

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 7 月 31 日(31.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/115835 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 25/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051489
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 24 日(24.01.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-012165 2013 年 1 月 25 日(25.01.2013) JP
- (71) 出願人: DOWA ハイテック株式会社(DOWA HIGHTECH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3670002 埼玉県本庄市仁手 1 7 8 1 番地 Saitama (JP). DOWA エレクトロニクス株式会社(DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 上村 一志(UEMURA Kazuyuki); 〒3670002 埼玉県本庄市仁手 1 7 8 1 番地 DOWA ハイテック株式会社内 Saitama (JP). 戸石光輝(TOISHI Koki); 〒0170202 秋田県鹿角郡小坂町小坂鉾山字尾樽部 6 0 - 1 DOWA テクノリサーチ株式会社内 Akita (JP).
- (74) 代理人: 小松 高(KOMATSU Takashi); 〒1030002 東京都中央区日本橋馬喰町 2 - 2 - 1 2 馬喰町 T Y ビル 7 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則 4.17 に規定する申立て:

— 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: STABILIZED ZIRCONIA POWDER AND METHOD FOR MANUFACTURING PRECURSOR THEREOF

(54) 発明の名称: 安定化ジルコニア粉末およびその前駆体の製造方法

(57) Abstract: [Purpose] To provide a stabilized zirconium powder that uses an acidic aqueous solution as a starting material and that has excellent sintering properties at low temperatures, and stable quality, and to provide an inexpensive method for manufacturing a precursor thereof. [Solution] Stabilized zirconium powder is obtained by dissolving zirconium carbonate in an aqueous solution in which zirconium oxychloride is dissolved, to adjust the molar ratio of Zr/Cl in the aqueous solution, and then dissolving in the aqueous solution a compound containing a sulfate ion and a compound containing one or more stabilized elements selected from the group consisting of rare earth elements, magnesium, and aluminum, heating the aqueous solution to precipitate the basic sulfate salt of zirconium, and then substituting the sulfate ion of the precipitate of the basic sulfate salt of zirconium with a hydroxyl ion to form a hydroxide of zirconium, and co-depositing the stabilized element as a hydroxide together with the hydroxide of zirconium to obtain a precursor of stabilized zirconia powder, which is then sintered.

(57) 要約: 【課題】酸性の水溶液を出発物質とし、低温域での焼結性に優れ、かつ、安定した品質の安定化ジルコニウム粉末およびその前駆体を安価に製造する方法を提供する。【解決手段】オキシ塩化ジルコニウムを溶解した水溶液中に炭酸ジルコニウム塩を溶解して水溶液中の Zr/Cl のモル比を調整した水溶液に、希土類元素、マグネシウムおよびアルミニウムからなる群から選ばれる一種または二種以上の安定化元素を含む化合物および硫酸塩イオンを含む化合物を溶解し、その水溶液を加熱してジルコニウムの塩基性硫酸塩を析出させた後、ジルコニウムの塩基性硫酸塩の析出物の硫酸塩イオンを水酸イオンと置換してジルコニウムの水酸化物とするとともに、前記の安定化元素を水酸化物として前記のジルコニウムの水酸化物と共沈させることにより安定化ジルコニア粉末の前駆体を得るとともに、それを焙焼して安定化ジルコニウム粉末を得る。

WO 2014/115835 A1

明 細 書

発明の名称：安定化ジルコニア粉末およびその前駆体の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、ジルコニアの微粉末、特に部分安定化ジルコニアまたは安定化ジルコニアの粉末およびそれらの前駆体の製造方法に関する。なお、本明細書においては、部分安定化ジルコニアおよび安定化ジルコニアを総称して、安定化ジルコニアと呼ぶ。

背景技術

[0002] ジルコニアは、高融点のセラミックスであり、耐熱性や耐食性に優れているので、ファインセラミックスの分野では重要な材料の一つであり、一般には焼結体で用いられることが多い。ジルコニアは常温では単斜晶系であるが、温度を上げて行くと、その結晶系が正方晶系に相転移する。この相転移は可逆的なものであるが、単斜晶系から正方晶系への相転移は、約4%の体積収縮を伴うので、ジルコニアの焼結体は、昇降温を繰り返すことにより、破壊に至る。この破壊を防ぐために、ジルコニアに酸化イットリウム、希土類酸化物、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等の安定化剤を固溶させたものが安定化ジルコニアであり、安定化剤の含有量の少ないものが部分安定化ジルコニア、安定化剤の含有量の多いものが安定化ジルコニアである。従って、ジルコニア焼結体の破壊を抑制するためには、焼結原料である安定化ジルコニア粉末中に安定化剤が均一に分布していることが必要となる。

[0003] この様な安定化ジルコニウム粉末の製造方法として、従来より各種の手段が用いられてきたが、その中で、低コストで一度に大量の粉末を製造することが可能な方法として、酸性の水溶液中に溶解したジルコニウムを出発物質とする方法が、特開昭61-141619号公報（特許文献1）および特開2003-206137号公報（特許文献2）に開示されている。

特許文献1 および特許文献2に開示されている方法は、いずれも、ジルコ

ニウム、安定化剤となる元素、および、硫酸塩イオンを含む酸性の水溶液を加熱して安定化元素を一部吸着若しくは取り込んだジルコニウムの塩基性硫酸塩を析出させた後、系のpHを上昇させてジルコニウムの塩基性硫酸塩を水酸化物に変換するとともに、安定化元素を水酸化物としてジルコニウムの水酸化物と共沈させ、得られたジルコニウムと安定化元素とを含む水酸化物を焙焼して安定化ジルコニア粉末を得るというものである。

[0004] ところで、特許文献1および特許文献2に開示されている方法は、いずれも、ジルコニウム源としてオキシ塩化ジルコニウムを用いたものである。これは、酸性の水溶液中で可溶なジルコニウム塩で、実用上最も入手が容易なものが、オキシ塩化ジルコニウムであるためである。オキシ塩化ジルコニウムを水に溶解すると加水分解を起こし、ジルコニウムが一部水酸イオンと結合するとともに、塩化物イオンおよびプロトンを放出するため、オキシ塩化ジルコニウムの水溶液は強酸性を呈し、遊離の塩化物イオンを含むものとなる。

[0005] 本発明者等の検討によると、オキシ塩化ジルコニウムの水溶液を出発物質として、その濃度を高くすると、得られる安定化ジルコニア粉末の品質にバラツキが生じ易く、仮焼工程後、常温で保存する際に、正方晶系から単斜晶系への相変態を起こし易いものが一部生成することが判明した。その原因として、オキシ塩化ジルコニウムの濃度の増加とともに水溶液中に放出される遊離の塩化物イオン濃度が増加し、ジルコニウムの水酸化物中へ安定化剤元素の均一な取り込みを阻害することが判明した。なお、ジルコニウムの塩基性硫酸塩を析出させる工程において、オキシ塩化ジルコニウムに由来する塩化物イオンは全て遊離し、次工程の中和処理において、ジルコニウムの水酸化物と安定化元素の水酸化物との均一な共沈を妨げることが推定された。この様な不均一性を回避するためには、安定化ジルコニア粉を得るためにより高温で焼成する必要がある、エネルギーコストが増大するという問題があった。従って、酸性の水溶液から安定化ジルコニア粉末を得る方法においては、出発物質である水溶液中の遊離の塩化物イオン濃度を低減する必要がある。

たが、脱塩化物イオン処理を行うためには、高価な設備が必要であり、製造コストが増大するという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭61－141619号公報

特許文献2：特開2003－206137号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記の問題点に鑑み、酸性の水溶液を出発物質とした安定化ジルコニウム粉末およびその前駆体の製造方法において、出発物質中の遊離塩化物イオン濃度を低減することにより、低温域での焼結性に優れ、安定した品質の安定化ジルコニウム粉末およびその前駆体を安価に製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の目的を達成するために、本発明は、以下を提供する。すなわち、

[1] オキシ塩化ジルコニウムを溶解した水溶液中に炭酸ジルコニウム塩を溶解して水溶液中のZr/Ciのモル比を0.50を超え1.00以下、好ましくは0.60以上0.84以下とする工程、前記のZr/Ciを調整した水溶液に、希土類元素、マグネシウムおよびアルミニウムからなる群から選ばれる一種または二種以上の安定化元素を含む化合物を溶解する工程、前記のジルコニウムおよび安定化元素の一種または二種以上を含む水溶液に、さらに硫酸塩イオンを含む化合物を溶解した後、その水溶液を50℃以上に加熱し、ジルコニウムの塩基性硫酸塩を析出させる工程、前記のジルコニウムの塩基性硫酸塩の析出物を含む水溶液のpHを8～12とし、前記のジルコニウムの塩基性硫酸塩の析出物の硫酸塩イオンを水酸イオンと置換してジルコニウムの水酸化物とするとともに、前記の安定化元素を水酸化物として前記のジルコニウムの水酸化物と共沈させる工程、および、前記の安定化元素

の水酸化物とジルコニウムの水酸化物とが共沈した固相を固液分離により回収する工程、とを含む、安定化ジルコニア粉末の前駆体の製造方法、および、

〔２〕前記の安定化ジルコニア粉末の前駆体を焙焼する工程をさらに含む、安定化ジルコニア粉末の製造方法、である。

ここでいう希土類元素とは、スカンジウム、イットリウムおよびランタノイドを意味する。

発明の効果

[0009] 本発明の方法を用いることにより、酸性の水溶液を出発物質とした安定化ジルコニウム粉末およびその前駆体の製造方法において、低温焼結性に優れ、かつ、安定した品質の安定化ジルコニウム粉末およびその前駆体を安価に製造することが可能になった。

発明を実施するための形態

[0010] [ジルコニウム源]

本発明の安定化ジルコニウム粉末およびその前駆体の製造方法においては、出発物質のジルコニウム源として、酸性の水溶液に可溶なオキシ塩化ジルコニウムを用い、さらにその水溶液に炭酸ジルコニウム塩を溶解する。本発明に使用可能な炭酸ジルコニウム塩としては、炭酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム等が挙げられる。炭酸ジルコニウム塩は、オキシ塩化ジルコニウム水溶液に固体状態で直接溶解することも可能であるが、反応の均一性の観点から、水溶液の状態でオキシ塩化ジルコニウム水溶液に混合することが好ましい。なお、これらの反応は、45℃以下で行うことが好ましい。また、これらの反応は、公知の攪拌手段を用いて、攪拌条件下で行っても良い。

炭酸ジルコニウム塩の水溶液は、通常アルカリ性域で安定に用いられる。酸性域では炭酸基が安定に存在できず、炭酸ジルコニウム塩単独では急速に加水分解して水酸化物の沈殿を形成するが、オキシ塩化ジルコニウム水溶液

に溶解した場合には、可溶性の状態を保つことが可能である。これは、炭酸ジルコニウム塩由来のジルコニウムが、水溶液中に存在していた可溶性のジルコニウム化合物と反応して、水酸基を含む可溶性の無機ポリマーを形成したためと考えられる。

本発明においては、全ジルコニウム濃度については特に規定するものではないが、炭酸ジルコニウム塩を溶解した時点で $2.77 \sim 3.78 \text{ mol/L}$ とすることが好ましい。全ジルコニウム濃度が 2.77 mol/L 未満では、1回の処理により得られる安定化ジルコニウム粉末の量が少なく、製造コストの増大を招くので好ましくない。全ジルコニウム濃度が 3.78 mol/L を超えると、後述する硫酸塩イオンを添加した際に、ジルコニウムの塩基性硫酸塩が析出し易くなるので、好ましくない。すなわち、ジルコニウムの塩基性硫酸塩は難溶性の塩であり、全ジルコニウム濃度、硫酸塩イオン濃度および水酸イオン濃度のいずれかが増加しても、溶解度積を超えて当該塩が析出し易くなる。なお、最終生成物の均一性を得るためには、ジルコニウムの塩基性硫酸塩は、コントロールした条件下で析出させる必要がある。

[0011] $[Zr/C]$ 比]

本発明の安定化ジルコニウム粉末およびその前駆体の製造方法においては、オキシ塩化ジルコニウム水溶液に炭酸ジルコニウム塩を溶解した際の全ジルコニウム濃度と全塩化物イオン濃度とのモル比、 Zr/C 比、を 0.5 超え ~ 1 、好ましくは $0.60 \sim 0.85$ とする。オキシ塩化ジルコニウム水溶液への炭酸ジルコニウム塩の添加は、少量でも遊離塩化物イオン濃度の低減に効果を有するが、 Zr/C 比を 0.60 以上とすることにより、その効果がより一層明確になる。 Zr/C 比が 1 を超えると、後述する硫酸塩イオンを添加した際に、ジルコニウムの塩基性硫酸塩が析出し易くなるので、好ましくない。すなわち、酸性水溶液中への炭酸ジルコニウム塩の添加は、加水分解による中和現象でもあり、ジルコニウムと結合する水酸イオンの数を増加させるため、ジルコニウムの塩基性硫酸塩を析出し易くすることになる。なお、例えば、 Zr/C 比が 1 の場合、全塩化物イオン濃度は初期の 1

／2となり、それに応じて遊離の塩化物イオン濃度も減少する。

[0012] [安定化元素]

本発明の安定化ジルコニウム粉末およびその前駆体の製造方法においては、ジルコニウム塩を最終的に焙焼してジルコニアとした際にそれを安定化させるために、オキシ塩化ジルコニウム水溶液に炭酸ジルコニウム塩を溶解した水溶液に、安定化元素の化合物を溶解する。安定化元素としては、希土類元素（例えばイットリウム）、マグネシウムおよびアルミニウムからなる群から選ばれる一種または二種以上を添加する。これらの安定化元素は酸化物や、塩化物等の塩の形態の固体状態で添加して溶解することも可能であるが、予め溶解して水溶液の形態で添加することが好ましい。なお、本発明において、安定化元素の添加量は特に規定するものではなく、オキシ塩化ジルコニウム水溶液に炭酸ジルコニウム塩を溶解した水溶液に含まれる全ジルコニウム量を最終的に安定化するのに必要な量を算出して添加すればよい。なお、これらの反応は、45℃以下で行うことが好ましい。また、これらの反応は、公知の攪拌手段を用いて、攪拌条件下で行っても良い。

[0013] [ジルコニウムの塩基性硫酸塩の析出]

前記のオキシ塩化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム塩、および安定化元素の化合物を溶解した水溶液に、さらに硫酸塩イオンを溶解した後、その水溶液の温度を50℃以上に上昇させ、安定化元素を一部吸着若しくは取り込んだジルコニウムの塩基性硫酸塩を析出させる。これは、ジルコニウムを含む酸性の水溶液を中和して、ジルコニウムの水酸化物を直接得ようとする、沈殿形成反応が急速に進行し、生成する沈殿が不純物を含み易くなる等、不均質な水酸化物の沈殿となるので、反応速度を制御可能なジルコニウムの塩基性硫酸塩を一度経由して、均一なジルコニウムの水酸化物を得るものである。なお、本発明のオキシ塩化ジルコニウムと炭酸ジルコニウム塩を溶解した水溶液中に存在するジルコニウム化学種は、オキシ塩化ジルコニウム単独の水溶液中のそれと比較して多量の水酸基を含有し、オキシ塩化ジルコニウムと炭酸ジルコニウム塩を溶解した水溶液から出発した場合、オキシ塩化ジ

ルコニウム単独の水溶液から出発した場合と比較して、低い温度でジルコニウムの塩基性硫酸塩の析出が開始するため、本発明の製造方法の方が、従来法と比較して、エネルギーコストが安くなるという、副次的なメリットも存在する。

[0014] 本発明において使用可能な硫酸塩イオンの添加源としては、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム等の可溶性硫酸塩が挙げられるが、本発明の一連の工程の終了後の排水処理の負荷を考慮すると、硫酸ナトリウムの使用が好ましい。

本発明における硫酸塩イオンの添加量としては、全ジルコニウム濃度 1 mol/L に対して好ましくは $0.4 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.45 \sim 0.48 \text{ mol/L}$ の範囲とする。硫酸塩イオンの添加量が 0.4 mol/L 未満では、ジルコニウムの塩基性硫酸塩の析出が生起し難くなり、硫酸塩イオンの添加量が 0.5 mol/L を超えると、ジルコニウムの塩基性硫酸塩ではなく、ジルコニウムの硫酸塩が生成するようになる。

本発明において、ジルコニウムの塩基性硫酸塩の析出速度は、その反応温度によってコントロールされる。すなわち、ジルコニウムと硫酸塩イオンを含む水溶液の液温を上昇すると水の解離が促進され、水酸イオン濃度が増加することにより、ジルコニウムの塩基性硫酸塩の溶解度積を超えることになる。因みに、水の解離積 K_w は、 25°C で 1.00×10^{-14} であるが、 50°C では 5.47×10^{-14} である。本発明においては、ジルコニウム、安定化元素および硫酸塩イオンを含む水溶液の昇温速度は特に規定するものではないが、 $0.43 \sim 0.87^\circ\text{C/min}$ が好ましい。昇温速度が 0.43°C/min 未満では、反応に時間が掛かりすぎ、 0.87°C/min を超えると、ジルコニウムの塩基性硫酸塩の析出速度が速くなり、得られる沈殿が不均一なものとなり易い。なお、昇温速度を変化させることにより、種結晶の発生状況が変化するため、最終的に得られるジルコニウムの水酸化物の凝集状態を変化させることが可能である。ジルコニウム、安定化元素および硫酸塩イオンを含む水溶液の到達温度（保持温度）は 50°C 以上とする。到達温度が 50

℃未満では、反応に長時間を要するので好ましくない。なお、反応時間短縮の観点からは、到達温度を80～90℃とするのが好ましい。本発明における反応溶液の到達温度の上限としては、100℃（沸点）でも構わないが、反応の際の反応溶液からの水の蒸発が無視できなくなるので、到達温度を90℃以下とするのが好ましい。到達温度（保持温度）における反応時間（保持時間）は30～60分が適当である。また、これらの反応は、公知の攪拌手段を用いて、攪拌条件下で行っても良い。

[0015] [中和処理]

本発明においては、ジルコニウムの塩基性硫酸塩を析出させてスラリー状となった反応溶液に、引き続きアルカリを添加する中和処理を施し、塩基性硫酸塩に含まれる硫酸塩イオンを水酸イオンと置換することにより、ジルコニウムの水酸化物に変化させるとともに、安定化元素も水酸化物としてジルコニウムの水酸化物と共沈させ、ジルコニウムと安定化元素との複合水酸化物を得る。中和処理を行うpHは8～12が好ましく、9～11がより好ましい。pHが8未満では、水酸イオンの置換反応に長時間を要するので好ましくない。また、pHが12を超えると、中和に必要な薬品量が増加するとともに、ジルコニウムおよび安定化元素の水酸化物中にアルカリカチオンが不純物として取り込まれ易くなるので好ましくない。中和処理には、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等を使用することが出来る。本発明においては、中和処理の温度は特に規定するものではないが、反応促進の観点から、上述のジルコニウムの塩基性硫酸塩の析出の保持温度と同程度の高い温度で行うのが好ましい。中和処理の反応時間は、50～70分が適当である。なお、これらの反応は、公知の攪拌手段を用いて、攪拌条件下で行っても良い。

[0016] [固液分離]

前記の中和処理工程において共沈した固相の複合水酸化物を、デカンテーション、濾過、遠心分離等の公知の固液分離手段に分離し、複合水酸化物を回収する。回収された複合水酸化物は、不純物として硫酸塩イオンやアルカ

リカチオンを含んでいるので、純水や希アンモニア水を用いて洗浄し、不純物を除去した後、公知の乾燥手段により脱水、乾燥する。

以上の一連の工程により、安定化ジルコニアの前駆体である、品質の均一性に優れるジルコニウムと安定化元素の複合水酸化物が得られる。

[0017] [焙焼]

前記の安定化ジルコニアの前駆体である、ジルコニウムと安定化元素の複合水酸化物を、公知の加熱手段を用い、 $500 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $700 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ で焙焼することにより、品質の均一性に優れる安定化ジルコニアの粉体を得られる。所望の粒径の安定化ジルコニア粉末を得るためには、公知の粉碎手段を用いて、前記の安定化ジルコニアの粉体を粉碎すれば良い。

実施例

[0018] [pH測定]

本明細書に記載のpHの値は、JIS Z 8802に準拠し、ガラス電極を用い、pH標準液として、酸性域ではシュウ酸塩およびフタル酸塩緩衝液を、中性域では中性リン酸塩およびリン酸塩緩衝液を、アルカリ性域ではほう酸塩および炭酸塩緩衝液を、それぞれ用いて校正したpH計により測定した値を言う。また、高温の水溶液のpHは、温度補償電極により補償されたpH計の示す測定値を直接読み取った値である。

[0019] [実施例1]

空調された室内において、特別に加温することなしに、 805.63 g のオキシ塩化ジルコニウム (2.5 mol の $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: Zr 2.5 mol 、 Cl 5.0 mol を含有) を 429.81 mL の純水に溶解した後、その水溶液に 554.96 g の炭酸ジルコニウム ($2\text{ZrO}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: Zr 2.5 mol を含有) を添加し、溶解して、全ジルコニウム含有量 4.2 mol かつ Zr/Cl 比が 0.84 の第一のジルコニウム水溶液を準備した。なお、ここで用いた炭酸ジルコニウムのジルコニウム量は、 1000°C 強熱減量後の重量減少率から、残量を全て ZrO_2 と仮定し算出した値である。

前記の第一のジルコニウム水溶液を純水で希釈し、 ZrO_2 濃度で367.5 g/Lとした第二のジルコニウム水溶液と、酸化イットリウム (Y_2O_3 99%) を塩酸で溶解し、水で希釈して Y_2O_3 濃度で180 g/Lとしたイットリウム水溶液と、硫酸塩イオン源として無水硫酸ナトリウム粉末 (Na_2SO_4 99.5%) とをそれぞれ用意した。

前記の第二のジルコニウム水溶液626 mLと、前記のイットリウム水溶液66 mLとを混合し、さらに純水1674 mLを添加して2366 mLの原料水溶液を得た。この時の原料水溶液は無色透明で、液温度は28℃であった。なお、この原料水溶液は ZrO_2 濃度で100 g/Lであり、安定化剤の Y_2O_3 が最終的に、 Y_2O_3/PSZ (PSZは部分安定化ジルコニア) として2.75 mol%相当になる組成である。

この原料水溶液に106.57 gの無水硫酸ナトリウム粉末を添加し、溶解して、 ZrO_2 含量に対し硫酸塩イオンの量を0.46質量%とした後、0.57℃/minの速度で80℃まで加熱し、更にその温度に60分間保持してジルコニアの塩基性硫酸塩の沈殿が析出したスラリーを得た。この時のpHは0.78であった。

前記の80℃のスラリーに48質量% NaOH水溶液を4.2 g/minの速度で添加し、スラリーのpHを8.7とし、その状態で60分間保持した。なお、pHをこの値にするために、NaOHを215 g添加した。

最終的に得られたスラリーを吸引濾過し、 ZrO_2 -kg当たり10 Lに相当する量の0.2 mol%アンモニア水および ZrO_2 -kg当たり90 Lに相当する量の純水で沈殿を洗浄した後、棚段乾燥機で大気下120℃で乾燥させることにより、安定化ジルコニアの前駆体であるジルコニウムと安定化剤とを含む複合水酸化物を得た。

[0020] 次いで前述の複合水酸化物を、電気炉を用い大気下にて800℃、900℃、1000℃および1100℃の4水準で焙焼を行ない、得られた4水準の仮焼粉をそれぞれ、Zr製3 mmφの粉碎メディアを用い、遊星ボールミルにより2時間粉碎処理を行なった。得られた粉末を乾燥させ、1軸油圧プ

レス機にて 1 ton/cm^2 (98 MPa) となるように成型した後、冷間等方圧成型機にて単位面積あたり 1.5 ton/cm^2 (147 MPa) の圧力で成型体を作成した。その成型体を、電気炉を用い大気下にて $1250^\circ\text{C} - 2 \text{ hr}$ 焼成を行い、4種類の安定化ジルコニア焼結体を得た。

そこで得られた焼結体を、アルキメデス法により密度測定を行ったところ、 800°C 仮焼粉では 5.83 g/cm^3 、 900°C 仮焼粉では 5.83 g/cm^3 、 1000°C 仮焼粉では 5.89 g/cm^3 、 1100°C 仮焼粉では 5.93 g/cm^3 との結果を得た。

[0021] [実施例 2]

805.63 g のオキシ塩化ジルコニウム (2.5 mol の $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$: $\text{Zr } 2.5 \text{ mol}$ 、 $\text{Cl } 5.0 \text{ mol}$ を含有) を 484.81 mL の純水に溶解した後、その水溶液に 377.37 g の炭酸ジルコニウム ($2 \text{ZrO}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$: $\text{Zr } 1.7 \text{ mol}$ を含有) を添加し、溶解して、全ジルコニウム含有量 3.65 mol かつ Zr/Cl 比が 0.73 の第三のジルコニウム水溶液を準備した。なお、ここで用いた炭酸ジルコニウムのジルコニウム量は、実施例 1 に記載の方法で算出した値である

前記の第三のジルコニウム水溶液を純水で希釈し、 ZrO_2 濃度で 317.5 g/L とした第四のジルコニウム水溶液と、酸化イットリウム (Y_2O_3 99%) を塩酸で溶解し、水で希釈して Y_2O_3 濃度で 180 g/L としたイットリウム水溶液と、硫酸塩イオン源として無水硫酸ナトリウム粉末 (Na_2SO_4 99.5%) とをそれぞれ用意した。

前記の第四のジルコニウム水溶液 724 mL と、前記のイットリウム水溶液 66 mL とを混合し、さらに純水 1576 mL を添加して 2366 mL の原料水溶液を得た。この時の原料水溶液は無色透明で、液温度は 28°C であった。なお、この原料水溶液は ZrO_2 濃度で 100 g/L であり、安定化剤の Y_2O_3 が最終的に、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{PSZ}$ (PSZ は部分安定化ジルコニア) として $2.75 \text{ mol}\%$ 相当になる組成である。

この原料水溶液に 106.57 g の無水硫酸ナトリウム粉末を添加し、溶解

して、 ZrO_2 含量に対し硫酸塩イオンの量を0.46質量%とした後、 $0.57^{\circ}C/min$ の速度で $80^{\circ}C$ まで加熱し、更にその温度に60分間保持してジルコニアの塩基性硫酸塩の沈殿が析出したスラリーを得た。この時のpHは0.55であった。

前記の $80^{\circ}C$ のスラリーに48質量%NaOH水溶液を $4.2 g/min$ の速度で添加し、スラリーのpHを8.7とし、その状態で60分間保持した。なお、pHをこの値にするために、NaOHを245g添加した。

最終的に得られたスラリーを吸引濾過し、 ZrO_2 -kg当たり10Lに相当する量の0.2mol%アンモニア水および ZrO_2 -kg当たり90Lに相当する量の純水で沈殿を洗浄した後、棚段乾燥機で大気下 $120^{\circ}C$ で乾燥させることにより、安定化ジルコニアの前駆体であるジルコニウムと安定化剤とを含む複合水酸化物を得た。

[0022] 次いで前述の複合水酸化物を、電気炉を用い、大気下にて $800^{\circ}C$ 、 $900^{\circ}C$ 、 $1000^{\circ}C$ および $1100^{\circ}C$ の4水準で焙焼を行ない、得られた4水準の仮焼粉をそれぞれ、Zr製3mmφの粉碎メディアを用い、遊星ボールミルにより2時間粉碎処理を行なった。得られた粉末を乾燥させ、1軸油圧プレス機にて $1 ton/cm^2$ (98MPa) となるように成型した後、冷間等方圧成型機にて $1.5 ton/cm^2$ (147MPa) の圧力で成型体を作成した。その成型体を、電気炉を用い大気下にて $1250^{\circ}C-2Hr$ 焼成を行い、4種類の安定化ジルコニア焼結体を得た。

そこで得られた焼結体を、アルキメデス法により密度測定を行ったところ、 $800^{\circ}C$ 仮焼粉では $5.84 g/cm^3$ 、 $900^{\circ}C$ 仮焼粉では $5.82 g/cm^3$ 、 $1000^{\circ}C$ 仮焼粉では $5.90 g/cm^3$ 、 $1100^{\circ}C$ 仮焼粉では $5.92 g/cm^3$ との結果を得た。

[0023] [実施例3]

805.65gのオキシ塩化ジルコニウム ($2.5 mol$ の $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$: $Zr 2.5 mol$ 、 $Cl 5.0 mol$ を含有) を429.81mLの純水に溶解した後、その水溶液に188.69gの炭酸ジルコニウム ($2 ZrO$

$2 \cdot \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} : \text{ZrO}_2$ (含有) を添加し、溶解して、全ジルコニウム含有量 3.25 mol かつ Zr/Cl 比が 0.65 の第五のジルコニウム水溶液を準備した。なお、ここで用いた炭酸ジルコニウムのジルコニウム量は、実施例 1 に記載の方法で算出した値である

前記の第五のジルコニウム水溶液を純水で希釈し、 ZrO_2 濃度で 269.7 g/L とした第六のジルコニウム水溶液と、酸化イットリウム (Y_2O_3 99%) を塩酸で溶解し、水で希釈して Y_2O_3 濃度で 180 g/L としたイットリウム水溶液と、硫酸塩イオン源として無水硫酸ナトリウム粉末 (Na_2SO_4 99.5%) とをそれぞれ用意した。

前記の第六のジルコニウム水溶液 853 mL と、前記のイットリウム水溶液 66 mL とを混合し、さらに純水 1447 mL を添加して 2366 mL の原料水溶液を得た。この時の原料水溶液は無色透明で、液温度は 28°C であった。なお、この原料水溶液は ZrO_2 濃度で 100 g/L であり、安定化剤の Y_2O_3 が最終的に、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{PSZ}$ (PSZ は部分安定化ジルコニア) として $2.75 \text{ mol}\%$ 相当になる組成である。

この原料水溶液に 106.57 g の無水硫酸ナトリウム粉末を添加し、溶解して、 ZrO_2 含量に対し硫酸塩イオンの量を 0.46 質量%とした後、 $0.57^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で 80°C まで加熱し、更にその温度に 60 分間保持してジルコニアの塩基性硫酸塩の沈殿が析出したスラリーを得た。この時の pH は 0.39 であった。

前記のスラリーに 48 質量% NaOH 水溶液を 4.2 g/min の速度で添加し、スラリーの pH を 8.7 とし、その状態で 60 分間保持した。なお、 pH をこの値にするために、 NaOH を 277 g 添加した。

最終的に得られたスラリーを吸引濾過し、 ZrO_2 —kg 当たり 10 L に相当する量の $0.2 \text{ mol}\%$ アンモニア水および ZrO_2 —kg 当たり 90 L に相当する量の純水で沈殿を洗浄した後、棚段乾燥機で大気下 120°C で乾燥させることにより、安定化ジルコニアの前駆体であるジルコニウムと安定化剤とを含む複合水酸化物を得た。

[0024] 次いで前述の複合水酸化物を、電気炉を用い、大気下にて800℃、900℃、1000℃および1100℃の4水準で焙焼を行ない、得られた4水準の仮焼粉をそれぞれ、Zr製3mmφの粉碎メディアを用い、遊星ボールミルにより2時間粉碎処理を行なった。得られた粉末を乾燥させ、1軸油圧プレス機にて1ton/cm² (98MPa) となるように成型した後、冷間等方圧成型機にて1.5ton/cm² (147MPa) の圧力で成型体を作成した。その成型体を、電気炉を用い大気下にて1250℃-2Hr焼成を行い、4種類の安定化ジルコニア焼結体を得た。

そこで得られた焼結体を、アルキメデス法にて密度測定を行ったところ、800℃仮焼粉では5.82g/cm³、900℃仮焼粉では5.85g/cm³、1000℃仮焼粉では5.88g/cm³、1100℃仮焼粉では5.91g/cm³との結果を得た。

[0025] [比較例1]

805.65gのオキシ塩化ジルコニウム(2.5molのZrOCl₂・8H₂O:Zr2.5mol、Cl5.0molを含有)を601.7mLの純水に溶解した後、さらに純水で希釈し、ZrO₂濃度で228.2g/Lとした第七のジルコニウム水溶液と、酸化イットリウム(Y₂O₃ 99%)を塩酸で溶解し、水で希釈してY₂O₃濃度で180g/Lとしたイットリウム水溶液と、硫酸塩イオン源として無水硫酸ナトリウム粉末(Na₂SO₄ 99.5%)とをそれぞれ用意した。

前記の第七のジルコニウム水溶液876mLと、前記のイットリウム水溶液57mLとを混合し、さらに純水1124mLを添加して2057mLの原料水溶液を得た。この時の原料水溶液は無色透明で、液温度は28℃であった。なお、この原料水溶液はZrO₂濃度で100g/Lであり、安定化剤のY₂O₃が最終的に、Y₂O₃/PSZ(PSZは部分安定化ジルコニア)として2.75mol%相当になる組成である。

この原料水溶液に92.67gの無水硫酸ナトリウム粉末を添加し、溶解して、ZrO₂含量に対し硫酸塩イオンの量を0.46質量%とした後、0.57

℃／minの速度で80℃まで加熱し、更にその温度に60分間保持してジルコニアの塩基性硫酸塩の沈殿が析出したスラリーを得た。この時のpHは0.21であった。

前記のスラリーに48質量％NaOH水溶液を4.2 g／minの速度で添加し、スラリーのpHを8.7とし、その状態で60分間保持した。なお、pHをこの値にするために、NaOHを286 g添加した。

最終的に得られたスラリーを吸引濾過し、ZrO₂-kg当たり10Lに相当する量の0.2mol％アンモニア水およびZrO₂-kg当たり90Lに相当する量の純水で沈殿を洗浄した後、棚段乾燥機で大気下120℃で乾燥させることにより、安定化ジルコニアの前駆体であるジルコニウムと安定化剤とを含む複合水酸化物を得た。

次いで前述水酸化物を電気炉にて大気下1100℃で焙焼を行った。

[0026] 次いで前述の複合水酸化物を、電気炉を用い大気下にて800℃、900℃、1000℃および1100℃の4水準で焙焼を行ない、得られた4水準の仮焼粉をそれぞれ、Zr製3mmφの粉碎メディアを用い、遊星ボールミルにより2時間粉碎処理を行なった。得られた粉末を乾燥させ、1軸油圧プレス機にて1ton／cm²（98MPa）となるように成型した後、冷間等方圧成型機にて1.5ton／cm²（147MPa）の圧力で成型体を作成した。その成型体を、電気炉を用い大気下にて1250℃－2Hr焼成を行い、4種類の安定化ジルコニア焼結体を得た。

そこで得られた焼結体をアルキメデス法により密度測定を行ったところ、800℃仮焼粉では4.31 g／cm³、900℃仮焼粉では5.63 g／cm³、1000℃仮焼粉では5.79 g／cm³、1100℃仮焼粉では5.74 g／cm³との結果を得た。

[0027] 以上の焼結体密度試験の結果を表1に示す。

[0028]

[表1]

表 1

仮焼温度	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
800℃	5.83	5.84	5.82	4.31
900℃	5.83	5.82	5.85	5.63
1000℃	5.89	5.90	5.88	5.79
1100℃	5.93	5.92	5.91	5.74

単位：g/cm³

[0029] 以上の結果から明らかな様に、本発明の安定化ジルコニア粉末およびその前駆体の製造方法を用いることにより、800℃での焼結においても良好な焼結体密度を示す、低温焼結性に優れ、安定した品質の安定化ジルコニウム粉末およびその前駆体を安価に製造することが可能になった。

請求の範囲

- [請求項1] オキシ塩化ジルコニウムを溶解した水溶液中に炭酸ジルコニウム塩を溶解して水溶液中の Zr/Cl のモル比を 0.5 超え～1 とする工程、
- 前記の Zr/Cl を調整した水溶液に、希土類元素、マグネシウムおよびアルミニウムからなる群から選ばれる一種または二種以上の安定化元素を含む化合物を溶解する工程、
- 前記のジルコニウムおよび安定化元素の一種または二種以上を含む水溶液に、さらに硫酸塩イオンを含む化合物を溶解した後、該水溶液を 50℃ 以上に加熱し、ジルコニウムの塩基性硫酸塩を析出させる工程、
- 前記のジルコニウムの塩基性硫酸塩の析出物を含む水溶液の pH を 8～12 とし、前記のジルコニウムの塩基性硫酸塩の析出物の硫酸塩イオンを水酸イオンと置換してジルコニウムの水酸化物とするとともに、前記の安定化元素を水酸化物として前記のジルコニウムの水酸化物と共沈させる工程、および、
- 前記の安定化元素の水酸化物とジルコニウムの水酸化物とが共沈した固相を固液分離により回収する工程、
- を有する、安定化ジルコニア粉末の前駆体の製造方法。
- [請求項2] 前記 Zr/Cl のモル比を 0.6～0.84 とする、請求項 1 に記載の安定化ジルコニア粉末の前駆体の製造方法。
- [請求項3] 請求項 1 または請求項 2 に記載の安定化ジルコニア粉末の前駆体を焙焼する工程をさらに有する、安定化ジルコニア粉末の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051489

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G25/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G25/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), JSTPLUS (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-089724 A (Shell International Research Maatschappij B.V.), 04 April 1995 (04.04.1995), claims 1 to 5; paragraph [0008] & US 5447898 A & EP 644158 A1	1-3
A	JP 2003-206137 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 22 July 2003 (22.07.2003), claims 1, 3 to 4; paragraph [0013] (Family: none)	1-3
A	JP 61-141619 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 28 June 1986 (28.06.1986), claims; page 3, upper left column, line 20 to upper right column, line 3 (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 April, 2014 (03.04.14)

Date of mailing of the international search report
15 April, 2014 (15.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051489

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-325015 A (Enirisorse S.p.A.), 10 December 1996 (10.12.1996), paragraph [0004] & US 5750459 A & EP 718239 A1	1-3
A	JP 59-111922 A (Dowa Chemical Kabushiki Kaisha), 28 June 1984 (28.06.1984), claims; examples 1 to 2 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01G25/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01G25/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus(STN), JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 07-089724 A（シエル・インターナショナル・リサーチ・マー チャツパイ・ベー・ウイ）1995.04.04, 請求項1-5、【0008】 & US 5447898 A & EP 644158 A1	1-3
A	JP 2003-206137 A（同和鉱業株式会社）2003.07.22, 請求項1、3 -4、【0013】（ファミリーなし）	1-3
A	JP 61-141619 A（同和鉱業株式会社）1986.06.28, 特許請求の範囲、 第3頁左上欄第20-右上欄3行（ファミリーなし）	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.04.2014

国際調査報告の発送日

15.04.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

4 G

3637

磯部 香

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 08-325015 A (エニリソルセ、ソシエタ、ペル、アチオニ) 1996. 12. 10, 【0004】 & US 5750459 A & EP 718239 A1	1 - 3
A	JP 59-111922 A (同和ケミカル株式会社) 1984. 06. 28, 特許請求の 範囲、実施例 1 - 2 (ファミリーなし)	1 - 3