

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5931542号  
(P5931542)

(45) 発行日 平成28年6月8日(2016.6.8)

(24) 登録日 平成28年5月13日(2016.5.13)

(51) Int.Cl. F 1  
C O 4 B 35/48 (2006.01) C O 4 B 35/48 A

請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2012-80578 (P2012-80578)	(73) 特許権者	000230629 株式会社ニッカトー
(22) 出願日	平成24年3月30日 (2012.3.30)		大阪府堺市堺区遠里小野町3丁2番24号
(65) 公開番号	特開2013-209244 (P2013-209244A)	(74) 代理人	100116481 弁理士 岡本 利郎
(43) 公開日	平成25年10月10日 (2013.10.10)	(72) 発明者	中 博律 大阪府堺市堺区遠里小野町3丁2番24号 株式会社ニッカトー内
審査請求日	平成27年3月10日 (2015.3.10)	(72) 発明者	大西 宏司 大阪府堺市堺区遠里小野町3丁2番24号 株式会社ニッカトー内
		審査官	末松 佳記

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジルコニア質焼結体からなる焼成用部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ジルコニアの安定化剤である  $Y_2O_3$  をジルコニアに対して 6 ~ 12 モル% 含有し、(b)  $Nb_2O_5$  と  $Y_2O_3$  のモル比が 0.03 ~ 0.30 の範囲にあるジルコニア質焼結体において、(c) 結晶相として第 2 相が存在しないジルコニア単相からなり、(d) ジルコニア結晶相は立方晶系ジルコニアが 95 容積% 以上、(e) 不可避的不純物の合計量が 0.3 重量% 以下、かつ、 $SiO_2$  含有量が 0.03 重量% 以下、(f) 気孔率が 0.5% 以下、(g) 平均結晶粒径が 3 ~ 30  $\mu m$ 、(h) 最小結晶粒径と平均結晶粒径の比が 0.05 以上、であることを特徴とするジルコニア質焼結体からなる焼成用部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は耐食性及び耐久性に優れたジルコニア質焼結体からなる焼成用部材に関する。

【背景技術】

【0002】

電子部品材料である圧電体、誘電体及び磁性体などの焼成は、これら被焼成体の蒸発成分を極力少なくして組成変動を抑制するため、焼成工程に対して様々な方法の改善や開発が進められている。特に、近年、その発展が目覚ましい情報機器（パソコン、携帯電話、携帯情報端末など）に搭載される高機能電子部品材料は精密な組成制御が必要不可欠な

め、焼成に使用する焼成用部材として従来よりも耐食性及び耐久性に優れたセラミックス焼結体が要求されている。中でも、PbOを含有する圧電体や誘電体などの電子部品材料の焼成工程には、アルミナ質やマグネシア質よりもPbOに対する耐食性が高いジルコニア質が採用されており、従来様々な形態のものが提案されてきた。

#### 【0003】

例えば安価で汎用性のある耐火物もその一つであるが、耐火物は気孔を多く含むため、この気孔に被焼成体成分が容易に浸透して反応するなど耐食性に劣る問題があった。またアルミナ質、ムライト質、コージェライト質などからなる基材の表面にジルコニア質層をコーティングした2層構造の焼成用部材は、ジルコニア層の剥離を防止するため、種々の改良を施したものが提案されてきた。しかしながら、長期間に亘って繰り返し使用するとジルコニア層と基材の熱膨張差によって生じる剥離の問題は避けられず、剥離した部分に被焼成体成分が浸透して耐食性が劣化するという問題があった。このように例え耐食性の高いジルコニア質であっても、気孔を含む多孔質体や基材表面にジルコニア質層を形成した2層構造体は、耐食性の面で高機能な電子部品材料の焼成工程で使用できるものではなかったため、より耐食性に優れた緻密質ジルコニア質焼結体が採用される傾向にあった。

10

#### 【0004】

この緻密質ジルコニア質焼結体は安定化剤として $Y_2O_3$ 、CaO、MgO、 $CeO_2$ 等を使用したものが、これまでに数多く提案されており、例えば、特許文献1～2には、 $Y_2O_3$ 及びCaOよりなる群から選ばれた少なくとも1種を安定化剤として使用し、主として立方晶系ジルコニアからなる耐食性及び耐久性に優れたジルコニア質焼結体が開示されている。これらは従来電子部品材料の用途で使用できる程度の耐食性及び耐久性を有するものであったが、精密な組成制御が必要不可欠な高機能な電子部品材料に対しては耐食性及び耐久性が十分ではなかった。特にPbOを含有する被焼成体の場合、PbOが部材側へ浸透して被焼成体の精密な組成制御が不可能となり耐食性に劣るという問題があった。しかも、繰り返し使用するとPbOの浸透が進んで部材表面側にPbOが高濃度で偏析した層が形成され、この層と部材内部との間に生じる熱膨張差で部材に変形やクラックなどが発生して耐久性が低下するという問題があった。

20

#### 【0005】

また、特許文献3には、ニオブ及びニオブ系物質の一種又は複数種をジルコニアの安定化剤として使用したイオン伝導性、機械的性質、耐熱性に優れた立方晶系ジルコニア質焼結体が開示されている。しかしながら、ニオブ系物質の一つである五酸化ニオブ( $Nb_2O_5$ )は安定化剤としての効果は低いため、加熱・冷却を数回繰り返すだけで単斜晶へ容易に相転移し、この相転移に伴う体積膨張によって、短時間で変形やクラックが発生して耐久性が低下するという問題があった。特許文献3には立方晶構造が低温域から高温域の全ての温度範囲で安定であると記載されているが、実際には高機能な電子部品材料の焼成用として使用できる程度の熱安定性を有するものでは無く耐久性に劣るものであった。また、ニオブ又はニオブ系物質がジルコニア結晶粒界に存在することにより焼結助剤として働き、機械的性質を向上させることができると記載されているが、ジルコニア結晶粒界に存在しているニオブ又はニオブ系物質、或いはニオブ又はニオブ系物質と他の成分が反応して形成される第2相が被焼成体に侵入したり、被焼成体成分と反応したりするため、被焼成体の精密な組成制御が不可能となり、耐食性及び耐久性に劣るものであった。

30

40

#### 【0006】

以上のように、これまでに様々な立方晶系ジルコニアからなる緻密質のジルコニア質焼結体が提案されてきたが、被焼成体の精密な組成制御が可能な耐食性と、長期間に亘って繰り返し使用できる耐久性を有するものは無く、高機能な電子部品材料の焼成に使用する焼成用部材として十分に満足できるものでは無かった。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0007】

【特許文献1】特開2004-315293号公報

50

【特許文献2】特開2005-82429号公報

【特許文献3】特開平1-108162号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、従来の緻密質のジルコニア質焼結体よりも優れた耐食性と耐久性を有するジルコニア質焼結体よりなる焼成用部材の提供を目的とする。

なお、本発明でいう優れた耐食性とは、被焼成体と接触しているジルコニア質焼結体側に被焼成体成分中のPbOが浸透する深さが極めて浅いこと、そして、ジルコニア質焼結体中の成分が被焼成体へ浸透したり、被焼成体成分と反応したりしないことである。優れた耐久性とは長期間に亘って繰り返し使用した際に、ジルコニア質焼結体に変形、クラック及び割れなどが生じないことである。

10

また、本発明でいうジルコニア質焼結体からなる焼成用部材とは、電子部品材料の焼成に使用するセッター、容器、敷き粉及び治具類、電子部品材料の原料粉末の仮焼合成などに用いる焼成容器などを意味する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題は、次の発明によって解決される。

「(a)ジルコニアの安定化剤である $Y_2O_3$ をジルコニアに対して6~12モル%含有し、(b) $Nb_2O_5$ と $Y_2O_3$ のモル比が0.03~0.30の範囲にあるジルコニア質焼結体において、(c)結晶相として第2相が存在しないジルコニア単相からなり、(d)ジルコニア結晶相は立方晶系ジルコニアが95容積%以上、(e)不可避的不純物の合計量が0.3重量%以下、かつ、 $SiO_2$ 含有量が0.03重量%以下、(f)気孔率が0.5%以下、(g)平均結晶粒径が3~30 $\mu m$ 、(h)最小結晶粒径と平均結晶粒径の比が0.05以上、であることを特徴とするジルコニア質焼結体からなる焼成用部材。」

20

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、従来の緻密質のジルコニア質焼結体よりも優れた耐食性と耐久性を有するジルコニア質焼結体よりなる焼成用部材を提供できる。特にPbOを含有する被焼成体に対しては、ジルコニア質焼結体側に被焼成体中のPbOが浸透する深さが極めて浅く、ジルコニア質焼結体中の成分が被焼成体に浸透したり、被焼成体成分と反応することのない優れた耐食性を有する。しかも長期間に亘って繰り返し使用した際に、ジルコニア質焼結体に変形、クラック及び割れなどが生じない優れた耐久性を有する。従って、PbOを含有しない高機能な電子部品材料の焼成用容器やセッター等に好適であることは勿論、セラミック粉末の仮焼合成や成形体の焼成に用いる焼成容器、金属溶解用ルツボ、ガラス溶解用容器、スラグ溶解用容器、単結晶育成用ルツボなどの耐食性や耐久性が必要とされる用途でも有効に利用できる。

30

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、上記本発明について詳しく説明する。

本発明者らは前述のような現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、焼成用部材としてのジルコニア質焼結体が優れた耐食性と耐久性を実現するためには、単に立方晶系ジルコニアであって、焼結密度、結晶粒径及び不純物量などを制御するだけでは不十分であり、これらの要件と合わせて安定化剤に対して特定量の $Nb_2O_5$ を含有させることが重要であることを見出した。

40

つまり、ジルコニアに安定化剤を添加すると、安定化剤の陽イオンがジルコニウムイオンと置換して陽イオン格子位置に入り、電気的中性を保つために酸素欠損が形成されることは一般的に知られているが、本発明者らの研究より、酸素欠損が多いジルコニア質焼結体ほど被焼成体中のPbOが部材側へ浸透して耐食性や耐久性が低下することが分かって

50

きたのである。

【0012】

その一例として、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を安定化剤として使用した特許文献3には、イオン伝導性を高めるためにジルコニアよりも低原子価の金属酸化物( $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ )を固溶させることで、酸素が欠損して多数の酸素イオン空孔(酸素欠損)を導入できることが開示されているが、酸素欠損が多いため耐食性や耐久性が著しく低く、高機能な電子部品材料の焼成用部材として使用できるものでは無かった。

そこで、本発明者らは、優れた耐食性と耐久性を有するジルコニア質焼結体を得るには酸素欠損を低減することが重要であると判断し、鋭意研究を重ねた結果、ジルコニウムイオンよりも価数の高い陽イオンからなる酸化物の $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を安定化剤に対して極微量の範囲で含有させ、ジルコニア結晶中にその全量を完全に固溶した状態とすれば、安定化剤によって形成された酸素欠損を低減できることを見出した。そして同時に、結晶相として第2相が存在しないジルコニア単相からなり、このジルコニア結晶相を立方晶系ジルコニア主体のものとし、不純物量、気孔率及び平均結晶粒径を制御することにより、従来の立方晶系ジルコニア質焼結体よりも耐食性並びに耐久性を飛躍的に向上させ、高機能な電子部品材料の焼成用として十分使用できるジルコニア質焼結体からなる焼成用部材を完成させた。

【0013】

次に、本発明の各構成要件について説明する。

(a)ジルコニアの安定化剤である $\text{Y}_2\text{O}_3$ をジルコニアに対して6~12モル%含有する点

本発明では、ジルコニアの安定化剤である $\text{Y}_2\text{O}_3$ をジルコニアに対して6~12モル%、好ましくは7~11モル%含有していることが必要である。なお、 $\text{ZrO}_2$ 原料中には通常、少量の $\text{HfO}_2$ が含まれているが、この $\text{HfO}_2$ 量を含めた $\text{ZrO}_2$ と $\text{HfO}_2$ の合計量を $\text{ZrO}_2$ 量とする。

ジルコニアの安定化剤には従来 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 等が使用されてきたが、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 以外の $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 等を使用したものは、ジルコニア結晶相の熱安定性が満足できるものでは無いため、本発明が目的とする優れた耐食性や耐久性を達成できない。したがって本発明では安定化剤として $\text{Y}_2\text{O}_3$ を使用する必要がある。

$\text{Y}_2\text{O}_3$ の含有量が6モル%未満では、ジルコニア結晶相として単斜晶系ジルコニアが増加して立方晶系ジルコニアが減少し、耐食性や耐久性の低下を来たす。また、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ の含有量が12モル%を越えると、ジルコニアに固溶できなかった余剰の $\text{Y}_2\text{O}_3$ が $\text{Nb}_2\text{O}_5$ と反応し、この反応化合物(例えば、 $\text{Y}_3\text{NbO}_7$ 、 $\text{YNbO}_4$ )がジルコニア質焼結体中に第2相として存在することになり、これが被焼成体と反応して耐食性や耐久性を低下させる。

【0014】

(b) $\text{Nb}_2\text{O}_5$ と $\text{Y}_2\text{O}_3$ のモル比( $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{Y}_2\text{O}_3$ )が0.03~0.30の範囲にある点

本発明では、安定化剤 $\text{Y}_2\text{O}_3$ によって形成されたジルコニア質焼結体中の酸素欠損を低減するため、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ に対して特定量の $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を含有させる必要がある。そのため、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ と $\text{Y}_2\text{O}_3$ のモル比は0.03~0.30、好ましくは0.05~0.25の範囲に制御する。

前記モル比が0.03未満では、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ に対する $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 量が少ないため、ジルコニア質焼結体の酸素欠損を低減できず、耐食性や耐久性が低下する。また、前記モル比が0.30を越えると、ジルコニア結晶中に固溶できなかった余剰の $\text{Nb}_2\text{O}_5$ が $\text{ZrO}_2$ や $\text{Y}_2\text{O}_3$ と反応し、この反応化合物(例えば、 $\text{Zr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$ 、 $\text{Y}_3\text{NbO}_7$ 、 $\text{YNbO}_4$ )が第2相として存在することになり、これが被焼成体と反応して耐食性や耐久性を低下させる。しかも、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の添加量が所定量を越えるとジルコニア結晶相を不安定にするため、単斜晶系や正方晶系ジルコニアが増加して立方晶系ジルコニアが減少し、耐食性や耐久性が低下する。

10

20

30

40

50

また、 $Y_2O_3$  に対して前記特定量の  $Nb_2O_5$  を含有させると、ジルコニア結晶中に  $Nb_2O_5$  全量が完全に固溶した状態にすることができる。ジルコニア結晶中に  $Nb_2O_5$  の全量が固溶していない場合、余剰の  $Nb_2O_5$  によって第2相が生成するので、第2相の存在を確認することにより、 $Nb_2O_5$  の固溶状態を確認することができる。

【0015】

(c) 結晶相として第2相が存在しないジルコニア単相からなる点

本発明では、結晶相として第2相が存在しないジルコニア単相からなる必要がある。ジルコニア以外の第2相が存在すると、耐食性や耐久性が低下する。

なお、本発明でいう第2相が存在しないとは、X線回折において、X線源：CuK、出力：40kV/40mA、発散スリット：1°、散乱スリット：1°、受光スリット：0.15mm、スキャンスピード：3.0°/min、走査軸：2°、走査範囲：10~70°、モノクロ受光スリット：0.8mm、カウンタ：シンチレーションカウンタ、モノクロメーター：自動モノクロメーターという条件で測定した際に、ジルコニア以外の回折ピークが検出されないレベルのことを言う。なお、X線回折測定には焼結体を鏡面加工仕上げした試料を用いる。

【0016】

(d) ジルコニア結晶相は立方晶系ジルコニアが95容積%以上である点

本発明において、ジルコニア結晶相は立方晶系ジルコニアが95容積%以上である必要がある。

立方晶系ジルコニアが95容積%未満では、ジルコニア質焼結体中に単斜晶系や正方晶系ジルコニアが多く含まれているため、加熱・冷却した時に、ジルコニア結晶相の相転移に伴う体積膨張によって変形やクラックが発生し、耐久性が低下する。しかも、発生したクラックに被焼成体成分が浸透して、耐食性も低下する。

本発明における立方晶系、正方晶系及び単斜晶系ジルコニアの含有量は、焼結体表面を鏡面にした試料を用いて、X線回折により、回折角  $27 \sim 33^\circ$  と  $72 \sim 75.5^\circ$  の走査範囲で測定し、下記の式より求めることができる。

【0017】

【数1】

立方晶系ジルコニア(C)含有量(容積%) =

$$\left[ \frac{I_{r+c}(111)}{I_m(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1}) + I_{r+c}(111)} \right] \times \left[ \frac{I_c(400)}{I_c(400) + I_r(400) + I_r(004)} \right] \times 100$$

単斜晶系ジルコニア(M)含有量(容積%) =

$$\left[ \frac{I_m(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1})}{I_m(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1}) + I_{r+c}(111)} \right] \times 100$$

正方晶系ジルコニア(T)含有量(容積%) =

$$100 - \text{立方晶系ジルコニア(C)含有量(容積\%)} - \text{単斜晶系ジルコニア(M)含有量(容積\%)}$$

〔式中、 $I_m(111)$  は単斜晶系ジルコニア回折ピーク(111)のピーク高さ、

$I_m(1\bar{1}\bar{1})$  は単斜晶系ジルコニア回折ピーク(1 $\bar{1}\bar{1}$ )のピーク高さ、

$I_{r+c}(111)$  は正方晶系及び立方晶系ジルコニア回折ピーク高さ、

$I_c(400)$  は立方晶系ジルコニア回折ピーク(400)のピーク高さ、

$I_r(400)$ 及び $I_r(004)$ は、それぞれ正方晶系ジルコニア回折ピーク(400)及び(004)のピーク高さを示す。

【0018】

なお、X線回折条件は、X線源：CuK、出力：40kV/40mA、発散スリット：1/2°(回折角  $27 \sim 33^\circ$ )、1°(回折角  $72 \sim 75.5^\circ$ )、散乱スリット：1/2°(回折角  $27 \sim 33^\circ$ )、1°(回折角  $72 \sim 75.5^\circ$ )、受光スリット：0.15mm、スキャンスピード：0.5°/min、走査軸：2°、モノクロ受光スリット：0.8mm、カウンタ：シンチレーションカウンタ、モノクロメーター：自動モノクロメーター、である。

本発明における正方晶系ジルコニアの許容できる含有量は3容積%以下、単斜晶系ジルコニアの許容できる含有量は2容積%以下である。

10

20

30

40

50

## 【0019】

(e) 不可避的不純物の合計量が0.3重量%以下、かつSiO<sub>2</sub>含有量が0.03重量%以下である点

本発明における不可避的不純物とは、使用する原料や製造工程から混入する不純物のことであり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>などを指す。これらの不可避的不純物の合計量は0.3重量%以下、好ましくは0.2重量%以下とする。

前記合計量が0.3重量%を越えると、ジルコニア結晶粒界にガラス相や第2相が多く形成され、このガラス相や第2相が被焼成体と反応して、耐食性や耐久性が低下する。前記合計量の下限は現状の原料及び製造工程において0.1重量%程度である。

不可避的不純物の中でも特にSiO<sub>2</sub>は、被焼成体と容易に反応して耐食性や耐久性を低下させたり、ジルコニア結晶粒界にガラス相や第2相を多く形成して耐食性や耐久性を著しく低下させる要因となる。そのためSiO<sub>2</sub>の含有量は0.03重量%以下とする。下限は現状の原料及び製造工程において0.01重量%程度である。

10

## 【0020】

(f) 気孔率が0.5%以下である点

本発明では、気孔率は0.5%以下、好ましくは0.3%以下とする必要がある。

気孔率が0.5%を越えると、焼結体の気孔が増加し、この気孔に被焼成体成分が浸透して、耐食性や耐久性が低下する。気孔率の下限は0.01%程度である。なお、本発明における気孔率とは開気孔率を意味し、測定はJIS R 1634に準拠して行う。

## 【0021】

(g) 平均結晶粒径が3~30μmである点

本発明において、ジルコニア質焼結体の平均結晶粒径は3~30μm、好ましくは5~25μmであることが必要である。

平均結晶粒径が3μm未満では、ジルコニア結晶粒界面積が増加するため、この増加した粒界に被焼成体成分が浸透して耐食性や耐久性が低下する。また、平均結晶粒径が30μmを越えると、耐食性の低下は来たさないが、耐熱衝撃抵抗性が低下するので好ましくない

本発明における平均結晶粒径は、以下の方法によって測定した値を用いる。

焼結体表面をダイヤモンド砥石及び砥粒を用いて鏡面仕上げし、得られた鏡面に熱エッチングを施し、走査型電子顕微鏡を用いて、視野に100個以上のジルコニア結晶が観察できる倍率で観察し、写真撮影する。得られた写真から結晶粒子の長径と短径を測定し、粒子径=(長径+短径)/2として結晶粒子1個の粒子径を求める。このようにして無作為に100個の結晶粒子の粒子径を求め、その平均値を平均結晶粒径とする。

20

30

## 【0022】

(h) 最小結晶粒径と平均結晶粒径の比(最小結晶粒径/平均結晶粒径)が0.05以上である点

本発明では、最小結晶粒径と平均結晶粒径の比は、0.05以上、好ましくは0.08以上であることが必要である。この数値が大きいほど最小結晶粒径と平均結晶粒径の差が小さいことになる。

前記比が0.05未満では、最小結晶粒径と平均結晶粒径の差が大きく広がるため、焼結体中に細かいジルコニア結晶が多く存在することになり、耐食性が低下する。しかも、繰り返し使用時に短期間で変形が発生して耐久性も低下する。なお、前記比の上限は0.40程度である。

40

## 【0023】

本発明における最小結晶粒径は、以下の方法によって測定した値を用いる。

焼結体表面をダイヤモンド砥石及び砥粒を用いて鏡面仕上げし、得られた鏡面に熱エッチングを施し、走査型電子顕微鏡を用いて、視野に100個以上のジルコニア結晶が観察できる倍率で観察し、写真撮影する。得られた写真から結晶粒子の長径と短径を測定し、粒子径=(長径+短径)/2として結晶粒子1個の粒子径を求める。このようにして無作為に100個の結晶粒子の粒子径を求め、測定した100個の粒子径の中で最小値を示す

50

粒子径を最小結晶粒径とする。

このようにして測定した最小結晶粒径と、前述した(g)で測定した平均結晶粒径から最小結晶粒径/平均結晶粒径を求める。

【0024】

本発明におけるジルコニア質焼結体及びそれよりなる焼成用部材は種々の方法で作製できるが、その一例について説明する。

ジルコニア原料粉末には、純度が99.7重量%以上、平均粒子径が10 $\mu$ m以下のものを用いる。純度が99.7重量%未満の場合、原料粉末中に含まれる不純物量が多いため、焼結体中の不純物量も多くなり、耐食性や耐久性が低下するため好ましくない。また平均粒子径が10 $\mu$ mを越える場合、粉碎・混合・分散の処理時間が長くなり、粉碎機からの摩耗による不純物が多く混入して、耐食性や耐久性が低下するため好ましくない。平均粒子径の下限は3 $\mu$ m程度である。

10

【0025】

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料粉末には、純度が99.7重量%以上、平均粒子径が5 $\mu$ m以下のものを用いる。純度が99.7重量%未満の場合、原料粉末中に含まれる不純物量が多いため、焼結体中の不純物量も多くなり、耐食性や耐久性が低下するため好ましくない。また平均粒子径が5 $\mu$ mを越える場合、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料粉末が粗いために他の原料粉末との混合・分散が不十分となり、焼結体中に単斜晶系ジルコニアが多くなるため好ましくない。平均粒子径の下限は0.5 $\mu$ m程度である。

【0026】

20

安定化剤として用いるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は水酸化物等の化合物の形態で添加しても良いが、その場合は、予め所定量のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量となるようにジルコニアとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料を乾式混合又は湿式混合し、乾燥した後、1000~1400で合成する。なお、酸化物の形態であるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いる場合には合成を行っても省略しても良い。

また、ジルコニアとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が所定のモル比となるように、ジルコニア化合物(例えばオキシ塩化ジルコニウム)の水溶液とイットリウム化合物(例えば塩化イットリウム)の水溶液を均一に混合し、加水分解して水和物を得、脱水、乾燥した後、400~1200で仮焼して、不純物の少ない粉体を得る方法も採用することができる。

【0027】

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>原料粉末には、純度が99.7重量%以上、平均粒子径が5 $\mu$ m以下のものを用いる。純度が99.7重量%未満の場合、原料粉末中に含まれる不純物量が多いため、焼結体中の不純物量も多くなり、耐食性や耐久性が低下するため好ましくない。また、平均粒子径が5 $\mu$ mを越える場合、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>原料粉末が粗いために他の原料粉末との混合・分散が進まず、焼結体中に第2相が存在することになるため好ましくない。平均粒子径の下限は0.5 $\mu$ m程度である。

30

また、ジルコニア、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>原料粉末中のSiO<sub>2</sub>含有量は0.03重量%以下である。これらの原料粉末中のSiO<sub>2</sub>含有量が0.03重量%を越えると、ジルコニア質焼結体中のSiO<sub>2</sub>含有量が多くなり、耐食性や耐久性の低下を来すことになる。

【0028】

40

以上の原料粉末を用いて所定の組成になるように配合し、湿式で公知のボールミル及び媒体攪拌ミル等の粉碎機により、水又は有機溶媒を用いて、粉碎・混合・分散の処理を行う。なお、粉碎機の内張材及びアームなどの部材や、粉碎機に充填するボールからの摩耗粉の混入を防止するため、これら部材及びボールの材質は耐摩耗性に優れたセラミックス材料などを使用する。特にジルコニア製部材及びボールが好ましい。

粉碎・混合・分散処理により処理粉体の平均粒子径を、0.3~2.0 $\mu$ m、好ましくは0.3~1.8 $\mu$ mにする。処理粉体の平均粒子径が0.3 $\mu$ m未満では、処理粉体が非常に細くなるため、結晶粒径分布が広くなりやすく、その結果、最小結晶粒径と平均結晶粒径の差が大きく広がるため好ましくない。また処理粉体の平均粒子径が2.0 $\mu$ mを越えると、処理粉体中に粒子径の大きい粗い粉体が多く含まれるため、気孔率が高くな

50

って、耐食性や耐久性の低下を来たし好ましくない。

粉碎・混合・分散処理後の処理粉体の平均粒子径の制御は、粉碎・混合・分散時の「粉体濃度」「使用するボール径や充填量」「処理時間」などを適宜調整して行う。これらの調整は当業者が適宜実施しうる程度の事項である。なお、本発明における原料粉末及び処理粉体の平均粒子径とは、一次粒子が凝集した二次粒子の粒子径の平均値のことであり、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定することができる。

#### 【0029】

前記処理粉体を用いて成形体を作製する。成形方法としてプレス成形、ラバープレス成形等の方法を採用する場合、粉碎・混合・分散スラリーに、必要に応じて公知の成形助剤（例えばアクリル系樹脂、PVA等）を添加し、スプレードライヤー等の公知の方法で乾燥させて成形用粉体を作製し、この成形用粉体を金型やゴム型などに充填して成形する。また、鑄込み成形法を採用する場合には、粉碎・混合・分散スラリーに必要により公知のバインダー（例えばワックスエマルジョン、アクリル系樹脂等）を添加し、石膏型又は樹脂型を用いて排泥鑄込法、充填鑄込法、加圧鑄込法により成形する。さらに押出成形法を採用する場合は、得られた粉碎・混合・分散スラリーを乾燥し整粒して、押出成形用バインダー（カルボキシルメチルセルロース、ワックスエマルジョン等の公知のバインダーが使用できる）と水又は有機溶媒を添加して混合し、土練して成形用坏土とする。この成形用坏土を用いて、公知の押出成形機により、所定の形状になるように押出成形する。

#### 【0030】

以上のようにして得た成形体を、大気中、焼成温度1550～1750で焼成する。焼成温度が1550未満では、平均結晶粒径が3μm未満となり、耐食性や耐久性が低下するため好ましくない。また、焼成温度が1750を越えると、焼結体の平均結晶粒径が30μmを越えて耐久性が低下するため好ましくない。

#### 【実施例】

#### 【0031】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 【0032】

実施例1～8、比較例1～13

原料粉末として、ジルコニア含有量が99.8重量%、SiO<sub>2</sub>含有量が0.02重量%、平均粒子径4μmであるジルコニア原料粉末と、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が99.9重量%、SiO<sub>2</sub>含有量が0.01重量%、平均粒子径4μmのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料粉末と、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含有量が99.9重量%、SiO<sub>2</sub>含有量が0.01重量%、平均粒子径1.5μmのNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>原料粉末を用いた。

なお、比較例7はジルコニア含有量が98.2重量%、SiO<sub>2</sub>含有量が0.02重量%、平均粒子径8μmのジルコニア純度の低いジルコニア原料粉末を使用した。

比較例8はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が99.9重量%、SiO<sub>2</sub>含有量が0.01重量%、平均粒子径9μmの粒子径が大きいY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料粉末を使用した。

比較例9はNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含有量が99.9重量%、SiO<sub>2</sub>含有量が0.01重量%、平均粒子径8μmの粒子径が大きいNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>原料粉末を使用した。

比較例13はジルコニア含有量が99.5重量%、SiO<sub>2</sub>含有量が0.07重量%、平均粒子径5μmのSiO<sub>2</sub>含有量が多いジルコニア原料粉末を使用した。

#### 【0033】

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料粉末とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>原料粉末を、表1に示すY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量（モル%）及びNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比となるように配合し、溶媒に水を使用し、ジルコニア製のボールミルとボールを使用して粉碎・混合・分散処理を行った。得られた処理粉体について、レーザー回折式粒度分布測定装置（マイクロトラックMT3300EX、日機装社製）を用いて平均粒子径を測定した。その結果を表1に示す。なお、平均粒子径の制御は粉碎・混合・分散の処理時間により行った。

処理後のスラリーにPVA系バインダーを1重量%添加し、スプレードライヤーで乾燥

して成形用粉体を得た。得られた成形用粉体を、金型を用いて $1\text{ tonf/cm}^2$ の圧力でプレス成形し、大気中、 $1520\sim 1780$ の範囲で焼成して、板状焼結体を作製した。得られた焼結体特性を表1に示す。

実施例1～8は本発明の範囲内の焼結体であり、比較例1～13は本発明の要件を少なくとも一つ満たさない焼結体である。

#### 【0034】

各焼結体について、以下のようにして、耐食性及び耐久性を評価した。

なお、耐食性及び耐久性の評価において、セラミックス製重しを載せて応力をかけたのは、被焼成体(PbO及びPZT)との反応を促進させるためである。

##### <耐食性の評価>

耐食性の評価に用いる被焼成体はPbO(酸化鉛)を採用した。市販のPbO粉末(純度:99%以上)を用いて金型プレス成形で直径10mm、厚さ1mmに成形した成形体を、前記各板状焼結体(15mm×15mm×3mm)の上に載せ、更にPbO成形体にセラミックス製の重しを載せて1kPaの応力をかけ、870で20時間保持した。テスト後の焼結体の断面を鏡面仕上げし、光学顕微鏡により断面部の変色層厚みを測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0035】

##### <耐久性の評価>

耐久性の評価には、電子部品材料の成分の一つであるPZT(チタン酸ジルコン酸鉛)を採用した。市販のPZT粉末(純度:99%以上)を直径10mm、厚さ1mmに成形した成形体を、前記各板状焼結体(15mm×15mm×3mm)の上に載せ、更にPZT成形体にセラミックス製の重しを載せて1kPaの応力をかけ、1300で5時間保持する操作を20サイクルまで行い、サイクルごとに各板状焼結体の変形、クラック及び割れの発生の有無を確認した。その結果を表1に示す。

なお、表中の数値は、変形、クラック及び割れが発生した時のサイクル数であり、実施例における「20<」は、20サイクルでも変形、クラック及び割れが発生しなかったことを意味する。

#### 【0036】

10

20

【表 1】

実施例	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含有量 (モル%)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> モル比	処理粉体の 平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	焼成温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	不可避免的不純物 の合計量 (重量%)	SiO <sub>2</sub> 含有量 (重量%)	第2相の 有無	ジルコニア結晶相(容積%)			気孔率 (%)	平均結晶 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	最小結晶粒径/ 平均結晶粒径比	耐食性 変色層厚み ( $\mu\text{m}$ )	耐久性
								立方晶	正方晶	単斜晶					
1	8	0.12	0.9	1660	0.2	0.02	無	100	0	0	0.1	18	0.16	360	20<
2	7	0.08	2.0	1550	0.1	0.01	無	95	3	2	0.5	3	0.05	510	20<
3	8	0.05	1.0	1630	0.3	0.01	無	100	0	0	0.1	14	0.12	440	20<
4	11	0.30	0.5	1720	0.2	0.02	無	100	0	0	0.1	25	0.35	250	20<
5	9	0.18	0.8	1750	0.1	0.01	無	100	0	0	0.1	30	0.40	180	20<
6	10	0.03	0.7	1700	0.2	0.02	無	100	0	0	0.1	23	0.25	290	20<
7	6	0.25	0.3	1570	0.1	0.03	無	99	1	0	0.2	6	0.08	490	20<
8	12	0.06	1.7	1600	0.1	0.01	無	100	0	0	0.2	11	0.10	460	20<
1	8	0.00	0.3	1630	0.1	0.03	無	100	0	0	0.1	14	0.13	760	10
2	5	0.11	1.6	1550	0.1	0.02	無	85	1	14	0.3	3	0.05	900	11
3	14	0.03	0.5	1670	0.3	0.02	有	100	0	0	0.1	20	0.17	680	13
4	8	0.01	0.8	1660	0.2	0.02	無	100	0	0	0.1	17	0.16	720	12
5	6	0.35	1.0	1550	0.2	0.01	有	91	5	4	0.4	3	0.05	880	16
6	11	0.20	2.8	1730	0.1	0.01	無	100	0	0	1.1	26	0.37	650	13
7	9	0.18	0.4	1690	1.9	0.02	有	100	0	0	0.1	22	0.23	660	13
8	6	0.28	1.5	1550	0.2	0.02	無	90	3	7	0.4	3	0.05	890	11
9	10	0.10	0.9	1650	0.2	0.02	有	100	0	0	0.1	16	0.15	750	14
10	7	0.05	0.7	1520	0.1	0.02	無	95	3	2	0.5	1	0.05	920	10
11	11	0.25	0.4	1780	0.3	0.02	無	100	0	0	0.1	36	0.40	170	7
12	7	0.15	0.1	1560	0.1	0.01	無	96	3	1	0.1	5	0.02	820	17
13	12	0.17	0.7	1600	0.2	0.05	有	100	0	0	0.1	11	0.10	770	15

【0037】

比較例 1 は、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含有しない従来技術に属するジルコニア質焼結体(例えば、特許文献 1 ~ 2) の例である。

10

20

30

40

50

比較例 2 は、 $Y_2O_3$  含有量が 6 モル% 未満のため、立方晶系ジルコニアが 95 容積% 未満となった例である。

比較例 3 は、 $Y_2O_3$  含有量が 12 モル% を越えたため第 2 相が存在する例である。

比較例 4 は、 $Nb_2O_5 / Y_2O_3$  モル比が 0.03 未満のため、 $Nb_2O_5$  の効果が十分に得られない例である。

比較例 5 は、 $Nb_2O_5 / Y_2O_3$  モル比が 0.30 を越えたため、第 2 相が存在し、立方晶系ジルコニア量も少ない例である。

比較例 6 は、粉碎・混合・分散後の処理粉体の平均粒子径が  $2.0 \mu m$  を越えたため、気孔率が高くなった例である。

比較例 7 は、純度の低いジルコニア原料粉末を使用したため、ジルコニア質焼結体中の不可避的不純物の合計量が多くなった例である。

比較例 8 は、平均粒子径  $5 \mu m$  を越える  $Y_2O_3$  原料粉末を使用したため、焼結体中に単斜晶系ジルコニアが多くなり立方晶系ジルコニアが少なくなった例である。

比較例 9 は、平均粒子径  $5 \mu m$  を越える  $Nb_2O_5$  原料粉末を使用したため、焼結体中に第 2 相が存在する例である。

比較例 10 は、焼成温度が 1550 未満のため、平均結晶粒径が小さくなった例である。

比較例 11 は、焼成温度が 1750 を越えているため、平均結晶粒径が大きくなった例である。

比較例 12 は、粉碎・混合・分散後の処理粉体の平均粒子径が  $0.3 \mu m$  未満であるため、最小結晶粒径と平均結晶粒径の比が小さくなった例である。

比較例 13 は、 $SiO_2$  含有量の多いジルコニア原料粉末を使用したため、ジルコニア質焼結体中の  $SiO_2$  含有量が 0.03 重量% を越えた例である。

#### 【0038】

表 1 中の耐食性の評価結果から分かるように、実施例のジルコニア質焼結体は、断面の変色層厚み ( $PbO$  の浸食深さ) が  $600 \mu m$  以下という優れた耐食性を示し、高機能な電子部品材料の焼成用部材として使用可能なものであった。

これに対し、比較例のジルコニア質焼結体は、比較例 11 を除いて変色層厚みが  $600 \mu m$  を越え、耐食性に劣るため、高機能な電子部品材料の焼成用として使用できるものは無かった。

また、表 1 中の耐久性の評価結果から分かるように、実施例のジルコニア質焼結体は、20 サイクルの繰り返し試験でも、板状焼結体に変形、クラック及び割れが生じることは無く、優れた耐久性を示し、高機能な電子部品材料の焼成用として使用可能なものであった。

これに対し、比較例のジルコニア質焼結体は、20 サイクルに到達する前に変形、クラック及び割れが発生し、耐久性に劣るため、高機能な電子部品材料の焼成用として使用できるものでは無かった。

10

20

30

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-315293(JP,A)  
特開2005-082429(JP,A)  
特開平01-108162(JP,A)  
特開平04-055365(JP,A)  
特開2007-230811(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/42 - 35/51