



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118647589 A

(43) 申请公布日 2024.09.13

(21) 申请号 202280086056.6

(22) 申请日 2022.12.28

(30) 优先权数据

2022-005933 2022.01.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/048472 2022.12.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/140082 JA 2023.07.27

(71) 申请人 东曹株式会社

地址 日本国山口县

(72) 发明人 下山智隆 藏本泰式

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

专利代理师 龚敏 王刚

(51) Int.Cl.

C04B 35/488 (2006.01)

C04B 35/48 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

烧结体及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供兼具优异的机械强度和透光性的烧结体及其制造方法中的至少一种。一种烧结体,其以氧化锆为基体,所述氧化锆固溶有稳定化元素和镧,且立方晶率为95%以上,所述稳定化元素的含量为8mol%以上且12mol%以下。

1. 一种烧结体,其特征在於,以氧化锆为基体,所述氧化锆固溶有稳定化元素和镧,且立方晶率为95%以上,
所述烧结体中,所述稳定化元素的含量为8mol%以上且12mol%以下。
2. 根据权利要求1所述的烧结体,其中,镧含量为1mol%以上且10mol%以下。
3. 根据权利要求1或2所述的烧结体,其中,所述稳定化元素为选自钇、铈、钙、镁和钪中的至少一种。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的烧结体,其中,所述稳定化元素为钇。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的烧结体,其中,在试样厚度1mm的所述烧结体中的直线透光率为55%以上。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的烧结体,其中,双轴弯曲强度为500MPa以上。
7. 权利要求1至6中任一项所述的烧结体的制造方法,其特征在於,包含以下工序:
混合工序,其中,将氧化锆原料、稳定化元素原料和镧原料混合而得到混合粉末;
成形工序,其中,将得到的混合粉末成形而得到成形体;
烧结工序,其中,将得到的成形体配置于内容器内,将该内容器配置于外容器内,在1650°C以上的烧结温度下烧结而得到烧结体;以及
降温工序,其中,以超过1°C/min的降温速度从烧结温度降温至1000°C。
8. 根据权利要求7所述的烧结体的制造方法,其中,所述外容器为碳制的外容器。
9. 一种窗构件,其特征在於,包含权利要求1至6中任一项所述的烧结体。

烧结体及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烧结体及其制造方法。

背景技术

[0002] 作为高炉和半导体制造装置等中使用的窗构件,使用石英玻璃和耐热玻璃等玻璃材料。然而,这些玻璃材料虽然具有优异的透光性,但存在机械强度低,不耐受物理冲击的技术问题。

[0003] 作为机械强度比玻璃材料优异且具有透光性的材料,已知有以氧化锆为主成分且具有透光性的透光性氧化锆烧结体。透光性氧化锆烧结体也能够透过红外光,因此也能够通过窗构件使用红外式温度计来测定炉内的被加热物的温度。因此,进行了关于透光性氧化锆烧结体的研究。

[0004] 例如,专利文献1中公开了含有2~4mol%的氧化钇的透光性氧化锆烧结体。

[0005] 专利文献2中公开了含有3~20mol%的二氧化钛和6~15mol%的氧化钇的透光性氧化锆烧结体。

现有技术文献

专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2010-150063号公报

专利文献2:日本特开2011-011970号公报

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0007] 然而,专利文献1的透光性氧化锆烧结体虽然具有优异的机械强度(双轴弯曲强度为1000MPa以上),但透光性低(总透光率为40%以下,试样厚度为1mm,测定波长为600nm)。因此,作为窗构件使用时,看起来像磨砂玻璃那样浑浊,不能充分观察到其中的样子。

[0008] 专利文献2的氧化锆烧结体虽然具有优异的透明性(直线透光率为73~75%,试样厚度为1mm,测定波长为600nm),但机械强度低(三点弯曲强度为255MPa)。因此,作为窗构件使用时,产生由物理性碰撞引起的冲击破坏和表面损伤等的可能性高。

[0009] 因此,在作为窗构件使用的透光性氧化锆烧结体中,要求兼具更优异的机械强度和透光性的透光性氧化锆烧结体。

[0010] 本发明的目的在于提供一种烧结体及其制造方法中的至少一者,在固溶有镧,并且晶体结构得到控制的透光性氧化锆烧结体中,兼具优异的机械强度和透光性。优选地,本发明的目的在于提供兼具优异的机械强度和透明性的氧化锆的烧结体及其制造方法中的至少任一者。

用于解决技术问题的技术方案

[0011] 本发明人等发现,通过将包含稳定化元素和特定含量的镧的、一定以上的立方晶率的氧化锆作为基体,能够得到兼具优异的机械强度和透光性的烧结体,兼具进一步优异

的机械强度和透明性的烧结体,从而完成了本发明涉及的发明。

[0012] 即,本发明如权利要求书所述,本公开的主旨如下所述。

[1]一种烧结体,其以氧化锆为基体,所述氧化锆固溶有稳定化元素和镧,且立方晶率为95%以上,所述稳定化元素的含量为8mol%以上且12mol%以下。

[2]根据[1]所述的烧结体,其中,镧含量为1mol%以上且10mol%以下。

[3]根据[1]或[2]所述的烧结体,其中,所述稳定化元素为选自钇、铈、钙、镁和铈中的至少一种。

[4]根据[1]至[3]中任一项所述的烧结体,其中,所述稳定化元素为钇。

[5]根据[1]至[4]中任一项所述的烧结体,其中,在试样厚度1mm中的直线透光率为55%以上。

[6]根据[1]至[5]中任一项所述的烧结体,其中,双轴弯曲强度为500MPa以上。

[7]一种[1]至[6]中任一项所述的烧结体的制造方法,其特征在于,包含以下工序:混合工序,其中,将氧化锆原料、稳定化元素原料和镧原料混合而得到混合粉末;成形工序,其中,将得到的混合粉末成形而得到成形体;烧结工序,其中,将得到的成形体配置于内容器内,将所述内容器配置于外容器内,在1650°C以上的烧结温度下烧结而得到烧结体;以及降温工序,其中,以超过1°C/min的降温速度从烧结温度降温至1000°C。

[8]根据[7]所述的烧结体的制造方法,其中,所述外容器为碳制的外容器。

[9]一种窗构件,其包含[1]至[6]中任一项所述的烧结体。

发明效果

[0013] 根据本发明,能够提供兼具优异的机械强度和透光性的烧结体及其制造方法中的至少任一者。此外,本发明能够提供兼具优异的机械强度和透明性的氧化锆的烧结体及其制造方法中的至少任一者。

附图说明

[0014] 图1是表示烧结工序中的成形体的配置的一个例子的示意图。

图2是实施例1的烧结体的XRD图案。

图3是比较例3的烧结体的XRD图案。

图4是比较例4的烧结体的XRD图案。

具体实施方式

[0015] 以下,关于本发明的烧结体,示出实施方式的一个例子的同时进行说明。

[0016] 本实施方式的烧结体为不仅在烧结体中包含镧(La),而且在氧化锆中固溶有镧的烧结体(以下也称为“镧固溶氧化锆烧结体”)。通过将镧固溶,烧结体的晶粒的组织结构变得微细。

[0017] 在本实施方式的烧结体中,镧在氧化锆中固溶是能够根据粉末X射线衍射(以下也称为“XRD”)图案进行确认。本实施方式的烧结体在以CuK α 射线($\lambda=0.15418\text{nm}$)为射线源的XRD测定中,具有 $2\theta=72.0\pm 2^\circ$ 的峰(以下,也称为“主峰”)。主峰是立方晶氧化锆的XRD峰($2\theta=72.0\pm 2^\circ$),并且是烧结体的XRD图案中的衍射强度最强的XRD峰。根据主峰求出的晶格常数(Lattice Parameter)大于不固溶有镧的烧结体,因此能够确认在本实施方式的烧结

体中镧固溶于氧化锆。例如,在含有镧和作为稳定化元素的8mol%的钇的镧固溶氧化锆烧结体的情况下,其晶格常数大于仅含有8mol%的钇作为稳定化元素的、剩余部分由氧化锆构成的烧结体的晶格常数。晶格常数大能够通过XRD图案中主峰向低角度侧偏移来确认。

[0018] 进而,本实施方式的烧结体优选为实质上不包含包含镧和锆的复合氧化物以及镧氧化物(以下,也称为“镧氧化物等”)。通过不包含镧氧化物等,本实施方式的烧结体成为透光性更高的烧结体。不包含镧氧化物等可以根据在本实施方式的烧结体的XRD图案中不具有相当于氧化锆的XRD峰以外的XRD峰来确认。作为镧氧化物等,可例示 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 La_2O_3 。

[0019] 本实施方式的烧结体的镧含量优选为1mol%以上。镧含量(mol%)为相对于烧结体中的氧化锆、换算成氧化物的稳定化元素以及换算成氧化物的镧(La_2O_3)的合计的换算成氧化物的镧的摩尔比例。例如,在包含钇作为稳定化元素的情况下,镧的含量[mol%]只要以 $\{\text{La}_2\text{O}_3[\text{mol}]/(\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2)[\text{mol}]\} \times 100$ 的方式求出即可。

[0020] 为了使全部的镧固溶于氧化锆,烧结体的镧的含量优选为10mol%以下。另外,作为镧含量,优选为1mol%以上、2mol%以上或3mol%以上。另外,优选为10mol%以下,7mol%以下,6.5mol%以下、或5mol%以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此,例如,作为镧含量,可举出1mol%以上且10mol%以下,进一步为1mol%以上且7mol%以下,再进一步为2mol%以上且10mol%以下,再进一步为2mol%且以上7mol%以下,再进一步为2mol%以上且6.5mol%以下,再进一步为3mol%以上且6.5mol%以下,再进一步为3mol%以上且5mol%以下。由于存在机械强度变高的趋势,因此镧含量优选为3mol%以上且4.5mol%以下,进一步优选为3.5mol%以上且4.2mol%以下。

[0021] 本实施方式的烧结体优选为不包含镧以外的镧系稀土元素。作为镧以外的镧系稀土元素,例如可举出铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)和镥(Lu)。本实施方式的烧结体优选为不包含镧以外的镧系稀土元素,但若考虑到组成分析的测定误差,则本实施方式的烧结体中的镧以外的镧系稀土元素的含量可例示为0.1mol%以下。

[0022] 本实施方式的烧结体包含稳定化元素。稳定化元素固溶于氧化锆中。通过使镧和稳定化元素固溶于氧化锆,即使在室温等低温环境下,烧结体的氧化锆也成为包含立方晶相的状态。

[0023] 稳定化元素是使氧化锆稳定化的元素。稳定化元素,例如优选为选自钇(Y)、钪(Sc)、钙(Ca)、镁(Mg)和铈(Ce)中的至少一种,更优选为选自钙、镁和钇中的至少一种,进一步优选为钇。

[0024] 为了使氧化锆部分稳定化,本实施方式的烧结体中包含的稳定化元素的含量为8mol%以上且12mol%以下。作为稳定化元素的含量,优选为8mol%以上、或8.5mol%以上。另外,优选为12mol%以下、11.5mol%以下、或11mol%以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此,稳定化元素的含量例如优选为8mol%以上且11mol%以下,8mol%以上且10.5mol%以下、或8.5mol%以上且10.5mol%以下。由于透明性容易变得更高,稳定化元素的含量优选为8mol%以上且9.5mol%以下。

需要说明的是,稳定化元素的含量(mol%)为相对于烧结体中的氧化锆、分别换算成氧化物的稳定化元素以及镧(La_2O_3)的合计的稳定化元素的摩尔比例。在包含钇作为稳定化元素的情况下,稳定化元素含量[mol%]只要以 $\{(\text{Y}_2\text{O}_3)[\text{mol}]/(\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2)[\text{mol}]\}$

×100的方式求出即可。在包含钪、钙、镁和铈作为稳定化元素的情况下,其氧化物分别换算为 Sc_2O_3 、 CaO 、 MgO 和 CeO_2 即可。

[0025] 本实施方式的烧结体是所谓的氧化锆烧结体,是以氧化锆为基体(主成分)的烧结体。因此,本实施方式的烧结体中包含的稳定化元素和镧的合计含量小于50mol%即可,优选为30mol%以下或20mol%以下,且为9mol%以上或10mol%以上。这些上限和下限可以为任意组合,例如可举出9mol%以上且30mol%以下,10mol%以上且20mol%以下,或11mol%以上且15mol%以下。本实施方式的烧结体的氧化锆含量优选为超过50mol%、60mol%以上、70mol%以上、80mol%以上、或85mol%以上,且91mol%以下、或90mol%以下。

[0026] 本实施方式的烧结体可以包含氧化铝(Al_2O_3)。通过含有氧化铝,特别是强度高的烧结体中的透光性容易变高。在本实施方式的烧结体包含氧化铝的情况下,氧化铝含量优选为100质量ppm以上、或200质量ppm以上,另外,优选为2000质量ppm以下、或1000质量ppm以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此,氧化铝含量,例如优选为100质量ppm以上且2000质量ppm以下,进一步优选为200质量ppm以上且1000质量ppm以下。氧化铝的含量(质量ppm)为相对于烧结体中的氧化锆、分别换算成氧化物的稳定化元素、镧(La_2O_3)以及换算成氧化物的铝(Al_2O_3)的合计质量的换算成氧化物的铝(Al_2O_3)的质量比例。在包含氧化铝和镧,且包含铈作为稳定化元素的情况下,氧化铝的含量[质量ppm]只要以 $\{\text{Al}_2\text{O}_3[\text{g}]/(\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2)[\text{g}]\} \times 1000000$ 的方式求出即可。

[0027] 本实施方式的烧结体具有上述组成,但也可以包含不可避免的杂质。作为不可避免的杂质,可举出氧化铪(HfO_2)。需要说明的是,本实施方式中的理论密度、稳定化元素、添加成分等的含量等,在与组成相关的值的计算中,作为不可避免的杂质的氧化铪(HfO_2)视为氧化锆(ZrO_2)进行计算即可。

另外,优选不包含其他过渡金属氧化物,例如可举出二氧化钛(TiO_2)的含量为1mol%以下,进一步为0.1mol%以下。

[0028] 作为本实施方式的烧结体的优选组成,可举出以下的摩尔组成。

氧化锆:81.5mol%以上且90mol%以下

稳定化元素:8mol%以上且12mol%以下

镧:2mol%以上且6.5mol%以下

[0029] 作为本实施方式的烧结体的特别优选的组成,可举出以下的摩尔组成。

氧化锆:85mol%以上且89mol%以下

稳定化元素:8mol%以上且10mol%以下

镧:3mol%以上且5mol%以下

上述组成是将氧化锆、稳定化元素和镧的合计设为100mol%而算出的。即,例如优选氧化锆为85mol%,稳定化元素为10mol%、以及镧为5mol%。

[0030] 上述组成中的稳定化元素优选为铈。

[0031] 本实施方式的烧结体中的氧化锆仅具有立方晶的结晶相。“仅具有立方晶的晶体结构”是指立方晶率为95%以上,优选为97%以上,进一步优选为98%以上,再进一步优选为99.5%以上。如果立方晶率为95%以上,则存在得到具有优异的透光性的烧结体,进一步具有优异的透明性的烧结体的趋势。在此,“立方晶率”为立方晶相在氧化锆的结晶相中所占的比例。立方晶率可以由下述式(1)求出。立方晶率例如可以例示为99.5%以下、99.9%

以下、或100%以下。作为优选的立方晶率,例如可举出98%以上且100%以下,或99.5%以上且100%以下。

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

[0033] 式(1)中, f_c 为立方晶率(%), $I_c(111)$ 为相当于立方晶相的(111)面的XRD峰的面积强度, $I_m(111)$ 和 $I_m(11-1)$ 分别为相当于单斜晶相的(111)面和(11-1)面的XRD峰的面积强度,以及 $I_t(111)$ 为相当于正方晶相的(111)面的XRD峰的面积强度。需要说明的是, $I_c(111)$ 和 $I_t(111)$ 为将多个XRD峰的面积强度相加的合计值。

[0034] 本实施方式中的XRD图案将CuK α 射线作为射线源进行测定,作为测定条件,可举出以下的条件。

加速电流·电压:40mA·40kV

射线源:CuK α 射线($\lambda=1.5405\text{\AA}$)

测量模式:步进扫描

扫描条件:0.04°/秒

测定范围:2 $\theta=20^\circ$ 至80°

发散狭缝:0.5deg

散射狭缝:0.5deg

受光狭缝:0.3mm

检测器:闪烁计数器

[0035] XRD图案可使用常规的粉末X射线衍射装置(例如,UltimaIII,Rigaku公司制造)进行测定。

[0036] 各晶面的XRD峰的面积强度在计算程序中使用“PRO-FIT”,可以利用H.Toraya, J.Appl.Crystallogr.,19,440-447(1986)中记载的方法将各XRD峰分离后求出。

[0037] 需要说明的是,本实施方式的烧结体中的氧化锆仅具有立方晶的结晶相,即,本实施方式的烧结体中的氧化锆的立方晶率为95%以上,除了用于计算立方晶率的上述XRD峰以外,也可以通过表1所示的位置的XRD峰的有无来确认。即,如果在2 $\theta=73.1\pm 2^\circ$ 、73.5 $\pm 2^\circ$ 、73.7 $\pm 2^\circ$ 和73.9 $\pm 2^\circ$ 的位置检测到峰,则烧结体中的氧化锆包含立方晶相。另外,如果在2 $\theta=72\pm 2^\circ$ 、73 $\pm 2^\circ$ 、74.1 $\pm 2^\circ$ 和74.4 $\pm 2^\circ$ 的位置未检测到峰,则烧结体中的氧化锆不包含正方晶相。如果本实施方式的烧结体中的氧化锆包含立方晶相而不包含正方晶相,则本实施方式的烧结体中的氧化锆仅具有立方晶的结晶相。即,本实施方式的烧结体中的氧化锆的立方晶率为95%以上。

需要说明的是,表1所示的各峰位置2 θ 处的“ $\pm 2^\circ$ ”表示在测定中烧结体的全部XRD峰最大偏移2°,容许所述峰偏移。关于偏移的峰是否为表1中记载的峰的判别,表1中记载的立方晶相的4个峰以及正方晶相的4个峰偏移相同的宽度,因此能够基于4个峰的形状或间隔进行判别。例如,关于立方晶相的4个峰,根据从相当于73.1°峰的低角度侧的峰以0.4°、0.2°和0.2°的间隔存在4个峰来判定为立方晶相的4个峰即可。

[0038] [表1]

立方晶相(2 θ)	正方晶相(2 θ)
73.1 $\pm 2^\circ$	72.0 $\pm 2^\circ$
73.5 $\pm 2^\circ$	73.0 $\pm 2^\circ$

73.7±2°	74.1±2°
73.9±2°	74.4±2°

[0039] 本实施方式的烧结体的平均晶体粒径 (Average Crystal Grain Size) 优选为20μm以上、或30μm以上。另外, 优选为100μm以下、90μm以下、或60μm以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此, 烧结体的平均晶体粒径, 例如可举出20μm以上且100μm以下、30μm以上且90μm以下、进一步为30μm以上且60μm以下。通过使平均晶体粒径为所述范围, 成为透光性高的烧结体。在本实施方式中, 平均晶体粒径可通过平面测量法 (Planimetric method) 来测定。

[0040] 本实施方式的烧结体的密度优选为高。密度因稳定化元素和镧的量而不同。本实施方式的烧结体的密度可例示为6.0g/cm³以上且6.2g/cm³以下, 进一步为6.0g/cm³以上且6.12g/cm³以下。

[0041] 本实施方式的烧结体的表面算术平均粗糙度 (以下, 也称为“Ra”) 优选为20nm以上、或25nm以上。另外, 优选为60nm以下、或45nm以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此, 表面算术平均粗糙度例如为20nm以上且60nm以下, 优选为25nm以上且45nm以下。如果Ra超过60nm, 则机械强度、特别是断裂强度变低。Ra越小越好, 但即使在实施了研磨处理等的情况下, 烧结体的Ra也为20nm左右。

[0042] 本实施方式的烧结体的表面最大高度 (以下, 也称为“Rz”) 优选为100nm以上、或300nm以上。另外, 优选为1000nm以下、或900nm以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此, 表面最大高度例如可举出100nm以上且1000nm以下, 优选为300nm以上且900nm以下。

[0043] 本实施方式的烧结体的表面均方根高度 (以下, 也称为“Rq”) 优选为10nm以上、或20nm以上。另外, 优选为100nm以下、或50nm以下。这些上限和下限可以是任意的组合。因此, 表面均方根高度例如可举出10nm以上且100nm以下, 优选为20nm以上且50nm以下。

[0044] 本实施方式中, Ra、Rz和Rq可以通过以JIS B 0601为基准的方法来测定。

[0045] 本实施方式的烧结体优选为在其表面不具有研磨痕。通常, 刚烧结不久的烧结体的表面粗糙, 因此通过实施研磨等后处理而使表面平滑化。然而, 通过后处理会在烧结体的表面产生研磨痕。研磨痕伴随研磨而产生, 例如可举出规则的条纹状花纹。与此相对, 本实施方式的烧结体优选为在烧结后的状态下具有实用的平滑性, 在该情况下, 不具有研磨痕并满足上述的Ra、Rz和Rq。研磨痕可通过对烧结体的表面进行SEM观察来确认。

[0046] 本实施方式的烧结体具有高透光性 (Translucency)。

本实施方式的烧结体的试样厚度1mm、根据JIS K 7361-1测定得到的总透光率优选为55%以上, 更优选为60%以上。总透光率可以例示为76%以下, 进一步为70%以下。作为本实施方式的烧结体的总透光率, 可以例示60%以上且76%以下、60%以上且70%以下、或60%以上且65%以下。

[0047] 本实施方式的烧结体的试样厚度1mm、根据JIS K 7361-1测定得到的直线透光率优选为55%以上, 更优选为60%以上。直线透光率可以例示为70%以下, 进一步为68%以下。直线透光率是表示透明性的指标之一, 如果直线透光率高, 则成为透明性 (Transparency) 更高的烧结体, 因此优选。本实施方式的烧结体的直线透光率可例示55%以上且70%以下、55%以上且65%以下、或60%以上且65%以下。

[0048] 作为测定试样, 使用试样厚度1mm且两面的表面粗糙度Ra≤0.02μm的烧结体, 作为

测定装置,使用光源具备D65光源的常规的雾度仪(装置名:雾度仪NDH 2000,NIPPON DENSOKU制造)测定总透光率和直线透光率。

[0049] 本实施方式的烧结体具有高机械强度。本实施方式中的强度,以按照ISO/DIS6872测定得到的双轴弯曲强度计,可举出500MPa以上,进一步为600MPa以上。由于能够应用的用途广泛,因此本实施方式的烧结体的强度优选为800MPa以上,进一步优选为1000MPa以上。弯曲强度可以例示为1100MPa以下、或1200MPa以下。本实施方式的烧结体的强度(双轴弯曲强度)可举出500MPa以上且1200MPa以下,或500MPa以上且700MPa以下,进一步可以为510MPa以上且600MPa以下,再进一步可以为510MPa以上且550MPa以下。

[0050] 如以上说明所示,本实施方式的烧结体兼具优异的机械强度和透光性,因此可以用于以窗构件、装饰构件、电子设备的外装构件为代表的公知的透光性氧化锆烧结体的用途。特别是可以优选用于要求高机械强度和透光性的窗构件,进一步要求高机械强度和透明性的窗构件。窗构件只要是使视觉辨认所需的波长的光线透过的构件就没有特别限制。在窗构件中,可以通过窗构件使用红外式温度计来测定炉内的被加热物的温度,可以优选用作高炉、加热炉、热处理炉等成为高温环境的炉用窗构件。

[0051] 接下来,对本实施方式的烧结体的制造方法进行说明。

[0052] 在本实施方式中,可通过以下制造方法来制造本实施方式的烧结体,所述制造方法的特征在于,包含:混合工序,其中,将氧化锆原料、稳定化元素原料和镧原料混合而得到混合粉末;成形工序,其中,将得到的混合粉末成形而得到成形体;烧结工序,其中,将得到的成形体配置于内容器内,将所述内容器配置于外容器内,在1650℃以上的烧结温度下进行烧结而得到烧结体;以及,降温工序,其中,以超过1℃/分钟的降温速度从烧结温度降温至1000℃。

[0053] 在混合工序中,将氧化锆原料、稳定化元素原料和镧原料混合而得到混合粉末。只要氧化锆原料、稳定化元素原料和镧原料均匀混合,混合方法是任意的,可以是湿式混合或干式混合中的任一种。为了进一步提高得到的混合粉末的均匀性,混合方法优选为湿式混合,更优选为利用湿式球磨机和湿式搅拌磨机中的至少任一种的湿式混合。

[0054] 氧化锆原料为氧化锆或其前体,可举出BET比表面积为 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下的氧化锆粉末。

[0055] 稳定化元素原料可举出包含选自钇、铈、钙、镁和铈中的至少一种的化合物的粉末,优选为包含钇的化合物的粉末或其前体。

[0056] 此外,氧化锆原料优选为包含稳定化元素的氧化锆粉末(以下,也称为“含有稳定化元素的氧化锆”)。这样的氧化锆粉末成为氧化锆原料和稳定化元素原料。氧化锆粉末含有的稳定化元素优选为选自钇、铈、钙、镁和铈中的至少一种,更优选为钇。含有稳定化元素的氧化锆粉末是以氧化物换算计含有8mol%以上且12mol%以下的稳定化元素的氧化锆粉末,并且,优选BET比表面积为 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下并含有8mol%以上且12mol%以下的稳定化元素的氧化锆粉末。另外,含有稳定化元素的氧化锆粉末所含有的稳定化元素量以氧化物换算计优选为8mol%以上且12mol%以下,进一步优选为8.5mol%以上且11.5mol%以下,再进一步优选为9mol%以上且11mol%以下。

[0057] 镧原料可举出包含镧的化合物,可举出选自氧化镧、氢氧化镧、硝酸镧、硫酸镧、氯化镧、碳酸镧和烧绿石型 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中的至少任一种,优选为选自氢氧化镧、氧化镧和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

中的至少任一种,更优选为氢氧化镧和氧化镧中的至少任一种,进一步优选为氢氧化镧。

[0058] 混合粉末可以包含氧化铝原料。氧化铝原料可举出包含铝的化合物,优选为选自氧化铝、氢氧化铝、碳酸铝和尖晶石中的至少一种,更优选为氧化铝。作为优选的氧化铝,可举出 α 型氧化铝和 γ 型氧化铝中的至少任一种,进一步可举出 α 型氧化铝。

[0059] 混合粉末的组成只要为期望的比例即可,可举出以氧化物换算计氧化锆为80mol%以上且91mol%以下,稳定化元素为8mol%以上且12mol%以下,镧为1mol%以上且10mol%以下。

[0060] 作为优选的混合粉末的组成,可举出以下的摩尔组成。

氧化锆:81.5mol%以上且90mol%以下

优选为85mol%以上且89mol%以下。

稳定化元素:8mol%以上且12mol%以下

优选为8mol%以上且10mol%以下。

镧:2mol%以上且6.5mol%以下

优选为3mol%以上且5mol%以下。

[0061] 上述组成中的稳定化元素优选为钇。

[0062] 本实施方式的混合粉末可以包含结合剂(日语:结合剂)。通过包含结合剂,操作性(处理)、保形性变得更高。结合剂只要是能够用于陶瓷的造粒、成形的结合剂即可,优选为有机粘结剂(“粘结剂”的英文为“binder”)。作为粘结剂,可举出选自聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、蜡和丙烯酸系树脂中的一种以上,优选为聚乙烯醇和丙烯酸系树脂中的至少任一种,更优选为丙烯酸系树脂。在本实施方式中,丙烯酸系树脂是含有丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少任一种的聚合物。作为具体的结合剂,例如可举出选自AS-1100、AS-1800和AS-2000中的一种以上(均为产品名。东亚合成公司制造)。

结合剂的含量为0.5质量%以上或1质量%以上,另外,可以例示10质量%以下或5质量%以下。

在成形工序中,将混合粉末成形而得到成形体。只要能够得到期望的形状的成形体,则成形方法是任意的。作为成形方法,可举出选自压制成形、注射成形、片材成形、挤出成形和浇铸成形中的至少一种,优选为压制成形和注射成形中的至少任一种。

[0063] 成形体的形状是任意的,例如可例示为圆板状、圆柱状和多面体状等形状、牙齿矫正支架、半导体制造夹具、其他复杂形状等与目的、用途相应的任意的形状。

[0064] 在烧结工序中,将成形体配置于内容器内,将所述内容器配置于外容器内并进行烧结,由此得到具有高平滑性的表面的烧结体。烧结时的容器是为了避免由于被烧结物与烧结炉的气氛气体的气流直接接触而导致烧结体表面的平滑性降低,即为了避免因被烧结物直接暴露于从系统外导入至烧结炉的气氛气体的气流而导致烧结体表面粗糙度增大而使用。

[0065] 图1是表示烧结工序中的成形体的配置的一个例子的示意图。成形体(100)配置在内容器(101)的内部,所述内容器(101)配置在外容器(102)的内部。内容器只要是能够在其内部配置成形体的任意形状即可,外容器只要是能够在其内部配置内容器的任意形状即可。

[0066] 内容器和外容器只要是密封容器以外,即,不切断气氛气体的气流的容器即可,例

如,为被烧结物不直接暴露于从系统外导入至烧结炉的气氛气体的气流,所述容器内的气氛相对于烧结炉中的气氛成为不为封闭系统的状态的容器。作为具体的容器,可举出带盖容器,例如带盖坩埚和带盖匣钵中的至少任一种。需要说明的是,在图1中,内容器(101)和外容器(102)分别表示为带盖容器,内容器(101)呈现为收纳被烧结物且不密封所述内容器(101)并配置有盖的状态,以及外容器(102)呈现为收纳内容器(101)且不密封所述外容器(102)并配置有盖的状态。

[0067] 内容器的材质可举出为金属氧化物和金属氮化物中的至少任一种,优选为金属氧化物,更优选为选自氧化铝、氧化锆、莫来石、氧化钇、尖晶石、氧化镁、氮化硅和氮化硼中的至少一种,更优选为选自氧化铝、氧化锆、莫来石和氧化钇中的至少一种,进一步优选为氧化钇。

[0068] 外容器的材质是选自碳、金属氧化物和金属氮化物中的至少任一种。其中,从得到兼具优异的机械强度和透光性的烧结体,且抑制烧结体间的机械强度的不均匀的观点出发,外容器的材质优选为碳。另外,由于与金属氧化物制或金属氮化物制的外容器相比廉价,工业利用价值高,因此外容器优选为碳制的外容器。在本实施方式的制造方法中,由于进行容器的二重化,因此源自容器的碳不会附着于被烧结物的表面,容易得到机械强度和透光性优异的烧结体。而且,在使用碳制的外容器的情况下,尤其能够抑制烧结体彼此的机械强度的不均匀。

[0069] 需要说明的是,在烧结工序为后述的二段烧结法的情况下,只要将一次烧结体代替成形体配置于内容器即可。即,在二次烧结中,只要将一次烧结体配置于内容器内,并将所述内容器配置于外容器内进行烧结即可。

[0070] 在烧结工序中,将上述成形工序中得到的成形体在1650℃以上的烧结温度下烧结。认为通过在1650℃以上进行烧结,烧结体的晶体结构成为高温型的晶体结构。烧结温度为1650℃以上,优选为1700℃以上,更优选为1725℃以上,进一步优选为1750℃以上。在使用通用的烧成炉的情况下,可例示烧结温度为2000℃以下、1900℃以下或1800℃以下。作为优选的烧结温度,可举出1650℃以上且2000℃以下、或1700℃以上且1900℃以下。

[0071] 如果在上述烧结温度下进行烧结,则烧结方法是任意的。作为烧结方法,例如可举出选自常压烧结、加压烧结和真空烧结中的至少任一种,优选为常压烧结和加压烧结。

[0072] 作为优选的烧结方法,可举出仅通过常压烧结进行的烧结方法(以下,也称为“一段烧结法”),或者包含在1000℃以上且小于1650℃对成形体进行烧成而得到一次烧结体的一次烧结以及在1650℃以上对所述一次烧结体进行烧结的二次烧结的烧结方法(以下,也称为“二段烧结法”)。

[0073] 一阶段烧结法只要通过将成形体供于常压烧结(Pressureless Sintering)而得到烧结体即可。常压烧结是指在烧结时不对被烧结物施加外力而仅通过加热来进行烧结的方法。在本实施方式中,只要对在成形工序中得到的成形体进行常压烧结而制成烧结体即可。烧结温度只要为1600℃以上即可,优选为1700℃以上且1900℃以下。烧结气氛可以是氧化气氛或还原气氛中的任一种。由于简便,因此优选为大气中。

[0074] 二段烧结法是通过成形体进行一次烧结从而制成一次烧结体,并对所述一次烧结体进行二次烧结的方法。一次烧结优选将成形体在1000℃以上且小于1650℃,进一步在1200℃以上且1600℃以下进行烧结。一次烧结的气氛优选为氧化气氛或还原气氛,氧化气

氛,进一步优选为大气中。作为优选的一次烧结,可举出在大气中1000℃以上或1400℃以上,另外小于1650℃或1520℃以下的常压烧结。由此,得到的一次烧结体的组织变得微细。除此之外,在一次烧结体的晶粒内难以生成气孔。

[0075] 二次烧结是在1650℃以上,优选在1700℃以上,更优选在1725℃以上,进一步优选在1750℃以上对一次烧结体进行烧结。为了得到具有高强度的烧结体,二次烧结温度为2000℃以下,优选为1900℃以下,更优选为1800℃以下。通过使二次烧结温度为2000℃以下,难以生成粗大的晶粒。作为优选的二次烧结温度,可举出1650℃以上且2000℃以下、或1700℃以上且1900℃以下。

[0076] 为了得到更高密度的烧结体,二次烧结优选为热等静压(以下,也称为“HIP”)处理。

[0077] HIP处理的时间(以下,也称为“HIP时间”)因供于HIP的一次烧结体的大小、量和HIP处理装置而不同,可例示为10分钟以上或30分钟以上、4小时以下或2小时以下。在HIP处理中,为了充分去除烧结体的气孔,HIP时间优选为10分钟以上。

[0078] HIP处理的压力介质(以下,也简称为“压力介质”),可例示为氩气、氮气、氧气等,但常规的氩气是简便的。

[0079] HIP处理的压力(以下,也称为“HIP压力”)优选为5MPa以上,进一步优选为50MPa以上。通过使HIP压力为5MPa以上,可进一步促进烧结体中的气孔的去除。关于压力的上限,没有特别指定,但在使用通常的HIP装置的情况下,HIP压力可例示200MPa以下,50MPa以上且200MPa以下,进一步为100MPa以上且170MPa以下。

[0080] 在降温工序中,以超过1℃/min的降温速度从二次烧结温度降温至1000℃。通过将二次烧结温度设定为1650℃以上且将降温速率设定为超过1℃/min,优选为5℃/min以上,更优选为8℃/min以上,可以获得烧结体的氧化锆晶体结构仅具有立方晶相、透光性高的烧结体,透光性进一步高的烧结体。在降温速度为1℃/min以下的情况下,生成析出物、单斜晶,因此得到的烧结体的透光性低。为了得到具有更高的透光性的镧固溶氧化锆烧结体,从烧成温度至1000℃的降温,可举出优选地将降温速度设定为10℃/min以上,更优选地设定为15℃/min以上,进一步优选地设定为30℃/min以上,进一步更优选地设定为50℃/min以上。所述降温速度的上限没有特别限定,可以例示150℃/min以下或100℃/min以下。

[0081] 本实施方式的制造方法可以具有对降温工序后的烧结体进行热处理的退火工序。通过将烧结体供于退火工序,能够进一步提高烧结体的透光性。退火工序可举出在氧化气氛中,在900℃以上且1200℃以下,优选在980℃以上且1030℃以下对烧结体进行处理。

[0082] 通过上述方法得到的烧结体兼具优异的机械强度和透光性,因此可以用于以窗构件、装饰构件、电子设备的外装构件为代表的公知的透光性氧化锆烧结体的用途。特别是可以优选用于要求高机械强度和透光性的窗构件,进一步要求高机械强度和透明性的窗构件。

实施例

[0083] 以下,通过实施例和比较例对本发明进行具体说明。然而,本发明不限于实施例。

[0084] (平均晶体粒径的测定)

对烧结体试样进行平面磨削后,依次使用9 μm 、6 μm 和1 μm 的金刚石磨粒进行镜面研磨。将研磨面在1400℃下保持1小时,热蚀刻后,进行SEM观察,根据得到的SEM观察图通过平

面测量法(Planimetric method) 求出平均晶体粒径。

[0085] (晶体结构的鉴定)

通过对由烧结体试样的XRD测定得到的XRD图案进行鉴定分析,确认到各烧结体试样的晶体结构的鉴定以及杂质层的有无。使用常规的粉末X射线衍射装置(装置名:Ultima III, Rigaku公司制造),对进行了镜面研磨的烧结体试样进行XRD测定。表2中,对于实施例和比较例,基于是否检测到归属于各晶体结构的XRD峰,将检测到的晶体结构记载为“C:立方晶”,“T:正方晶”。即,在仅检测到立方晶的情况下,记载为“C”,在检测到立方晶和正方晶的情况下,记载为“C+T”。对于任一试样均未检测到单斜晶。进而,基于上述式(1),算出立方晶率。

XRD测定以CuK α 射线为射线源,在以下条件下进行。

加速电流·电压:40mA·40kV

射线源:CuK α 射线($\lambda=1.5405\text{\AA}$)

测量模式:步进扫描

扫描条件:0.04°/秒

测定范围:2 $\theta=20^\circ$ 至80°

发散狭缝:0.5deg

散射狭缝:0.5deg

受光狭缝:0.3mm

检测器:闪烁计数器

[0086] XRD图案使用常规的粉末X射线衍射装置(装置名:Ultima III, Rigaku公司制造)进行测定。

[0087] (双轴弯曲强度的测定)

通过根据ISO/DIS6872的双轴弯曲强度测定,测定烧结体试样的双轴弯曲强度。烧结体试样的厚度为1mm,对烧结体试样进行平面磨削后,对依次使用9 μm 、6 μm 和1 μm 的金刚石磨粒进行镜面研磨的试样进行测定。

[0088] (总透光率和直线透光率的测定)

总透光率和直线透光率使用雾度仪(装置名:NDH2000, NIPPON DENSOKU制造),使用D65光源,通过依据JIS K 7361-1的方法进行测定。

需要说明的是,在测定之前,对烧结体试样的两面进行平面磨削后,依次使用9 μm 、6 μm 和1 μm 的金刚石磨粒进行镜面研磨,使得表面粗糙度Ra成为0.02 μm 以下。

[0089] <实施例1>

相对于含有8mol%钇的氧化锆粉末(BET比表面积7m²/g),以La(OH)₃粉末的质量比例成为11.5质量%的方式,将La(OH)₃粉末添加到氧化锆粉末中,使其分散在纯水中,制作固体成分50质量%的浆料。通过使用了直径10mm的氧化锆球的湿式球磨机对得到的浆料进行粉碎。得到的混合粉末的平均粒径为0.4 μm 。通过喷雾干燥器对所述浆料进行干燥、造粒,制作原料粉末。

[0090] 将得到的混合粉末与包含蜡、增塑剂和热塑性树脂的有机粘结剂混合后,将其注射成形,得到30mm×25mm、厚度1.0mm的矩形板状的成形体。

[0091] 将得到的成形体在大气中在450°C下加热后,在大气中在1500°C下烧成2小时,得

到一次烧结体。将得到的一次烧结体配置于氧化钇制的内容器的内部。将包含一次烧结体的内容器配置于碳制的外容器的内部。

[0092] 将其在所述状态下,以99.9%的氩气气氛中、升温速度600°C/h、HIP温度1750°C、HIP压力150MPa以及保持时间1小时的条件对一次烧结体进行HIP处理。HIP处理后,从烧结温度降温至室温,得到HIP处理体。需要说明的是,从HIP温度至1000°C的降温速度为45°C/min。由于使用了碳制的外容器,因此即使在氩气气氛下,也认为在还原气氛下进行烧结。

[0093] 将得到的HIP处理体在大气中在1000°C下进行1小时热处理,由此得到无色且具有透光性的烧结体。得到的烧结体是包含固溶有4.0mol%的镧和8.0mol%的钇的氧化锆的烧结体。

[0094] 将实施例1的烧结体的XRD图案示于图2。根据图2的XRD图案,确认到表1所示的立方晶的峰,未确认到正方晶的峰。由该结果可以确认到:实施例1的烧结体的晶体结构仅由立方晶构成,实质上不包含正方晶。

[0095] 对于得到的烧结体,测定双轴弯曲强度和直线透光率。将评价结果示于表2。

[0096] <实施例2和3>

以成为表2中记载的组成的方式改变含有8mol%钇的氧化锆粉末和La(OH)₃粉末的混合比例,除此以外,通过与实施例1相同的方法得到实施例2和3的氧化锆烧结体。可以确认到:实施例2和3的烧结体的晶体结构仅由立方晶构成,实质上不包含正方晶。对于得到的烧结体,测定双轴弯曲强度和直线透光率。将评价结果示于表2。

[0097] <实施例4至6>

使用含有10mol%钇的氧化锆粉末代替含有8mol%钇的氧化锆粉末,以及以成为表2记载的组成的方式改变含有10mol%钇的氧化锆粉末和La(OH)₃粉末的混合比例,除此以外,通过与实施例1相同的方法得到实施例4至6的氧化锆烧结体。可以确认到:实施例4至6的烧结体的晶体结构仅由立方晶构成,实质上不包含正方晶。对于得到的烧结体,测定双轴弯曲强度和直线透光率。将评价结果示于表2。

[0098] <比较例1>

在氧化锆粉末中不添加La(OH)₃粉末,除此以外,通过与实施例1相同的方法得到比较例1的氧化锆烧结体。可以确认到比较例1的烧结体的晶体结构仅由立方晶构成,实质上不包含正方晶。对于得到的烧结体,测定双轴弯曲强度和直线透光率。将评价结果示于表2。

[0099] <比较例2>

使用含有10mol%钇的氧化锆粉末代替含有8mol%钇的氧化锆粉末,以及在氧化锆粉末中不添加La(OH)₃粉末,除此以外,通过与实施例1相同的方法得到比较例2的氧化锆烧结体。可以确认到:比较例2的烧结体的晶体结构仅由立方晶构成,实质上不包含正方晶。对于得到的烧结体,测定双轴弯曲强度和直线透光率。将评价结果示于表2。

[0100] <比较例3>

使用含有10mol%钇的氧化锆粉末代替含有8mol%钇的氧化锆粉末,使用Ti(OH)₂粉末代替La(OH)₃粉末,以成为表2记载的组成的方式改变含有10mol%钇的氧化锆粉末和Ti(OH)₂粉末的混合比例,以及将HIP温度设为1500°C,除此以外,通过与实施例1相同的方法得到比较例3的氧化锆烧结体。

[0101] 将比较例3的烧结体的XRD图案示于图3。根据图3的XRD图案,确认到比较例3的烧结体中的晶体结构仅由立方晶构成,实质上不包含正方晶。对于得到的烧结体,测定双轴弯曲强度和直线透光率。将评价结果示于表2。

[0102] <比较例4>

使用含有3mol%钇的氧化锆粉末代替含有8mol%钇的氧化锆粉末,不使用外容器、以及将从HIP处理温度至1000℃的降温速度设为83℃/min,除此以外,通过与实施例1相同的方法得到比较例4的氧化锆烧结体。可以确认到:比较例4的烧结体的晶体结构由正方晶和立方晶构成。对于得到的烧结体,测定双轴弯曲强度和直线透光率。将评价结果示于表2。

[0103] [表2]

	原料粉末的组成[mol%]			烧结条件	氧化锆烧结体				
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	TiO ₂		HIP温度 [°C]	双轴弯曲强度 [MPa]	总透光率 [%]	直线透光率 [%]	晶体结构 C:立方晶 T:正方晶
实施例1	8.0	4.0	-	1750	565	69	63	C	100
实施例2	8.0	3.0	-	1750	511	69	62	C	100
实施例3	8.0	5.0	-	1750	517	70	60	C	100
实施例4	10.0	4.0	-	1750	548	66	56	C	100
实施例5	10.0	3.0	-	1750	528	64	56	C	100
实施例6	10.0	5.0	-	1750	503	66	55	C	100
比较例1	8.0	-	-	1750	253	62	37	C	100
比较例2	10.0	-	-	1750	288	65	60	C	100
比较例3	10.0	-	10.0	1500	255	75	73	C	100
比较例4	3.0	4.0	-	1750	1200	65	40	C+T	48

[0104] 由实施例1至6的烧结体的测定结果可以确认到:与比较例1至4的烧结体相比,本实施方式那样的烧结体兼具优异的机械强度和透光性。即,实施例1至6的烧结体的双轴弯曲强度为500MPa以上,并且直线透光率为55%以上,与此相对,比较例1至3的烧结体的弯曲强度为290MPa以下,双轴弯曲强度低,另外,比较例4的烧结体的直线透光率为40%,透明性低。

[0105] 本申请主张基于2022年1月18日申请的日本专利申请即日本特愿2022-5933号的优先权,引用该日本专利申请的所有记载内容。

附图标记说明

[0106] 100…成形体、101…内容器、102…外容器。

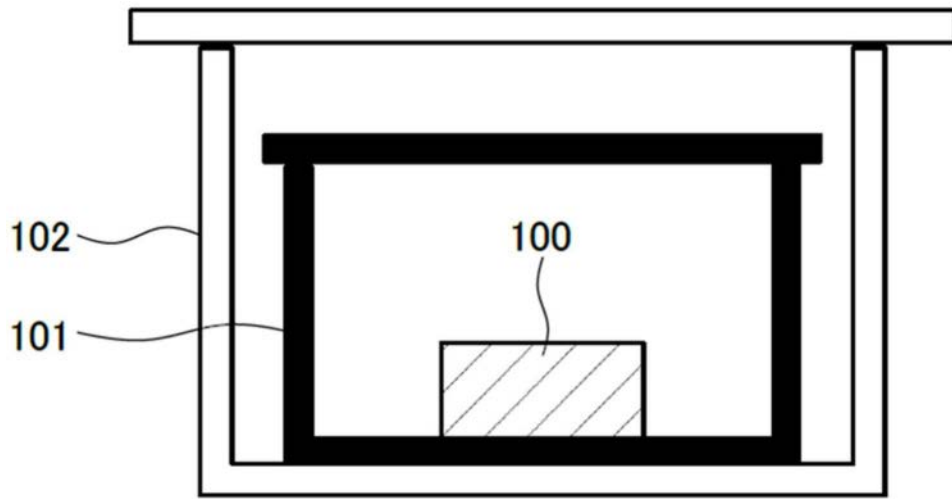


图1

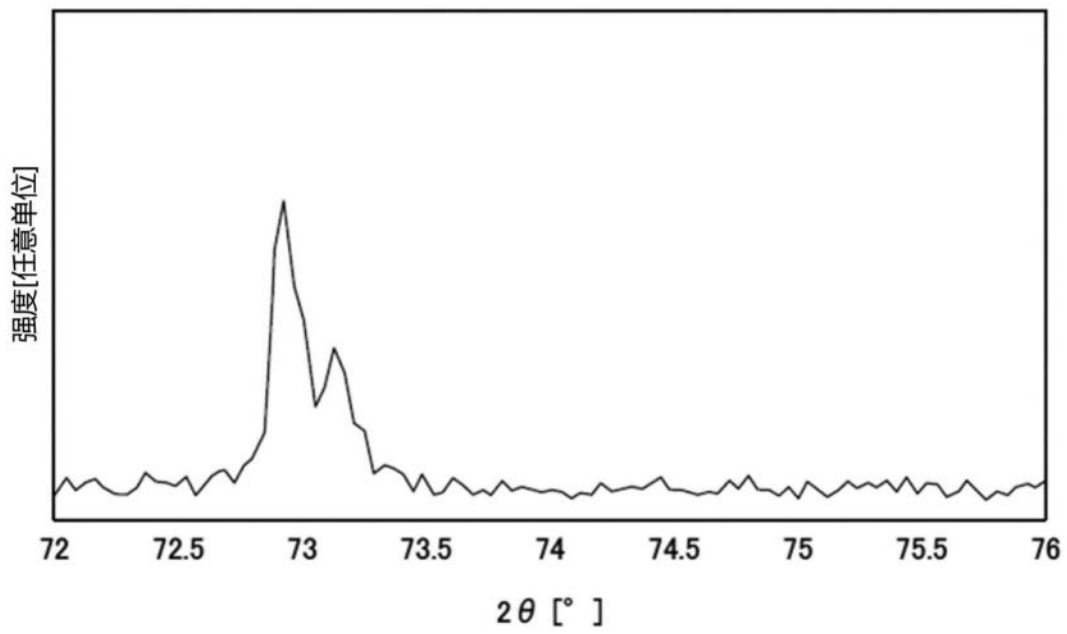


图2

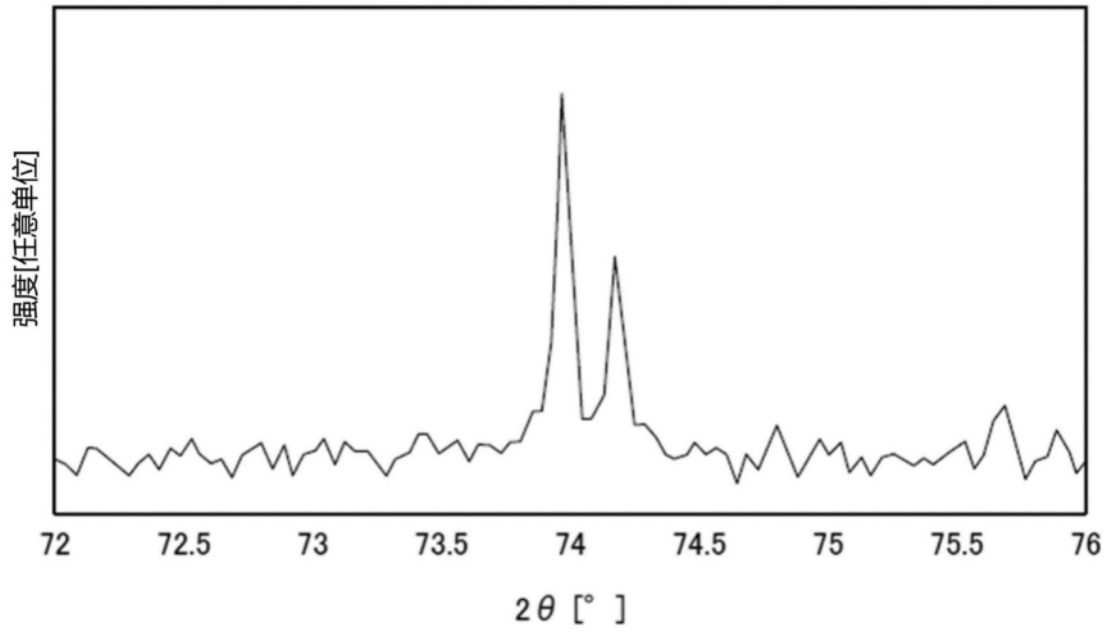


图3

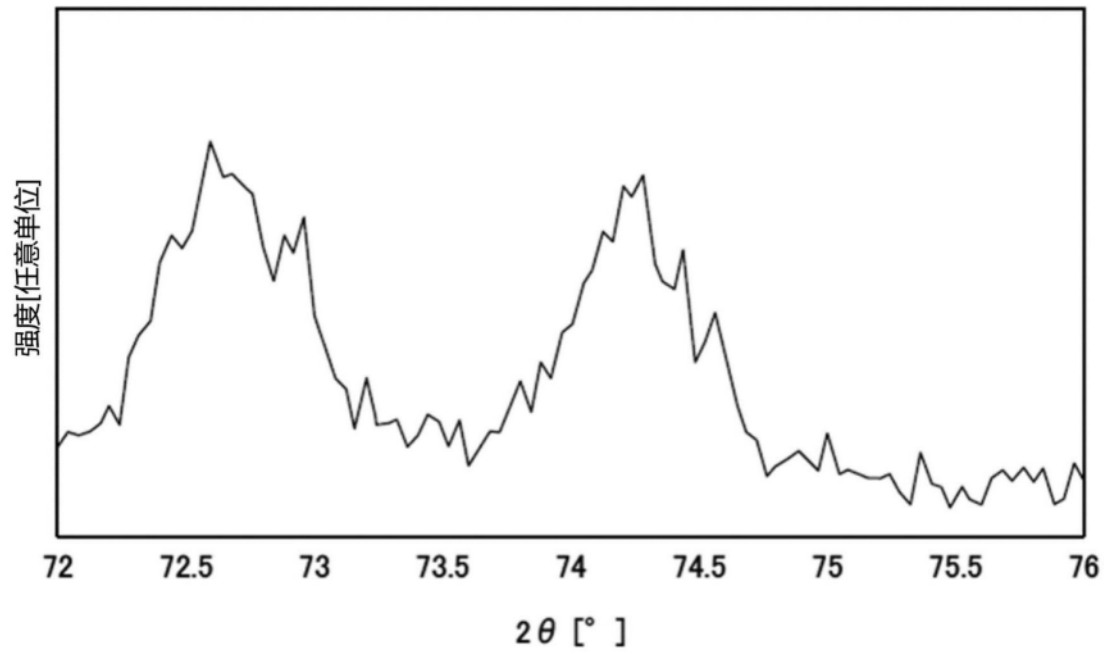


图4