

(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
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/045547 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/653 (2006.01) *C01B 31/30* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/067879
- (22) 国際出願日: 2014 年 7 月 4 日(04.07.2014)
- (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 2013-196717 2013 年 9 月 24 日(24.09.2013) JP
- (71) 出願人: 第一稀元素化学工業株式会社(DAICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5590025 大阪府大阪市住之江区平林南 1 丁目 6 番 3 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 鍋田 卓二(NABETA, Takuji); 〒5590025 大阪府大阪市住之江区平林南 1 丁目 6 番 3 8 号 第一稀元素化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-GUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (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).

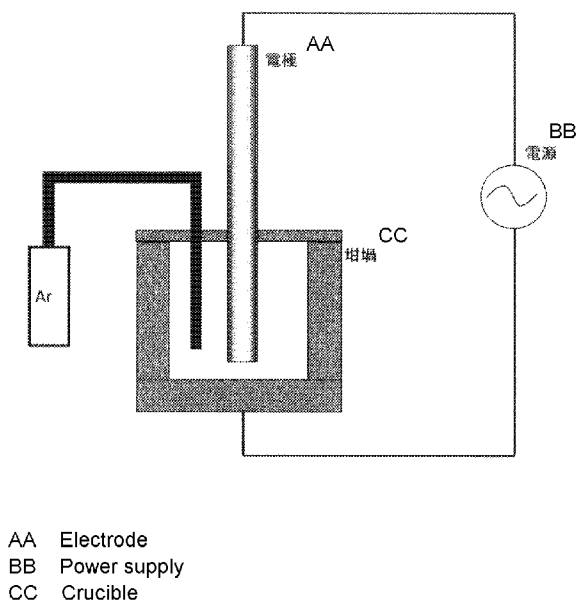
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING INGOT AND POWDER OF ZIRCONIUM CARBIDE

(54) 発明の名称: 炭化ジルコニウムのインゴット及び粉末の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a method for producing an ingot of zirconium carbide at low cost and with high efficiency. Specifically, the present invention provides a method for producing an ingot of zirconium carbide, said method being characterized by comprising steps as mentioned below and also characterized in that the resultant ingot of zirconium carbide has a size of 50 mm or more, a density of 5.7 g/cm³ and a Vickers hardness of 1500 or more: (1) step 1 of mixing zirconium oxide with carbon to produce a mixture, wherein the ratio of the mass of carbon to the mass of zirconium oxide in the mixture is 15 to 20% by mass; (2) step 2 of granulating the mixture to produce granules; (3) step 3 of melting the granules by means of argon plasma; and (4) step 4 of cooling the molten product gradually to produce an ingot of zirconium carbide.

(57) 要約: 本発明は、安価且つ効率的に炭化ジルコニウムのインゴットを製造する方法を提供する。本発明は、具体的には、下記工程を有し、得られる炭化ジルコニウムのインゴットの大きさが 50mm 以上であり、密度が 5.7g/cm³ であり、ビッカース硬度が 1500 以上であることを特徴とする炭化ジルコニウムのインゴットの製造方法を提供

する: (1) 酸化ジルコニウムと炭素とを混合して混合物を得る工程であって、前記混合物中の酸化ジルコニウムに対する炭素の質量比率が 15~20 質量%である工程 1, (2) 前記混合物を造粒して造粒物を得る工程 2, (3) 前記造粒物をアルゴンプラズマにより溶融する工程 3, (4) 前記溶融物を徐冷して炭化ジルコニウムのインゴットを得る工程 4。

WO 2015/045547 A1

明 細 書

発明の名称：炭化ジルコニウムのインゴット及び粉末の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、炭化ジルコニウムのインゴット及び粉末の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭化ジルコニウム (ZrC) は高融点、高硬度、高電気伝導度及び高耐熱衝撃性を有し、化学的に安定な材料である。よって、この特性を活かして高温構造材料、超硬工具材料、電界放射型陰極材料等に使用されている。また、太陽光の近赤外線を効率良く熱エネルギーに変換するとともに遠赤外線を反射する特性もあるため、保温性の高い防寒服にも利用されるなど、多くの可能性を秘めた材料である。

[0003] 炭化ジルコニウムの製造方法としては、主に (i) 金属ジルコニウムと炭素との燃焼合成反応、及び (ii) 酸化ジルコニウムの吸熱炭素熱還元法が知られている。しかしながら、上記2種の製造方法には、いずれも下記の通り改良の余地がある。

[0004] (i) の燃焼合成反応では、原料である金属ジルコニウムは天然鉱物のジルコン ($ZrSiO_4$) を出発原料とし、塩素化して四塩化ジルコニウムを得て、次いで還元性金属である金属マグネシウムなどにより還元することにより得られる。この反応では、過剰の金属マグネシウムが必要であり、更に反応後に金属マグネシウムを分離する工程も必要であり、製造コストが高くなるという問題がある。

[0005] (ii) の吸熱炭素熱還元法は、酸化ジルコニウムの酸素を炭素で還元して炭化ジルコニウムを得る方法である（特許文献1、非特許文献1～3等）。

[0006] 特許文献1の従来技術 (3) には、酸化ジルコニウムと炭素を混合し、黒鉛ボードに入れてタンマン炉又は高周波誘導炉で2400℃程度に加熱する方法が記載されている。また、従来技術 (4) には、ジルコニウム含有鉱（例えばジルコン）に、理論量よりも過剰の炭素を混合し、アーク溶解炉で還元性

雰囲気中2000℃以上に加熱して溶融する方法が記載されている。ここで、従来の技術(3)、(4)には、2000℃以上の処理温度で溶融することが記載されているが、タンマン炉、高周波誘導炉及び通常のアーク溶融炉では、炉内全体を3000℃以上に保持することは難しい。そのため、融点が約3500℃である炭化ジルコニウムは炉内で十分に溶解されないため、一部焼結した炭化ジルコニウムは得られるが、収率良く炭化ジルコニウムを得ることはできない。

[0007] なお、炭化ジルコニウムに関する文献として特許文献2及び3があるが、特許文献2は炭化ジルコニウム粉末(市販品)を出発原料として炭化ジルコニウム単結晶を得る工程について記載されているだけであり、出発原料である炭化ジルコニウムの製造方法について言及されていない。また、特許文献3には安定化酸化ジルコニウムと炭化ジルコニウムの複合体耐火物について記載されているが、安定化酸化ジルコニウム(出発原料)を炭素で還元し、一部炭化ジルコニウムを含む複合体を得ることが記載されているだけであり、炭化ジルコニウム単体の製造方法について言及されていない。

[0008] 上記の通り、炭化ジルコニウム粉末は市場に供給されているものの、より安価で高効率に製造できる方法が望まれている。この点、非特許文献1及び2には、マグネシウムを還元剤とし、メタンガス雰囲気中で酸化ジルコニウムから炭化ジルコニウム粉末を合成する方法が記載されている。また、非特許文献3には、四塩化ジルコニウムを出発原料とし、炭素と炭酸水素ナトリウムを還元剤として用いて炭化ジルコニウム粉末を合成する方法が記載されている。しかしながら、非特許文献1～3のいずれも、炭化ジルコニウム粉末を合成後に不純物(還元剤を含む化合物)を除去する必要がある。

[0009] また、炭化ジルコニウムのインゴット、焼結体等の構造体を得るためには、従来、炭化ジルコニウム粉末を出発原料とし、圧成型後、還元雰囲気下で焼結する必要がある、高密度及び高硬度の特性を有する構造体を得ることは容易ではない。

[0010] 炭化ジルコニウムは、その優れた特性から市場ニーズはあるものの、市場

価格が高く、現在に至っても製造方法の改良が続けられているのが現状である。安価且つ効率的に炭化ジルコニウムのインゴットが得られれば、焼結処理に依らず、インゴットを粉砕することにより簡便に炭化ジルコニウム粉末を得ることもできる。よって、安価且つ効率的に炭化ジルコニウムのインゴットを製造する方法の開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開平2-18310号公報
特許文献2：特開昭56-134599号公報
特許文献3：特開平9-132455号公報

非特許文献

- [0012] 非特許文献1：山根健二et al./粉体工学会誌 Vol.23 No.9(1986)665-670
非特許文献2：池田勉et al./窯業協会誌 Vol.93 No.1(1985)7-12
非特許文献3：LEE Dong-won et al./Mater.Trans. Vol.51 No.12(2010)2266-2268

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は、安価且つ効率的に炭化ジルコニウムのインゴット及び粉末を製造する方法を提供することを目的とする。また、当該製造方法により得られる高密度且つ高硬度の炭化ジルコニウムのインゴット及びその粉末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

- [0014] 本発明者は上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、容易に合成が可能な酸化ジルコニウムと安価に入手可能な炭素を原料とする特定の製造方法によれば、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0015] 即ち、本発明は、下記の炭化ジルコニウムのインゴット及び粉末の製造方

法に関する。

1. 下記工程を有し、得られる炭化ジルコニウムのインゴットの大きさが50mm以上であり、密度が5.7g/cm³以上であり、ビッカース硬度が1500以上であることを特徴とする炭化ジルコニウムのインゴットの製造方法：

(1) 酸化ジルコニウムと炭素とを混合して混合物を得る工程であって、前記混合物中の酸化ジルコニウムに対する炭素の質量比率が15～20質量%である工程1、

(2) 前記混合物を造粒して造粒物を得る工程2、

(3) 前記造粒物をアルゴンプラズマにより溶融する工程3、

(4) 前記溶融物を徐冷して炭化ジルコニウムのインゴットを得る工程4。

2. 得られる炭化ジルコニウムのインゴットの大きさが80mm以上であり、密度が6.0g/cm³以上であり、ビッカース硬度が2000以上である、上記項1に記載の製造方法。

3. 上記項1又は2に記載の製造方法により得られる炭化ジルコニウムのインゴットを粉砕することを特徴とする炭化ジルコニウム粉末の製造方法。

4. インゴットの大きさが80mm以上であり、密度が6.0g/cm³以上であり、ビッカース硬度が2000以上である炭化ジルコニウムのインゴット。

発明の効果

[0016] 本発明の炭化ジルコニウムのインゴットの製造方法は、容易に合成が可能な酸化ジルコニウムと安価に入手可能な炭素を原料とする点で安価である上、高密度且つ高硬度のインゴットを高収率で得ることができる。また、インゴットを粉砕することにより焼結処理に依らずに簡便に炭化ジルコニウム粉末を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]アルゴンプラズマで溶融できる電融炉を示した平面図である。

[図2]実施例1の造粒処理により得られた造粒物の写真を示す。

[図3]実施例1で得られた炭化ジルコニウムのインゴットの写真を示す。

[図4]実施例1で得られた炭化ジルコニウムのXRDスペクトルを示す。

[図5]比較例1で得られたインゴット状物のXRDスペクトルを示す。なお、インゴット状物の2箇所をサンプリングし、それぞれに対応する2つのXRDスペクトルを上段及び下段に分けて示す。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明のインゴット及び粉末の製造方法について詳細に説明する。

[0019] 炭化ジルコニウムのインゴットの製造方法

本発明の炭化ジルコニウムのインゴットの製造方法は、

- (1) 酸化ジルコニウムと炭素とを混合して混合物を得る工程であって、前記混合物中の酸化ジルコニウムに対する炭素の質量比率が15～20質量%である工程1、
 - (2) 前記混合物を造粒して造粒物を得る工程2、
 - (3) 前記造粒物をアルゴンプラズマにより溶融する工程3、
 - (4) 前記溶融物を徐冷して炭化ジルコニウムのインゴットを得る工程4、
- を有し、得られる炭化ジルコニウムのインゴットの大きさが50mm以上であり、密度が5.7g/cm³以上であり、ビッカース硬度が1500以上であることを特徴とする。

[0020] 上記特徴を有する本発明の炭化ジルコニウムのインゴットの製造方法は、容易に合成が可能な酸化ジルコニウムと安価に入手可能な炭素を原料とする点で安価である上、高密度且つ高硬度のインゴットを高収率で得ることができる。また、インゴットを粉砕することにより焼結処理に依らずに簡便に炭化ジルコニウム粉末を得ることができる。

[0021] 以下、工程ごとに説明する。

(工程1)

工程1は、酸化ジルコニウムと炭素とを混合して混合物を得る。本発明では、前記混合物中の酸化ジルコニウムに対する炭素の質量比率は15～20質量%に設定する。

[0022] 出発原料である酸化ジルコニウムは、市場から調達できるものでよい。酸化ジルコニウムの平均粒子径、比表面積等の物性値による制限は特にないが

、平均粒子径は $1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満の場合でも炭化ジルコニウムは製造可能であるが、後記工程3において造粒物をアルゴンプラズマにより溶融する際に、 $\text{ZrO}_2 + 2\text{C} \Rightarrow \text{ZrC} + \text{CO}_2 \uparrow$ の反応により生じた炭酸ガスなどによって粉末飛散が生じ易くなり、その結果、炭化ジルコニウムの収率が低下するおそれがある。なお、本明細書における平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-2200（SHIMADZU社製）により測定した値である。

[0023] 酸化ジルコニウムは通常、不純物としてハフニウムを含有しており、その含有量は2.2質量%以下である。また、酸化ジルコニウムにハフニウム以外の不純物を含有する場合は、その不純物は1質量%未満が望ましく、0.5質量%以下がより望ましい。ハフニウム以外の不純物を1質量%以上含有している場合は、炭化ジルコニウムの特性に不純物由来の影響があると考えられる。

[0024] 他方の出発原料である炭素は、粉末状炭素を使用すればよい。塊状炭素の場合には後記工程2で造粒処理が困難になるおそれがある。

[0025] 粉末状炭素の平均粒子径は限定的ではないが、 2mm 以下が好ましく、 0.5mm 以下がより好ましい。但し、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下となる微粒子の場合には、後記工程2で造粒処理する際に大気中に飛散するため、防護具などの使用が必要である。また、後記工程3で炭化ジルコニウム合成時に発生する炭酸ガスによる粉末飛散が生じ易くなる。

[0026] 炭素中の不純物量は1質量%未満が望ましく、0.5質量%以下がより望ましい。不純物を1質量%以上含有している場合は、炭化ジルコニウムの特性に不純物由来の影響があると考えられる。

[0027] 出発原料である酸化ジルコニウムと炭素の混合比は、炭素の燃焼分などを考慮し、混合物中の酸化ジルコニウムに対する炭素の質量比率（%）（ $\{\text{炭素質量} / \text{酸化ジルコニウム質量}\} \times 100$ ）を15～20質量%に設定する。

[0028] 上記質量比率の中でも、特に16～19質量%が好ましく、17～18質量%がより好ましい。質量比率が15質量%未満の場合には、炭素の燃焼及び飛散により結果的に炭素量が不足するため、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）が炭化ジルコニ

ウム (ZrC) にならず、窒化ジルコニウム (ZrN) 及び／又は一酸化ジルコニウム (ZrO) となる。他方、質量比率が20質量%を超える場合には、炭素量が過剰となり、得られる炭化ジルコニウムのインゴット内に炭素が残留して密度及びビッカース硬度を低下させる要因となる。

[0029] 酸化ジルコニウムと炭素の両原料を混合する方法は特に限定されず、均一に混合される手段であれば良い。例えば、V型ミキサー、ロッキングミキサー、リボンミキサー等の公知の攪拌機が例示でき、その中でもV型ミキサーは構造が簡単でデッドゾーンが少なく、均一に混合できる点で特に好ましい。

[0030] (工程2)

工程2では、前記工程1で調製した混合物を造粒して造粒物を得る。

[0031] 混合物を造粒処理する目的は、後記工程3でアルゴンプラズマを印加時に生じるアーク衝撃及び工程3で生じる炭酸ガスによる原料粉末の飛散を抑制することである。原料粉末の飛散が生じると原料混合物の組成ズレが生じ、反応生成物に窒化ジルコニウムなどが混在することにより炭化ジルコニウムの収率の低下が生じるおそれがある。

[0032] 造粒物を得る際は、乾式又は湿式の一般的な造粒方法を用いることができる。例えば、乾式では転動造粒器を用いた方法；押出成型機を用いた方法；圧縮力及びせん断力をかけるメカニカルアロイング法；気流中で粉体どうしを高速で衝突させるハイブリダイゼーション法が挙げられる。また、湿式ではスプレードライヤー法；無電解めっき法が挙げられる。これらの造粒方法は単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0033] 造粒物を得る際は、必要に応じてバインダーを添加してもよい。バインダーは特に限定されないが、不純物の観点から無機系バインダーよりも有機系バインダーが好ましい。

[0034] 造粒物の大きさは限定されないが、3～30mm程度が好ましく、10～20mm程度がより好ましい。造粒物の形状は球状だけでなく円柱状などでもよい。

[0035] 有機系バインダーを使用した場合は、造粒物を300～500℃程度で仮焼することが望ましい。仮焼せずに後記第3工程に供した場合には、アルゴンプラズ

マの印加により有機系バインダーが瞬間的に燃焼する際の衝撃により原料粉末の飛散が生じて原料混合物の組成ズレ及び炭化ジルコニウムの収率の低下が生じるおそれがある。

[0036] (工程3)

工程3では、前記工程2で得た造粒物をアルゴンプラズマにより溶融する。

[0037] 造粒物を溶融するに際しては、公知のアーク式電融炉を使用することができる。但し、一般的なアーク式電融炉をそのまま使用するだけでは炉内を炭化ジルコニウムの融点以上の温度に保持することは困難であるため炭化ジルコニウムのインゴットは収率良く合成することはできない。そのため、本発明ではアルゴンプラズマによる溶融を必須とする。

[0038] アーク式電融炉をアルゴンガスで満たしてプラズマを発生させることによりアルゴンプラズマを得ることができる。印加する電力原単位は3~30kwh/kg程度が好ましく、5~20 kwh/kg程度がより好ましい。

[0039] アルゴンプラズマは誘導結合プラズマ発光分析にも用いられる安定性の高いプラズマであるとともに温度が8000℃以上にも達するとの報告もあり極めて高温である。そのため、炉内全体を炭化ジルコニウムの融点以上の温度に保持することが可能であり、安定的且つ効率的に炭化ジルコニウムのインゴットを得ることができる。炉内の雰囲気圧力は限定的ではなく、常圧、加圧又は減圧のいずれでもよいが、通常は常圧下で実施すればよい。必要に応じて、初期の通電を促すために造粒物に導電材としてコークスを添加してもよい。

[0040] 電融炉への通電開始と同時に炉内にアルゴンガス又はアルゴンガスを含む不活性ガスを流して充填させる。アルゴンガスを含む不活性ガスとしては、アルゴンガスにヘリウム、ネオン及び炭酸ガスの少なくとも1種を混合した混合ガスが挙げられる。ヘリウム、ネオン及び炭酸ガスの混合量はアルゴンプラズマが得られる範囲内であればよいが、ヘリウム及びネオンは高価であること及び安定的なアルゴンプラズマによる溶融が好ましいことを考慮すると通常はアルゴンガス（単独）を用いることが好ましい。アルゴンガス又はア

ルゴンガスを含む不活性ガスの流量は炉の大きさや炉内雰囲気の流れ状況に依存するため、特に制限を設けることは難しいが、アルゴンプラズマが安定的に発生できる流量が必要である。

[0041] (工程4)

工程4では、工程3で得た溶融物を徐冷して炭化ジルコニウムのインゴットを得る。

[0042] 溶融物を徐冷する際は、アーク式電融炉に炭素製の蓋等をして、20時間以上かけて徐冷することが好ましい。徐冷速度は限定的ではないが、通常100～500℃/時間程度であり、好ましくは100～300℃/時間程度である。これにより炭化ジルコニウムのインゴットが形成される。ここで、徐冷時間は、より好ましくは30～50時間である。溶融物の温度が急激に下がる場合には、徐冷工程の溶融物を加熱することにより急激な冷却を回避することが好ましい。急激な温度低下を回避しながら徐冷することにより、溶融物中の元素が均一に固溶し、炭化ジルコニウムのインゴットを高収率で得ることができる。なお、インゴット形成後は、アーク式電融炉からインゴットを取り出して、大気中で100℃以下、好ましくは50℃以下となるように放冷してもよい。

[0043] 上記工程を経ることにより得られる炭化ジルコニウムのインゴットは、大きさが50mm以上であり、密度が5.7g/cm³以上であり、ビッカース硬度が1500以上である。ここで、インゴットの大きさは、インゴットの縦、横、高さ（厚さ）のうち最長辺の長さである。なお、本明細書では上記物性値を満たすものをインゴットと称し、上記物性値のいずれか1種以上を満たさないものをインゴット状物と称する。

[0044] 従来、炭化ジルコニウムの構造体（焼結体又はインゴット）を得るには、炭化ジルコニウム粉末を圧成型後、還元ガス雰囲気下で焼結処理する必要があった。かかる焼結処理はコストがかかるとともに得られる構造体の大きさにも限界があった。これに対して、本発明の製造方法では、大きさ50mm以上（好ましくは80mm以上）のインゴットを焼結処理することなく製造することができる点で多大な優位性がある。

[0045] また、従来技術の炭化ジルコニウムの理論密度は $6.7\text{g}/\text{cm}^3$ であるが、本発明の製造方法により得られたインゴットの密度は $5.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、好適な実施形態では $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である。炭化ジルコニウムの密度が高いことは、炭素成分が少なく炭化ジルコニウムの純度が高いことであると言える。また、本発明の製造方法により得られたインゴットは空隙が少なく破壊起点が少ないため高硬度が発現すると考えられる。

[0046] 本発明の製造方法により得られたインゴットのビッカース硬度は1500以上、好適な実施態様では2000以上である。ビッカース硬度が高いことにより、超硬材料としての応用ができると考えられる。また、本発明の製造方法により得られた炭化ジルコニウムは、一般に超硬合金として耐磨耗製品等に利用されるWC（炭化タングステン）よりも高融点であるため、その応用幅は広い。

[0047] 本発明の製造方法により得られたインゴットは、僅かに炭素分を含有するものの、各種の特性を有する。炭化ジルコニウム中の炭素含有量は、理論値で11.6質量%であるが、本発明のインゴット中の炭素含有量は13～15質量%程度である。

[0048] 炭化ジルコニウム粉末の製造方法

本発明の炭化ジルコニウム粉末の製造方法は、上記インゴットの製造方法により得られた炭化ジルコニウムのインゴットを粉砕することを特徴とする。前記の通り、本発明のインゴットは従来品と比較して高密度及び高硬度であるため、当該インゴットを粉砕することにより得られる本発明の炭化ジルコニウム粉末も高密度及び高硬度の特性を有する。

[0049] インゴットを粉砕する際は、ジョークラッシャー、ロールクラッシャー等の公知の粉砕機を用いることができる。炭化ジルコニウム粉末の粒径は用途に応じて適宜設定することができ、例えば3mm以下、更には1mm以下に設定することができる。また、粉砕後に分級することにより粒径を揃えることもできる。

実施例

[0050] 以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。但し、本発明は実施例に限定されない。

[0051] 実施例及び比較例におけるビッカース硬度は、ビッカース硬度計（株式会社Mitutoyo製HV-115）を用い、JIS2244（2009）に準拠して測定した値である。測定条件は9.8Nで10秒とした。

[0052] 実施例1

酸化ジルコニウム粉末として純度99.5質量％、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ （第一稀元素化学工業株式会社製）を用いた。また、炭素粉末としてファインパウダーSGP（SECカーボン株式会社製）を用いた。

[0053] 先ず、酸化ジルコニウム粉末を83.8kg、炭素粉末を14.6kg計量し、V型混合器で30分間混合した（C/ZrO₂混合比率：17.4％）。

[0054] 次に、セルロース系バインダーMETOLLOSE（信越化学工業株式会社製）5kg、水35kgをゆっくり投入し、押出成型機で造粒した。造粒物の写真を図2に示す。造粒物は、直径及び高さがともに約20mmの円柱状であり、それを500℃で15時間仮焼し、次の電融工程に供した。

[0055] 電融炉に造粒物を敷き詰め、アルゴンプラズマ発生用アルゴンガスを0.03MPaで流入させながら通電した。電力は110kwhで6時間印加し、炭化ジルコニウムの融点以上での溶融を行った。溶融終了後、アルゴンガス流入を止め、電融炉に炭素蓋をして、そのまま30時間静置及び徐冷し、炭化ジルコニウムのインゴットを得た。

[0056] 収率は80％であった。特性評価結果を表1に示す。また、得られたインゴットのXRDスペクトルを図4に示す。

[0057] [表1]

	C(炭素)	インゴットの大きさ	密度	ビッカース硬度	収率※
	%	mm	g/cm ³	HV	%
実施例1	13.2	>200	6.2	2079	80
実施例2	13.6	>100	6.0	2040	75
比較例1	9.8	—	5.7	1562	—
比較例2	21.9	>100	5.4	1347	46
※収率 = インゴット重量／投入分中の(Zr+C)重量					

[0058] 実施例2

造粒物を20kg使用し、また印加時間を電力110kwhで2時間とする以外は実施例1と同じ方法で炭化ジルコニウムのインゴットを得た。

[0059] 収率は75%であった。得られたインゴットの評価結果を表1に示す。

[0060] 比較例1

酸化ジルコニウム粉末84kg、炭素粉末12kgを実施例1と同様に造粒処理し、造粒物を得た (C/ZrO₂混合比率：14.3%)。

[0061] 電融工程の条件も実施例1と同様にし、溶融後冷却した。

[0062] 得られたインゴット状物のXRDスペクトルを図5に示す。なお、インゴット状物の2箇所をサンプリングし、それぞれに対応する2つのXRDスペクトルを上段及び下段に分けて示す。インゴット状物は、サンプリングした2箇所のいずれにおいても炭化ジルコニウムは形成されておらず、一酸化ジルコニウムと窒化ジルコニウムの混合体であった。

[0063] 収率はほぼゼロであった。得られたインゴット状物の評価結果を表1に示す。

[0064] 比較例2

酸化ジルコニウム粉末84kg、炭素粉末18kgを実施例1と同様に造粒処理し、造粒物を得た (C/ZrO₂混合比率：21.4%)。

[0065] 電融工程の条件も実施例1と同様にし、溶融後冷却した。

[0066] 得られたインゴット状物は炭素が多く残存していた。

[0067] 収率は46%であった。得られたインゴット状物の評価結果を表1に示す。

[0068] 比較例3

酸化ジルコニウム粉末84kg、炭素粉末14.6kgを実施例1と同様に造粒処理し、造粒物を得た (C/ZrO₂混合比率：17.4%)。

[0069] アルゴンガスを供給せずに実施例1と同条件で電融工程に供した。

[0070] 結果、電極直下に一部炭化ジルコニウムが得られたものの、インゴット状物の大きさは50mm以下の25mm程度であって、更に未反応の酸化ジルコニウムと炭素が多く残存した。

[0071] 収率は21%と低かった。

[0072] 比較例4

酸化ジルコニウム粉末84kg，炭素粉末14.6kgを造粒処理せず（C／ZrO₂混合比率：17.4%），電融工程に供した。電融は実施例1と同条件とした。

[0073] 結果，原料粉末が多く飛散し，電極直下に一部炭化ジルコニウムが得られたものの，インゴット状物の大きさは50mm以下の40mm程度であって，更に未反応の酸化ジルコニウムと炭素が多く残存した。

[0074] 収率は34%と低かった。

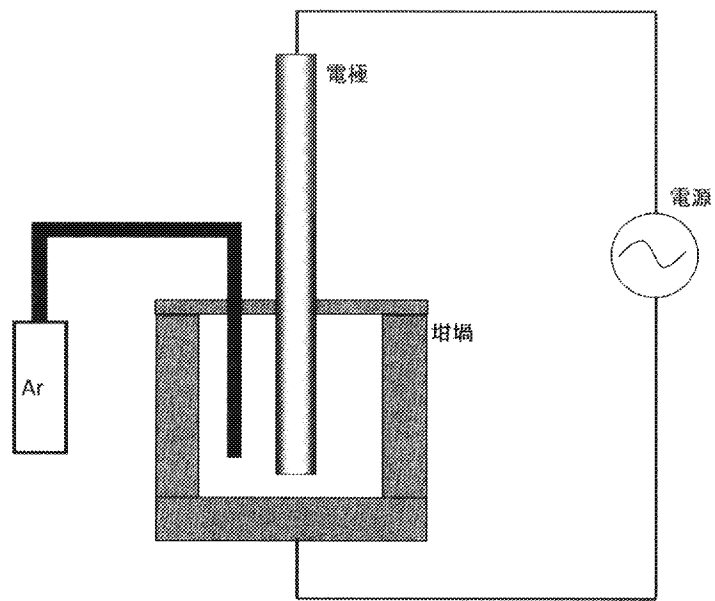
産業上の利用可能性

[0075] 本発明の製造方法により安価に炭化ジルコニウムインゴット及び粉末を製造でき，市場に供給し得る。また，本発明の炭化ジルコニウムインゴット及び粉末は硬度が高く，超硬材料及びそれらの原料としての応用が期待できる。更に，炭化ジルコニウムは超硬合金として耐磨耗製品等に一般的に利用されるWC（炭化タングステン）よりも高融点であるため，極限条件下において様々な応用が期待できる。

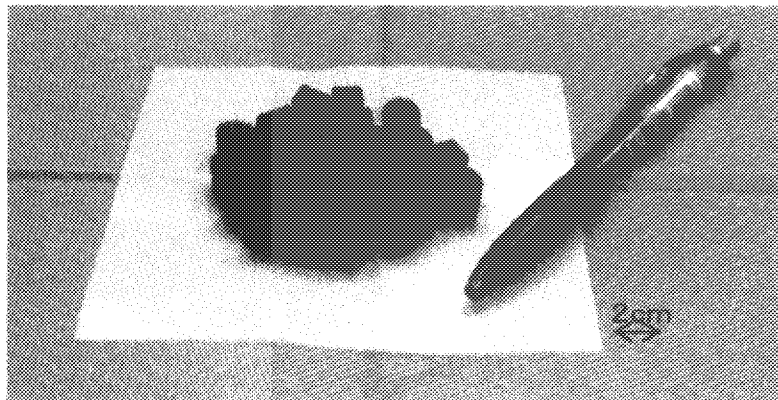
請求の範囲

- [請求項1] 下記工程を有し、得られる炭化ジルコニウムのインゴットの大きさが50mm以上であり、密度が5.7g/cm³以上であり、ビッカース硬度が1500以上であることを特徴とする炭化ジルコニウムのインゴットの製造方法：
- (1) 酸化ジルコニウムと炭素とを混合して混合物を得る工程であって、前記混合物中の酸化ジルコニウムに対する炭素の質量比率が15～20質量％である工程1,
 - (2) 前記混合物を造粒して造粒物を得る工程2,
 - (3) 前記造粒物をアルゴンプラズマにより熔融する工程3,
 - (4) 前記熔融物を徐冷して炭化ジルコニウムのインゴットを得る工程4。
- [請求項2] 得られる炭化ジルコニウムのインゴットの大きさが80mm以上であり、密度が6.0g/cm³以上であり、ビッカース硬度が2000以上である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の製造方法により得られる炭化ジルコニウムのインゴットを粉砕することを特徴とする炭化ジルコニウム粉末の製造方法。
- [請求項4] インゴットの大きさが80mm以上であり、密度が6.0g/cm³以上であり、ビッカース硬度が2000以上である炭化ジルコニウムのインゴット。

[図1]



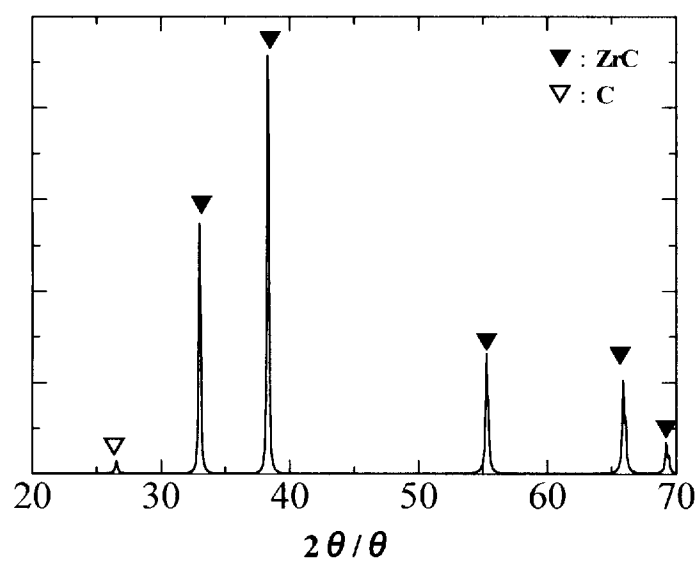
[図2]



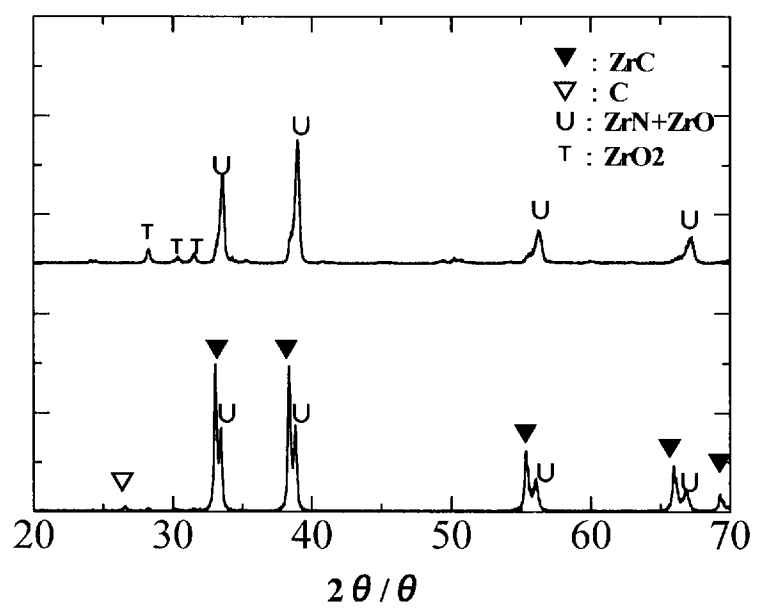
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/653(2006.01)i, C01B31/30(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)

C04B35/653, C01B31/30

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)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	САВИЦКИЙ, Е. М. et al, Выращивание монокристаллов карбида циркония методом плазменно-дуговой плавки, Doklady Akademii Nauk SSSR, 1974, Vol.216, Page.1263-1265	4 1-3
Y	SUN, S. et al, Reactive spark plasma sintering of ZrC and HfC ceramics with fine microstructures, Scripta Materialia, 2013.02.17, Vol.69, No.2, p.139-142	1-4
Y	JP 2006-225205 A (Osaka University), 31 August 2006 (31.08.2006), paragraph [0066] (Family: none)	1-4

☒ 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
04 September, 2014 (04.09.14)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2014 (16.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067879

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 56-134599 A (Director General of National Institute for Research in Inorganic Materials of Science and Technology Agency), 21 October 1981 (21.10.1981), page 3, column 9, line 10 to page 4, column 11, line 14 (Family: none)	1-4
Y	JP 2-18310 A (Kawasaki Steel Corp.), 22 January 1990 (22.01.1990), page 4, upper left column, line 15 to lower left column, line 2 (Family: none)	1-4
A	JP 2007-45670 A (Hyogo-Ken), 22 February 2007 (22.02.2007), paragraph [0020] (Family: none)	1-4
A	JP 8-109066 A (Dow Corning Corp.), 30 April 1996 (30.04.1996), paragraph [0009] & EP 695729 A1 & TW 382009 B	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/653 (2006.01) i, C01B31/30 (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. C04B35/653, C01B31/30

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 (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 A	САВИЦКИЙ, Е. М. et al, Выращивание монокристаллов карбида циркония методом плазменно - дуговой плавки, Doklady Akademii Nauk SSSR, 1974, Vol.216, Page.1263-1265	4 1-3
Y	SUN, S. et al, Reactive spark plasma sintering of ZrC and HfC ceramics with fine microstructures, Scripta Materialia, 2013.02.17, Vol.69, No.2, p.139-142	1-4

☒ 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

0 4 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 9 . 2 0 1 4

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

浅野 裕之

4 T

4 8 6 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

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
Y	JP 2006-225205 A (国立大学法人大阪大学) 2006.08.31, 段落【0066】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 56-134599 A (科学技術庁無機材質研究所長) 1981.10.21, 第3頁第9欄第10行-第4頁第11欄第14行 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2-18310 A (川崎製鉄株式会社) 1990.01.22, 第4頁左上欄第15行-左下欄第2行 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2007-45670 A (兵庫県) 2007.02.22, 段落【0020】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 8-109066 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1996.04.30, 段落【0009】 & EP 695729 A1 & TW 382009 B	1-4