(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
2023年7月27日(27.07.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/140082 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/488 (2006.01) *C04B 35/48* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/048472

(22) 国際出願日： 2022年12月28日(28.12.2022)

(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 2022-005933 2022年1月18日(18.01.2022) JP

(71) 出願人: 東ソー株式会社 (**TOSOH CORPORATION**) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町４５６０番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 下山 智隆 (**SHIMOYAMA Tomotaka**); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川２７４３番地１ 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 藏本 泰式 (**KURAMOTO Yasunori**); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川２７４３番地１ 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 高岡 亮一, 外 (**TAKAOKA Ryoichi** et al.); 〒1710021 東京都豊島区西池袋５－４－７ 池袋トーセイビル５階 高岡ＩＰ特許事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, ME, 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).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2023/140082 A1

(54) **Title:** SINTERED BODY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 焼結体及びその製造方法

(57) **Abstract:** Provided are a sintered body having excellent mechanical strength and translucency, and/or a method for producing the same. A sintered body in which a stabilizing element and lanthanum are dissolved therein, and zirconia having a cubic crystal ratio of 95% or higher is the matrix thereof, wherein the content of the stabilizing element is 8-12 mol%, inclusive.

(57) 要約：優れた機械的強度及び透光性を兼備する、焼結体及びその製造方法の少なくともいずれかを提供する。 安定化元素及びランタンを固溶した、立方晶率が９５％以上のジルコニアをマトリックスとした焼結体であって、 前記安定化元素の含有量が８ｍｏｌ％以上、１２ｍｏｌ％以下である、焼結体である。

明　細　書

発明の名称 ： 焼結体及びその製造方法

技術分野

[0001]　本開示は、焼結体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002]　高炉及び半導体製造装置等に使用される窓材として、石英ガラス及び耐熱ガラス等のガラス材が用いられている。しかしながら、これらのガラス材は優れた透光性を有するものの、機械的強度が低く、物理的な衝撃に弱いという課題があった。

[0003]　ガラス材よりも機械的強度に優れ、かつ透光性を有する材料として、ジルコニアを主成分とし、透光性を有する透光性ジルコニア焼結体が知られている。透光性ジルコニア焼結体は赤外光も透過可能なため、窓材を通して赤外式温度計を使用して、炉内の被加熱物の温度を測定することも可能となる。このため、透光性ジルコニア焼結体に関する研究が行われてきた。

[0004]　例えば、特許文献１には、２～４ｍｏｌ％のイットリアを含有する透光性ジルコニア焼結体が開示されている。

[0005]　特許文献２には、３～２０ｍｏｌ％のチタニアと６～１５ｍｏｌ％のイットリアを含有する透光性ジルコニア焼結体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１０－１５００６３号公報

特許文献2：特開２０１１－０１１９７０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007]　しかしながら、特許文献１の透光性ジルコニア焼結体は、優れた機械的強度（二軸曲げ強度が１０００ＭＰａ以上）を有するものの、透光性が低い（全光線透過率が４０％以下、試料厚さ１ｍｍ、測定波長６００ｎｍ）。この

ため、窓材として使用すると擦りガラスのように濁って見え、中の様子が十分に観察できなかった。

[0008] 特許文献２のジルコニア焼結体は、優れた透明性（直線透過率が７３～７５％、試料厚さ１ｍｍ、測定波長６００ｎｍ）を有するものの、機械的強度が低い（３点曲げ強度が２５５ＭＰａ）。このため、窓材として使用すると物理的な衝突による衝撃破壊、及び表面損傷等が生じる可能性が高かった。

[0009] そこで、窓材として使用される透光性ジルコニア焼結体においては、より優れた機械的強度及び透光性を兼備する透光性ジルコニア焼結体が求められている。

[0010] 本開示は、ランタンが固溶し、なおかつ、結晶構造が制御された透光性ジルコニア焼結体において、優れた機械的強度及び透光性を兼備する、焼結体及びその製造方法の少なくともいずれかを提供することを目的とする。好ましくは、本開示は優れた機械的強度及び透明性を兼備するジルコニアの焼結体及びその製造方法の少なくともいずれか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

[0011] 本発明者等は、安定化元素及び特定含有量のランタンを含む、一定以上の立方晶率のジルコニアをマトリックスとすることにより、優れた機械的強度及び透光性を兼備する焼結体、更には優れた機械的強度及び透明性を兼備する焼結体、が得られることを見出し、本開示に係る発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明は特許請求の範囲の記載のとおりであり、本開示の要旨は以下のとおりである。

［１］安定化元素及びランタンを固溶した、立方晶率が９５％以上のジルコニアをマトリックスとした焼結体であって、

前記安定化元素の含有量が８ｍｏｌ％以上、１２ｍｏｌ％以下である、焼結体。

［２］ランタン含有量が１ｍｏｌ％以上、１０ｍｏｌ％以下である、［１］に記載の焼結体。

［３］前記安定化元素が、イットリウム、スカンジウム、カルシウム、マグネシウム及びセリウムの群から選ばれる少なくとも１種である、［１］又は［２］に記載の焼結体。

［４］前記安定化元素が、イットリウムである、［１］乃至［３］のいずれかに記載の焼結体。

［５］試料厚さ１ｍｍにおける直線透過率が５５％以上である、［１］乃至［４］のいずれかに記載の焼結体。

［６］二軸曲げ強度が、５００ＭＰａ以上である、［１］乃至［５］のいずれかに記載の焼結体。

［７］ジルコニア原料、安定化元素原料及びランタン原料を混合して混合粉末を得る混合工程、得られた混合粉末を成形して成形体を得る成形工程、得られた成形体を内容器内に配置し、該内容器を外容器内に配置して１６５０℃以上の焼結温度で焼結して焼結体を得る焼結工程、及び、焼結温度から１０００℃までを１℃／ｍｉｎ超の降温速度で降温する降温工程、を含むことを特徴とする［１］乃至［６］のいずれかに記載の焼結体の製造方法。

［８］前記外容器がカーボン製の外容器である、［７］に記載の焼結体の製造方法。

［９］［１］乃至［６］のいずれかに記載の焼結体を含む、窓材。

発明の効果

[0013] 本開示により、優れた機械的強度及び透光性を兼備する、焼結体及びその製造方法の少なくともいずれかを提供することができる。さらに、本開示は優れた機械的強度及び透明性を兼備するジルコニアの焼結体及びその製造方法の少なくともいずれかを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]焼結工程における成形体の配置の一例を示す模式図

[図2]実施例１の焼結体におけるＸＲＤパターン

[図3]比較例３の焼結体におけるＸＲＤパターン

[図4]比較例４の焼結体におけるＸＲＤパターン

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本開示の焼結体について実施形態の一例を示しながら説明する。

[0016] 本実施形態の焼結体は焼結体中に単にランタン（Ｌａ）を含むだけではなく、ジルコニアにランタンが固溶した焼結体（以下、「ランタン固溶ジルコニア焼結体」ともいう。）である。ランタンが固溶することで、焼結体の結晶粒子の組織構造が微細になる。

[0017] 本実施形態の焼結体において、ランタンがジルコニアに固溶していることは粉末Ｘ線回折（以下、「ＸＲＤ」ともいう。）パターンから確認することができる。本実施形態の焼結体はＣｕＫα線（λ＝０．１５４１８ｎｍ）を線源とするＸＲＤ測定において、２θ＝７２．０±２°のピーク（以下、「メインピーク」ともいう。）を有する。メインピークは立方晶ジルコニアのＸＲＤピーク（２θ＝７２．０±２°）であり、なおかつ、焼結体のＸＲＤパターンにおける回折強度が最も強いＸＲＤピークである。メインピークから求められる格子定数（Ｌａｔｔｉｃｅ　Ｐａｒａｍｅｔｅｒ）が、ランタンを固溶しない焼結体よりも大きいことから、本実施形態の焼結体においてランタンがジルコニアに固溶していることが確認できる。例えば、ランタン及び安定化元素として８ｍｏｌ％のイットリウムを含有するランタン固溶ジルコニア焼結体である場合、その格子定数は、安定化元素として８ｍｏｌ％のイットリウムのみを含有し、残部がジルコニアからなる焼結体の格子定数よりも大きくなる。格子定数が大きいことは、ＸＲＤパターンにおいてメインピークが低角側へシフトすることから確認できる。

[0018] さらに、本実施形態の焼結体は、ランタンとジルコニウムとからなる複合酸化物及びランタン酸化物（以下、「ランタン酸化物等」ともいう。）を実質的に含有しないことが好ましい。ランタン酸化物等を含まないことで、本実施形態の焼結体が、より透光性の高い焼結体となる。ランタン酸化物等を含まないことは、本実施形態の焼結体のＸＲＤパターンにおいて、ジルコニアのＸＲＤピーク以外に相当するＸＲＤピークを有さないことから確認することができる。ランタン酸化物等としては$La_2Zr_2O_7$及びLa_2O_3を例示

することができる。

[0019] 本実施形態の焼結体のランタン含有量は１ｍｏｌ％以上であることが好ましい。ランタン含有量（ｍｏｌ％）は、焼結体中のジルコニア、酸化物換算した安定化元素及び酸化物換算したランタン（La_2O_3）の合計に対する、酸化物換算したランタンのモル割合である。例えば、安定化元素としてイットリウムを含む場合、ランタンの含有量［ｍｏｌ％］は、｛La_2O_3［ｍｏｌ］／（Y_2O_3＋La_2O_3＋ZrO_2）［ｍｏｌ］｝×１００として求めればよい。

[0020] ジルコニアに全てのランタンを固溶させるため、焼結体のランタンの含有量は１０ｍｏｌ％以下であることが好ましい。また、ランタン含有量としては、１ｍｏｌ％以上、２ｍｏｌ％以上、又は、３ｍｏｌ％以上であることが好ましい。また、１０ｍｏｌ％以下、７ｍｏｌ％以下、６．５ｍｏｌ％以下、又は、５ｍｏｌ％以下であることが好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、例えば、ランタン含有量として、１ｍｏｌ％以上１０ｍｏｌ％以下、更には１ｍｏｌ％以上７ｍｏｌ％以下、また更には２ｍｏｌ％以上１０ｍｏｌ％以下、また更には２ｍｏｌ％以上７ｍｏｌ％以下、また更には２ｍｏｌ％以上６．５ｍｏｌ％以下、また更には３ｍｏｌ％以上６．５ｍｏｌ％以下、また更には３ｍｏｌ％以上５ｍｏｌ％以下を挙げることができる。機械的強度が高くなる傾向があるため、ランタン含有量は３ｍｏｌ％以上４．５ｍｏｌ％以下、更には３．５ｍｏｌ％以上４．２ｍｏｌ％以下であることが好ましい。

[0021] 本実施形態の焼結体はランタン以外のランタノイド系希土類元素を含まないことが好ましい。ランタン以外のランタノイド系希土類元素として、例えば、ユーロピウム（Ｅｕ）、ガドリウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロジム（Ｄｙ）、ホロニウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、イッテルビウム（Ｙｂ）及びルテチウム（Ｌｕ）を挙げることができる。本実施形態の焼結体はランタン以外のランタノイド系希土類元素を含まないことが好ましいが、組成分析の測定誤差を考慮すると本実施形態の

焼結体におけるランタン以外のランタノイド系希土類元素の含有量は０．１ｍｏｌ％以下であることが例示できる。

[0022] 本実施形態の焼結体は、安定化元素を含む。安定化元素はジルコニア中に固溶する。ランタン及び安定化元素がジルコニアに固溶することで、室温等の低温環境下においても、焼結体のジルコニアが立方晶相を含んだ状態となる。

[0023] 安定化元素は、ジルコニアを安定化させる元素である。安定化元素は、例えば、イットリウム（Ｙ）、スカンジウム（Ｓｃ）、カルシウム（Ｃａ）、マグネシウム（Ｍｇ）、及びセリウム（Ｃｅ）からなる群から選ばれる少なくとも１種であることが好ましく、カルシウム、マグネシウム及びイットリウムの群から選ばれる少なくとも１種、更にはイットリウムであること、がより好ましい。

[0024] 本実施形態の焼結体に含まれる安定化元素の含有量は、ジルコニアを部分安定化させるため、８ｍｏｌ％以上１２ｍｏｌ％以下である。安定化元素の含有量としては、８ｍｏｌ％以上、又は、８．５ｍｏｌ％以上であることが好ましい。また、１２ｍｏｌ％以下、１１．５ｍｏｌ％以下、又は、１１ｍｏｌ％以下であることが好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、安定化元素の含有量は、例えば、８ｍｏｌ％以上１１ｍｏｌ％以下、８ｍｏｌ％以上１０．５ｍｏｌ％以下、又は、８.５ｍｏｌ％以上１０．５ｍｏｌ％以下、が好ましい。透明性がより高くなりやすいため、安定化元素の含有量は８ｍｏｌ％以上９．５ｍｏｌ％以下であることが好ましい。

なお、安定化元素の含有量（ｍｏｌ％）は、焼結体中のジルコニア、それぞれ酸化物換算した、安定化元素及びランタン（La_2O_3）の合計に対する、安定化元素のモル割合である。安定化元素としてイットリウムを含む場合、安定化元素含有量［ｍｏｌ％］は、｛（Y_2O_3）［ｍｏｌ］／（Y_2O_3＋La_2O_3＋ZrO_2）［ｍｏｌ］｝×１００として求めればよい。安定化元素としてスカンジウム、カルシウム、マグネシウム、及びセリウムを含む場合

、その酸化物はそれぞれ、Sc_2O_3、CaO、MgO、及びCeO_2であるとして換算すればよい。

[0025] 本実施形態の焼結体は、いわゆるジルコニア焼結体であり、ジルコニアをマトリックス（主成分）とする焼結体である。そのため、本実施形態の焼結体に含まれる安定化元素及びランタンの合計含有量は５０ｍｏｌ％未満であればよく、３０ｍｏｌ％以下又は２０ｍｏｌ％以下であり、かつ、９ｍｏｌ％以上又は１０ｍｏｌ％以上であること、が好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよく、例えば、９ｍｏｌ％以上３０ｍｏｌ％以下、１０ｍｏｌ％以上２０ｍｏｌ％以下、又は１１ｍｏｌ％以上１５ｍｏｌ％以下が挙げられる。本実施形態の焼結体のジルコニア含有量は５０ｍｏｌ％超、６０ｍｏｌ％以上、７０ｍｏｌ％以上、８０ｍｏｌ％以上、又は８５ｍｏｌ％以上、かつ、９１ｍｏｌ％以下、または９０ｍｏｌ％以下であることが好ましい。

[0026] 本実施形態の焼結体はアルミナ（Al_2O_3）を含んでいてもよい。アルミナを含有することで、特に強度が高い焼結体における透光性が高くなりやすい。本実施形態の焼結体がアルミナを含む場合、アルミナ含有量は１００質量ｐｐｍ以上、又は、２００質量ｐｐｍ以上であり、また、２０００質量ｐｐｍ以下、又は、１０００質量ｐｐｍ以下であること、が好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、アルミナ含有量は、例えば、１００質量ｐｐｍ以上２０００質量ｐｐｍ以下、更には２００質量ｐｐｍ以上１０００質量ｐｐｍ以下であることが好ましい。アルミナの含有量（質量ｐｐｍ）は、焼結体中のジルコニア、それぞれ酸化物換算した安定化元素、ランタン（La_2O_3）及び酸化物換算したアルミニウム（Al_2O_3）の合計質量に対する、酸化物換算したアルミニウム（Al_2O_3）の質量割合である。アルミナ及びランタンを含み、安定化元素としてイットリウムを含む場合、アルミナの含有量［質量ｐｐｍ］は、｛Al_2O_3［ｇ］／（Y_2O_3＋La_2O_3＋Al_2O_3＋ZrO_2）［ｇ］｝×１０００００として求めればよい。

[0027] 本実施形態の焼結体は上記の組成を有するが、不可避不純物は含んでいてもよい。不可避不純物としては、ハフニア（HfO_2）が挙げられる。なお、本実施形態における理論密度、安定化元素や添加成分などの含有量など、組成に関連した値の算出において、不可避不純物であるハフニア（HfO_2）はジルコニア（ZrO_2）とみなして計算すればよい。

また他の遷移金属酸化物を含まないことが好ましく、例えばチタニア（TiO_2）の含有量が１ｍｏｌ％以下、更には０．１ｍｏｌ％以下であることが挙げられる。

[0028] 本実施形態の焼結体の好ましい組成として以下のモル組成を挙げることができる。

ジルコニア ： ８１．５ｍｏｌ％以上、９０ｍｏｌ％以下
安定化元素 ： ８ｍｏｌ％以上、１２ｍｏｌ％以下
ランタン ： ２ｍｏｌ％以上、６．５ｍｏｌ％以下

[0029] 本実施形態の焼結体の特に好ましい組成として以下のモル組成を挙げることができる。

ジルコニア ： ８５ｍｏｌ％以上、８９ｍｏｌ％以下
安定化元素 ： ８ｍｏｌ％以上、１０ｍｏｌ％以下
ランタン ： ３ｍｏｌ％以上、５ｍｏｌ％以下

上記組成は、ジルコニア、安定化元素、及びランタンの合計を１００ｍｏｌ％として算出するものとする。すなわち、例えばジルコニアが８５ｍｏｌ％、安定化元素が１０ｍｏｌ％、及び、ランタンが５ｍｏｌ％であることが好ましい。

[0030] 上記組成における安定化元素はイットリウムであることが好ましい。

[0031] 本実施形態の焼結体におけるジルコニアは、立方晶のみの結晶相を有する。「立方晶のみの結晶構造を有する」とは、立方晶率が９５％以上であることをいい、好ましくは９７％以上であり、更に好ましくは９８％以上、また更に好ましくは９９．５％以上である。立方晶率が９５％以上であれば、優れた透光性を有する焼結体、更には優れた透明性を有する焼結体が得られる

傾向がある。ここで「立方晶率」は、ジルコニアの結晶相に占める、立方晶相の割合である。立方晶率は下記の式（１）から求めることができる。立方晶率は例えば、９９．５％以下、９９．９％以下、又は、１００％以下であることが例示できる。好ましい立方晶率として、例えば、９８％以上１００％以下、又は、９９．５％以上１００％以下が挙げられる。

[0032] $$f_c = I_c(111) / [I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111) + I_c(111)] \times 100 \quad (1)$$

[0033] 式（１）において、ｆｃは立方晶率（％）、I_c（１１１）は立方晶相の（１１１）面に相当するＸＲＤピークの面積強度、I_m（１１１）及びI_m（１１－１）は、それぞれ、単斜晶相の（１１１）面及び（１１－１）面に相当するＸＲＤピークの面積強度、並びにI_t（１１１）は正方晶相の（１１１）面に相当するＸＲＤピークの面積強度である。なお、I_c（１１１）及びI_t（１１１）は、複数のＸＲＤピークの面積強度を合算した合算値である。

[0034] 本実施形態におけるＸＲＤパターンはＣｕＫα線を線源として測定され、測定条件として、以下の条件が挙げられる。

加速電流・電圧	：	４０ｍＡ・４０ｋＶ
線源	：	ＣｕＫα線（λ＝１．５４０５Å）
測定モード	：	ステップスキャン
スキャン条件	：	０．０４°／秒
測定範囲	：	２θ＝２０°から８０°
発散スリット	：	０．５ｄｅｇ
散乱スリット	：	０．５ｄｅｇ
受光スリット	：	０．３ｍｍ
検出器	：	シンチレーションカウンター

[0035] ＸＲＤパターンは、一般的な粉末Ｘ線回折装置（例えば、ＵｌｔｉｍａＩＩＩ、リガク社製）を使用して測定することができる。

[0036] 各結晶面のＸＲＤピークの面積強度は、計算プログラムに“ＰＲＯ－ＦＩ

Ｔ”を使用し、Ｈ．　Ｔｏｒａｙａ，Ｊ．　Ａｐｐｌ．　Ｃｒｙｓｔａｌｌｏｇｒ．，１９，４４０－４４７（１９８６）に記載の方法で、各ＸＲＤピークを分離した上で求めることができる。

[0037] なお、本実施形態の焼結体におけるジルコニアが立方晶のみの結晶相を有すること、すなわち、本実施形態の焼結体におけるジルコニアの立方晶率が９５％以上であることは、立方晶率の算出に用いた上記のＸＲＤピーク以外に、表１に示す位置のＸＲＤピークの有無によっても確認することができる。すなわち、２θ＝７３．１±２°、７３．５±２°、７３．７±２°及び７３．９±２°の位置にピークが検出されれば、焼結体におけるジルコニアは立方晶相を含む。また、２θ＝７２±２°、７３±２°、７４．１±２°及び７４．４±２°の位置にピークが検出されなければ、焼結体におけるジルコニアは正方晶相を含まない。本実施形態の焼結体におけるジルコニアが立方晶相を含み、正方晶相を含まなければ、本実施形態の焼結体におけるジルコニアが立方晶のみの結晶相を有する。すなわち、本実施形態の焼結体におけるジルコニアの立方晶率が９５％以上である。

なお、表１に示す各ピーク位置２θにおける「±２°」とは、測定において焼結体の全ＸＲＤピークが最大２°シフトすることがあり、そのピークシフトを許容することを表している。シフトしたピークが表１に記載のピークであるかどうかの判別については、表１に記載の立方晶相の４つのピーク、及び、正方晶相の４つのピークが同一の幅だけシフトするため、４つのピークの形状や間隔をもとに判別可能である。例えば、立方晶相の４つのピークについては、７３．１°のピークに相当する低角側のピークから０．４°、０．２°、及び、０．２°の間隔で４つのピークが存在することをもって立方晶相の４つのピークと判定すればよい。

[0038]

[表1]

立方晶相（2θ）	正方晶相（2θ）
73.1±2°	72.0±2°
73.5±2°	73.0±2°
73.7±2°	74.1±2°
73.9±2°	74.4±2°

[0039] 本実施形態の焼結体の平均結晶粒子径（Ａｖｅｒａｇｅ　Ｃｒｙｓｔａｌ　Ｇｒａｉｎ　Ｓｉｚｅ）は、２０μｍ以上、又は、３０μｍ以上であることが好ましい。また、１００μｍ以下、９０μｍ以下、又は、６０μｍ以下であることが好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、焼結体の平均結晶粒子径は、例えば、２０μｍ以上１００μｍ以下、３０μｍ以上９０μｍ以下、更には３０μｍ以上６０μｍ以下であることが挙げられる。平均結晶粒子径がこの範囲であることで透光性が高い焼結体となる。本実施形態において、平均結晶粒子径はプラニメトリック法により測定することができる。

[0040] 本実施形態の焼結体は密度が高いことが好ましい。安定化元素及びランタンの量により、密度は異なる。本実施形態の焼結体の密度は６．０ｇ／ｃｍ^{3}以上６．２ｇ／ｃｍ^{3}以下、更には６．０ｇ／ｃｍ^{3}以上６．１２ｇ／ｃｍ^{3}以下を例示することができる。

[0041] 本実施形態の焼結体は、表面の算術平均粗さ（以下、「Ｒａ」ともいう。）が、２０ｎｍ以上、又は、２５ｎｍ以上であることが好ましい。また、６０ｎｍ以下、又は、４５ｎｍ以下であることが好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、表面の算術平均粗さは、例えば、２０ｎｍ以上６０ｎｍ以下であり、２５ｎｍ以上４５ｎｍ以下であることが好ましい。Ｒａが６０ｎｍを超えると機械的強度、特に破断強度が低くなる。Ｒａは小さいほど好ましいが、研磨処理等を施した場合であっても焼結体のＲａは２０ｎｍ程度である。

[0042] 本実施形態の焼結体は、表面の最大高さ（以下、「Ｒｚ」ともいう。）が

、１００ｎｍ以上、又は、３００ｎｍ以上であることが好ましい。また、１０００ｎｍ以下、又は、９００ｎｍ以下であることが好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、表面の最大高さは、例えば、１００ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であることが挙げられ、３００ｎｍ以上９００ｎｍ以下であることが好ましい。

[0043] 本実施形態の焼結体は、表面の二乗平均平方根高さ（以下、「Ｒｑ」ともいう。）が、１０ｎｍ以上、又は、２０ｎｍ以上であることが好ましい。また、１００ｎｍ以下、又は、５０ｎｍ以下であることが好ましい。これらの上限と下限はいかなる組合せでもよい。したがって、表面の二乗平均平方根高さは、例えば、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下であることが挙げられ、２０ｎｍ以上５０ｎｍ以下であることが好ましい。

[0044] 本実施形態において、Ｒａ、Ｒｚ及びＲｑはＪＩＳ　Ｂ　０６０１に準じた方法により測定することができる。

[0045] 本実施形態の焼結体は、その表面に研磨痕を有さないことが好ましい。通常、焼結直後の焼結体はその表面が粗いため、研磨等の後処理を施すことで表面を平滑化する。しかしながら、後処理により焼結体の表面に研磨痕が生じる。研磨痕は研磨に伴い発生し、例えば、規則的な筋状模様を挙げることができる。これに対し、本実施形態の焼結体は、焼結後の状態で実用的な平滑性を有することが好ましく、この場合、研磨痕を有さずに上記のＲａ、Ｒｚ及びＲｑを満たす。研磨痕は焼結体の表面をＳＥＭ観察することで確認することができる。

[0046] 本実施形態の焼結体は高い透光性（Ｔｒａｎｓｌｕｃｅｎｃｙ）を有する。

本実施形態の焼結体は、試料厚さ１ｍｍ、ＪＩＳ　Ｋ　７３６１－１に準じて測定される全光線透過率が５５％以上であることが好ましく、６０％以上であることがより好ましい。全光線透過率は、７６％以下、更には７０％以下であることが例示できる。本実施形態の焼結体の全光線透過率として６０％以上７６％以下、６０％以上７０％以下、又は６０％以上６５％以下、

が例示できる。

[0047] 本実施形態の焼結体は、試料厚さ１ｍｍ、ＪＩＳ　Ｋ　７３６１－１に準じて測定される直線透過率が５５％以上であることが好ましく、６０％以上であることがより好ましい。直線透過率は、７０％以下、更には６８％以下であることが例示できる。直線透過率は透明性を示す指標の一つであり、直線透過率が高ければ、より透明性（Ｔｒａｎｓｐａｒｅｎｃｙ）が高い焼結体となるため好ましい。本実施形態の焼結体の直線透過率は５５％以上７０％以下、５５％以上６５％以下、又は６０％以上６５％以下、が例示できる。

[0048] 全光線透過率及び直線透過率は、測定試料として、試料厚さ１ｍｍ、かつ、両面の表面粗さＲａ≦０．０２μｍである焼結体を使用し、測定装置として光源にＤ６５光源を備えた一般的なヘーズメータ（装置名：ヘーズメーターＮＤＨ２０００、ＮＩＰＰＯＮ　ＤＥＮＳＯＫＵ製））を使用して測定すること、が例示できる。

[0049] 本実施形態の焼結体は高い機械的強度を有する。本実施形態における強度は、ＩＳＯ／ＤＩＳ６８７２に準じて測定される二軸曲げ強度として、５００ＭＰａ以上、更には６００ＭＰａ以上であることが挙げられる。適用できる用途が広がるため、本実施形態の焼結体の強度は８００ＭＰａ以上、更には１０００ＭＰａ以上であることが好ましい。曲げ強度は、１１００ＭＰａ以下、又は、１２００ＭＰａ以下であることが例示できる。本実施形態の焼結体の強度（二軸曲げ強度）は５００ＭＰａ以上１２００ＭＰａ以下、又は５００ＭＰａ以上７００ＭＰａ以下が挙げられ、更には５１０ＭＰａ以上６００ＭＰａ以下、また更には５１０ＭＰａ以上５５０ＭＰａ以下であってもよい。

[0050] 以上説明したように、本実施形態の焼結体は、優れた機械的強度及び透光性を兼備するため、窓材、装飾部材、電子機器の外装部材をはじめとする公知の透光性ジルコニア焼結体の用途に使用することができる。特に、高い機械的強度及び透光性、更には高い機械的強度及び透明性が要求される、窓材

に好適に使用することができる。窓材は、視認に必要な波長の光線を透過させる部材であれば特に制限されない。窓材の中でも、窓材を通して赤外式温度計を使用して、炉内の被加熱物の温度を測定することができる、高炉、加熱炉、熱処理炉等の高温環境となる炉用の窓材として好適に使用することができる。

[0051] 次に、本実施形態の焼結体の製造方法について説明する。

[0052] 本実施形態においては、ジルコニア原料、安定化元素原料及びランタン原料を混合して混合粉末を得る混合工程、得られた混合粉末を成形して成形体を得る成形工程、得られた成形体を内容器内に配置し、該内容器を外容器内に配置して１６５０℃以上の焼結温度で焼結して焼結体を得る焼結工程、及び、焼結温度から１０００℃までを１℃／ｍｉｎ超の降温速度で降温する降温工程、を含むことを特徴とする製造方法、により本実施形態の焼結体を製造することができる。

[0053] 混合工程では、ジルコニア原料、安定化元素原料及びランタン原料を混合して混合粉末を得る。ジルコニア原料、安定化元素原料及びランタン原料が均一に混合されれば、混合方法は任意であり、湿式混合又は乾式混合のいずれであってもよい。得られる混合粉末の均一性がより高くなるため、混合方法は、好ましくは湿式混合、より好ましくは湿式ボールミル及び湿式攪拌ミルの少なくともいずれかによる湿式混合である。

[0054] ジルコニア原料は、ジルコニア又はその前駆体であり、ＢＥＴ比表面積が４m^2／ｇ以上２０m^2／ｇ以下であるジルコニア粉末を挙げることができる。

[0055] 安定化元素原料は、イットリウム、スカンジウム、カルシウム、マグネシウム及びセリウムの群から選ばれる少なくとも１種を含む化合物の粉末であり、好ましくはイットリウムを含む化合物の粉末又はその前駆体が挙げられる。

[0056] さらに、ジルコニア原料は安定化元素を含むジルコニア粉末（以下、「安定化元素含有ジルコニア」ともいう。）であることが好ましい。このような

ジルコニア粉末は、ジルコニア原料及び安定化元素原料となる。ジルコニア粉末が含有する安定化元素は、イットリウム、スカンジウム、カルシウム、マグネシウム及びセリウムの群から選ばれる少なくとも１種であることが好ましく、イットリウムであることがより好ましい。安定化元素含有ジルコニア粉末は酸化物換算で８ｍｏｌ％以上１２ｍｏｌ％以下の安定化元素を含有するジルコニア粉末であり、さらには、ＢＥＴ比表面積が４m^2／ｇ以上２０m^2／ｇであり８ｍｏｌ％以上１２ｍｏｌ％以下の安定化元素を含有するジルコニア粉末であることが好ましい。また、安定化元素含有ジルコニア粉末が含有する安定化元素量は酸化物換算で８ｍｏｌ％以上１２ｍｏｌ％以下、更には８．５ｍｏｌ％以上１１．５ｍｏｌ％以下、また更には９ｍｏｌ％以上１１ｍｏｌ％以下であることが好ましい。

[0057] ランタン原料は、ランタンを含む化合物を挙げることができ、酸化ランタン、水酸化ランタン、硝酸ランタン、硫酸ランタン、塩化ランタン、炭酸ランタン及びパイロクロア型$La_2Zr_2O_7$の群から選ばれる少なくとも１種を挙げることができ、好ましくは水酸化ランタン、酸化ランタン及び$La_2Zr_2O_7$の群から選ばれる少なくともいずれかであり、より好ましくは水酸化ランタン及び酸化ランタンの少なくともいずれかであり、更に好ましくは水酸化ランタンである。

[0058] 混合粉末は、アルミナ原料を含んでいてもよい。アルミナ原料はアルミニウムを含む化合物を挙げることができ、好ましくはアルミナ、水酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム及びスピネルの群から選ばれる少なくとも１種、より好ましくはアルミナである。好ましいアルミナとしてα型アルミナ及びγ型アルミナの少なくともいずれか、更にはα型アルミナが挙げられる。

[0059] 混合粉末の組成は所望の割合であればよいが、酸化物換算でジルコニアが８０ｍｏｌ％以上９１ｍｏｌ％以下、安定化元素が８ｍｏｌ％以上１２ｍｏｌ％以下、ランタンが１ｍｏｌ％以上１０ｍｏｌ％以下であることが挙げられる。

[0060] 好ましい混合粉末の組成として以下のモル組成が挙げられる。

ジルコニア　：　８１．５ｍｏｌ％以上、９０ｍｏｌ％以下
好ましくは８５ｍｏｌ％以上、８９ｍｏｌ％以下
安定化元素　：　８ｍｏｌ％以上、１２ｍｏｌ％以下
好ましくは８ｍｏｌ％以上、１０ｍｏｌ％以下
ランタン　　：　２ｍｏｌ％以上、６．５ｍｏｌ％以下
好ましくは３ｍｏｌ％以上、５ｍｏｌ％以下

[0061] 上記組成における安定化元素はイットリウムであることが好ましい。

[0062] 本実施形態の混合粉末は、結合剤を含んでいてもよい。結合剤を含むことで操作性（ハンドリング）や、保形性がより高くなる。結合剤は、セラミックスの造粒や成形に使用され得る結合剤であればよく、有機バインダーであることが好ましい。バインダーとして、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラート、ワックス及びアクリル系樹脂の群から選ばれる１種以上、好ましくはポリビニルアルコール及びアクリル系樹脂の少なくともいずれかであり、より好ましくはアクリル系樹脂、が挙げられる。本実施形態において、アクリル系樹脂は、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの少なくともいずれかを含む重合体である。具体的な結合剤として、例えば、ＡＳ－１１００，ＡＳ－１８００及びＡＳ－２０００の群から選ばれる１以上（いずれも製品名。東亜合成社製）が挙げられる。

結合剤の含有量は、０．５質量％以上又は１質量％以上であり、また、１０質量％以下又は５質量％以下であることが例示できる。

成形工程では、混合粉末を成形して成形体を得る。所望の形状の成形体が得られれば成形方法は任意である。成形方法として、プレス成形、射出成形、シート成形、押出成形、及び鋳込み成形の群から選ばれる少なくとも１種を挙げることができ、プレス成形及び射出成形の少なくともいずれかであることが好ましい。

[0063] 成形体の形状は任意であるが、例えば、円板状、円柱状、及び多面体状などの形状や、歯列矯正ブラケットや半導体製造治具、その他の複雑形状など、目的や用途に応じた任意の形状を例示することができる。

[0064] 焼結工程においては、成形体を内容器内に配置し、該内容器を外容器内に配置して焼結することにより、高い平滑性の表面を有する焼結体が得られる。焼結時の容器は、焼結炉の雰囲気ガスの流れに被焼結物が直接接することによる焼結体表面の平滑性の低下を避けるため、すなわち系外から焼結炉に導入される雰囲気ガスの流れに直接被焼結物が晒されることによる焼結体表面粗さの増大を避けるために使用されている。

[0065] 図１は焼結工程における成形体の配置の一例を示す模式図である。成形体（１００）は内容器（１０１）の内部に配置されており、該内容器（１０１）は外容器（１０２）の内部に配置されている。内容器は成形体をその内部に配置できる任意の形状であればよく、外容器は内容器をその内部に配置できる任意の形状であればよい。

[0066] 内容器及び外容器は、密封容器以外、すなわち雰囲気ガスの流れを遮断しない容器であればよく、例えば、系外から焼結炉に導入される雰囲気ガスの流れに直接被焼結物を晒すことなく、該容器内の雰囲気が、焼結炉中の雰囲気に対して閉鎖系とはならない状態となる容器である。具体的な容器として、蓋付容器、例えば、蓋付るつぼ及び蓋付匣鉢の少なくともいずれかを挙げることができる。なお、図１おいて、内容器（１０１）及び外容器（１０２）は、それぞれ、蓋付容器として示しており、内容器（１０１）は、被焼結物を収納して該内容器（１０１）を密封することなく蓋を配置した状態、及び、外容器（１０２）は内容器（１０１）を収納して該外容器（１０２）を密封することなく蓋を配置した状態を示している。

[0067] 内容器の材質は、金属酸化物及び金属窒化物の少なくともいずれかであり、好ましくは金属酸化物、より好ましくはアルミナ、ジルコニア、ムライト、イットリア、スピネル、マグネシア、窒化ケイ素及び窒化ホウ素の群から選ばれる少なくとも１種、より好ましくはアルミナ、ジルコニア、ムライト及びイットリアの群から選ばれる少なくとも１種、更に好ましくはイットリアが挙げられる。

[0068] 外容器の材質は、カーボン、金属酸化物及び金属窒化物の群から選ばれる

少なくともいずれかである。中でも、優れた機械的強度及び透光性を兼備した焼結体が得られ、かつ、焼結体間の機械的強度のばらつきを抑制する観点から、外容器の材質はカーボンが好ましい。また、金属酸化物製又は金属窒化物製の外容器と比較して安価であり、工業的利用価値が高いため、外容器は、カーボン製の外容器が好ましい。本実施形態の製造方法においては、容器の二重化を行っているため、容器由来のカーボンが被焼結物の表面に付着せず、機械的強度及び透光性に優れる焼結体が得られやすくなる。さらに、カーボン製の外容器を用いた場合、特に焼結体同士で機械的強度のばらつきが抑制される。

[0069] なお、焼結工程が後述の二段焼結法である場合、成形体に代わり一次焼結体を内容器に配置すればよい。すなわち、二次焼結において、一次焼結体を内容器内に配置し、該内容器を外容器内に配置して焼結すればよい。

[0070] 焼結工程において、前記成形工程で得られた成形体を１６５０℃以上の焼結温度で焼結する。１６５０℃以上で焼結することで、焼結体の結晶構造が高温型の結晶構造になると考えられる。焼結温度は１６５０℃以上であり、好ましくは１７００℃以上、より好ましくは１７２５℃以上、更に好ましくは１７５０℃以上である。汎用の焼成炉を使用する場合、焼結温度は２０００℃以下、１９００℃以下又は１８００℃以下であることが例示できる。好ましい焼結温度として１６５０℃以上２０００℃以下、又は１７００℃以上１９００℃以下が挙げられる。

[0071] 上記の焼結温度で焼結すれば、焼結方法は任意である。焼結方法として、例えば、常圧焼結、加圧焼結及び真空焼結の群から選ばれる少なくともいずれかを挙げることができ、常圧焼結及び加圧焼結であることが好ましい。

[0072] 好ましい焼結方法として、常圧焼結のみで行う焼結方法（以下、「一段焼結法」ともいう。）、又は、成形体を１０００℃以上１６５０℃未満で焼成して一次焼結体を得る一次焼結及び該一次焼結体を１６５０℃以上で焼結する二次焼結を含む焼結方法（以下、「二段焼結法」ともいう。）を挙げることができる。

[0073] 一段焼結法は、成形体を常圧焼結（Ｐｒｅｓｓｕｒｅｌｅｓｓ Ｓｉｎｔｅｒｉｎｇ）に供することで焼結体を得ればよい。常圧焼結とは、焼結時に被焼結物に対して外的な力を加えず単に加熱することにより焼結する方法である。本実施形態においては成形工程で得られた成形体を常圧焼結し焼結体とすればよい。焼結温度は１６００℃以上であればよく、１７００℃以上１９００℃以下であることが好ましい。焼結雰囲気は酸化雰囲気又は還元雰囲気の何れであってもよい。簡便であるため大気中であることが好ましい。

[0074] 二段焼結法は、成形体を一次焼結することにより一次焼結体とし、該一次焼結体を二次焼結する方法である。一次焼結は、成形体を１０００℃以上１６５０℃未満、更には１２００℃以上１６００℃以下、で焼結することが好ましい。一次焼結の雰囲気は酸化雰囲気又は還元雰囲気であることが好ましく、酸化雰囲気、更には大気中であることが好ましい。好ましい一次焼結として、大気中、１０００℃以上又は１４００℃以上であり、また、１６５０℃未満又は１５２０℃以下の常圧焼結、を挙げられる。これにより、得られる一次焼結体の組織が微細となる。これに加え、一次焼結体の結晶粒子内に気孔が生成しにくくなる。

[0075] 二次焼結は、一次焼結体を１６５０℃以上、好ましくは１７００℃以上、より好ましくは１７２５℃以上、更に好ましくは１７５０℃以上で焼結する。高い強度を有する焼結体を得るため、二次焼結温度は２０００℃以下、好ましくは１９００℃以下、より好ましくは１８００℃以下である。二次焼結温度を２０００℃以下とすることで、粗大な結晶粒子が生成しにくくなる。好ましい二次焼結温度として１６５０℃以上２０００℃以下、又は１７００℃以上１９００℃以下が挙げられる。

[0076] より高密度の焼結体を得るために、二次焼結は熱間静水圧プレス（以下、「ＨＩＰ」ともいう。）処理であることが好ましい。

[0077] ＨＩＰ処理の時間（以下、「ＨＩＰ時間」ともいう。）は、ＨＩＰに供する一次焼結体の大きさや量及びＨＩＰ処理装置により異なるが、１０分以上又は３０分以上であり、４時間以下又は２時間以下であることが例示できる

。ＨＩＰ処理中に、焼結体の気孔が十分に除去されるため、ＨＩＰ時間が１０分以上であることが好ましい。

[0078] ＨＩＰ処理の圧力媒体（以下、単に「圧力媒体」ともいう。）は、アルゴンガス、窒素ガス、酸素などが例示できるが、一般的なアルゴンガスが簡便である。

[0079] ＨＩＰ処理の圧力（以下、「ＨＩＰ圧力」ともいう。）は、５ＭＰａ以上、更には５０ＭＰａ以上であることが好ましい。ＨＩＰ圧力が５ＭＰａ以上であることで、焼結体中の気孔の除去がより促進される。圧力の上限に関しては特に指定はないが、通常のＨＩＰ装置を使用した場合、ＨＩＰ圧力は２００ＭＰａ以下であり、５０ＭＰａ以上２００ＭＰａ以下、更には１００ＭＰａ以上１７０ＭＰａ以下であることが例示できる。

[0080] 降温工程では、二次焼結温度から１０００℃までを１℃／ｍｉｎ超の降温速度で降温する。二次焼結温度を１６５０℃以上、かつ、降温速度を１℃／ｍｉｎ超、好ましくは５℃／ｍｉｎ以上、より好ましくは８℃／ｍｉｎ以上とすることで、焼結体のジルコニア結晶構造が立方晶相のみを有し、透光性の高い焼結体、更には透明性の高い焼結体、が得られる。降温速度が１℃／ｍｉｎ以下の場合は、析出物や単斜晶が生成するため、得られる焼結体が透光性の低いものとなる。より高い透光性を有するランタン固溶ジルコニア焼結体を得るため、焼成温度から１０００℃への降温は、降温速度を好ましくは１０℃／ｍｉｎ以上、より好ましくは１５℃／ｍｉｎ以上、更に好ましくは３０℃／ｍｉｎ以上、更により好ましくは５０℃／ｍｉｎ以上とすることが挙げられる。該降温速度の上限は特にないが、１５０℃／ｍｉｎ以下又は１００℃／ｍｉｎ以下が例示できる。

[0081] 本実施形態の製造方法は、降温工程後の焼結体を熱処理するアニール工程を有していてもよい。焼結体をアニール工程に供することで、焼結体の透光性をより高くすることができる。アニール工程は、酸化雰囲気中、９００℃以上１２００℃以下、好ましくは９８０℃以上１０３０℃以下で焼結体を処理することが挙げられる。

[0082] 上記の方法で得られる焼結体は、優れた機械的強度及び透光性を兼備するため、窓材、装飾部材、電子機器の外装部材をはじめとする公知の透光性ジルコニア焼結体の用途に使用することができる。特に、高い機械的強度及び透光性、更には高い機械的強度及び透明性が要求される、窓材に好適に使用することができる。

実施例

[0083] 以下、実施例及び比較例により本開示を具体的に説明する。しかしながら、本開示は実施例に限定されるものではない。

[0084] （平均結晶粒子径の測定）

焼結体試料を平面研削した後、９μｍ、６μｍ及び１μｍのダイアモンド砥粒を順に用いて鏡面研磨した。研磨面を１４００℃で１時間保持し、熱エッチングした後、ＳＥＭ観察し、得られたＳＥＭ観察図からプラニメトリック法により平均結晶粒子径を求めた。

[0085] （結晶構造の同定）

焼結体試料のＸＲＤ測定によって得られたＸＲＤパターンを同定分析することで、各焼結体試料の結晶構造の同定、及び、不純物層の有無を確認した。ＸＲＤ測定は、一般的な粉末Ｘ線回折装置（装置名：ＵｌｔｉｍａｌｌＩ、リガク社製）を用い、鏡面研磨をした焼結体試料について行った。表２に、実施例および比較例について、各結晶構造に帰属されるＸＲＤピークの検出の有無に基づいて、検出された結晶構造を「Ｃ：立方晶」「Ｔ：正方晶」として記載した。すなわち、立方晶のみが検出された場合、「Ｃ」と記載し、立方晶と正方晶が検出された場合は、「Ｃ＋Ｔ」と記載した。いずれの試料についても単斜晶は検出されなかった。さらに、上記式（１）に基づいて、立方晶率を算出した。

ＸＲＤ測定はＣｕＫα線を線源として、以下の条件で行った。

加速電流・電圧	：	４０ｍＡ・４０ｋＶ
線源	：	ＣｕＫα線（λ＝１．５４０５Å）
測定モード	：	ステップスキャン

スキャン条件　：　０．０４°／秒

測定範囲　：　２θ＝２０°から８０°

発散スリット　：　０．５ｄｅｇ

散乱スリット　：　０．５ｄｅｇ

受光スリット　：　０．３ｍｍ

検出器　：　シンチレーションカウンター

[0086]　ＸＲＤパターンは一般的な粉末Ｘ線回折装置（装置名：ＵｌｔｉｍａＩＩＩ、リガク社製）を使用して測定した。

[0087]（二軸曲げ強度の測定）

ＩＳＯ／ＤＩＳ６８７２に準じた二軸曲げ強度測定によって、焼結体試料の二軸曲げ強度を測定した。焼結体試料の厚みは１ｍｍとして、焼結体試料を平面研削した後、９μｍ、６μｍ及び１μｍのダイアモンド砥粒を順に用いて鏡面研磨した試料について測定した。

[0088]（全光線透過率及び直線透過率の測定）

全光線透過率及び直線透過率は、ヘーズメータ（装置名：ＮＤＨ２０００、ＮＩＰＰＯＮ　ＤＥＮＳＯＫＵ製）を用い、Ｄ６５光源を使用して、ＪＩＳ　Ｋ　７３６１－１に準拠した方法によって測定した。

なお、測定に先立ち、焼結体試料の両面を平面研削した後、９μｍ、６μｍ及び１μｍのダイアモンド砥粒を順に用いて表面粗さＲａが０．０２μｍ以下となるよう、鏡面研磨した。

[0089]＜実施例１＞

８ｍｏｌ％イットリウム含有ジルコニア粉末（ＢＥＴ比表面積７m^2／ｇ）に対するＬａ（ＯＨ）$_3$粉末の質量割合が１１．５質量％となるように、Ｌａ（ＯＨ）$_3$粉末をジルコニア粉末に添加し、これを純水中に分散させて固形分５０質量％のスラリーを作製した。得られたスラリーを直径１０ｍｍのジルコニアボールを用いた湿式ボールミルにより、粉砕した。得られた混合粉末の平均粒子径は０．４μｍであった。このスラリーを、スプレードライヤーにて乾燥・造粒することで原料粉末を作製した。

[0090] 得られた混合粉末と、ワックス、可塑剤及び熱可塑性樹脂を含む有機バインダーとを混合した後、これを射出成形して３０ｍｍ×２５ｍｍ、厚さ１．０ｍｍの矩形板状の成形体を得た。

[0091] 得られた成形体を、大気中、４５０℃で加熱した後、大気中、１５００℃で２時間焼成して一次焼結体を得た。得られた一次焼結体をイットリア製の内容器の内部に配置した。一次焼結体を含む内容器をカーボン製の外容器の内部に配置した。

[0092] これをこの状態で９９．９％のアルゴンガス雰囲気中、昇温速度６００℃／ｈ、ＨＩＰ温度１７５０℃、ＨＩＰ圧力１５０ＭＰａ及び保持時間１時間で一次焼結体をＨＩＰ処理した。ＨＩＰ処理後、焼結温度から室温まで降温しＨＩＰ処理体を得た。なお、ＨＩＰ温度から１０００℃までの降温速度は４５℃／ｍｉｎであった。カーボン製の外容器を使用したため、アルゴンガス雰囲気下であっても、還元雰囲気で焼結が進行すると考えられる。

[0093] 得られたＨＩＰ処理体を、大気中、１０００℃で１時間熱処理をすることで、無色かつ透光性を有する焼結体が得られた。得られた焼結体は４．０ｍｏｌ％のランタンと８．０ｍｏｌ％のイットリウムが固溶したジルコニアからなる焼結体であった。

[0094] 実施例１の焼結体におけるＸＲＤパターンを図２に示す。図２のＸＲＤパターンより、表１に示す立方晶のピークが確認され、正方晶のピークは確認されなかった。この結果より、実施例１の焼結体における結晶構造は立方晶のみからなり、正方晶が実質的に含まれていないことが確認できた。

[0095] 得られた焼結体について、二軸曲げ強度及び直線透過率を測定した。評価結果を表２に示す。

[0096] ＜実施例２及び３＞

表２に記載の組成となるように、８ｍｏｌ％イットリウム含有ジルコニア粉末及びＬａ（ＯＨ）$_3$粉末の混合割合を変化させたこと以外は実施例１と同様な方法で実施例２及び３のジルコニア焼結体を得た。実施例２及び３の焼結体における結晶構造は、立方晶のみからなり、正方晶が実質的に含まれて

いないことが確認できた。得られた焼結体について、二軸曲げ強度及び直線透過率を測定した。評価結果を表２に示す。

[0097] ＜実施例４乃至６＞

８ｍｏｌ％イットリウム含有ジルコニア粉末の代わりに１０ｍｏｌ％イットリウム含有ジルコニア粉末を用いたこと、及び表２に記載の組成となるように１０ｍｏｌ％イットリウム含有ジルコニア粉末及びＬａ（ＯＨ）$_3$粉末の混合割合を変化させたこと以外は、実施例１と同様な方法で実施例４乃至６のジルコニア焼結体を得た。実施例４乃至６の焼結体における結晶構造は、立方晶のみからなり、正方晶が実質的に含まれていないことが確認できた。得られた焼結体について、二軸曲げ強度及び直線透過率を測定した。評価結果を表２に示す。

[0098] ＜比較例１＞

Ｌａ（ＯＨ）$_3$粉末をジルコニア粉末に添加しなかったこと以外は実施例１と同様な方法で比較例１のジルコニア焼結体を得た。比較例１の焼結体における結晶構造は立方晶のみからなり、正方晶が実質的に含まれていないことが確認できた。得られた焼結体について、二軸曲げ強度及び直線透過率を測定した。評価結果を表２に示す。

[0099] ＜比較例２＞

８ｍｏｌ％イットリウム含有ジルコニア粉末の代わりに１０ｍｏｌ％イットリウム含有ジルコニア粉末を用いたこと、及び、Ｌａ（ＯＨ）$_3$粉末をジルコニア粉末に添加しなかったこと以外は、実施例１と同様な方法で比較例２のジルコニア焼結体を得た。比較例２の焼結体における結晶構造は立方晶のみからなり、正方晶が実質的に含まれていないことが確認できた。得られた焼結体について、二軸曲げ強度及び直線透過率を測定した。評価結果を表２に示す。

[0100] ＜比較例３＞

８ｍｏｌ％イットリウム含有ジルコニア粉末の代わりに１０ｍｏｌ％イットリウム含有ジルコニア粉末を用いたこと、Ｌａ（ＯＨ）$_3$粉末の代わりにＴ

ｉ（ＯＨ）$_2$粉末を用いたこと、表２に記載の組成となるように１０ｍｏｌ％イットリウム含有ジルコニア粉末及びＴｉ（ＯＨ）$_2$粉末の混合割合を変化させたこと、及びＨＩＰ温度を１５００℃としたこと以外は、実施例１と同様な方法で比較例３のジルコニア焼結体を得た。

[0101] 比較例３の焼結体におけるＸＲＤパターンを図３に示す。図３のＸＲＤパターンより、比較例３の焼結体における結晶構造は、立方晶のみからなり、正方晶が実質的に含まれていないことが確認された。得られた焼結体について、二軸曲げ強度及び直線透過率を測定した。評価結果を表２に示す。

[0102] ＜比較例４＞

８ｍｏｌ％イットリウム含有ジルコニア粉末の代わりに３ｍｏｌ％イットリウム含有ジルコニア粉末を用いたこと、外容器を使用しなかったこと、及びＨＩＰ処理温度から１０００℃までの降温速度を８３℃／ｍｉｎとしたこと以外は実施例１と同様な方法で比較例４のジルコニア焼結体を得た。比較例４の焼結体における結晶構造は正方晶及び立方晶からなることが確認できた。得られた焼結体について、二軸曲げ強度及び直線透過率を測定した。評価結果を表２に示す。

[0103] [表2]

	原料粉末の組成 [mol%]			焼結条件	ジルコニア焼結体				
	Y_2O_3	La_2O_3	TiO_2	HIP温度 [℃]	二軸曲げ強度 [MPa]	全光線透過率 [%]	直線透過率 [%]	結晶構造 C:立方晶 T:正方晶	立方晶率 [%]
実施例1	8.0	4.0	-	1750	565	69	63	C	100
実施例2	8.0	3.0	-	1750	511	69	62	C	100
実施例3	8.0	5.0	-	1750	517	70	60	C	100
実施例4	10.0	4.0	-	1750	548	66	56	C	100
実施例5	10.0	3.0	-	1750	528	64	56	C	100
実施例6	10.0	5.0	-	1750	503	66	55	C	100
比較例1	8.0	-	-	1750	253	62	37	C	100
比較例2	10.0	-	-	1750	288	65	60	C	100
比較例3	10.0	-	10.0	1500	255	75	73	C	100
比較例4	3.0	4.0	-	1750	1200	65	40	C+T	48

[0104] 実施例１乃至６の焼結体の測定結果から、本実施形態様の焼結体は、比較例１乃至４の焼結体と比較して、優れた機械的強度及び透光性を兼備するものであることが確認できる。すなわち、実施例１乃至６の焼結体の二軸曲げ

強度は５００ＭＰａ以上であり、なおかつ、直線透過率が５５％以上であるのに対し、比較例１乃至３の焼結体は曲げ強度が２９０ＭＰａ以下と二軸曲げ強度が低く、また、比較例４の焼結体は直線透過率が４０％と透明性が低かった。

[0105] 本出願は、２０２２年１月１８日に出願された日本特許出願である特願２０２２－５９３３号に基づく優先権を主張し、当該日本特許出願のすべての記載内容を援用する。

符号の説明

[0106] １００…成形体、１０１…内容器、１０２…外容器

請求の範囲

[請求項1] 安定化元素及びランタンを固溶した、立方晶率が９５％以上のジルコニアをマトリックスとした焼結体であって、

前記安定化元素の含有量が８ｍｏｌ％以上、１２ｍｏｌ％以下である、焼結体。

[請求項2] ランタン含有量が１ｍｏｌ％以上、１０ｍｏｌ％以下である、請求項１に記載の焼結体。

[請求項3] 前記安定化元素が、イットリウム、スカンジウム、カルシウム、マグネシウム及びセリウムの群から選ばれる少なくとも１種である、請求項１又は２に記載の焼結体。

[請求項4] 前記安定化元素が、イットリウムである、請求項１乃至３のいずれか一項に記載の焼結体。

[請求項5] 試料厚さ１ｍｍにおける直線透過率が５５％以上である、請求項１乃至４のいずれか一項に記載の焼結体。

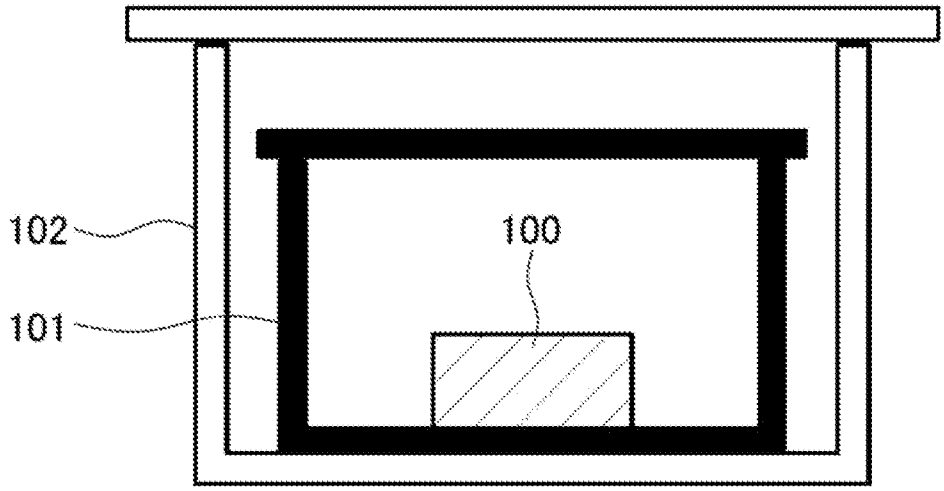
[請求項6] 二軸曲げ強度が、５００ＭＰａ以上である、請求項１乃至５のいずれか一項に記載の焼結体。

[請求項7] ジルコニア原料、安定化元素原料及びランタン原料を混合して混合粉末を得る混合工程、得られた混合粉末を成形して成形体を得る成形工程、得られた成形体を内容器内に配置し、該内容器を外容器内に配置して１６５０℃以上の焼結温度で焼結して焼結体を得る焼結工程、及び、焼結温度から１０００℃までを１℃／ｍｉｎ超の降温速度で降温する降温工程、を含むことを特徴とする請求項１乃至６のいずれか一項に記載の焼結体の製造方法。

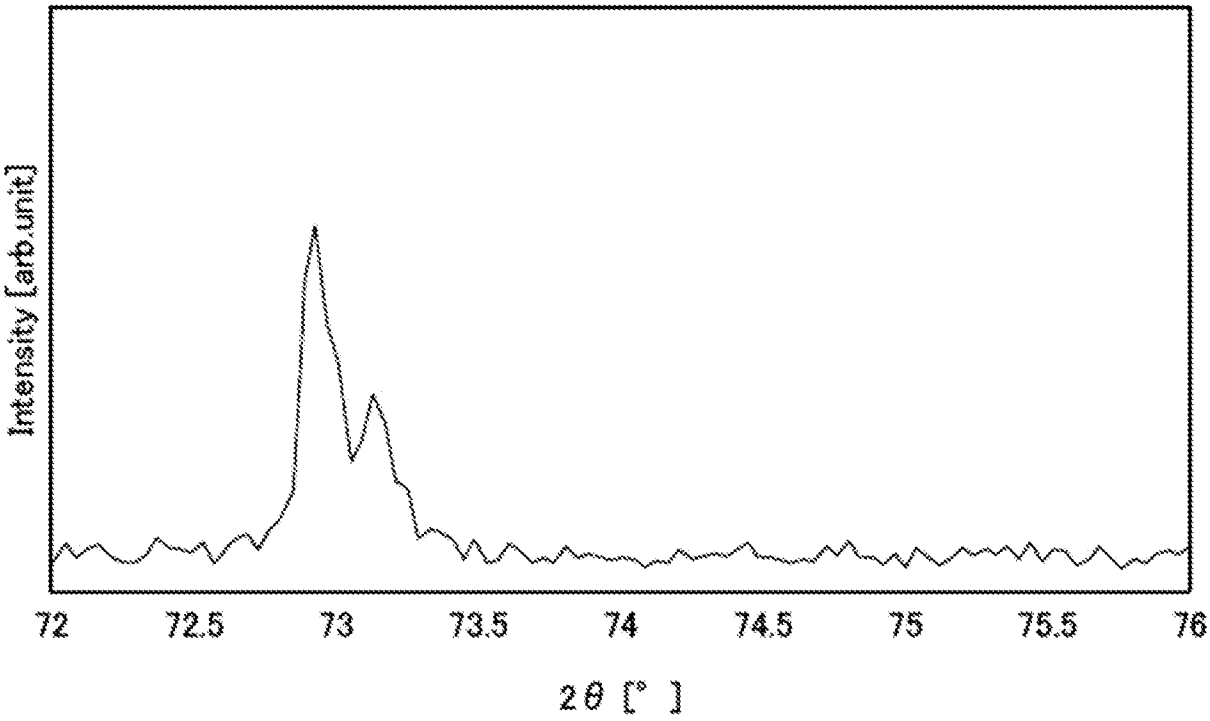
[請求項8] 前記外容器がカーボン製の外容器である、請求項７に記載の焼結体の製造方法。

[請求項9] 請求項１乃至６のいずれか一項に記載の焼結体を含む、窓材。

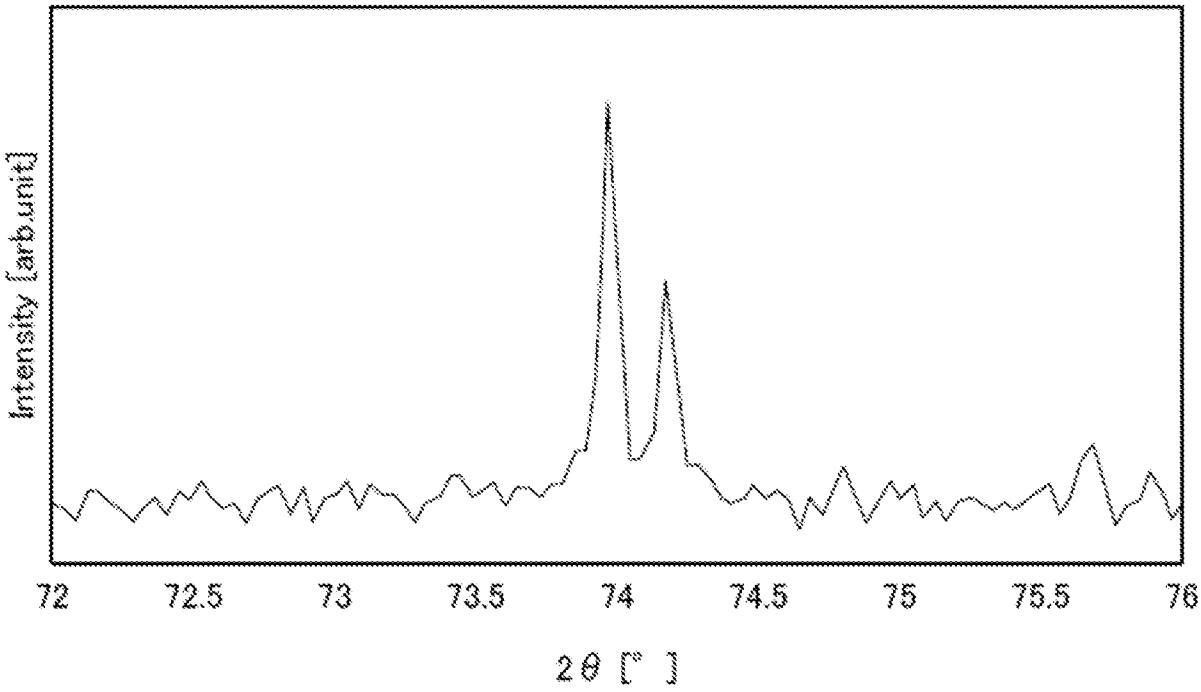
[図1]



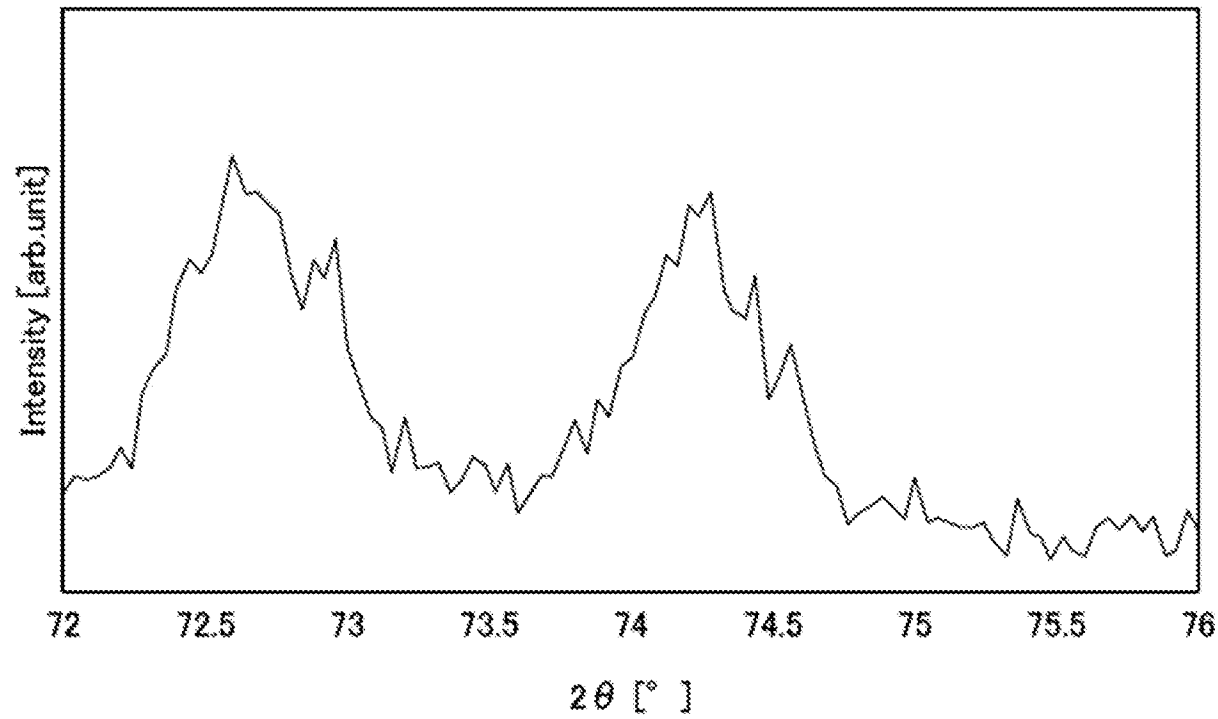
[図2]



[図3]


Intensity [arb.unit]
72
72.5
73
73.5
74
74.5
75
75.5
76
2θ [°]

[図4]


Intensity [arb.unit]
72
72.5
73
73.5
74
74.5
75
75.5
76
2θ [°]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/048472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/488(2006.01)i; ***C04B 35/48***(2006.01)i
FI: C04B35/488; C04B35/48

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)

C04B35/488; C04B35/48

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-091467 A (TOYO SODA KOGYO K.K.) 25 April 1987 (1987-04-25) claims 1-4, p. 1, right column, lines 17-20, p. 2, upper right column, lines 3-8, lower left column, lines 1-9	1-5
A	JP 2017-214266 A (TOSOH CORP.) 07 December 2017 (2017-12-07) paragraphs [0030], [0053], [0054]	1-9
A	JP 2013-515671 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 09 May 2013 (2013-05-09) claims 1-18	1-9
A	JP 60-215571 A (TOYO SODA KOGYO K.K.) 28 October 1985 (1985-10-28) claims 1-4	1-9
A	JP 60-235762 A (TOYO SODA KOGYO K.K.) 22 November 1985 (1985-11-22) claim 1	1-9
A	JP 2017-105689 A (TOSOH CORP.) 15 June 2017 (2017-06-15) claims 1-10	1-9

☑ 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	Date of mailing of the international search report
21 February 2023	**07 March 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/048472

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-001988 A (TOSOH CORP.) 09 January 2020 (2020-01-09) claims 1-8	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/048472

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 62-091467 A	25 April 1987	US 4758541 A column 1, lines 20-23, column 1, line 60 to column 2, line 5, column 2, lines 28-41 EP 206780 A2	
JP 2017-214266 A	07 December 2017	(Family: none)	
JP 2013-515671 A	09 May 2013	US 2012/0277088 A1 claims 1-18 WO 2011/082022 A1 CN 102686536 A	
JP 60-215571 A	28 October 1985	US 4587225 A claims 1-2 EP 140638 A1	
JP 60-235762 A	22 November 1985	US 4587225 A claim 1 EP 140638 A1	
JP 2017-105689 A	15 June 2017	US 2017/0349494 A1 claims 1-10 WO 2016/114265 A1 CN 107108374 A	
JP 2020-001988 A	09 January 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/048472

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C04B 35/488(2006.01)i; C04B 35/48(2006.01)i
FI: C04B35/488; C04B35/48

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（ＩＰＣ））

C04B35/488; C04B35/48

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)/JSTChina (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
X	JP 62-091467 A (東洋曹達工業株式会社) 25.04.1987 (1987-04-25) 請求項１－４、１ページ右欄１７－２０行目、２ページ右上欄３－８行目、左下欄１－９行目	1-5
A	JP 2017-214266 A (東ソー株式会社) 07.12.2017 (2017-12-07) 段落００３０、００５３、００５４	1-9
A	JP 2013-515671 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 09.05.2013 (2013-05-09) 請求項１－１８	1-9
A	JP 60-215571 A (東洋曹達工業株式会社) 28.10.1985 (1985-10-28) 請求項１－４	1-9
A	JP 60-235762 A (東洋曹達工業株式会社) 22.11.1985 (1985-11-22) 請求項１	1-9
A	JP 2017-105689 A (東ソー株式会社) 15.06.2017 (2017-06-15) 請求項１－１０	1-9

☑ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
21.02.2023	07.03.2023

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

神▲崎▼　賢一　4T 6109

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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 2020-001988 A（東ソー株式会社）09.01.2020（2020-01-09） 請求項１－８	1-9

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/048472

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 62-091467 A	25.04.1987	US 4758541 A １カラム２０－２３行目、１カラム６０行目－２カラム５行目、２カラム２８－４１行目 EP 206780 A2	
JP 2017-214266 A	07.12.2017	（ファミリーなし）	
JP 2013-515671 A	09.05.2013	US 2012/0277088 A1 請求項１－１８ WO 2011/082022 A1 CN 102686536 A	
JP 60-215571 A	28.10.1985	US 4587225 A 請求項１－2 EP 140638 A1	
JP 60-235762 A	22.11.1985	US 4587225 A 請求項１ EP 140638 A1	
JP 2017-105689 A	15.06.2017	US 2017/0349494 A1 請求項１－１０ WO 2016/114265 A1 CN 107108374 A	
JP 2020-001988 A	09.01.2020	（ファミリーなし）	