

(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2008-24555

(P2008-24555A)

(43) 公開日 平成20年2月7日(2008.2.7)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C O 1 G 25/02 (2006.01)	C O 1 G 25/02	4 G O 3 1
C O 4 B 35/48 (2006.01)	C O 4 B 35/48	4 G O 4 8

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-199625 (P2006-199625)	(71) 出願人	000003300
(22) 出願日	平成18年7月21日 (2006.7.21)		東ソー株式会社
			山口県周南市開成町4560番地
		(72) 発明者	松井 光二
			山口県周南市御姫町2番10号
		(72) 発明者	相本 道行
			山口県周南市西柳一丁目5番22号
		Fターム(参考)	4G031 AA03 AA04 AA07 AA08 AA12
			AA29 AA30 BA20 GA01 GA03
			4G048 AA02 AA03 AB01 AB02 AB03
			AB06 AC08 AD03 AE05

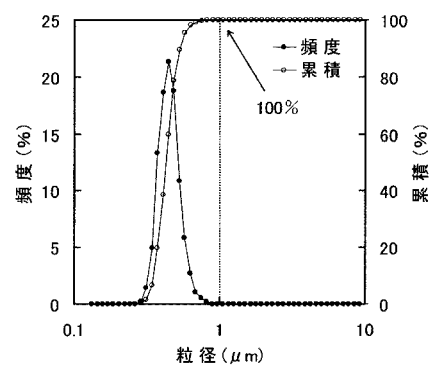
(54) 【発明の名称】 ジルコニア微粉末及びその製造方法並びにその用途

(57) 【要約】

【課題】 成形性がよく、かつ、低温焼結性にも優れ、これらに加えて焼結体にしたときの品質の信頼性にも優れたジルコニア微粉末、及びそれを用いた粉末顆粒を提供する。

【解決手段】 安定化剤としてイットリア、カルシア、マグネシア及びセリアの1種以上を含むジルコニア微粉末であって、該ジルコニア微粉末のBET比表面積が6～10m²/gであり、平均粒径が0.4～0.6μmの範囲内にあり、かつ、粒径分布の累積曲線において、粒径0.2μm、1μm及び2μmでの粒子が占める割合がそれぞれ0%、95%以上及び100%であるジルコニア微粉末を用いる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

安定化剤としてイットリア、カルシア、マグネシア及びセリアの 1 種以上を含むジルコニア微粉末であって、該ジルコニア微粉末の BET 比表面積が $5 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒径が $0.3 \sim 0.6 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にあり、かつ、粒径分布の累積曲線において、粒径 $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 及び $2 \text{ }\mu\text{m}$ での粒子が占める割合がそれぞれ 0%、95% 以上及び 100% であるジルコニア微粉末。

【請求項 2】

粒径分布のピークが $0.2 \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲にのみ存在する請求項 1 記載のジルコニア微粉末。

【請求項 3】

安定化剤としてイットリアを 2～4 モル% 含み、かつ、単斜晶相率が 10～40% である請求項 1 及び 2 記載のジルコニア微粉末。

【請求項 4】

ジルコニア微粉末に 1 種以上の添加物が含まれる請求項 1 乃至 3 記載のジルコニア微粉末。

【請求項 5】

該添加物の陽イオンが、ジルコニウムイオンのイオン半径よりも小さいイオン半径を有する陽イオン及び／又は価数が 4 価以外の陽イオンである請求項 4 記載のジルコニア微粉末。

【請求項 6】

添加物の陽イオンが、アルミニウム、珪素及びゲルマニウムの群から選ばれる一種以上の陽イオンである請求項 4 及び 5 記載のジルコニア微粉末。

【請求項 7】

ジルコニウム塩水溶液の加水分解で得られる水和ジルコニアゾルを、乾燥、仮焼、粉碎してジルコニア粉末を得る方法において、該ジルコニウム塩水溶液にアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物を加えた後に、反応率が 98% 以上になるまで加水分解を行って得られる水和ジルコニアゾルに、安定化剤の原料としてイットリウム、カルシウム、マグネシウム及びセリウムの化合物の 1 種以上を添加して乾燥し、 $1000 \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で仮焼してジルコニア粉末を得、次いで該ジルコニア粉末の平均粒径が $0.3 \sim 0.6 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲になるように、直径 3 mm 以下のジルコニアボールを用いて湿式粉碎することを特徴とする請求項 1 乃至 3 記載のジルコニア微粉末の製造方法。

【請求項 8】

請求項 7 記載のジルコニア微粉末の製造方法において、水和ジルコニアゾル、又は、仮焼して得られる粉末に添加物を加えることを特徴とする請求項 4 乃至 6 記載のジルコニア微粉末の製造方法。

【請求項 9】

該イットリウムの化合物を酸化物換算で 2～4 モル% 添加することを特徴とする請求項 7 及び請求項 8 記載のジルコニア微粉末の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 6 記載のジルコニア微粉末をスラリーにして噴霧造粒することにより得られ、平均粒径が $30 \sim 80 \text{ }\mu\text{m}$ 、軽装嵩密度が $1.00 \sim 1.40 \text{ g} / \text{cm}^3$ であるジルコニア顆粒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光コネクタ部品、精密加工部品及び粉碎機用部材等の構造用セラミックスの原料に用いられる、とくに成形性がよく、低温焼結性にも優れた新規ジルコニア微粉末及びその製造方法並びにそのジルコニア微粉末をスラリーにして噴霧造粒して得られるジルコニア顆粒に関するものである。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

ジルコニアセラミックスは、高強度、高靱性を発現するため、光コネクタ部品、精密加工部品、粉碎メディア、粉碎機用部材、刃物等の幅広い用途で使用されている。しかしながら、このような高強度・高靱性を有するジルコニアセラミックスは、空气中、200～300℃の温度で長時間曝されると、準安定相である正方晶が安定相の単斜晶へ約4%の体積膨張を伴って相変態するので、微細クラックが発生して強度・靱性が低下、すなわち劣化することが指摘されている。この欠点を改善するために、出発原料であるジルコニア粉末の焼結性を改善して、ジルコニアセラミックスの耐劣化性を向上させている。焼結性の改善には、ジルコニア粉末の比表面積を高くすることが有効であるが、いっぽう、比表面積の増加とともに粉末の凝集性が高くなって、成形しにくくなるという欠点も有している。通常、凝集性の高い粉末を用いて乾式プレスを行うと、成形体密度が不均一になってラミネーションが発生し、またプレス時に金型壁面と成形体との付着性が大きく、金型から成形体を取り出す際、成形体の破片が金型に貼りつきやすくなって得られる焼結体に傷や割れが発生する。このような傷や割れは、比表面積の大きいものほど著しく発生しやすくなる。

10

【0003】

例えば、BET比表面積が $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、及び累積分布において $0.1 \mu\text{m}$ 以下及び $10 \mu\text{m}$ を超える粒子の占める割合が5%以下の酸化ジルコニウム粉末が提案されている（特許文献1）。この酸化ジルコニウム粉末は、低比表面積のため良好な成形性を示すものの、焼結温度が 1500°C と高く、焼結性という観点でまだ改善の余地が残っていた。

20

【0004】

最近、焼結性のよいジルコニア粉末が提案されている（例えば特許文献2）。このジルコニア粉末は、BET比表面積が $5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 、かつ粒径分布が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲において2つのピークを有するものであり、この粉末に少量のアルミナを含有させ、成形し焼結させると 1350°C の温度で高密度のジルコニア焼結体を得られることが開示されている。しかし、特許文献2の粉末は、平均粒径が $0.7 \mu\text{m}$ であり、かつ、 $2 \mu\text{m}$ 以上の粒子を多く含むものであった。

【0005】

30

最近では、種々の用途での高性能化の要求がさらに高まってきており、特に使用環境の厳しい条件でも劣化しない信頼性の高いジルコニアセラミックスが望まれ、成形性がよく、かつ、低い温度で焼結するジルコニア粉末が求められている。

【0006】

【特許文献1】特開平4-357115号公報（請求項1、実施例1）

【特許文献2】特開2004-182554号公報（請求項1、実施例4）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明では、上記のような従来方法における欠点を解消した、成形性がよく、かつ、低温焼結性にも優れ、これらに加えて焼結体にしたときの品質の信頼性にも優れたジルコニア微粉末の提供、ならびにそのジルコニア微粉末を簡易なプロセスにより製造することのできる方法の提供を目的とするものである。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、ジルコニア粉末の粒径分布と成形及び焼結性との関係について詳細に検討し、本発明に到達した。

【0009】

即ち、本発明は、

1) 安定化剤としてイットリア、カルシア、マグネシア及びセリアの1種以上を含むジル

50

コニア微粉末であって、該ジルコニア微粉末のBET比表面積が $5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、かつ、粒径分布の累積曲線において、粒径 $0.2 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ 及び $2 \mu\text{m}$ での粒子が占める割合がそれぞれ 0% 、 95% 以上及び 100% であるジルコニア微粉末。

2) 粒径分布のピークが $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲にのみ存在する上記2)のジルコニア微粉末。

3) 安定化剤としてイットリアを $2 \sim 4 \text{ mol}\%$ 含み、かつ、単斜晶相率が $10 \sim 40\%$ である上記1)及び2)のジルコニア微粉末。

4) ジルコニア微粉末が1種以上の添加物を含む上記1)乃至3)のジルコニア微粉末。

5) 該添加物の陽イオンが、ジルコニウムイオンのイオン半径よりも小さいイオン半径を有する陽イオン及び／又は価数が4価以外の陽イオンである上記4)記載のジルコニア微粉末。

6) 添加物の陽イオンが、アルミニウム、珪素及びゲルマニウムの群から選ばれる一種以上の陽イオンである上記4)及び5)記載のジルコニア微粉末。

7) ジルコニウム塩水溶液の加水分解で得られる水和ジルコニアゾルを、乾燥、仮焼、粉碎してジルコニア粉末を得る方法において、該ジルコニウム塩水溶液にアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物を加えた後に、反応率が 98% 以上になるまで加水分解を行って得られる水和ジルコニアゾルに、安定化剤の原料としてイットリウム、カルシウム、マグネシウム及びセリウムの化合物の1種以上を添加して乾燥し、 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲で仮焼してジルコニア粉末を得、次いで該ジルコニア粉末の平均粒径が $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の範囲になるように、直径 3 mm 以下のジルコニアボールを用いて湿式粉碎することの特徴とする上記1)乃至3)記載のジルコニア微粉末の製造方法。

8) 上記7)記載のジルコニア微粉末の製造方法において、水和ジルコニアゾル、又は、仮焼して得られる粉末に添加物を加えることを特徴とする請求項4乃至6記載のジルコニア微粉末の製造方法。

9) 該イットリウムの化合物を酸化物換算で $2 \sim 4 \text{ mol}\%$ 添加することの特徴とする上記7)及び8)記載のジルコニア微粉末の製造方法。

10) 上記1)乃至6)記載のジルコニア微粉末をスラリーにして噴霧造粒することにより得られ、平均粒径が $30 \sim 80 \mu\text{m}$ 、軽装嵩密度が $1.00 \sim 1.40 \text{ g/cm}^3$ であるジルコニア顆粒。

【0010】

本発明の「安定化剤としてイットリア、カルシア、マグネシア及びセリアの1種以上を含むジルコニア微粉末であって、該ジルコニア微粉末のBET比表面積が $5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、かつ、粒径分布の累積曲線において、粒径 $0.2 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ 及び $2 \mu\text{m}$ での粒子が占める割合がそれぞれ 0% 、 95% 以上及び 100% であるジルコニア微粉末」を成形して焼結すると低い焼結温度で高い焼結密度や曲げ強度のジルコニア焼結体を得られる事が判明して本発明を完成するに至った。

【0011】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0012】

本明細書において、ジルコニア微粉末に係わる「平均粒径」とは、体積基準で表される粒径分布の累積カーブが中央値（メディアン径；累積カーブの 50% に対応する粒径）である粒子と同じ体積の球の直径をいい、レーザー回折法による粒径分布測定装置によって測定することができる。

【0013】

「安定化剤濃度」とは、安定化剤／（ ZrO_2 ＋安定化剤）の比率を $\text{mol}\%$ として表した値をいう。

【0014】

「単斜晶相率（ f_m ）」とは、粉末X線回折（XRD）測定により単斜晶相の（ 111 ）及び（ $11-1$ ）面、正方晶相の（ 111 ）面、立方晶の（ 111 ）面の回折強度をそ

10

20

30

40

50

れぞれ求めて、以下の数式 1 により算出されたものの値をいう。

【0015】

【数 1】

$$f_m(\%) = \frac{I_m(111) + I_m(11-1)}{I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111) + I_c(111)} \times 100$$

ここで、I は各回折線のピーク強度、添字 m, t 及び c は、それぞれ単斜晶相、正方晶相、立方晶相を表す。

【0016】

「イオン半径」とは、Shannon によって報告 (Acta. Crystallogr., A 32, 751-67 (1976).) されている値のことをいう。

【0017】

「添加物含有量」とは、添加物 / (ZrO₂ + 安定化剤 + 添加物) の比率を重量 % として表した値をいう。ここで、添加物は酸化物に換算した値である。

【0018】

水和ジルコニアゾルに係わる「反応率」とは、水和ジルコニアゾル含有液を限外濾過して、その濾液中に存在する未反応物のジルコニウム量を誘導結合プラズマ発光分光分析により求めて、水和ジルコニアゾルの生成量を算出し、原料仕込量に対する水和ジルコニアゾル量の比率として表したものの値をいう。

【0019】

「平均粒径」とは、粒度分布測定装置または電子顕微鏡等で測定されるものであり、例えば光子相関法で得られたものの値をいう。

【0020】

本発明のジルコニア微粉末は、安定化剤としてイットリア、カルシア、マグネシア及びセリアの 1 種以上を含むことを必須とする。上記の安定化剤を含まないジルコニア微粉末を成形し焼結させると、焼結時にマルテンサイト変態に伴う膨張・収縮が起こり、その結果として材料が破壊するため、セラミックス原料粉末に適さないものとなるからである。

【0021】

また、上記のジルコニア微粉末は、BET 比表面積が 5 ~ 10 m² / g の範囲にあるものでなければならない。ジルコニア微粉末の BET 比表面積が、5 m² / g よりも小さくなると低温側で焼結しにくい粉末となり、また、10 m² / g よりも大きくなると粒子間の凝集力が著しい粉末となるために、セラミックス原料粉末としては扱いにくく適さないものとなる。より好ましい BET 比表面積は 6 ~ 9 m² / g である。

【0022】

本発明のジルコニア微粉末は、平均粒径が 0.3 ~ 0.6 μm の範囲内であることを必要とする。ジルコニア微粉末の平均粒径が 0.3 μm よりも小さくなると粉末の凝集性を高める微小粒子が多くなって成形しにくいものとなり、いっぽう、0.6 μm よりも大きくなると硬い凝集粒子を含む粗粒が多くなるために、成形しにくいものとなり、かつ、粗粒が焼結の緻密化を阻害するために焼結性の悪いものとなるからである。好ましい平均粒径は 0.4 ~ 0.5 μm である。

【0023】

更に、上記のジルコニア微粉末は、粒径分布の累積曲線において、粒径 0.2 μm, 1 μm 及び 2 μm での粒子が占める割合がそれぞれ 0 %, 95 % 以上及び 100 % でなければならない。粒径 0.2 μm での粒子の占める割合が 0 % よりも大きくなると粉末の凝集性を高める微小粒子が多くなり、いっぽう、粒径 1 μm での粒子の占める割合が 95 % よりも小さく、又は、粒径 2 μm での粒子の占める割合が 100 % 未満になると、硬い凝集粒子を含む粗粒が多くなって、上記のとおり、成形性及び焼結性の劣るものになるからである。粒径 1 μm での粒子の占める割合が 100 % であれば、さらに焼結性のよいものとなる。

10

20

30

40

50

【0024】

上記の条件に付け加えて、粒径分布のピークが $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲にのみ存在すれば、よりいっそう成形性及び焼結性のよいものとなる。

【0025】

ジルコニアセラミックスの特性は、安定化剤の種類や濃度によって変化するので、必要に応じて安定化剤を選択し、安定化剤の濃度を設定すればよい。安定化剤がジルコニア粒子に固溶しているものであれば、焼結の緻密化が均一に進行するのでより好ましいものとなる。特に、安定化剤としてイットリアを $2 \sim 4$ モル%含み、かつ、単斜晶相率が $10 \sim 40\%$ である結晶構造を有するものであれば、成形し焼結させて得られる焼結体に残る気孔のサイズが小さくなり、かつ、その数が少なくなり、従って高密度の焼結体となって、機械的強度及び靱性に優れたジルコニアセラミックスとなる。より好ましいイットリア濃度は $2.3 \sim 3.5$ モル%であり、単斜晶相率は $10 \sim 30\%$ である。

【0026】

さらに、上記のジルコニア微粉末が一種以上の添加物を含むと、成形して焼結する際の緻密化速度が促進されるので、よりいっそう焼結性に優れたものになる。このようなジルコニア微粉末を原料に用いて、成形し焼結させると、低い焼結温度で高密度の焼結体を得られるので、上記のとおり、劣化しにくいものとなって、極めて信頼性の高いジルコニアセラミックスとなる。特に、添加物の陽イオンが、ジルコニウムイオンのイオン半径(0.86 オングストローム)よりも小さいイオン半径(r)を有するもの及び／又は価数(Z)が 4 価以外のものであれば、焼結の緻密化速度が著しく促進されるのでより好ましいものとなる。最適な添加物含有量は、酸化物換算で $0.05 \sim 1$ 重量%である。添加物の陽イオンとしては、アルミニウム($r = 0.68$ オングストローム, $Z = 3$)、珪素($r = 0.54$ オングストローム, $Z = 4$)及びゲルマニウム($r = 0.67$ オングストローム, $Z = 4$)の群から選ばれる一種以上のものが効果的であり、これらの中でアルミニウムとゲルマニウムの組合せが最もよい。

【0027】

本発明のジルコニア微粉末を得るにあたっては、ジルコニウム塩水溶液の加水分解で得られる水和ジルコニアゾルを、乾燥、仮焼、粉碎してジルコニア粉末を得る方法において、該ジルコニウム塩水溶液にアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物を加えた後に、反応率が 98% 以上になるまで加水分解を行って得られる水和ジルコニアゾルに、安定化剤の原料としてイットリウム、カルシウム、マグネシウム及びセリウムの化合物の 1 種以上を添加して乾燥することを必要とする。ジルコニウム塩水溶液にアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物を加えないと、又は水和ジルコニアゾルの生成率が 98% よりも小さくなると、上記水酸化物の未添加によって生成する極めて粒径の小さい水和ジルコニアゾルの前駆体、又は未反応物に起因する粒子間の強固な焼結が起るために、粒子間の凝集性が著しく、かつ、硬い凝集粒子を含む粗粒も多くなり、上記のとおり、成形しにくく、かつ、焼結性の悪いものとなるからである。好ましいアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物の添加量は $[\text{OH}] / [Zr]$ のモル濃度比として $0.005 \sim 0.1$ の範囲であり、好ましい反応率は 99% 以上である。水和ジルコニアゾルと安定化剤の原料化合物との混合方法に制限はなく、例えば加水分解後の水和ジルコニアゾル含有液に安定化剤の原料化合物を所定量添加してもよく、あるいは加水分解前のジルコニウム塩水溶液に前もって添加していてもよい。安定化剤の原料に用いられる化合物としては、塩化物、フッ化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、酸化物、水酸化物などを挙げることができる。安定化剤の原料としてイットリウム化合物を酸化物換算で $2 \sim 4$ モル%添加すると、上記の仮焼及び粉碎条件で得られるジルコニア微粉末の単斜晶相率が $10 \sim 40\%$ の範囲内となり、前記のとおり、機械的強度及び靱性に優れたものになる。より好ましいイットリア濃度は $2.3 \sim 3.5$ モル%である。また、水和ジルコニアゾルの乾燥方法については、例えば、混合溶液をそのまま、または該混合溶液に有機溶媒を添加して噴霧乾燥する方法、該混合溶液にアルカリなどを添加して濾過、水洗したあとに乾燥する方法を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0028】

上記の水和ジルコニアゾルは、ジルコニウム塩水溶液にアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物を添加して加水分解させ、反応率が98%以上を満足しているものが得られる方法であれば、いかなる反応条件で得られたものでもよい。例えば、ジルコニウム塩水溶液にアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物を所定量添加して加水分解させる、加水分解で得られた水合ジルコニアゾルとアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物をジルコニウム塩水溶液に所定量添加して加水分解させる、などの方法を挙げることができる。とくに、所定量のアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物を添加したジルコニウム塩水溶液の加水分解で得られた水合ジルコニアゾル含有液の一部を反応槽から連続及び／又は間欠的に排出し、かつ、当該水合ジルコニアゾル含有液の体積が一定に保たれるように、その排出量と同量の所定量のアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物を添加したジルコニウム塩水溶液を連続及び／又は間欠的に反応槽に供給しながら加水分解させると、より反応率の高い水合ジルコニアゾルが効率よく得られるので効果的である。

【0029】

水合ジルコニアゾルの製造に用いられるジルコニウム塩としては、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニル、塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウムなどが挙げられるが、この他に水酸化ジルコニウムと酸との混合物を用いてもよい。ジルコニウム塩水溶液に加えるアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の水酸化物を挙げることができる。上記の水酸化物は、水溶液にして加えることが好ましい。

【0030】

次いで、本発明では、上記で得られた水合ジルコニアゾルの乾燥粉を1000～1200℃の温度で仮焼する。仮焼温度がこの範囲外になると、本発明の下記粉碎条件で得られるジルコニア微粉末の凝集性が著しく強くなって、あるいは硬い凝集粒子を含む粗粒が多くなるために平均粒径が0.3～0.5μmの範囲外、かつ、粒径分布の累積カーブにおける粒径0.2μm、1μm又は2μmでの粒子が占める割合がそれぞれ0%より大きく、95%未満又は100%未満となって、本発明のジルコニア微粉末が得られ難い。より好ましい仮焼温度は1000～1100℃である。仮焼温度の保持時間は0.5～10時間がよく、昇温速度は0.5～10℃/minが好ましい。保持時間が0.5よりも短くなると均一に仮焼されにくく、10時間よりも長くなると生産性が低下するので好ましくない。また、昇温速度が0.5℃/minよりも小さくなると設定温度に達するまでの時間が長くなり、10℃/minよりも大きくなると仮焼時に粉末が激しく飛散して操作性が悪くなり生産性が低下する。

【0031】

次いで、上記で得られた仮焼粉を平均粒径が0.3～0.6μmの範囲になるまで、直径3mm以下のジルコニアボールを用いて湿式粉碎することが好ましい。

【0032】

水合ジルコニアゾル合成時に、ジルコニウム塩水溶液にアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の水酸化物を添加しないと、この湿式粉碎が効率的に実施できなくなる。この原因は定かでないが、上記水酸化物を添加する事により、ジルコニア粉末同士の凝集力を低下するためと考えられる。

【0033】

直径が3mmよりも大きいジルコニアボールを用いて湿式粉碎すると、平均粒径が0.6μmよりも大きく、かつ、粒径分布の累積カーブにおける粒径1μm及び2μmにおいて、粒子の占める割合がそれぞれ95%未満、100%未満のものとなって、本発明のジルコニア微粉末が得られにくい。より好ましいジルコニアボールの直径は2mm以下である。粉碎機器としては、振動ミル、連続式媒体攪拌ミルを用いればよい。また、粉碎条件は、機種により異なるが、振動ミルの場合、スラリー濃度30～60wt%，5～30時間がよく、媒体攪拌ミルの場合、スラリー濃度30～60wt%，10～30時間が最適

である。粉碎する前に、仮焼粉を水洗処理、あるいは稀薄なアンモニア水で洗浄処理すると、ジルコニウム塩原料に由来する、焼結を阻害する微量の不純物が除去されるので、焼結性を向上させるのに効果的である。

【0034】

必要に応じて、添加物を含むジルコニア微粉末を得る場合には、水和ジルコニアゾルに添加物を加えればよく、あるいは仮焼粉に添加物を加えて湿式粉碎すればよい。添加物の陽イオンがアルミニウムである原料化合物としては、アルミナ、水和アルミナ、アルミナゾル、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムなどを挙げることができる。陽イオンが珪素である原料化合物としては、シリカ、シリカゾル、ケイ酸などが挙げられる。また、陽イオンがゲルマニウムである原料化合物としては、酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウムなどを挙げることができる。

10

【0035】

本発明で得られるジルコニア微粉末をスラリーにして噴霧乾燥することによりジルコニア顆粒が得られ、その粒径は $30 \sim 80 \mu\text{m}$ 、軽装嵩密度が $1.10 \sim 1.40 \text{ g/cm}^3$ となる。顆粒の製造方法については、特に限定されないが、例えば、特開平10-194743に記載の方法により、本発明で得られるジルコニア微粉末からジルコニア顆粒を製造することが可能である。

【発明の効果】

【0036】

本発明のジルコニア微粉末は、 $0.2 \mu\text{m}$ 未満の微粒子がなく、 $1 \mu\text{m}$ 以上の粗粒の比率が低減され、主要な粒径分布が $1 \mu\text{m}$ 以下に制御された粉末であるため、従来の微粉末に比べて成形性及び低温焼結性が著しく改善され、さらに焼結体にしたときの品質の信頼性に優れている。

20

【実施例】

【0037】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何等限定されるものではない。

【0038】

例中、水和ジルコニアゾルの平均粒径は、光子相関法による粒度分布測定装置により求めた。ジルコニア微粉末の平均粒径は、マイクロトラック粒度分布計（Honeywell社製、9320-HRA）を用いて測定した。試料の前処理条件としては、粉末を蒸留水に懸濁させ、超音波ホモジナイザー（日本精機製作所製、US-150T）を用いて3分間分散させた。XRD測定により求められる単斜晶相率は数式1より算出した（いずれの例においても、立方晶は含まれていなかった）。また、ジルコニア顆粒の平均粒径は、ふるい分け試験方法によって求めた。

30

【0039】

原料粉末の成形は、金型プレスにより成形圧力 700 kgf/cm^2 で行い、得られた成形体は所定温度（保持時間2時間）に設定して焼結させた。得られた焼結体の相対密度は、アルキメデス法で測定し、理論密度を 6.08 g/cm^3 として算出した。焼結体の強度は、3点曲げ測定法で評価した。また、劣化試験は、焼結体を 140°C の熱水中に5時間浸漬させ、生成する単斜晶相の比率（単斜晶相率）を求めることによって評価した。単斜晶相率は、浸漬処理した焼結体についてXRD測定を行い、ジルコニア微粉末の単斜晶相率と同様の算出方法で、数式1により求めた。

40

【0040】

実施例1

0.4 mol/l のオキシ塩化ジルコニウム水溶液に水酸化カリウム水溶液を添加して、モル濃度比が $[\text{OH}]/[\text{Zr}] = 0.02$ の水溶液を調製した。この溶液を還流器付きフラスコ中で攪拌しながら加水分解反応を煮沸温度で350時間行った。得られた水和ジルコニアゾルの反応率は99%であった。この水和ジルコニアゾルに塩化イットリウムをイットリア濃度が3モル%になるように添加して乾燥させ、 1100°C の温度で2

50

時間仮焼した。得られた仮焼粉を水洗処理したあとに、アルミナ粉末をアルミナ含有量が 0.25 重量%になるように添加し、さらに蒸留水を加えてジルコニア濃度 45 重量%のスラリーにした。このスラリーを直径 2 mm のジルコニアボールを用いて、振動ミルで 8 時間粉碎して乾燥させた。得られたジルコニア微粉末の BET 比表面積、平均粒径、粒径 0.2 μm 、1 μm 及び 2 μm での粒子の占める割合、単斜晶相率の値を表 1 に示す。

【0041】

次いで、上記で得られたジルコニア微粉末をプレス成形し 1350 $^{\circ}\text{C}$ の条件で焼結させた。得られた焼結体の相対密度、曲げ強度、劣化試験後の単斜晶相率を表 2 に示す。劣化試験後の単斜晶相率が 0 % であり、極めて劣化しにくい焼結体であることが確認された。また、赤色染料による含浸試験を行ったところ、焼結体表面にはラミネーション等に起因する傷やひび割れは観察されなかった。

10

【0042】

実施例 2

実施例 1 の水和ジルコニアゾルに蒸留水を加えて、ジルコニア換算濃度 0.3 モル/リットルの溶液を調製した。これを出発溶液に用いて、溶液の 5 体積%を反応槽から間欠的に排出し、かつ、溶液の体積が一定に保たれるように、その排出量と同量の 0.3 モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加したオキシ塩化ジルコニウム水溶液 ($[\text{OH}]/[\text{Zr}] = 0.02$) を 30 分毎に反応槽に供給しながら煮沸温度で加水分解反応を 200 時間行った。反応槽から排出された水和ジルコニアゾルの反応率は 99 % であった。この水和ジルコニアゾルに、塩化イットリウムをイットリア濃度が 3 モル%になるように添加して乾燥させ、1090 $^{\circ}\text{C}$ の温度で 2 時間仮焼した。得られた仮焼粉を水洗処理したあとに、蒸留水を加えてジルコニア濃度 45 重量%のスラリーにした。このスラリーを直径 2 mm のジルコニアボールを用いて、振動ミルで 24 時間粉碎して乾燥させた。得られたジルコニア微粉末の特性を表 1 に示す。また、ジルコニア微粉末の粒径分布 (頻度及び累積曲線) を図 1 に示す。

20

【0043】

次いで、上記で得られたジルコニア微粉末をプレス成形し 1400 $^{\circ}\text{C}$ の条件で焼結させた。得られた焼結体の特性を表 2 に示す。赤色染料による含浸試験を行ったところ、焼結体表面にはラミネーション等に起因する傷やひび割れは観察されなかった。

【0044】

30

実施例 3

仮焼粉を水洗処理したあとに、アルミナゾルをアルミナ含有量が 0.3 重量%になるように添加した以外は、実施例 2 と同様の条件でジルコニア微粉末を得た。ジルコニア微粉末の特性を表 1 に示す。

【0045】

次いで、上記で得られたジルコニア微粉末をプレス成形し 1350 $^{\circ}\text{C}$ の条件で焼結させた。得られた焼結体の特性を表 2 に示す。劣化試験後の単斜晶相率が 0 % であり、極めて劣化しにくい焼結体であることが確認された。また、赤色染料による含浸試験を行ったところ、焼結体表面にはラミネーション等に起因する傷やひび割れは観察されなかった。

【0046】

40

実施例 4

アルミナゾルの代りに、酸化ゲルマニウムを 0.5 重量%添加した以外は、実施例 2 と同様の条件でジルコニア微粉末を得た。ジルコニア微粉末の特性を表 1 に示す。

【0047】

次いで、上記で得られたジルコニア微粉末をプレス成形し 1350 $^{\circ}\text{C}$ の条件で焼結させた。得られた焼結体の特性を表 2 に示す。劣化試験後の単斜晶相率が 0 % であり、極めて劣化しにくい焼結体であることが確認された。また、赤色染料による含浸試験を行ったところ、焼結体表面にはラミネーション等に起因する傷やひび割れは観察されなかった。

【0048】

実施例 5

50

アルミナゾルの代りに、アルミナゾルをアルミナ含有量 0.25 重量% 及び酸化ゲルマニウムを 0.25 重量% 添加した以外は、実施例 3 と同様の条件でジルコニア微粉末を得た。ジルコニア微粉末の特性を表 1 に示す。

【0049】

次いで、上記で得られたジルコニア微粉末をプレス成形し 1300℃ の条件で焼結させた。得られた焼結体の特性を表 2 に示す。劣化試験後の単斜晶相率が 0% であり、極めて劣化しにくい焼結体であることが確認された。また、赤色染料による含浸試験を行ったところ、焼結体表面にはラミネーション等に起因する傷やひび割れは観察されなかった。

【0050】

実施例 6

アルミナゾルの代りに、アルミナゾルをアルミナ含有量 0.15 重量% 及びシリカゾルを 0.15 重量% 添加した以外は、実施例 3 と同様の条件でジルコニア微粉末を得た。ジルコニア微粉末の特性を表 1 に示す。

【0051】

次いで、上記で得られたジルコニア微粉末をプレス成形し 1350℃ の条件で焼結させた。得られた焼結体の特性を表 2 に示す。劣化試験後の単斜晶相率が 0% であり、極めて劣化しにくい焼結体であることが確認された。また、赤色染料による含浸試験を行ったところ、焼結体表面にはラミネーション等に起因する傷やひび割れは観察されなかった。

【0052】

実施例 7

実施例 3 で得られたジルコニア微粉末を水に分散させてスラリー濃度 50% のジルコニアスラリーを得、このスラリーに増粘剤を添加して粘度調整を行ったあとに噴霧造粒を実施した。得られたジルコニア顆粒の平均粒径が 55 μm 、軽装嵩密度が 1.20 g/cm^3 であった。

【0053】

次いで、上記で得られたジルコニア微粉末をプレス成形し 1350℃ の条件で焼結させた。得られた焼結体の特性を表 2 に示す。劣化試験後の単斜晶相率が 0% であり、極めて劣化しにくい焼結体であることが確認された。また、赤色染料による含浸試験を行ったところ、焼結体表面にはラミネーション等に起因する傷やひび割れは観察されなかった。

【0054】

比較例 1

実施例 1 の仮焼温度を 900℃ にする以外は、実施例 1 と同様の条件でジルコニア微粉末を得た。ジルコニア微粉末の特性を表 1 に示す。

【0055】

次いで、上記で得られたジルコニア微粉末をプレス成形し 1350℃ の条件で焼結させた。得られた焼結体の特性を表 2 に示す。劣化試験後の単斜晶相率が 0% であり劣化しにくい焼結体であることが確認されたが、曲げ強度が低く、かつ、赤色染料による含浸試験を行ったところ、焼結体表面にはラミネーション等に起因する傷やひび割れが観察され、成形しにくいものであることが分かった。

【0056】

比較例 2

実施例 1 の加水分解反応の時間を 200 時間にする以外は、実施例 1 と同様の条件でジルコニア微粉末を得た。水和ジルコニアゾルの反応率は、89% であった。得られたジルコニア微粉末の特性を表 1 に、粒径分布（頻度及び累積曲線）を図 2 にそれぞれ示す。

【0057】

次いで、上記で得られたジルコニア微粉末をプレス成形し 1350、1400℃ の条件でそれぞれ焼結させたが、得られた焼結体の相対密度が 97.3 及び 98.6% と低いため、更に高い温度である 1450℃ で焼結させて得られた焼結体の特性を評価した。結果を表 2 に示す。赤色染料による含浸試験を行ったところ、焼結体表面にはラミネーション等に起因する傷やひび割れが観察されず、曲げ強度も高い値を示したが、劣化試験後の単

10

20

30

40

50

斜晶相率が 65 % であり、極めて劣化しやすい信頼性の低い焼結体であることが分かった。

【0058】

比較例 3

実施例 1 のジルコニウム塩水溶液に水酸化カリウムを添加せず、かつ、仮焼温度を 1200℃にする以外は、実施例 1 と同様の条件でジルコニア微粉末を得た。得られたジルコニア微粉末の特性を表 1 に、粒径分布（頻度及び累積曲線）を図 3 にそれぞれ示す。

【0059】

次いで、上記で得られたジルコニア微粉末をプレス成形し 1350～1500℃の条件でそれぞれ焼結させたが、得られた焼結体の相対密度が 98 % よりも低いため、更に高い温度である 1550℃で焼結させて得られた焼結体の特性を評価した。結果を表 2 に示す。赤色染料による含浸試験を行ったところ、焼結体表面にはラミネーション等に起因する傷やひび割れが観察され、曲げ強度も低く、更に劣化試験後の単斜晶相率が 78 % であり、極めて劣化しやすい信頼性の低い焼結体であることが分かった。

【0060】

【表 1】

	B E T 比表面積 (m ² /g)	粒径分布				単斜晶 相率 (%)
		平均粒径 (μm)	粒子の占める割合 (%)			
			0. 2 μm	1 μm	2 μm	
実施例 1	8. 1	0. 5 1	0	9 8	1 0 0	2 4
実施例 2	6. 9	0. 4 3	0	1 0 0	1 0 0	2 8
実施例 3	7. 1	0. 4 2	0	1 0 0	1 0 0	2 7
実施例 4	7. 3	0. 4 1	0	1 0 0	1 0 0	2 8
実施例 5	7. 2	0. 4 2	0	1 0 0	1 0 0	2 8
実施例 6	7. 4	0. 4 3	0	1 0 0	1 0 0	2 7
実施例 7	7. 1	0. 4 1	0	1 0 0	1 0 0	2 8
比較例 1	1 7. 8	0. 3 5	5	9 4	1 0 0	2 5
比較例 2	7. 2	0. 6 4	0	9 2	9 8	1 9
比較例 3	6. 6	0. 6 6	0	7 6	8 3	3 8

【0061】

【表 2】

	焼結温度 ($^{\circ}\text{C}$)	焼結体密度 (%)	曲げ強度 (MPa)	単斜晶率 (%)
実施例 1	1350	99.8	1270	0
実施例 2	1400	99.9	1380	9
実施例 3	1350	99.7	1290	0
実施例 4	1350	99.7	1270	0
実施例 5	1300	99.5	1250	0
実施例 6	1350	99.7	1280	0
実施例 7	1350	99.7	1300	0
比較例 1	1350	99.1	940	0
比較例 2	1450	99.7	1380	65
比較例 3	1550	98.3	1150	78

この表から、実施例の方が低温で焼結しても高い焼結体密度及び曲げ強度が得られる事が明らかである。

【図面の簡単な説明】

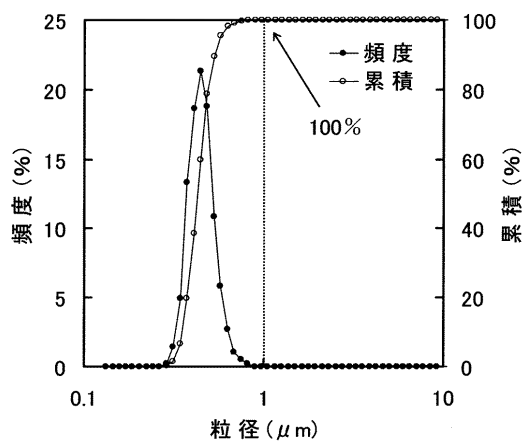
【0062】

【図1】 実施例2で得られたジルコニア微粉末の粒径分布を示す。

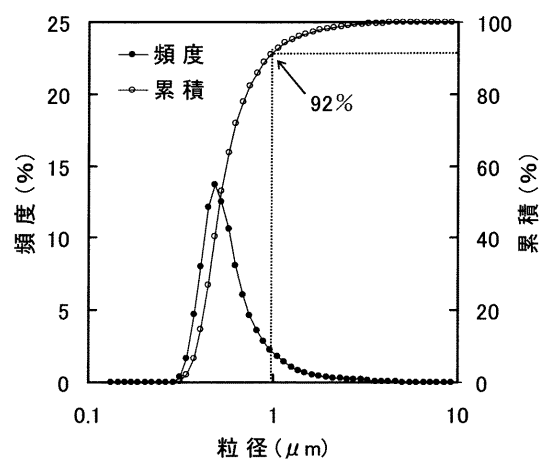
【図2】 比較例2で得られたジルコニア粉末の粒径分布を示す。

【図3】 比較例3で得られたジルコニア粉末の粒径分布を示す。

【図1】



【図2】



【図 3】

