

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3568951号
(P3568951)

(45) 発行日 平成16年9月22日(2004.9.22)

(24) 登録日 平成16年6月25日(2004.6.25)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 1 G 27/00

C O 1 G 27/00

C O 1 B 13/34

C O 1 B 13/34

C O 1 G 27/02

C O 1 G 27/02

請求項の数 17 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-510647
 (86) (22) 出願日 平成5年10月21日(1993.10.21)
 (65) 公表番号 特表平8-506078
 (43) 公表日 平成8年7月2日(1996.7.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1993/002911
 (87) 国際公開番号 W01994/010090
 (87) 国際公開日 平成6年5月11日(1994.5.11)
 審査請求日 平成12年8月16日(2000.8.16)
 (31) 優先権主張番号 P 42 37 272.0
 (32) 優先日 平成4年11月4日(1992.11.4)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者
 エクベルト・ブランダウ
 ドイツ連邦共和国、デー-63755 アルツェナウ、タウヌスリンク 50
 (74) 代理人
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人
 弁理士 村松 貞男
 (74) 代理人
 弁理士 坪井 淳
 (74) 代理人
 弁理士 橋本 良郎
 (74) 代理人
 弁理士 白根 俊郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定化酸化ハフニウム粉末または酸化ハフニウム含有粉末の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種の硬化された及び/または細かく分散された添加物を含み、沈殿点の直前まで中和されたハフニウム塩、またはハフニウムまたはジルコニウムあるいはチタンを含む塩を電磁振動励起により噴霧して液滴にせしめ、前記液滴をアンモニア及び/または蒸気的作用により凝集して分離したゲル粒子にせしめ、及びその後前記ゲル粒子を、アンモニア塩または加水分解生成物がなくなるまで洗浄し、脱水、乾燥、及び焼成する、粉碎粉末用の、安定化酸化ハフニウム粉末の製造方法。

【請求項 2】

噴霧のために、少なくとも1つのノズル、または溶液を少なくとも1つのノズルへ移送するラインを電磁振動する請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

1.1:1を越える窒化物 - ハフニウムモル比を有する窒化ハフニウムをハフニウム塩として使用する請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

金属 - 有機ハフニウムの、アセテート、プロピオネート、またはアルコキシ化合物を使用する請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

水溶性金属塩及び/または細かく分散された金属酸化物を添加物として使用する請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

窒化イットリウム及び／または窒化ランタニド及び／または二酸化チタン及び／またはポリビニルアルコール及び／またはイソプロパノールまたはテトラヒドロフルフリルアルコールを添加剤として使用する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

軟質チューブ壁上に電磁振動を移動することにより機械的振動を発生する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記洗浄されたゲル粒子の脱水を、水と混和し得るアルコールを用いて行なう請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 9】

前記ゲル粒子の脱水をイソプロパノールを用いて行なう請求項 1 ないし 8 のうち少なくとも 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記ゲル粒子を湿った空气中で 600 ないし 900 の温度で焼成する請求項 1 ないし 8 のうち少なくとも 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

焼成を不活性ガス雰囲気中に行なう請求項 1 ないし 8 のうち少なくとも 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記水溶液を噴霧する前に沈殿点の直前まで緩衝または中和させる請求項 1 ないし 8 のうち少なくとも 1 項に記載の方法。

20

【請求項 13】

少なくとも 1 種の硬化された及び／または細かく分散された添加物を含み、沈殿点の直前まで中和されたハフニウム塩、またはハフニウムまたはジルコニウムあるいはチタンを含む塩を電磁振動励起により噴霧して液滴にせしめ、前記液滴をアンモニア及び／または蒸気的作用により予備凝集し、その後水溶性アンモニア - アルカリ沈殿浴中に収集し、ここで分離してゲル粒子にせしめ、及びその後前記ゲル粒子を、アンモニア塩または加水分解生成物がなくなるまで洗浄し、アルコールを用いてよく脱水し、乾燥、及び焼成することにより、少なくとも 100 μm の粒径で、高比密度を有する堅固に焼結された粉碎粒子を得るための安定化酸化ハフニウム粉末の製造方法。

30

【請求項 14】

中和された窒化ハフニウム溶液、窒化イットリウム溶液、ポリビニルアルコール溶液を含む注入溶液を、少なくとも 1 つの機械的に振動されたノズルに強制的に通して液滴を形成する工程、前記液滴をアンモニアガス雰囲気中にさらし、固体表皮を形成する工程、表面凝集された前記粒子をアンモニア溶液中に収集する工程、前記アンモニア溶液中における残留時間の後、前記粒子を窒化物がなくなるまで洗浄し、アルコールで脱水し、及びその後乾燥する工程、得られた乾燥粒子を焼成する工程を含む Y_2O_3 - 安定化 HfO_2 から高密セラミック部材を製造する方法。

【請求項 15】

前記ホース部材を、1100Hz の振動周波数にさらす請求項 14 に記載の方法。

40

【請求項 16】

前記アンモニア溶液中に表面凝集された粒子の残留時間は、30 分間である請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

前記粒子を空气中、400 ないし 700 の温度範囲で焼成する請求項 14 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、安定化酸化ハフニウム粉末または酸化ハフニウム含有粉末または Y_2O_3 - 安定化酸化ハフニウムからなる高密セラミック部材の粉末の製造方法に関する。

セラミックの開発における傾向は、このセラミック材料の技術的領域における有利な特徴

50

- 例えば良好な温度抵抗、優れた高度と耐摩耗性、及び良好な耐化学薬品性、熱膨張係数の低さ、及び高融点 - 等を利用する目的で、近年、ますます高品質のセラミック材料へと移行している。研究において一番優先的なことは、形成された部材の可能な限り高い密度及び強度を達成し、焼結温度を低くすることであり、また多くの適用においては、セラミック材料の純度を実質的に増加することである。

この目的を達成するために、均質で、非常に優れた純度及び高い焼結性を有する簡単に圧縮された粉末を、工業的規模で利用可能にしなければならず、これはできるだけ簡単な方法で、かつ低コストに製造されなければならない。

これらの要求を満足し得る見込みのある材料の1つは、PSZと呼ばれる部分安定化酸化ジルコニウムである。この材料において、純粋な酸化ジルコニウムの正方晶構造は、- 純粋な酸化ジルコニウムにおいては -、1000 を越える温度でのみ、好適な添加剤によって安定化される。例えばCaO、MgO、 Y_2O_3 、 CeO_2 等の金属酸化物を安定化添加剤として使用する。ここで重要な要因は、粉末混合物の均質性であり、この均質性は、困難を伴うことを除いては、通常の乾式合成方法を用いて、例えば出発粉末を混合し、圧縮し、熱処理し、最後に粉砕して微細な粉末混合物にすることにより前駆体生成物を生ずること等の種々の段階を含む困難な手順によって達成し得る。また、均質性を改善するために例えば共晶混合物の溶融等の変形例が開示されている。

湿式合成法と呼ばれる方法は、粉末混合物の均質性および焼結性を改善するために開発されてきた。これらは、沈殿、もしくは凝集塩の溶液を含むもので、この溶液は、セラミックを形成する成分、もしくはゲルを形成することによりこれらの物質が凝集したヒドロゾルを含有する。また、近年、セラミックを形成する金属のアルコレートがゲルの形成に使用されている。

共沈法において、アルカリ物質、通常アンモニア、を用いて水酸化物を沈殿すること、もしくは容易に分解された有機酸例えばシュウ酸を沈殿することにより、- 最も多くの場合では、金属の塩化物または窒化物から - 細かく分散された粉末が生ずる。

近年、特に注目されていることはゾル - ゲル法であり、なぜならば、このゾルゲル法は、高い焼結活性及び高い表面積を有する粉末を製造するからである。最も簡単な場合には、ゾルは、煮沸加熱で、適当な塩の溶液を加水分解することによって製造し得る（ドイツ国出願34 08 096）。しかしながら、ゾルを乾燥し、その後焼成したとき、その結果は、もう一度粗いゲルの塊となり、粉砕して、粉末にするために、相当の時間がかかる。

一般的なゾル - ゲル技術の汎用の方法、特に Y_2O_3 - 安定化酸化ジルコニウムを製造するための方法は、J.L.ウッドヘッド及びD.L.シーガルによる「ゾル - ゲル製法」化学、英国、1984年4月、第310頁ないし第313頁に述べられている。その中の相当のスペースは、ゾルの製造にあてられており、創案者は、製造コストが、発生するセラミックス生成物の値と同等でなければならないこと明示している。実際には、この文献に述べられた手順は、化学的に錯体であるため、非常にコストがかかる。安定なヒドロゾル（大量のアニオン不足を有していなければならない）を製造する方法としての溶媒抽出法は、比較的簡単に長鎖状アミン（ $R_3C - NH_2$ 、式中 $C_{18} < R < C_{22}$ ）を提供するけれども、これらのアミンの再生は、相当な化学的労力を要し、多量の廃棄物を生成する。水酸化物沈殿及びその後起こる沈殿の解凝固を、塩を除去するために、少量の鉱酸、通常、硝酸、で洗浄すると、また大量の濾過廃棄物が生じる。さらにまた、初めは希釈された形で発生するそのゾルを沸騰することにより、再濃縮しなければならない。揮発性の酸の金属塩、例えば塩化物または窒化物、の熱分解を含む方法はまた、HClまたは NO_x 蒸気の腐食作用のみならず、すべての元素がそのような塩を形成するとは限らないことから、不利な点を有する。さらに、解凝固し得る酸化物の水和物は、硝酸トリウムの例を用いて述べられるように、正確に限定された条件下でのみ得られる。

種々のゾル - ゲル法の不利点は、金属水酸化物の沈殿及び解凝固によるか、長鎖有機アミン（溶媒抽出）を用いるアニオンの除去によるか、あるいは揮発性の酸（硝酸、シュウ酸）の塩の熱分解の後、金属酸化物を解凝固するかにより、主としてゾルの製造と結び付けられた困難な製造工学にある。

10

20

30

40

50

ヨーロッパ特許 0 261 590 A2は、金属酸化物または混合金属酸化物の製造方法を示しており、ここで、添加物を含有するジルコニウム塩の水溶液は超音波で噴霧される。これは10ないし50 μm の大きさの液滴を生じる。

米国特許3,384,687では、窒化ジルコニウム溶液を脱水溶媒に添加し、その後この混合物をさらに脱水溶媒の向流中に導入する。任意にアンモニアガスを添加し得る。

酸化ハフニウム粉末を作るために、米国特許4,140,771にゾル - ゲル法が用いられている。

本発明の根底にある目的は、高密度セラミック材料のための、均質で、容易に圧縮され、大きな表面積を生じ得る焼結可能な粉末であって、良好な盛り込み容積を有し、製造に経済的な傾向にある安定化酸化ハフニウム粉末あるいは安定化酸化ハフニウム含有粉末の製造方法を見出すことにある。得られた粒子はまた、わずかな変化を有する均一な球面幾何学形状をもつ。

10

本発明により実質的に達成されるべき課題は、ハフニウム塩の溶液、あるいは沈殿点のちょうど前まで中和された、少なくとも1つの硬化された及び/または細かい分散された添加剤を含有するハフニウムまたはジルコニウムまたはチタンを含有する塩の溶液を電磁振動励起により噴霧し、その液滴を、アンモニア及び/または蒸気的作用によって凝集して離散ゲル粒子にせしめ、その後このゲル粒子をアンモニア塩または加水分解生成物がなくなるまで洗浄し、脱水、乾燥、及び焼成する。

本発明によれば、安定化している金属酸化物の塩を添加してハフニウムの塩の水溶液を沈殿することによって、良好な焼結活性を有する均質な粉末を形成することができる。

20

十分意外なことに、添加剤を有する水酸化ハフニウムは、窒化物/ハフニウムモル比が1.1:1を越え、溶液中に水溶性有機ポリマー好ましくはポリビニルアルコールを含む溶液が用いられるときでさえ、ゲルとして沈殿され得ることがわかった。

本発明によれば、この水溶性ジルコニウム塩及び添加剤が、溶液を噴霧すること、及び液滴上にアンモニアを作用することによって達成される。電磁振動励起は、粒径の狭い範囲を達成するために提供される。例えば、これはノズル及びラインを電磁的に振動し、これを通して溶液を流し、かつそれにより噴霧することによって行われる。

意外にも、窒素/ジルコニウムモル比が、1.1:1を越え、かつ水溶性有機ポリマー、好ましくはポリビニルアルコールを含む溶液を使用したときでさえ、添加剤で水酸化ジルコニウムをゲルとして沈殿し得ることがわかった。

30

例えば、化学両論的組成を有する炭化物（塩基性炭酸塩、炭酸アンモニウム）、窒化物、塩化物等のハフニウム塩を使用することができ、例として $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 、 $\text{Hf}, \text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{OR})_4$ がある。

液滴中で自然な水酸化物沈殿をさせるために、溶液を、あらかじめアンモニアを用いて、沈殿する点の直前よりも遅くないところまで中和する。それによって生じ得るアンモニウム塩は、沈殿中のどのような場合でも遅れて生じるので、その工程を妨げない。

本発明によれば、アンモニア溶液への浸漬の前にアンモニアガス雰囲気中で、液滴を化学的に予備硬化することが有利であることがわかっている。この処置により、沈殿中に液滴表面上に薄い表皮が形成され、これにより、球面形状が安定化する。このことは、アンモニア溶液の表面において溶液が破裂することを防止する。

40

アルコキシ化合物の場合、水溶液に導入する前に、蒸気により化学的加水分解を行なうことが有効であることがわかった。

本発明によれば、この種の共沈は、溶解された有機ポリマーの存在中で溶液から、ゲル構造及び大きな表面積を有する酸化物の水和物を生じる。このため、これらの粉末は、特に高焼結活性を有し、それらから作られる成型部材に高焼結密度を生じる。本発明によれば、溶解された有機ポリマー好ましくはポリビニルアルコールの存在中で、酸化ハフニウムあるいは酸化ハフニウムを含む混合された酸化物とこれらの成分の均質な溶液からの添加物との共沈を行うことは、一定の品質及び高焼結性の理想的に混合された（例えば完全に均質な）粉末を生じる。もし、この塩の溶液のpHが高すぎるために、添加剤が溶解できない場合、添加剤を溶液中に懸濁することができる。このような場合、溶液中に分散剤好ま

50

しくは第一アルコール、特にイソプロパノールまたはテトラヒドロフルフリルアルコールを添加することが特に有利である。また、添加剤が非常に細かい分散された状態例えば細かく粉碎された粉末または新たに沈殿された不定形沈殿の状態で存在するとき、高い焼結性を有する均質な粉末が得られる。

液滴形状の酸化物水和物の共沈のさらなる有利点は、狭い粒径分布を有する一定の粒子を製造し得ることにある。固体の粒径は液滴の大きさを調整することにより制御し得る。

このことは、粒径を広範囲好ましくは0.1ないし3mmに変化させ得る。しかしながら、液体の流れを液滴に砕く方法を使用して、小さいまたは大きい粒子もまた容易に製造し得る。本発明によれば、液滴は、ノズル上に直接、または液体がノズルから現れる前にそれを通して液体を簡単に流す軟質のホースの壁に、電磁的振動を移行することにより、ノズルを通して噴出する液体上で機械的振動の作用によって発生する。

10

溶解された有機ポリマーの添加は、添加剤と水酸化ハフニウムがゲルとして沈殿されるという利点を有するのみでなく、同時にまた溶液の形成及び安定化に有利な溶液粘度を得ることを可能にせしめる。たとえ溶液1lにつき1ないし10gの少量の溶液であっても、これに十分である。ポリビニルアルコールは、焼成工程の間、この補助剤の可能な限りの除去について特に有効であることがわかっている。しかしながら、この種の他の物質例えばポリエチレングリコール、メチルセルロース、またはデキストリン等もまた続いて使用し得る。

これらから製造される液滴及び新たな沈殿された固体粒子の均一性は、連続する工程の間、均一な処理を保証し、再現特性を有する粉末が生じることを保証し、このことは、高品質焼結成型部材の製造に重要な前提条件の1つである。粒子特性の均一性例えば密度及び粒径及び良好な流子の盛り込み容積は、その後焼成工程に供される未焼成の生成物の製造のためのプレス型への充填を均一にせしめる。型の充填に関する顕著な有利点は、0.1mmないし3mmの範囲の狭い範囲の粒径分布を有する球状粒子が使用されるとき、凝集物が形成されず、約0.6の理想的な充填係数が、常に一定に得られるということである。異なる大きさの複数の粒子例えば約0.8mmないし約0.2mmの粒径を有する粒子を使用することにより、大きな粒子間の間隙を埋めることによって、充填係数がさらに約0.8上昇する。この結果、特に圧縮工程の長さが短くなる。

20

連続する製造工程における均一な処理（洗浄、乾燥、及び焼成）は、多孔性または破碎強度に関する均一な特性を保証する。本発明の方法は、1粒子につき1ニュートン未満の非常に低い破碎強度を有する粒子を製造し得ることが実証されており、その特性は、粉碎された粒子の特性に匹敵する。これらの粒子は、ばら材料として取扱われるために十分な強度を有するが、その凝集はそれにもかかわらずゆるく、わずかな圧力で崩れて粉末になり、そのもとの形状はもはや明確にならない。このため、本発明の方法は、粒の揃った（球状の）構造のばら粒子を一緒に圧縮したときによく生じる俗にいう「ブラックベリー構造」の発生を防ぎ、沈殿された盛り込み可能な粉末から得られる利点は、高密度で均質な構造を有するセラミック体の構造の特に有益な方法に利用できることであり、このことは当業者にさえ意外なことである。

30

金属塩とアンモニアとの化学反応は、アンモニウム塩を製造する。金属窒化物、塩化物、酢酸塩及び、プロピオン酸塩を好ましく利用するため、窒化アンモニウム、塩化アンモニウム、プロピオン酸アンモニウムが、顕著に形成される。これらの塩が分解されるような熱処理の間に粒子が破壊され得ることから、これらの粒子は、さらに加工される前に洗浄されなければならない。このような状況とは異なり、通常の高濃度の水酸化物沈殿が洗浄されるとき、粒子と周囲の液体の間の交換率（拡散）が非常に早く、すなわちほんの数分しかかからないので、本発明の方法を用いて製造された球状ゲルを洗浄することは難しくない。この方法において、水相における粒子の流動は、顕著な利点に利用され得るので、このことは連続的な工程の間の洗浄プロセスを、非常に簡単に相対的にすることができるようになる。

40

洗浄後、粒子は、空気中100 ないし180 で乾燥され、洗浄流体は蒸発され、乾燥した球状ゲル粒子が得られる。これらのゲル粒子はその後、有機ポリマーを分解するために空気

50

中で焼成される。この焼成プロセスは、300 ないし1000 の範囲の温度で進行するが、形成部材への圧縮特性及び凝集体の焼結性に関して良好な粒子特性を得ることに関して、600 ないし900 で行なうことが特に有利である。

焼成結果の再現性を改善するため、空気 1m^2 当たり、10gないし30gの範囲の一定の湿度で空気を流しながら処理することが有効であることがわかっている。出発溶液の組成により、10ないし50ppmの範囲の残留炭素含有量、10ないし $200\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のBET比表面積、及び約0.2ないし2 ニュートン / 粒子の破碎強度が、少なくとも80重量%の HfO_2 を含有する粒子最終直径0.2mmないし1.6mmの微細な粒径と共に達成される。

特に粉碎する粒子として使用され得る得られた球状体の焼結された密度は、ハフニウムの比率によって4 ないし $9\text{g}/\text{cm}^3$ に設定され得る。使用される初期物質は、イットリウム及びランタニド塩、及びチタン化合物と共に純粋なハフニウム塩に加えて、特にハフニウム - ジルコニウム塩混合物である。

実施例1:

ポリビニルアルコールを添加した窒化ハフニウム及び窒化イットリウムの水溶液を用いて、 Y_2O_3 - 安定化 HfO_2 からなる高密度セラミック体を製造した。この溶液は注入溶液にあたるもので、1lにつき

中和された $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4$ 溶液の形で59.7gのHf、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 溶液として2.5gのY、水中に溶解されたポリビニルアルコール (PVA) 5.0gを含んでいた。

この注入溶液を、アンモニアを用いた化学反応により、液滴にし、固体の、共沈されたジルコニウム及びイットリウムの酸化物水和物ゲルの球状粒子を形成した。注入溶液を受容器から直径5mmの軟質ホースを通して、直径0.35mmのノズルに強制的に入れ、ここで液体を流出し、液滴を形成した。ノズルのちょうど上流で、柔軟なホースを、電磁振動システムに機械的に接続し、そのようにして、この振動器の振動をホースの壁を通して流れる液体に移す。その結果、空気中に噴出する液体の流れは、理想的な大きさの粒子に分裂し、1秒ごとの液滴の数は1100Hzの振動周波数に相応していた。

次に、この液滴をアンモニアガス雰囲気を通して約15cmの長さで滴下し、固体表皮を形成した。その後、もとの液滴を、離散した丸い粒子としてアンモニア溶液中に集めた。30分間の滞留時間の後、粒子を窒化物がなくなるまで洗浄し、その後イソプロパノールで脱水し、回転エバポレータ内で乾燥した。

乾燥した容易に注型し得る粒子を、石英の皿上で空気中で500 で3時間、マッフル炉中で焼成した。その結果得られた生成物は、260ないし $320\mu\text{m}$ の範囲の狭い粒径分布を有する粗く分散した球状粒子の粉末であり、 $\text{HfO}_2/3.7$ 重量%/ Y_2O_3 の組成物であった。

この粉末を、プレス型に入れ、260MPaの圧力で、直径10mm、高さ10mmの円柱状に成型した。その後空気中で2時間1650 で焼結し、理論密度90%以上に相当する $8.61\text{g}/\text{cm}^3$ の焼結密度が得られた。

実施例2:

ポリビニルアルコールを添加した窒化ハフニウムと窒化イットリウムの注入水溶液を実施例1のように製造し、250ないし $300\mu\text{m}$ の直径を有し、 $\text{HfO}_2/3.7$ 重量%の Y_2O_3 の組成を有する球状粒子の粗く分散した粉末を形成した。

この注入溶液は、 $\text{Hf}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4$ 及び $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3$ をアンモニアと水に溶解された5g/lのPVAを用いて緩衝された形で含んでいた。

粒子を、まず水で、その後イソプロパノールで洗浄し、120 で乾燥し、その後空気中で24時間600 で焼成した。

乾燥された粒子からなるさらなる量を700 で空気中で2時間焼成し、その後型に入れて600MPaの圧力でプレスし、 $5.3\text{g}/\text{cm}^3$ の未焼成密度を有する円柱状にした。1650 の焼結温度で、理論密度の93%以上に相当する $9.01\text{g}/\text{cm}^3$ の密度が得られた。

実施例3:

実施例2によって製造された粒子を、700 で2時間焼成し、1650 で16時間焼結した。 $8.32\text{g}/\text{cm}^3$ の焼結密度が得られた。

幾つかの焼成粒子を水素中1750 で6時間焼成し、 $8.8\text{g}/\text{cm}^3$ の密度が得られた。

10

20

30

40

50

実施例4:

モル比8:1のアルコキシハフニウム化合物 ($\text{Hf}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) を実施例1のような直径1mmのノズルを通して入れた。形成された液滴を、約20cmの距離を越えて蒸気及び/または湿ったアンモニアを用いて加水分解し、表面硬化し、その後低アンモニア-アルカリ水溶液中に収集し、再硬化した。水及びイソプロパノールで洗浄され、140 で乾燥された生成物を、マッフル炉中で650 で集成し、その後1700 で焼結し、 $8.0\text{g}/\text{cm}^3$ の焼結密度が得られた。

実施例5:

$\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 及び $\text{Y}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ からなる注入溶液実施例4で述べられているように粉末にした。 $8.05\text{g}/\text{cm}^3$ を有する球状の生成物が得られた。

10

実施例6:

ハフニウム及びチタンアルコキシ化合物 ($\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4, \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) の混合物を実施例4のように、容易に盛り込み可能な粒子にし、不活性ガス中で650 で焼成した。

フロントページの続き

(72)発明者 ブランダウ、エクベルト

ドイツ連邦共和国、デー—6 3 7 5 5 アルツェナウ、タウヌスリンク 5 0

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開昭 6 3 - 0 8 9 4 0 7 (J P , A)

特表昭 6 1 - 5 0 0 8 3 4 (J P , A)

特公昭 4 6 - 1 0 0 5 3 (J P , B 1)

特公昭 5 6 - 3 3 1 3 4 (J P , B 1)

特開平 2 - 1 3 7 7 3 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

C01G 1/00 - 57/00

C01B 13/34