表2中示出。

[0445] 具体地,各实施例、对比例的含银氧化锆烧结体的单斜晶相率按照以下[晶相的鉴

定]求出。

[0446] [晶相的鉴定]

[0447] 使用X射线衍射装置(“RINT2500”Rigaku公司制造),得到了含银氧化锆烧结体的X射线衍射光谱。测定条件如下所述:

[0448] <测定条件>

[0449] 测定装置:X射线衍射装置(Rigaku公司制造,“RINT2500”);

[0450] 线源:CuK $\alpha$ 线源;

[0451] 取样间隔:0.02°;

[0452] 扫描速度:2 $\theta$ =1.0°/分;

[0453] 发散狭缝(DS):1°;

[0454] 发散纵向限制狭缝:5mm;

[0455] 散射狭缝(SS):1°;

[0456] 光接收狭缝(RS):0.3mm;

[0457] 单色光接收狭缝:0.8mm;

[0458] 管电压:50kV;

[0459] 管电流:300mA;

[0460] 扫描速度:2 $\theta$ =26~36°:4°/分;

[0461] 2 $\theta$ =72~76°:1°/分。

[0462] 然后,根据X射线衍射光谱,进行了晶相的鉴定。含银氧化锆烧结体中所含的晶相的各相率用以下计算式求出:

[0463] 单斜晶相率(%) =  $(I_m(111) + I_m(11-1)) / (I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(101) + I_c(111)) \times 100$ ;

[0464] 正方晶相率(%) =  $(100\% - \text{单斜晶相}(\%)) \times ((I_t(004) + I_t(220)) / (I_t(004) + I_t(220) + I_c(004))) \times 100$ ;

[0465] 立方晶相率(%) =  $(100\% - \text{单斜晶相}(\%)) \times (I_c(004) / (I_t(004) + I_t(220) + I_c(004))) \times 100$ 。

[0466] 其中, $I_m(111)$ 为单斜晶相的(111)的衍射强度, $I_m(11-1)$ 为单斜晶相的(11-1)的衍射强度。

[0467]  $I_t(101)$ 为正方晶相的(101)的衍射强度, $I_t(220)$ 为正方晶相的(220)的衍射强度, $I_t(004)$ 为正方晶相的(004)的衍射强度。

[0468]  $I_c(004)$ 为立方晶相的(004)的衍射强度, $I_c(111)$ 为立方晶相的(111)的衍射强度。

[0469] 在XRD光谱中2 $\theta$ =26~36°附近进行了氧化锆的单斜晶相与正方晶相和立方晶相的辨别。在XRD光谱中2 $\theta$ =72~76°附近进行了正方晶相与立方晶相的辨别。立方晶相可能会因稳定剂的添加量和生产工艺而发生变形,峰位置也可能发生偏移,但在本实施例中将正方晶相的(004)与(220)之间的峰视为立方晶相的峰并进行了计算。

[0470] [韧性]

[0471] 按照如下方法求出由上得到的实施例、对比例的含银氧化锆烧结体的韧性。

[0472] 在根据IF法的韧性测定中载重为30kgf(294.2N),按照JIS R1607(精细陶瓷室温

断裂韧性试验方法)的方法进行。使用维氏硬度计,选出压痕形状为四边形的7个压痕,并求出其韧性,将其中除数值最小和数值最大的压痕以外的5个压痕的韧性的平均值作为韧性值。但是,如果压痕的裂纹没有延伸,则测定的压痕无效,采用从四边形前端部延伸出四处龟裂的压痕。

[0473] 各韧性值通过下式计算:

$$[0474] \quad Kc = 0.018 \times Hv \times a^{0.5} \times [(c-a)/a]^{-0.5} \times (Hv/E)^{-0.4}。$$

[0475] Kc、Hv、a、c、E含义如下。求解a、c时的X、Y轴的压痕长度、X、Y轴的裂纹长度参照图2所示:

[0476] Kc:韧性值[MPa·m<sup>0.5</sup>]

[0477] Hv:维氏硬度[GPa]

[0478] a:X、Y轴的压痕长度的平均值的一半[μm]

[0479] c:X、Y轴的裂纹长度的平均值的一半[μm]

[0480] E:杨氏模量[GPa]

[0481] 维氏硬度按照JIS R 1610(精细陶瓷的硬度试验方法)求出。维氏硬度通过下式计算:

$$[0482] \quad Hv = 0.001854 \times [F/d^2Sv]。$$

[0483] F、d含义如下。求解d时的X轴压痕长度和Y轴压痕长度参照图2所示:

[0484] Hv:维氏硬度[GPa];

[0485] F:试验力[N];

[0486] d:X轴压痕长度和Y轴压痕长度的平均值[mm]。

[0487] 杨氏模量使用了作为普通氧化钇稳定氧化锆的值而为人所知的210GPa。

[0488] [3点弯曲强度]

[0489] 以JIS R 1601的3点弯曲强度为基准对由上得到的实施例、对比例的含银氧化锆烧结体的3点弯曲强度进行了测定。结果在表2中示出。

[0490] 表1

区别	银的原料		稳定剂				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	粉末特性					
	种类	添加量 [wt%]	种类①	添加量① [mol%]	种类②	添加量② [mol%]	添加量 [wt%]	银粒径 [μm]	S.A. [m <sup>2</sup> /g]	D <sub>50</sub> [μm]	峰顶直径 [nm]	细孔分布宽度[nm]	细孔容积 [mL/g]
实施例1	Ag <sub>2</sub> O	1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0.5	0.34	17.7	0.35	82	53	0.29
实施例2	Ag <sub>2</sub> O	0.025	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	0.17	31.2	0.55	43	54	0.30
实施例3	Ag <sub>2</sub> O	4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	0.38	35.7	1.20	74	106	0.40
[0491] 实施例4	Ag <sub>2</sub> O	16	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	0.33	30.9	0.46	61	113	0.36
实施例5	Ag <sub>2</sub> O	20	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	0.41	32.1	0.54	82	100	0.33
实施例6	Ag <sub>2</sub> O	1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	0.21	9.1	0.60	186	185	0.20
实施例7	Ag <sub>2</sub> O	1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	0.25	36.8	0.54	41	45	0.35
实施例8	Ag <sub>2</sub> O	4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	0.38	35.7	1.20	74	106	0.40
实施例9	Ag <sub>2</sub> O	1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.65	-	-	0.5	0.19	32.0	0.63	44	65	0.39
实施例10	Ag <sub>2</sub> O	1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.6	-	-	0.5	0.25	32.7	0.55	65	57	0.29
实施例11	Ag <sub>2</sub> O	1	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0.5	0.22	30.5	0.55	74	69	0.39
实施例12	Ag <sub>2</sub> O	1	CeO <sub>2</sub>	12	-	-	0.25	0.39	14.8	0.34	83	50	0.29
实施例13	Ag <sub>2</sub> O	1	CaO	2.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	0	0.28	23.9	0.59	48	46	0.35
实施例14	Ag <sub>2</sub> O	1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	20	0.15	26.9	0.39	69	73	0.37
对比例1	Ag	4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	1342	34.0	-	-	-	-
对比例2	Ag	4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	-	-	0	54	35.1	0.39	70	115	0.36

[0492] 表2

[0493]

区别	烧结体特性							
	烧结温度 [°C]	相对密度 [%]	银颗粒的 粒径 [μm]	晶粒粒径 [μm]	水热老化前 的 m 比例 [%]	水热老化后 的 m 比例 [%]	断裂韧性值 [MPa · m <sup>0.5</sup> ]	抗弯强度 [MPa]
实施例1	1400	99.7	0.28	0.21	未检出	5.5	5.3	895
实施例2	1300	99.2	0.15	0.11	未检出	0.3	5.1	990
实施例3	1400	98.9	0.46	0.19	未检出	8.5	5.5	987
实施例4	1400	98.2	0.26	0.26	未检出	7.9	6.0	913
实施例5	1450	98.2	0.33	0.28	未检出	11.8	5.6	821
实施例6	1500	99.6	0.31	0.31	未检出	77.1	5.2	976
实施例7	1400	99.5	0.32	0.17	未检出	3.8	5.1	1010
实施例8	1500	99.5	0.25	0.34	未检出	79.5	5.1	1073
实施例9	1300	99.8	0.18	0.19	0.6	14.6	18.3	1121
实施例10	1350	99.6	0.18	0.19	未检出	0.2	5.1	605
实施例11	1350	99.4	0.30	0.22	未检出	1.0	5.5	1015
实施例12	1350	99.6	0.28	0.34	未检出	0.4	20.1	609
实施例13	1350	99.4	0.26	0.11	0.4	7.2	15.9	1050
实施例14	1500	99.7	0.24	0.32	未检出	3.0	5.3	1005
对比例1	未能成型，无法评价。							
对比例2	1500	97.8	11.77	0.25	未检出	33.7	无法测定	513
对比例3	1550	99.2	13.53	0.53	未检出	92.5	无法测定	478

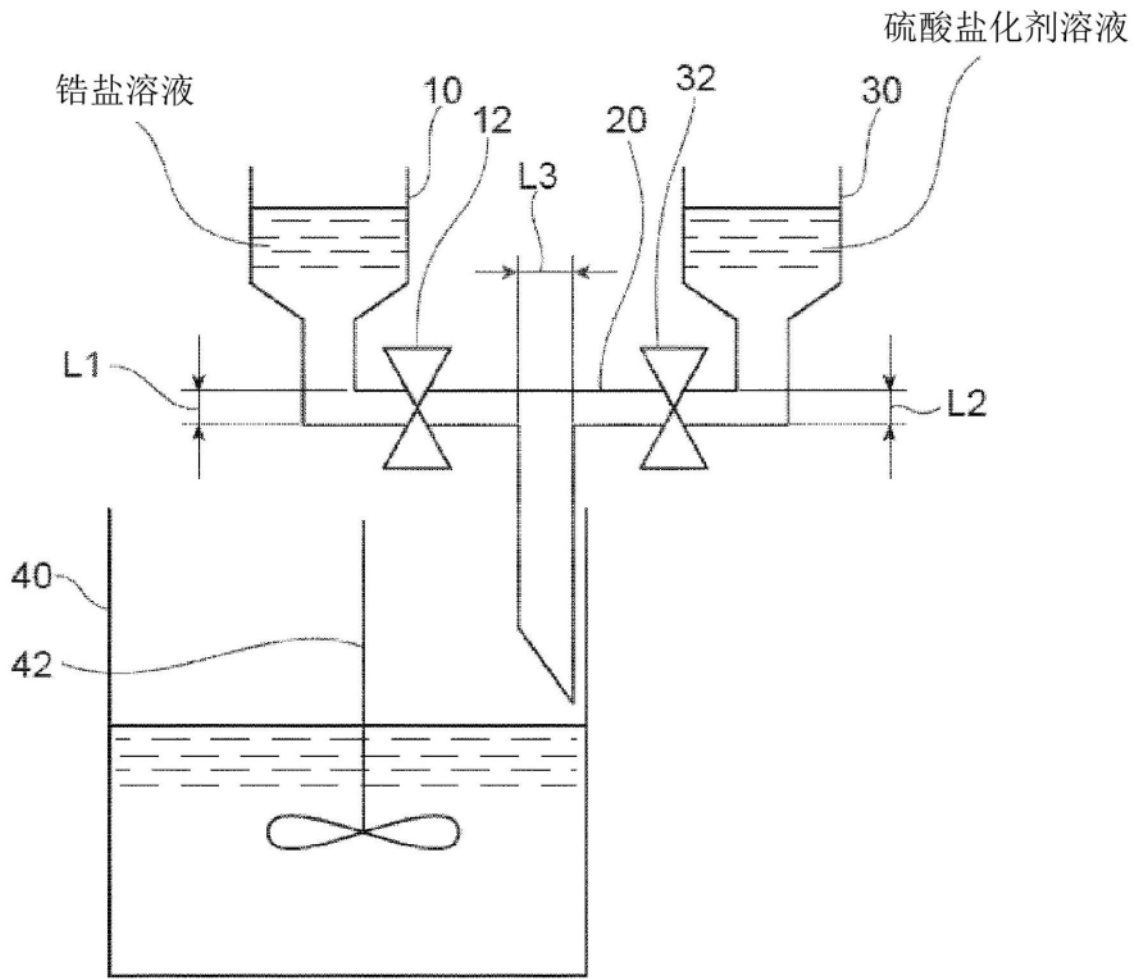


图1

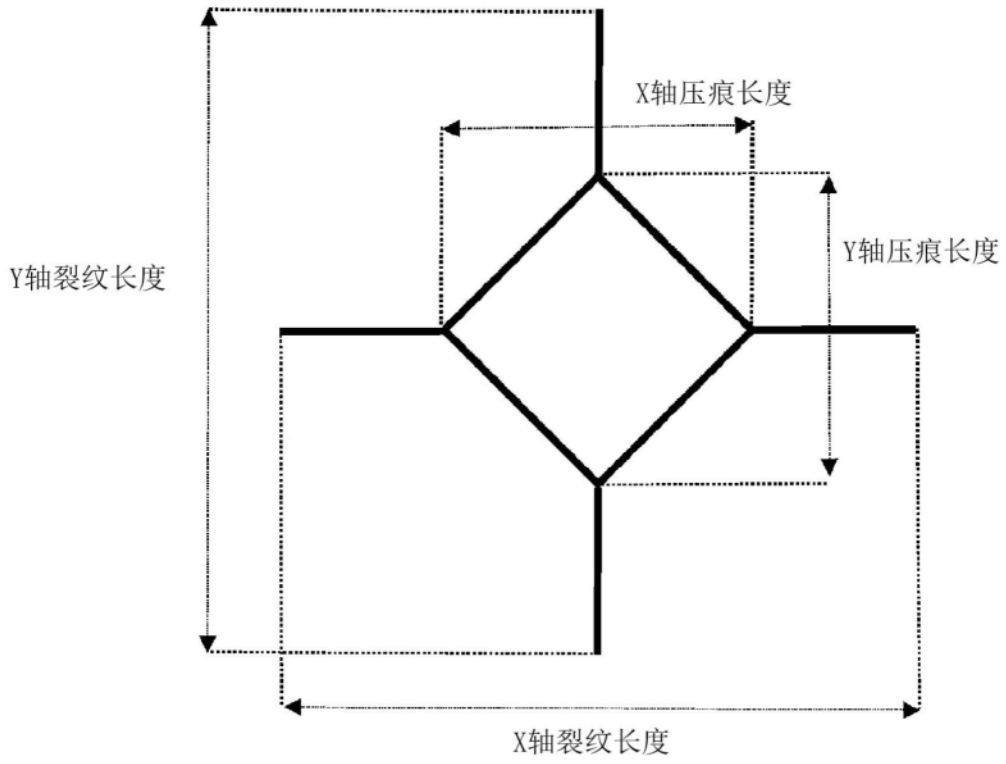


图2