

(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2004-269331

(P2004-269331A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int.Cl.⁷

C O 1 G 25/02

C O 1 G 25/00

C O 4 B 35/48

F I

C O 1 G 25/02

C O 1 G 25/00

C O 4 B 35/48

テーマコード (参考)

4 G O 3 1

4 G O 4 8

C

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-65239 (P2003-65239)

(22) 出願日 平成15年3月11日 (2003.3.11)

(71) 出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太

(74) 代理人 100098257

弁理士 佐木 啓二

(74) 代理人 100117112

弁理士 秋山 文男

(74) 代理人 100117123

弁理士 田中 弘

(74) 代理人 100076923

弁理士 箕浦 繁夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 易焼結性正方晶ジルコニア粉末およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低温焼結性を有し、得られる焼結体が曲げ強さ、靱性、耐蝕性に優れたジルコニア粉末を提供する。

【解決手段】 結晶子径が20nm以下、比表面積が6～20m²/g、平均二次粒子径が0.1～0.8μmである正方晶ジルコニア粉末。正方晶ジルコニアを単斜晶率が50%以上になるまで湿式粉碎または乾式粉碎し、500～1000℃で二次仮焼することにより単斜晶を正方晶に変態させることを特徴とする正方晶ジルコニア粉末の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶子径が 20 nm 以下、比表面積が $6 \sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ 、および平均二次粒子径が $0.1 \sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ である正方晶ジルコニア粉末。

【請求項 2】

Y_2O_3 および／または Yb_2O_3 を $2 \sim 5$ モル% 含み、 Al_2O_3 を $0 \sim 1.0$ 重量% 含み、残部が ZrO_2 である請求項 1 記載の正方晶ジルコニア粉末。

【請求項 3】

正方晶ジルコニアを単斜晶率が 50% 以上になるまで湿式粉碎または乾式粉碎し、 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ で二次仮焼することにより単斜晶を正方晶に変態させることを特徴とする正方晶ジルコニア粉末の製造方法。 10

【請求項 4】

正方晶ジルコニアが、水溶性塩類を用いて共沈法または加水分解法を行うことにより、共沈水酸化物または水和ジルコニアゾル水酸化物共沈物を得たのち、得られた共沈水酸化物または水和ジルコニアゾル水酸化物共沈物を $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ で一次仮焼することにより得られたものである請求項 3 記載の正方晶ジルコニア粉末の製造方法。

【請求項 5】

請求項 3 または 4 記載の製造方法により得られた正方晶ジルコニア粉末を単斜晶に変態させることなく二次粉碎し、造粒、二次乾燥する正方晶ジルコニア粉末の製造方法。

【請求項 6】

正方晶ジルコニア粉末を造粒、二次乾燥する際に、有機バインダーを添加することを特徴とする請求項 5 記載の正方晶ジルコニア粉末の製造方法。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低温焼結性を有する正方晶ジルコニアの原料粉末およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、実用性のある正方晶ジルコニア焼結用原料を得るためには、仮焼温度を 1000°C 前後まで上げる必要があった。より低温度で仮焼した場合は、その結晶子も小さく、そのために低温仮焼の原料で成形したグリーン体は焼結時に再結晶しやすく、焼結温度の低下が見込める。しかし、反面粒子径が非常に小さいために凝集性が大きく、成形したグリーン体の密度が低くなり、焼結しても収縮率が大きく、また均一に成形できないため焼結体に局部的な気泡の増大、変形、割れが生じ良好な焼結体を得られず、種々の成分がその粉体の表面に吸着しているため灼熱減量 (Ignited loss) も大きく実用には供しえないものであった。そのために焼結体用の粉末は、その比表面積が $6 \sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ 、沈降法などで測定される二次粒子径は 0.1 から $1\text{ }\mu\text{m}$ 、透過型電子顕微鏡で観察される一次粒子径は 50 nm から 100 nm 、その結晶子径も $25\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ であった。このためにこれらの原料粉末を成形して焼結する場合の焼結温度は加圧しない通常の焼結では最低でも $1350 \sim 1400^\circ\text{C}$ が必要であった。 30 40

【0003】

一般的にセラミックス原料の場合物理的な壊砕、粉碎により得られる粉末はミクロンオーダーまでといわれており、サブミクロンオーダーの粉末を得るためには化学的合成が必要といわれている。化学的合成法で作成した粉末も、その仮焼後に粉碎工程を入れている場合が多いが、これは大きな一次粒子を壊砕するのではなく、部分的に物理的・化学的に結合又は凝集している粒子間をほぐす程度の工程であり、そのため幾等粉碎しても粉末の比表面積は精々 10% ほど増大するに過ぎない。特に正方晶ジルコニア、部分安定化ジルコニアの場合、粉碎により変態し単斜晶が増大するので、特にその条件は緩やかにして変態しないように注意しているのが一般的である。 50

【0004】

また、成形性および焼結性に優れたジルコニア粉末を得るため、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以下の水和ジルコニアゾルを $800\sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲で仮焼して所定のBET比表面積の粉末を得、粒径中央値が $0.3\sim 1\mu\text{m}$ または $1\sim 2\mu\text{m}$ になるまで粉碎してジルコニア粉末を得ることが開示されている（特許文献1参照）。しかし、粉碎により単斜晶が増加するため、焼結の際、単斜晶から正方晶への再変態が起こり、そのために体積変化により、微細なクラックやポアの発生や、寸法精度が悪化するという問題があった。

【0005】

また、水和ジルコニアゾルとイットリウム化合物とからなる混合溶液を乾燥し、 $750\sim 1150^\circ\text{C}$ の温度で仮焼してジルコニア粉末を得、ジルコニア粉末を水溶液と混合してpHが7以下または9以上のジルコニアスラリーとして、湿式粉碎することが開示されている（特許文献2参照）。しかし、この条件で粉碎を行なっても、単斜晶率および結晶子径の制御はできず、結果的に焼結性に劣るものとなっていた。

【0006】

以上のように、実用性のある低温焼結性のジルコニア粉末はこれまで存在していなかった。その焼結温度はより低いとその経済性が向上するほか、焼結体の結晶粒子径が小さくなり、正方晶ジルコニア焼結体としての曲げ強さ、靱性、耐蝕性がより優れたものになるため、低温焼結性のジルコニア粉末が切望されている。

【0007】

【特許文献1】

特開平5-193948号公報

【特許文献2】

特開2000-185919号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低温焼結性を有し、得られる焼結体が曲げ強さ、靱性、耐蝕性に優れた正方晶ジルコニア粉末を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するため、本発明では、過酷な条件の粉碎工程がその一次粒子の細断には及ばないがその結晶相が単斜晶に変態すること、すなわち粒子は細分化されないが、結晶相が細分化されることに着目し、アトリッションミルやビーズミル等で過剰粉碎して、その結晶相を正方晶から単斜晶へ $50\sim 90\%$ まで変態させ、これを再度、一次仮焼温度と同じか、それ以下の温度で二次仮焼して正方晶に戻して結晶子の小さい焼結性の良い焼結用ジルコニア原料粉末を製造できることを見出した。

【0010】

すなわち、本発明は結晶子径が 20nm 以下、比表面積が $6\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、平均二次粒子径が $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ である正方晶ジルコニア粉末に関する。

【0011】

正方晶ジルコニア粉末は、 Y_2O_3 （酸化イットリウム）および／または Yb_2O_3 （酸化イッテルビウム）を $2\sim 5$ モル％含み、 Al_2O_3 （酸化アルミニウム） $0\sim 1.0$ 重量％含み、残部が ZrO_2 （酸化ジルコニウム）であることが好ましい。

【0012】

本発明は、一次粉碎として、一次仮焼した正方晶ジルコニアを単斜晶率が 50% 以上になるまで湿式粉碎または乾式粉碎し、 $500\sim 1000^\circ\text{C}$ で二次仮焼することにより単斜晶を正方晶に変態させることを特徴とする正方晶ジルコニア粉末の製造方法に関する。

【0013】

正方晶ジルコニアが、水溶性塩類を用いて共沈法または加水分解法を行うことにより、共沈水酸化物または水和ジルコニアゾル水酸化物共沈物を得たのち、得られた共沈水酸化物または水和ジルコニアゾル水酸化物共沈物を $800\sim 1100^\circ\text{C}$ で一次仮焼することによ

10

20

30

40

50

り得られたものであることが好ましい。

【0014】

湿式粉碎または乾式粉碎をアトリションミル、ビーズミルまたはジェットミルを用いることにより行なうことが好ましい。

【0015】

また、得られた正方晶ジルコニア粉末を単斜晶に変態させることなく緩やかな二次粉碎をし、造粒、二次乾燥する正方晶ジルコニア粉末の製造方法に関する。

【0016】

正方晶ジルコニア粉末を造粒、二次乾燥する際に、有機バインダーを添加することが好ましい。

10

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明は、結晶子径が20 nm以下、比表面積が $6 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均二次粒子径が $0.1 \sim 0.8 \text{ }\mu\text{m}$ である正方晶ジルコニア粉末に関する。

【0018】

水溶性塩類から本発明の正方晶ジルコニア粉末を得る場合は、塩化物水溶液から水酸化物または水和ゾルを生成し、そののちに乾燥（0次乾燥）を行い、仮焼（一次仮焼）、正方晶から単斜晶への変態生成により結晶子を細分化するための粉碎（一次粉碎）を行なう。ついで、単斜晶に変態した結晶を再変態させて正方晶に戻すための仮焼（二次仮焼）を行ない、正方晶を単斜晶に変態させないように緩やかに粉碎（二次粉碎）することにより、本発明の正方晶ジルコニア粉末を得ることができる。

20

【0019】

また、市販の正方晶ジルコニアを使用して、本発明の正方晶ジルコニア粉末を得る場合は、正方晶ジルコニアを一次仮焼することなく、一次粉碎、二次仮焼、二次粉碎を行なうことにより、本発明の正方晶ジルコニア粉末を得ることができる。

【0020】

なお、湿式粉碎を行なったのちは、乾燥を行う。本発明では、一次粉碎のあとの乾燥を一次乾燥、二次粉碎のあとの乾燥を二次乾燥とする。

【0021】

本発明の正方晶ジルコニア粉末は、正方晶ジルコニアを単斜晶率が50%以上になるまで湿式粉碎または乾式粉碎で一次粉碎をし、500～1000℃で二次仮焼することにより単斜晶を正方晶に変態させることにより得られる。

30

【0022】

湿式粉碎または乾式粉碎により得られるジルコニア粉末の単斜晶率は、50%以上であり、60～80%がより好ましい。単斜晶率が50%より低いと正方晶の結晶が単斜晶に変態することによる結晶の細分化の程度が少なくなり結晶子が小さくなり難い傾向にある。

【0023】

一次粉碎の湿式粉碎または乾式粉碎の方法は特に限定されないが、アトリションミル、ビーズミルまたはジェットミルを用いることにより行うことが、粉碎による変態効率が高いという点から好ましい。

40

【0024】

また、二次仮焼は、500～1000℃で、一次仮焼温度より低い温度で、好ましくは、700～800℃で行う。500℃より低いと、正方晶へ変態する割合が小さくなり、1000℃より高いと、結晶子径が一次粉碎した前と同じかそれよりも大きくなる傾向にある。

【0025】

通常単斜晶－正方晶の変態温度は1100℃付近といわれているが、一つの粉末粒子内部の微細な結晶においては500℃程度でも変態し、700℃では完全に正方晶に戻せる。また、後述するように、本発明の製造方法において使用する正方晶ジルコニアを得るために、市販のジルコニア粉末を使用する場合、水溶性塩類を用いて正方晶ジルコニアを得る

50

場合のいずれの場合であっても、二次仮焼温度を高くすると折角小さくした結晶子が大きくなって、その効果が薄れるという理由から、二次仮焼温度は、一次仮焼温度より100℃以上低いことが好ましい。

【0026】

本発明の正方晶ジルコニア粉末を得るために用いる一次仮焼した正方晶ジルコニアは、水溶性塩類を用いて共沈法または加水分解法を行うことにより、共沈水酸化物または水和ジルコニアゾル水酸化物共沈物を得たのち、得られた共沈水酸化物または水和ジルコニアゾル水酸化物共沈物を800～1100℃で一次仮焼することにより得られたものであることが、工業的な大量生産を行なう上で、好ましい。この一次仮焼された粉末を一次粉碎により単斜晶を発現させて、しかるのちに二次仮焼により、結晶子の小さい易焼結性の正方晶ジルコニア粉末が得られる。 10

【0027】

本発明における水溶性塩類とは、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウムなどがあげられる。その他に水酸化ジルコニウムと酸（硫酸、塩酸、硝酸など）との混合物を使用してもよい。これらのなかでも、経済性、取り扱いの容易性、後処理の容易性から、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウムまたは水酸化ジルコニウムと塩酸または硝酸との混合物を用いるのが好ましい。

【0028】

また、その他の水溶性塩類として、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、酢酸イットリウム、塩化イッテルビウム、硝酸イッテルビウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムなどがあげられる。これらのなかでも、経済性、取り扱いの容易性、後処理の容易性の点で、塩化イットリウム、塩化イッテルビウム、塩化アルミニウムを含むことが好ましい。 20

【0029】

共沈法とは、水溶性のジルコニウム塩類、およびその他の水溶性の塩類を水に溶解して混合溶液を作製したのち、得られた水溶性塩類の混合溶液を中和共沈して複合水酸化物として、共沈水酸化物を得る方法をいう。

【0030】

加水分解法とは、水溶性のジルコニウム塩類、およびその他の水溶性の塩類を水に溶解して混合溶液を作製したのち、得られた水溶性塩類の混合溶液を加熱して加水分解し、ジルコニウム塩類を水和ジルコニアとした後、中和処理を行い、水和ジルコニアゾル水酸化物共沈物を得る方法をいう。 30

【0031】

得られた共沈水酸化物、水和ジルコニアゾル水酸化物共沈物は、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウムをそれぞれ単独もしくはこれらの混合物からなり、酸化イットリウム、水酸化イットリウム、酸化セリウムおよび／または水酸化セリウム、酸化イッテルビウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどを含む有してもよい。

【0032】

正方晶ジルコニアを得るのに際し、酸化ジルコニウムとその他の成分を混合して複合物とする方法としては、水溶性ジルコニウム塩類およびその他の水溶性塩類を水に溶解して混合溶液を作製したのち、加水分解し、ジルコニウム塩類を水和ジルコニアとし、中和処理する方法、上記混合溶液を中和共沈して水和複合ジルコニアゾル水酸化物共沈物とする方法、直接噴霧熱分解法、水熱合成法などがあげられるが、これらに限定されるものではない。 40

【0033】

正方晶ジルコニアは、共沈水酸化物、水和ジルコニアゾル水酸化物共沈物を水洗し、0次乾燥し、一次仮焼することで得られ、また、共沈水酸化物、水和ジルコニアゾル水酸化物共沈物を水洗、0次乾燥する際、該スラリーをパルス燃焼ガスに接触させて製造することも可能である。

【0034】

一次仮焼は、 $800\sim 1100^{\circ}\text{C}$ で、好ましくは $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で行う。一次仮焼温度が 800°C より低いと、化学反応、粒径調整などが不十分となり、 1100°C より高いと、一次粒子の凝集が激しくなり、得られた粉末を焼結する場合の焼結性が悪くなることから、焼結体の密度が低くなり、この影響により強度も低下する傾向がある。

【0035】

一次仮焼および二次仮焼の仮焼装置としては、昇温速度、温度を制御することができる電気炉、ガス炉および電磁誘導加熱炉があげられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】

本発明で得られる正方晶ジルコニア粉末は、結晶子径が 20 nm 以下、比表面積が $6\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均二次粒子径が $0.1\sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ である。このような、正方晶ジルコニア粉末は、低温焼結性を有し、得られる焼結体が曲げ強さ、靱性、耐蝕性に優れている。

【0037】

本発明における正方晶ジルコニア粉末の結晶子径は、 20 nm 以下で、好ましくは、 $10\sim 20\text{ nm}$ である。 20 nm より大きいと、低温焼結性が悪化する傾向にある。

【0038】

本発明の正方晶ジルコニア粉末の比表面積は $6\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは、 $8\sim 18\text{ m}^2/\text{g}$ である。 $6\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと、低温側で焼結しにくい粉末となり、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、粒子間の凝集力が著しく強固な凝集粉末となって、成形しにくいものとなる傾向にある。

【0039】

本発明の正方晶ジルコニア粉末の平均二次粒子径は、 $0.1\sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは、 $0.4\sim 0.7\text{ }\mu\text{m}$ である。平均二次粒子径が、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ より小さいと、粒子間の凝集力が極めて強くなる傾向にあり、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ より大きいと、硬い凝集粒子を含む粗粒が多くなるため、焼結性の悪いものとなる傾向にある。

【0040】

本発明の正方晶ジルコニア粉末の単斜晶率は、 20% 以下である。単斜晶率が 20% をこえると、焼結時に粉末の単斜晶の部分において、正方晶への変態による体積収縮が局部的に生じるため、微細なクラックやポアが発生する傾向にある。

【0041】

本発明の正方晶ジルコニア粉末は、 Y_2O_3 および／または Yb_2O_3 を $2\sim 5$ モル％含み、 Al_2O_3 を $0\sim 1.0$ 重量％含み、残部が酸化ジルコニウム (ZrO_2) であることが、得られる焼結体の強度および靱性が向上するという点から好ましい。

【0042】

本発明の正方晶ジルコニア粉末は、 Y_2O_3 および／または Yb_2O_3 $2\sim 4$ モル％を含むことがより好ましい。 Y_2O_3 および／または Yb_2O_3 が 2 モル％より少なく、または 4 モル％より多くなると、成形し、焼成して得られる焼結体の機械的強度および靱性が低いものとなって、構造用セラミックスとして不適切となる傾向にある。

【0043】

また、 Al_2O_3 を $0.05\sim 3$ 重量％含むことがより好ましい。 0.05 重量％より少ないと、焼結密度、強度の向上が見られなくなり、 3 重量％より多いと、結晶粒界に現れる酸化アルミニウム量が多くなり、強度が低下する傾向にある。

【0044】

また、本発明は、得られた正方晶ジルコニア粉末を単斜晶に変態させることなく二次粉碎し、造粒、二次乾燥する正方晶ジルコニア粉末の製造方法に関する。

【0045】

このようにして得られた正方晶ジルコニア粉末は、成形性および低温焼結性の点で優れている。

【0046】

粉碎方法は公知の方法が用いられる。二次乾燥として、造粒、乾燥する方法としては、噴霧乾燥、CDドライヤー、ならびに間接加熱乾燥があげられる。生産性および粒子特性の

点で、噴霧乾燥により行うことが好ましい。噴霧乾燥は、公知の条件で行われる。

【0047】

また、顆粒体の特性を制御する点で、正方晶ジルコニア粉末を造粒、二次乾燥する際に、有機バインダーを添加することが好ましい。

【0048】

有機バインダーとしては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースがあげられる。有機バインダーは、正方晶ジルコニア粉末100重量部に対して、0.5～2重量部添加することが好ましい。有機バインダーの添加量が、0.5重量部未満の場合は、保形性が悪くなり、2重量部をこえる場合は、脱バインダーしにくくなる傾向にある。

10

【0049】

本発明で得られた正方晶ジルコニア粉末は、その後の焼成および加工によって、例えば、高強度・高靱性を有する刃物や治具、粉碎ボール、摺動部材、機械部品、光通信用部材などのさまざまな構造材料として使用することができる。また、焼成はせずに、研磨剤、化粧品などに添加して使用することができる。

【0050】

以下で、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0051】

【実施例】

20

実施例1

オキシ塩化ジルコニウムと塩化イットリウムを酸化物となった場合のモル比で97：3の割合で配合した水溶液を100℃で72時間熟成して水和ジルコニアの生成率を98%以上にし、これを25%アンモニア水で中和して残りの成分を共沈させ、これを水洗、0次乾燥して1000℃で一次仮焼した。得られた粉末をX線回折でその結晶形を測定したところ痕跡程度の単斜晶が認められる実質的に正方晶単相の粉末が得られた。これを5時間、ビーズミルで一次粉碎し、単斜晶率が50%のジルコニア粉末を得た。このジルコニア粉末を600℃で二次仮焼し、正方晶ジルコニア粉末を得た。得られた正方晶ジルコニウム粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。また、これを電気炉で1300℃および1400℃で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表1に示す。

30

【0052】

(結晶子径)

測定装置：MXP-3 (マックスサイエンス社製)

結晶子径： $K\lambda/\beta\cos\theta$

K：シェラー定数=0.9、 λ ：測定X線の波長 (CuK α 線=1.54056)

β ：正方晶(111)面のピークの半値幅

θ ：正方晶(111)面のピークのBragg角

【0053】

(BET比表面積)

40

測定装置：Gemini 2360 ((株)島津製作所製)

測定気体：チッ素

測定試料の調製および測定方法：サンプルセルに一定量の試料を入れてチッ素を流し、200℃で30分間加熱して脱ガスを行い、サンプルセルとバランスセルとに同時に吸着ガス(チッ素)を流し、両方のセル間の圧力差を検出してサンプルの表面積を計算する。

【0054】

(平均二次粒子径)

測定装置：レーザー回折式粒度分布測定装置 ((株)島津製作所製SALD-2000)

測定試料の調製：0.3%ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液に乾燥物濃度0.2%となるように試料を加え、100Wの超音波発生装置に2分間供して、試料を分散させた。その

50

後、平均二次粒子径を測定した。

【0055】

(単斜晶率)

$2\theta = 28.2^\circ$ 付近における単斜晶のピークの回折強度 I_{m1} (11-1)、 $2\theta = 31.4^\circ$ 付近の I_{m2} (111)、および $2\theta = 30.2^\circ$ 付近の正方晶のピーク I_t (111) をそれぞれ求め、下式で算出する。

【0056】

単斜晶率 (%) = $(I_{m1} + I_{m2}) / (I_{m1} + I_{m2} + I_t) \times 100$

【0057】

(焼結密度)

10

粉末を成形し、一定温度で焼結した。その焼結体をアルキメデス法により測定した。

【0058】

(結晶粒子径)

測定装置：走査型電子顕微鏡 (SEM) (日本電子社製 JSM-5900LV)

焼結体をエッチングし、SEM写真での平均切片長さから、下式によって求めた。

【0059】

$r = k \cdot \Sigma$

r : 結晶粒子径

k : 定数 ($k = 1.5$)、 Σ : 平均切片長さ

【0060】

20

実施例 2

一次粉碎後の二次仮焼を 800°C で行った以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。得られた正方晶ジルコニウム粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。また、これを電気炉で 1300°C および 1400°C で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表 1 に示す。

【0061】

実施例 3

一次粉碎後の二次仮焼を 1000°C で行った以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。得られた正方晶ジルコニウム粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。また、これを電気炉で 1300°C および 1400°C で焼結し、その焼結体の密度、

30

【0062】

比較例 1

一次粉碎後の二次仮焼を行わなかった以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。得られた正方晶ジルコニウム粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。また、これを電気炉で 1300°C および 1400°C で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表 1 に示す。

【0063】

実施例 4

一次粉碎を 10 時間行った以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。得られた正方晶ジルコニウム粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。また、これを電気炉で 1300°C および 1400°C で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表 1 に示す。なお、一次粉碎後、二次仮焼前のジルコニア粉末の単斜晶率は 80 % であった。

40

【0064】

実施例 5

一次粉碎を 10 時間行い、粉碎後の二次仮焼を 800°C で行った以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。得られた正方晶ジルコニウム粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。また、これを電気炉で 1300°C および 1400°C で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表 1 に示す。

50

【0065】

実施例 6

一次粉碎を10時間行い、粉碎後の二次仮焼を1000℃で行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた正方晶ジルコニウム粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。また、これを電気炉で1300℃および1400℃で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表1に示す。

【0066】

比較例 2

一次粉碎を10時間行い、粉碎後の二次仮焼を行わなかった以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた正方晶ジルコニウム粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。また、これを電気炉で1300℃および1400℃で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表1に示す。

【0067】

比較例 3

一次粉碎を2時間行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた正方晶ジルコニウム粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。また、これを電気炉で1300℃および1400℃で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表1に示す。なお、一次粉碎後、二次仮焼前のジルコニア粉末の単斜晶率は30%であった。

【0068】

比較例 4

一次粉碎を2時間行い、粉碎後の二次仮焼を800℃で行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた正方晶ジルコニウム粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。また、これを電気炉で1300℃および1400℃で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表1に示す。

【0069】

比較例 5

一次粉碎を2時間行い、粉碎後の二次仮焼を1000℃で行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた正方晶ジルコニウム粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。また、これを電気炉で1300℃および1400℃で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表1に示す。

【0070】

比較例 6

一次粉碎を2時間行い、粉碎後の二次仮焼を行わなかった以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた正方晶ジルコニウム粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。また、これを電気炉で1300℃および1400℃で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表1に示す。

【0071】

比較例 7

一次粉碎を1時間行い、粉碎後の二次仮焼を行わなかった以外は実施例1と同様にした。正方晶ジルコニウム粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。また、これを電気炉で1300℃および1400℃で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表1に示す。

【0072】

【表1】

表 1

	正方晶ジルコニア粉末の物性					1300℃で焼結後の 焼結体物性		1400℃で焼結後の 焼結体物性	
	結晶子径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	平均 二次粒子径 (μm)	単斜晶率 (%)		焼結密度 (g/cm ³)	結晶粒子径 (μm)	焼結密度 (g/cm ³)	結晶粒子径 (μm)
実施例 1	20	16.5	0.4	20		6.00	0.2~0.3	6.02	0.4~0.5
	20	16.0	0.6	10		6.01	0.2~0.3	6.02	0.4~0.5
	22	16.0	0.7	5		5.98	0.2~0.3	6.02	0.4~0.5
比較例 1	20	16.5	0.1	50		5.90	0.2~0.3	5.98	0.4~0.5
実施例 4	15	17.0	0.3	15		6.02	0.2~0.3	6.02	0.4~0.5
	17	17.0	0.5	5		6.02	0.2~0.3	6.02	0.4~0.5
	20	16.0	0.6	痕跡		6.00	0.2~0.3	6.02	0.4~0.5
比較例 2	15	18.0	0.1	80		5.92	0.2~0.3	5.98	0.4~0.5
	25	15.5	0.4	20		5.98	0.2~0.3	6.01	0.4~0.5
	25	15.5	0.5	10		5.98	0.2~0.3	6.02	0.4~0.5
	27	15.0	0.7	5		5.95	0.2~0.3	6.01	0.4~0.5
	25	15.5	0.1	30		5.96	0.2~0.3	6.01	0.4~0.5
7	25	15.0	0.2	15		5.95	0.2~0.3	6.02	0.4~0.5

10

20

30

40

50

【0073】

このように比表面積が10 m²/g以上有る微細なジルコニア粒子は粉碎によってもそれほど壊碎されずにミルなどにより加えられる応力で元々の正方晶が部分的に単斜晶に変態されることにより、その結晶子径のみ細分化される。しかし、細分化された粒子はそのま

までは成形しても密度が上がらず、その為に焼結しても緻密な焼結体になり難い。また、当初の焼成温度まで再び焼成するとその結晶子も成長し、低温焼結性が得られにくい。

【0074】

実施例7

実施例1と同じようにオキシ塩化ジルコニウムと塩化イットリウムの混合溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和共沈させ、1050℃で一次仮焼した。得られたジルコニア粉末をビーズミルで20時間粉碎し、更に600℃で二次仮焼し、正方晶ジルコニア粉末を得た。得られた正方晶ジルコニウム粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。これを静水圧プレスで成形し、また、これを電気炉で1300℃および1400℃で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表2に示す。

10

【0075】

実施例8

一次粉碎後の二次仮焼を800℃で行った以外は、実施例7と同様の操作を行い、ジルコニア粉末を得た。得られたジルコニア粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。これを静水圧プレスで成形し、また、これを電気炉で1300℃および1400℃で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表2に示す。

【0076】

実施例9

一次粉碎後の二次仮焼を1000℃で行った以外は、実施例7と同様の操作を行い、ジルコニア粉末を得た。得られたジルコニア粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。これを静水圧プレスで成形し、また、これを電気炉で1300℃および1400℃で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表2に示す。

20

【0077】

比較例8

ビーズミルでの一次粉碎および粉碎後の二次仮焼を行わなかった以外は、実施例7と同様の操作を行い、ジルコニア粉末を得た。得られたジルコニア粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。これを静水圧プレスで成形し、また、これを電気炉で1300℃および1400℃で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表2に示す。

【0078】

30

比較例9

ビーズミルでの一次粉碎後の二次仮焼を行わなかった以外は、実施例7と同様の操作を行い、ジルコニア粉末を得た。得られたジルコニア粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。これを静水圧プレスで成形し、また、これを電気炉で1300℃および1400℃で焼結し、その焼結体の密度、結晶粒子径を調べた。結果を表2に示す。

【0079】

【表2】

表 2

	正方晶ジルコニア粉末の物性					1300℃で焼結後の 焼結体物性		1400℃で焼結後の 焼結体物性	
	結晶子径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	平均 二次粒子径 (μm)	単斜晶率 (%)		焼結密度 (g/cm ³)	結晶粒子径 (μm)	焼結密度 (g/cm ³)	結晶粒子径 (μm)
実施例 7	20	9	0.3	15		6.00	0.2~0.3	6.02	0.4~0.5
8	20	8.5	0.5	10		6.00	0.2~0.3	6.03	0.4~0.5
9	22	8	0.7	5		5.80	0.2~0.3	5.95	0.4~0.5
比較例 8	35	6.5	0.5	5		5.50	0.2~0.3	5.80	0.4~0.5
9	20	9	0.1	80		5.70	0.2~0.3	5.90	0.4~0.5

10

20

30

40

50

【0080】

実施例 7～9 の結果から、BET比表面積が1桁の比較的粗い粒子径のジルコニア粉末でも粉碎及び再度の焼成により低温焼結性に優れた原料粉末を提供できることがわかる。

【0081】

実施例 10

正方晶ジルコニア（3モル%イットリアージルコニア：単斜晶率30%、結晶子径38nm、BET比表面積 $15.7\text{ m}^2/\text{g}$ 、二次粒子径 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 、住友大阪セメント（株）製、OZC-3Y）を100gとり、これを小型ビーズミルで10時間粉碎し、これを乾燥した。得られたジルコニウム粉末の単斜晶率、結晶子径、比表面積を測定した。

【0082】

得られたジルコニウム粉末を温度600℃で4時間二次仮焼し、正方晶ジルコニア粉末を得た。得られた正方晶ジルコニウム粉末の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。また、これを電気炉で1300℃、1350℃および1400℃のそれぞれの温度で焼結し、焼結体の密度を測定した。結果を表3に示す。

10

【0083】

比較例 10

実施例10で用いた正方晶ジルコニア（OZC-Y）の結晶子径、比表面積、平均二次粒子径、単斜晶率を測定した。またこれを用いて、電気炉で1300℃、1350℃および1400℃のそれぞれの温度で焼結し、焼結体の密度を測定した。結果を表3に示す。

【0084】

【表 3】

表 3

	正方晶ジルコニア粉末の物性				焼結体の密度 (g/cm ³)		
	結晶子径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	平均 二次粒子径 (μm)	単斜晶率 (%)	1300℃で 焼結	1350℃で 焼結	1400℃で 焼結
実施例 10 (仮焼前)	20	17	0.1	60	5.95	5.95	5.95
実施例 10 (仮焼後)	20	17	0.4	10>			
比較例 10	32	15	0.6	30	5.71	5.98	5.95

10

20

30

40

50

【0085】

実施例 10 の正方晶ジルコニア粉末から得られたジルコニア焼結体は、1300℃での焼結でも十分に焼結し、その結晶粒子径も 0.3 μm 以下の均一な結晶組織であった。実施例 10 と比較例 10 の結果から、本発明における処理により、未処理のジルコニア粉末と

比べ、100℃低い温度で焼結しても、十分な焼結密度を有する焼結体が得られることがわかる。

【0086】

【発明の効果】

本発明によれば、低温焼結性を有し、得られる焼結体が曲げ強さ、靱性、耐蝕性に優れたジルコニア粉末を得ることができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 北沢 直樹
京都府八幡市橋本狩尾 1-4-82
(72)発明者 吉田 文男
滋賀県大津市北大路 3-2-3
(72)発明者 荒木 文英
滋賀県野洲郡野洲町富波甲 1-1-61-54
(72)発明者 佐飛 峯雄
滋賀県近江八幡市篠原町 1-1-0-9

Fターム(参考) 4G031 AA07 AA08 AA12 AA29 BA20 BA26 CA01 CA04 GA01 GA04
GA11
4G048 AA02 AA03 AB01 AB02 AC08 AD03 AD06 AD10 AE05