

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02012/153645

発行日 平成27年4月27日 (2015. 4. 27)

(43) 国際公開日 平成24年11月15日 (2012. 11. 15)

| | | |
|--------------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| C O 4 B 35/48 (2006.01) | C O 4 B 35/48 | C 4 G O 3 1 |
| C O 4 B 35/64 (2006.01) | C O 4 B 35/64 | E |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|---------------------------------------------------|
| 出願番号 | 特願2013-513978 (P2013-513978) | (71) 出願人 | 503027931 学校法人同志社 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町601番地 |
| (21) 国際出願番号 | PCT/JP2012/061196 | (74) 代理人 | 110000475 特許業務法人みのり特許事務所 |
| (22) 国際出願日 | 平成24年4月26日 (2012. 4. 26) | (72) 発明者 | 廣田 健 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2011-107228 (P2011-107228) | (72) 発明者 | 佐藤 英行 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内 |
| (32) 優先日 | 平成23年5月12日 (2011. 5. 12) | (72) 発明者 | 柴谷 健伍 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高強度強靱性 ZrO₂-Al₂O₃系固溶体セラミックスの作製法

(57) 【要約】

高強度強靱性 ZrO₂-Al₂O₃系固溶体セラミックスの作製法を提供する。
ゾルゲル法を用いて ZrO₂ に対し 0.3 ~ 1.7 mol% Y₂O₃ を添加した ZrO₂-20 ~ 30 mol% Al₂O₃ の非晶質固溶体粉体を調製し、得られた非晶質固溶体粉体を結晶化温度以上で仮焼して結晶質の ZrO₂ 固溶体粉体を調製し (工程 A)、得られた結晶質の ZrO₂ 固溶体粉体を成形し、次いで、不活性ガス雰囲気下、昇温速度 50 / min 以上、圧力 30 ~ 100 MPa、焼結温度 1250 ~ 1350 で 3 ~ 30 分の条件にて焼結する (工程 B)。この際、工程 B における成形を冷間静水圧プレスで行い、焼結を、アルゴンガス又は窒素ガス雰囲気下でのパルス通電加圧焼結法又は放電プラズマ焼結法により行うことが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

高強度強靱性の ZrO_2 Al_2O_3 系固溶体セラミックスを作製することが可能な方法であって、当該方法が、

工程A：ゾルゲル法を用いて ZrO_2 に対し $0.3 \sim 1.7 \text{ mol \% } Y_2O_3$ を添加した ZrO_2 ($99.7 \sim 98.3 \text{ mol \% } ZrO_2$ $0.3 \sim 1.7 \text{ mol \% } Y_2O_3$) $20 \sim 30 \text{ mol \% } Al_2O_3$ の非晶質固溶体粉体を調製し、得られた非晶質固溶体粉体を結晶化温度以上で仮焼して結晶質の ZrO_2 固溶体粉体を調製する工程、及び

工程B：前記工程Aで得られた結晶質の ZrO_2 固溶体粉体を成形し、次いで、不活性ガス雰囲気下、昇温速度 50 /min 以上、圧力 $30 \sim 100 \text{ MPa}$ 、焼結温度 $1250 \sim 1350$ で $3 \sim 30$ 分の条件にて焼結する工程

を含むことを特徴とする高強度強靱性 ZrO_2 Al_2O_3 系固溶体セラミックスの作製法。

10

【請求項2】

上記工程Bにおける成形を冷間静水圧プレスに行い、当該工程Bにおける焼結をパルス通電加圧焼結法又は、放電プラズマ焼結法にて行うことを特徴とする請求項1に記載の高強度強靱性 ZrO_2 Al_2O_3 系固溶体セラミックスの作製法。

【請求項3】

上記工程Bにおける焼結をアルゴンガス雰囲気下又は窒素ガス雰囲気下で行うことを特徴とする請求項1又は2に記載の高強度強靱性 ZrO_2 Al_2O_3 系固溶体セラミックスの作製法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高強度強靱性の ZrO_2 Al_2O_3 系固溶体セラミックスを作製するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属に比較して、化学的安定性、対腐食性、高温環境下での使用可能といった多くの特徴を有するセラミックス材料は、硬度や強度が高いが、靱性が低いという弱点のため、その応用が限定されてきた。

30

セラミックスの強靱性、すなわち破壊靱性値(K_{IC})向上のため現在まで多くの研究がなされてきており、特に、酸化イットリウム(Y_2O_3)を $2 \sim 3 \text{ mol \%}$ 添加固溶させた部分安定化ジルコニア(Partially stabilized zirconium, PSZ)に注目が集まり、熱間静水圧プレス(Hot isostatic pressing: HIP)焼結による Y_2O_3 部分安定化 ZrO_2 Al_2O_3 複合材料の強靱性・高強度化が明らかになった。他方、 ZrO_2 Al_2O_3 系固溶体はあまり注目されていなかった。

【0003】

そこで、本発明者等は、下記の非特許文献1において、ゾルゲル法(金属の有機及び無機化合物の溶液をゲルとして固化し、ゲルの加熱によって酸化物の固体を作製する方法)を用いて ZrO_2 $25 \text{ mol \% } Al_2O_3$ 固溶体粉体を調製し、HIP焼結によりこの系の固溶体セラミックスを作製し、破壊靱性値 K_{IC} が $23 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ というセラミックスでは驚異的な値を報告した。しかし、曲げ強度(σ_b)は約 570 MPa に留まり、 σ_b が 1 GPa 以上必要な実用化には及ばず、高強度($\sigma_b > 1 \text{ GPa}$)と強靱性($K_{IC} > 15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)を同時に満足する高強度強靱性のセラミックスが求められていた。

40

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】K. Hirota et al., Powder Metallurgy World Congress (1993) 1381-1

50

384

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、従来技術における前述の問題点を解決し、高強度（ 1 GPa ）と強靱性（ $15\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ）を同時に満足する高強度強靱性の $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体セラミックスを作製可能な方法を提供することを課題とする。

本発明者等は、種々検討を行った結果、ゾルゲル法を用いて ZrO_2 に対し $1.5\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ を添加した ZrO_2 （ $98.5\text{ mol}\% \text{ZrO}_2$ 、 $1.5\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ） $25\text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ の非晶質の固溶体粉体（以下、「 ZrO_2 （ 1.5 Y ） $25\text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体粉体」と表す）を調製し、この固溶体粉体を結晶化温度以上で仮焼した後に成形し、その後、一定条件下で焼結を行なった場合に、上記の強度（曲げ強度）及び破壊靱性値を同時に満足する高強度強靱性の $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体セラミックスが作製できることを見出し、 Y_2O_3 添加量の最適範囲を検討して本発明を完成した。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の課題を解決可能な本発明の高強度強靱性 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体セラミックスの作製法は、以下の工程A及びB：

工程A：ゾルゲル法を用いて ZrO_2 に対し $0.3\sim 1.7\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ を添加した ZrO_2 （ $99.7\sim 98.3\text{ mol}\% \text{ZrO}_2$ 、 $0.3\sim 1.7\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ） $20\sim 30\text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ の非晶質の固溶体粉体を調製し、得られた固溶体粉体を結晶化温度以上で仮焼して結晶質の ZrO_2 固溶体粉体を調製する工程、及び

工程B：前記工程Aで得られた結晶質の ZrO_2 固溶体粉体を成形し、次いで、不活性ガス雰囲気下、昇温速度 50 /min 以上、圧力 $30\sim 100\text{ MPa}$ 、焼結温度 $1250\sim 1350$ で $3\sim 30$ 分の条件にて焼結する工程を含むことを特徴とする。

【0007】

又、本発明は、上記の特徴を有した作製法において、前記工程Bにおける成形を冷間静水圧プレス（cold isostatic pressing：CIP）にて行い、当該工程Bにおける焼結をパルス通電加圧焼結法（Pulsed Electric-Current Pressure Sintering：PECPS）又は、放電プラズマ焼結法（Spark Plasma Sintering：SPS）にて行うことを特徴とするものでもある。

更に、本発明は、上記の特徴を有した作製法において、工程Bにおける焼結を主としてアルゴンガス雰囲気下又は窒素ガス雰囲気下で行うことを特徴とするものでもある。

【発明の効果】

【0008】

固溶体粉体から、焼結時に微細な酸化アルミニウム Al_2O_3 微粒子を均一に析出させることで、強靱化が達成され、また、ゾルゲル法を用いたナノ粒子を緻密化することで、高強度が得られ、本発明の作製法を用いることによって、曲げ強度 σ_b 1 GPa で、しかも、破壊靱性値 K_{IC} $15\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の高強度強靱性 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体セラミックスが作製できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の高強度強靱性 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体セラミックス作製法における工程を示すフローチャートである。

【図2】（A）は、 1100 で焼結した ZrO_2 $25\text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体セラミックスのXRDパターンであり、（B）は、 1200 で焼結した ZrO_2 $25\text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体セラミックスのXRDパターンであり、（C）中の（a）は、 820 で仮焼した ZrO_2 （ 1.5 Y ） $25\text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体粉末のXRDパタ

384

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、従来技術における前述の問題点を解決し、高強度（ 1 GPa ）と強靱性（ $15\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ）を同時に満足する高強度強靱性の $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体セラミックスを作製可能な方法を提供することを課題とする。

本発明者等は、種々検討を行った結果、ゾルゲル法を用いて ZrO_2 に対し $1.5\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ を添加した ZrO_2 （ $98.5\text{ mol}\% \text{ZrO}_2$ 、 $1.5\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ） $25\text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ の非晶質の固溶体粉体（以下、「 ZrO_2 （ 1.5 Y ） $25\text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体粉体」と表す）を調製し、この固溶体粉体を結晶化温度以上で仮焼した後に成形し、その後、一定条件下で焼結を行なった場合に、上記の強度（曲げ強度）及び破壊靱性値を同時に満足する高強度強靱性の $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体セラミックスが作製できることを見出し、 Y_2O_3 添加量の最適範囲を検討して本発明を完成した。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の課題を解決可能な本発明の高強度強靱性 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体セラミックスの作製法は、以下の工程A及びB：

工程A：ゾルゲル法を用いて ZrO_2 に対し $0.3\sim 1.7\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ を添加した ZrO_2 （ $99.7\sim 98.3\text{ mol}\% \text{ZrO}_2$ 、 $0.3\sim 1.7\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ） $20\sim 30\text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ の非晶質の固溶体粉体を調製し、得られた固溶体粉体を結晶化温度以上で仮焼して結晶質の ZrO_2 固溶体粉体を調製する工程、及び

工程B：前記工程Aで得られた結晶質の ZrO_2 固溶体粉体を成形し、次いで、不活性ガス雰囲気下、昇温速度 50 /min 以上、圧力 $30\sim 100\text{ MPa}$ 、焼結温度 $1250\sim 1350$ で $3\sim 30$ 分の条件にて焼結する工程を含むことを特徴とする。

【0007】

又、本発明は、上記の特徴を有した作製法において、前記工程Bにおける成形を冷間静水圧プレス（cold isostatic pressing：CIP）にて行い、当該工程Bにおける焼結をパルス通電加圧焼結法（Pulsed Electric-Current Pressure Sintering：PECPS）又は、放電プラズマ焼結法（Spark Plasma Sintering：SPS）にて行うことを特徴とするものでもある。

更に、本発明は、上記の特徴を有した作製法において、工程Bにおける焼結を主としてアルゴンガス雰囲気下又は窒素ガス雰囲気下で行うことを特徴とするものでもある。

【発明の効果】

【0008】

固溶体粉体から、焼結時に微細な酸化アルミニウム Al_2O_3 微粒子を均一に析出させることで、強靱化が達成され、また、ゾルゲル法を用いたナノ粒子を緻密化することで、高強度が得られ、本発明の作製法を用いることによって、曲げ強度 σ_b 1 GPa で、しかも、破壊靱性値 K_{IC} $15\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の高強度強靱性 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体セラミックスが作製できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の高強度強靱性 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体セラミックス作製法における工程を示すフローチャートである。

【図2】（A）は、 1100 で焼結した ZrO_2 $25\text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体セラミックスのXRDパターンであり、（B）は、 1200 で焼結した ZrO_2 $25\text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体セラミックスのXRDパターンであり、（C）中の（a）は、 820 で仮焼した ZrO_2 （ 1.5 Y ） $25\text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体粉末のXRDパタ

ーンであり、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)はそれぞれ、1100、1200、1250、1300、1350で焼結した $ZrO_2(1.5Y) 25mol\%$ Al_2O_3 固溶体セラミックスのXRDパターンである。

【図3】(A)-1は、800で仮焼した $ZrO_2 25mol\%$ Al_2O_3 固溶体セラミックス粉末のSEM写真であり、(A)-2は、1200で焼結した $ZrO_2 25mol\%$ Al_2O_3 固溶体セラミックスの破面のSEM写真である。又、(B)-1は、820で仮焼した $ZrO_2(1.5Y) 25mol\%$ Al_2O_3 固溶体セラミックス粉末のSEM写真であり、(B)-2は、1200で焼結した $ZrO_2(1.5Y) 25mol\%$ Al_2O_3 固溶体セラミックスの破面のSEM写真であり、写真の右側には、それぞれの平均粒径が記載されている。

10

【図4】(A)1200、(B)1250、(C)1300で焼結した $ZrO_2(1.5Y) 25mol\%$ Al_2O_3 固溶体セラミックスの破面のSEM写真であり、それぞれの平均粒径も記載されている。

【図5】焼結温度と、 $ZrO_2(1.5Y) 25mol\%$ Al_2O_3 固溶体セラミックスの曲げ強度 σ_b 、破壊靱性値 K_{IC} 、ピッカース硬度 H_v の関係を示すグラフである。

【図6】固溶体粉体を使用して種々の焼結温度で作製した $ZrO_2(1.5Y) 25mol\%$ Al_2O_3 固溶体セラミックス及び、混合粉体を使用して種々の焼結温度で作製した $ZrO_2(3.0Y) 25mol\%$ Al_2O_3 コンポジットセラミックスの機械的特性(曲げ強度、ピッカース硬度、破壊靱性値)を示すグラフである。

【図7】 $ZrO_2 25mol\%$ Al_2O_3 固溶体セラミックスにおいて、 ZrO_2 に添加する Y_2O_3 量を変化させた1300で焼結したセラミックスの、破壊靱性値及びピッカース硬度の変化を示すグラフである。

20

【図8】ゾルゲル法を用いて得られた原料から作製された $ZrO_2(1.5Y) 25mol\%$ Al_2O_3 固溶体セラミックスの機械的特性と、水溶性原料を用いて得られたものの機械的特性を比較した表である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

高強度強靱性の $ZrO_2 Al_2O_3$ 系固溶体セラミックスを作製することが可能な本発明の方法における工程A及び工程Bについて説明する。

本発明における工程A(ZrO_2 固溶体粉体の調製工程)では、ゾルゲル法を用いて ZrO_2 に対し0.3~1.7mol% Y_2O_3 を添加した $ZrO_2 70\sim 80mol\%$ に対して30~20mol%の Al_2O_3 を添加してなる固溶体粉体を調製するが、このような固溶体粉体の調製は、例えば、図1に示されるフローチャートに記載されるような工程により行われる。ただし、この図1に示された工程で使用されている原料及び条件に限定されるものではない。この際、 ZrO_2 に対する Y_2O_3 の添加量が0.3~1.7mol%に限定されるのは、0.3mol%未満でも、逆に添加量が1.7mol%を超えても、室温における曲げ強度 σ_b が1000MPaより小さく、又、破壊靱性値 K_{IC} が $15MPa \cdot m^{1/2}$ より小さくなるからであり、又、 Al_2O_3 の添加量が20~30mol%に限定されるのは、20mol%未満の添加量でも、逆に添加量が30mol%を超えても、曲げ強度 σ_b が1000MPa未満となるからである。

30

40

尚、本発明において、固溶体粉体を仮焼して正方晶(tetragonal)の ZrO_2 固溶体粉体を調製する際の温度は結晶化温度以上であれば良く、700~900が好ましい。

【0011】

又、本発明における工程B(焼結工程)では、前記工程Aで得られた結晶質の ZrO_2 固溶体粉体を成形し、次いで、不活性ガス雰囲気下、昇温速度50/min以上、圧力30~100MPa、焼結温度1250~1350で3~30分の条件にて焼結することによって、高強度強靱性 $ZrO_2 Al_2O_3$ 系固溶体セラミックスを製造する。 ZrO_2 固溶体粉体の成形を行うには冷間静水圧プレスが適しており、得られた成形体の焼結を行うには、アルゴンガス又は窒素ガス雰囲気下でのパルス通電加圧焼結法又は、放電プラズマ焼結法が適している。一軸加圧下において、低電圧でパルス状直流電流を流し、火

50

花放電現象により瞬時に高エネルギーを発生させて試料の焼結を行うパルス通電加圧焼結法が適しているのは、急激なジュール加熱により溶解と高速拡散が起こり、短時間で高速焼結できるので、比較的粒成長を抑えた緻密な焼結体（相対密度90%以上）を得ることができるからであり、放電プラズマ焼結法が適しているのも同様の理由による。

本発明におけるパルス通電加圧焼結の特に好ましい条件は、アルゴンガス雰囲気下、昇温速度50～100 /分、加圧力60 MPa、焼結温度1270～1330、保持時間10分の条件である。この際、焼結温度が1250未満になると、高い曲げ強度（1 GPa）が得られず、焼結温度が1350を超えると、高い破壊靱性値（15 MPa・m^{1/2}）が得られなくなるので好ましくない。保持時間については、3～30分で充分緻密化するが、加圧力が30 MPa未満では焼結密度が低くなり、逆に100 MPaを超えると通電加圧焼結に使用する金型の強度に上限があり使用出来なくなるといった問題がある。昇温速度については、50 /分未満になると長時間の熱処理となり製造コストが高くなり、逆に100 /分を超えると、焼結体内部の微細構造にムラが生じ、均質で大型の試料の作製が困難となるので好ましくない。

尚、本発明において、曲げ強度_bは、スパン長さ8 mm、クロスヘッドの送り0.5 mm/minの条件で測定された三点曲げ強度の値であり、破壊靱性値K_{IC}は、荷重10 kg（98 N）で5秒間正四角錐のダイヤモンド圧子をセラミックス表面に押し込み、形成された圧痕の四隅に発生するクラックの長さから評価するインデンテーション（IF）法（K. Niihara et al., J. Master. Sci. Lett., 1, 13-16 (1982)）に従って測定された値である。

【実施例】

【0012】

実施例1：高強度強靱性ZrO₂-Al₂O₃系固溶体セラミックスの製造条件の検討
ゾルゲル法を用いてZrO₂に対して、1.5 mol% Y₂O₃を添加（98.5 mol% ZrO₂-1.5 mol% Y₂O₃）したZrO₂（1.5 Y）-2.5 mol% Al₂O₃固溶体粉体（ZrO₂（1.5 Y）/Al₂O₃=75/25 mol比）を調製し（この段階では粉体は非結晶）、この粉体を820で空气中1時間仮焼して結晶質のZrO₂固溶体粉体を得た。そして、この結晶質の固溶体粉体を整粒した後、金型成形（98 MPa）し、ついで冷間静水圧（245 MPa）プレス処理し、その後、市販のパルス通電加圧焼結装置（SPSシンテックス（株）/SPS-510Aを使用）を用いて、アルゴンガス雰囲気下、加圧圧力60 MPa、焼結温度1100～1350、保持時間10分、昇温速度100 /分の条件でパルス通電加圧焼結を行い、焼結体（ZrO₂（1.5 Y）-Al₂O₃固溶体セラミックス）を得た。

一方、Y₂O₃を添加せずにゾルゲル法を用いてZrO₂-2.5 mol% Al₂O₃の非晶質の固溶体粉体（ZrO₂/Al₂O₃=75/25 mol比）を調製し、同様の条件にて仮焼を行い、結晶質のZrO₂固溶体粉体を得た。そして、この結晶質の固溶体粉体を用いて、上記と同様にして金型成形、冷間静水圧プレス処理を行い、焼結温度1100及び1200において同様のパルス通電加圧焼結を行い、焼結体（ZrO₂-Al₂O₃固溶体セラミックス）を得た。

【0013】

図2には、このようにして得られた固溶体セラミックス焼結体のXRDパターンが示されており、(A)は、1100で焼結したZrO₂-2.5 mol% Al₂O₃固溶体セラミックスのXRDパターン、(B)は、1200で焼結したZrO₂-2.5 mol% Al₂O₃固溶体セラミックスのXRDパターンである。(C)中の(a)は、820で仮焼したZrO₂（1.5 Y）-2.5 mol% Al₂O₃固溶体粉末のXRDパターンであり、(b)～(f)には、焼結温度を1100～1350に変化させて得られたZrO₂（1.5 Y）-2.5 mol% Al₂O₃固溶体セラミックスのXRDパターンが示されている。

この図2の(A)～(C)より、酸化イットリウム（Y₂O₃）が添加されていない(A)と(B)の場合（仮焼温度700～900、焼結温度1100及び1200）

には、単斜晶の酸化ジルコニウム ($m\text{-ZrO}_2$) 及び、正方晶の酸化ジルコニウム ($t\text{-ZrO}_2$) の両回折ピークが存在しているのに対し、酸化イットリウム (Y_2O_3) が 1.5 mol % 添加された (C) の場合には、仮焼により得られた粉末 (a) においても、焼結により得られた固溶体セラミックス (b) ~ (f) においても、主として正方晶の酸化ジルコニウムである酸化イットリウムジルコニウムの回折ピークが存在していることがわかった。

【0014】

又、図3には、このようにして得られた仮焼粉末及び、固溶体セラミックス焼結体の破面のSEM写真が示されており、(A)-1は、800 で仮焼した ZrO_2 25 mol % Al_2O_3 固溶体セラミックス粉末のSEM写真であり、(A)-2は、1200 で焼結した ZrO_2 25 mol % Al_2O_3 固溶体セラミックスの破面のSEM写真である。又、(B)-1は、820 で仮焼した ZrO_2 (1.5Y) 25 mol % Al_2O_3 固溶体セラミックス粉末のSEM写真であり、(B)-2は、1200 で焼結した ZrO_2 (1.5Y) 25 mol % Al_2O_3 固溶体セラミックスの破面のSEM写真である。

10

この図3のSEM写真から、酸化イットリウム (Y_2O_3) が添加されていない (A)-1 及び (A)-2 の場合には、仮焼後の粒 (子) 径は 110 nm、1200 で焼結したセラミックスの結晶粒 (子) 径は 200 nm と約 2 倍粒成長していることがわかり、酸化イットリウム (Y_2O_3) が 1.5 mol % 添加された (B)-1 及び (B)-2 の場合には、粒子径はそれぞれ 100 及び 180 nm で、やや酸化イットリウムを添加し固溶させると粒成長が抑制されることがわかった。

20

そして、平均粒径の比較から、 Y_2O_3 を 1.5 mol % 添加したセラミックスの方が結晶粒 (子) 径が小さくなることがわかった。

【0015】

図4には、焼成温度を変えた際の、 ZrO_2 (1.5Y) 25 mol % Al_2O_3 固溶体セラミックスの破面のSEM写真が示されており、(A) は焼成温度が 1200 の場合、(B) は焼成温度が 1250 の場合、(C) は焼成温度が 1300 の場合である。これらのSEM写真から、焼成温度が 1200 ~ 1300 になるとともに組織が緻密になっていることがわかり、それぞれの平均粒径の比較から、焼成温度の上昇とともに 180 から 200 nm へと少し大きくなることがわかる。

30

【0016】

以下の表1及び表2には、上記実験にて作製された ZrO_2 25 mol % Al_2O_3 固溶体セラミックス及び、 ZrO_2 (1.5Y) 25 mol % Al_2O_3 固溶体セラミックスについての、正方晶酸化ジルコニウム ($t\text{-ZrO}_2$) / 単斜晶酸化ジルコニウム ($m\text{-ZrO}_2$) の体積比率 (t/m)、理論密度、かさ密度、相対密度が要約されている。

【0017】

【表 1】

ZrO₂-2.5モル%A l₂O₃ 固溶体セラミックスの t/m vol%及び密度

| | 700°C | | 800°C | | 900°C | |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1100°C | 1200°C | 1100°C | 1200°C | 1100°C | 1200°C |
| 仮焼温度 | | | | | | |
| 焼結温度 | 58/42 | 3/97 | 50/50 | 5/95 | 60/40 | 3/97 |
| t/m (vol%) | | | | | | |
| 理論密度* | 5.393 | 5.312 | 5.380 | 5.306 | 5.396 | 5.312 |
| (×10 ³ kg/m ³) | | | | | | |
| かさ密度 | 4.91 | 4.95 | 4.83 | 4.95 | 5.09 | 5.29 |
| (×10 ³ kg/m ³) | | | | | | |
| 相対密度 (%) | 91.1 | 93.2 | 89.8 | 93.3 | 94.4 | 99.5 |

* : D_X(t-ZrO₂) = 6.067 × 10³ kg/m³, D_X(m-ZrO₂) = 5.784 × 10³ kg/m³, D (Al₂O₃) = 3.987 × 10³ kg/m³の値に基づいて計算されたもの

【表 2】

ZrO₂ (1.5Y) - 2.5モル% Al₂O₃ 固溶体セラミックスの t/m vol%及び密度

| 焼結温度 t/m (vol%) | 1100°C | 1200°C | 1250°C | 1300°C | 1350°C |
|-----------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 理論密度* (10 ³ kg/m ³) | 88/12 | 91/9 | 93/7 | 88/12 | 91/9 |
| かさ密度 (×10 ³ kg/m ³) | 5.428 | 5.434 | 5.437 | 5.428 | 5.434 |
| 相対密度 (%) | 5.09 | 5.21 | 5.13 | 5.40 | 5.30 |
| | 93.8 | 95.9 | 94.3 | 99.5 | 97.5 |

* : D_X (t-ZrO₂) = 6.067 × 10³ kg/m, D_X (m-ZrO₂) = 5.784 × 10³ kg/m³, D (Al₂O₃) = 3.987 × 10³ kg/m³の値に基づいて計算されたもの

10

20

30

40

【0019】

上記表1及び表2から、焼成温度が1300の場合に得られたZrO₂ (1.5Y) 2.5mol% Al₂O₃ 固溶体セラミックスが、かさ密度、相対密度の点において最も良好な結果を示すことがわかった。

【0020】

又、図5には、焼成温度を変化させた際の、ZrO₂ (1.5Y) 2.5mol% Al₂O₃ 固溶体セラミックスについての、焼結温度と、曲げ強度_b、破壊靱性値K_{IC}、ビッカース硬度H_vの関係がグラフにより示されている。

【0021】

図5のグラフから、焼結温度が約1250以上の場合に1GPa以上の曲げ強度_b

50

が達成でき（焼結温度が1300の場合に1.33 GPa）、焼結温度が約1230～1360の場合に18 MPa・m^{1/2}以上、約1270～1330の場合に20 MPa・m^{1/2}以上の破壊靱性値K_{IC}（焼結温度が1300の場合に21.3 MPa・m^{1/2}）が達成できることがわかる。尚、ビッカース硬度H_vは、焼結温度が約1230以上の場合に13 GPa以上（焼結温度が1300の場合に13.4 GPa）であった。

【0022】

実施例2：本発明により作製されたZrO₂-Al₂O₃系固溶体セラミックスと、他の方法により作製されたZrO₂-Al₂O₃系固溶体セラミックスとの特性比較

（比較品1）

市販の1.5 mol% Y₂O₃を添加（98.5 mol% ZrO₂-1.5 mol% Y₂O₃）したZrO₂（1.5 Y-ZrO₂）粉体と市販のAl₂O₃微粒子を、遊星ボールミルを用いて混合して得られた混合粉体（ZrO₂/Al₂O₃=75/25 mol比）を、前記実施例1と同様に、金型成形（98 MPa）し、ついで冷間静水圧（245 MPa）プレス処理し、その後、市販のパルス通電加圧焼結装置を用いてパルス通電加圧焼結（焼結温度1300）して焼結体を得た。

このような混合により作製されたZrO₂（1.5 Y）-Al₂O₃系コンポジットセラミックスの特性値を測定したところ、曲げ強度 σ_b は1.11 GPaであったが、破壊靱性値K_{IC}は9.08 MPa・m^{1/2}であり、15 MPa・m^{1/2}以上の破壊靱性値を達成することはできなかった。

【0023】

（比較品2）

ゾルゲル法を用いて、Y₂O₃が添加されていないZrO₂-25 mol% Al₂O₃の非晶質固溶体粉体を調製し、この粉体を1000で空气中1時間仮焼して結晶質のZrO₂固溶体粉体を得た。そして、この結晶質の固溶体粉体を整粒した後、成形（196 MPa）し、ついで冷間静水圧（392 MPa）プレス処理し、その後、市販のピストンシリンダー型高圧発生装置を用いて、加圧圧力1 GPa、焼結温度900、保持時間30分の条件下で高圧焼結を行い、焼結体を得た。

このようにして作製されたZrO₂-Al₂O₃固溶体セラミックスの特性値を測定したところ、曲げ強度 σ_b が1.125 GPaで、破壊靱性値K_{IC}が15.8 MPa・m^{1/2}であることが確認されたが、1 GPa以上の曲げ強度と、15 MPa・m^{1/2}以上の破壊靱性値を達成するには、上記の如く、非常に高い圧力下での成形工程、冷間静水圧プレス処理工程、焼結工程が必要であることがわかった。

【0024】

実施例3：固溶体粉体を用いて作製したZrO₂（1.5 Y）-25 mol% Al₂O₃固溶体セラミックスと、混合粉体を用いて作製したZrO₂（3.0 Y）-25 mol% Al₂O₃コンポジットセラミックスとの機械的特性比較

焼結温度を1100～1350の範囲で変化させ、固溶体粉体を用いて作製したZrO₂（1.5 Y）-25 mol% Al₂O₃固溶体セラミックスと、混合粉体を焼結して作製したZrO₂（3.0 Y）-25 mol% Al₂O₃コンポジットセラミックスについて、それぞれの機械的特性（曲げ強度、ビッカース硬度、破壊靱性値）を測定した。図6には、その結果が示されており、（a）は曲げ強度 σ_b の変化、（b）はビッカース硬度H_vの変化、（c）は破壊靱性値K_{IC}の変化を示すグラフであり、○は固溶体粉体を使用した場合、△は混合粉体を使用した場合である。

図6のグラフから、固溶体粉体を使用し、かつ、焼結温度が1250～1350の範囲において、曲げ強度 σ_b 1000 MPa以上、破壊靱性値K_{IC}18 MPa・m^{1/2}以上のZrO₂（1.5 Y）-25 mol% Al₂O₃固溶体セラミックスが作製できることがわかった。尚、混合粉体を焼結して作製したZrO₂（3.0 Y）-25 mol% Al₂O₃コンポジットセラミックスの場合には、ビッカース硬度は大きくなる（16 GPa以上）が、曲げ強度が1000 MPa以下となり、破壊靱性値が7 MPa・m^{1/2}

10

20

30

40

50

²以下となる。

【0025】

実施例4：Y₂O₃添加量を変化させた際の、破壊靱性値及びビッカース硬度の変化

Y₂O₃の添加量を0～3mol%の範囲で変化させた際の、破壊靱性値及びビッカース硬度の変化を測定した。尚、焼結条件は、圧力50～60MPa、焼結温度1300、保持時間10分とした。その結果を図7に示す。

図7(a)のグラフから、破壊靱性値K_{IC}に関して、Y₂O₃添加量が0.3～1.7mol%の範囲において15MPa・m^{1/2}以上となり、0.7～1.5mol%の範囲では18MPa・m^{1/2}以上となることがわかった。又、このような添加量の範囲における曲げ強度は1GPa以上であることが確認された。尚、図7(b)のグラフから

、ビッカース硬度に関しては、Y₂O₃添加量が0.3～1.7mol%の範囲において12GPa以上となり、0.7～1.5mol%の範囲では14GPa以上となることがわかった。

このことから、高強度強靱性のZrO₂-Al₂O₃系固溶体セラミックスを作製する

ためのY₂O₃添加量は0.3～1.7mol%の範囲であり、特に好ましい範囲は0.7～1.5mol%であることがわかった。

【0026】

実施例5：ゾルゲル法を用いて得られた原料から作製されたZrO₂(1.5Y)-25mol%Al₂O₃固溶体セラミックス(本発明品)の機械的特性と、水溶性原料を用いて得られたものの機械的特性

図8に記載した製造条件にて、3種類のZrO₂(1.5Y)-25mol%Al₂O₃固溶体セラミックスを製造し、それぞれについて各種機械的特性を測定した。

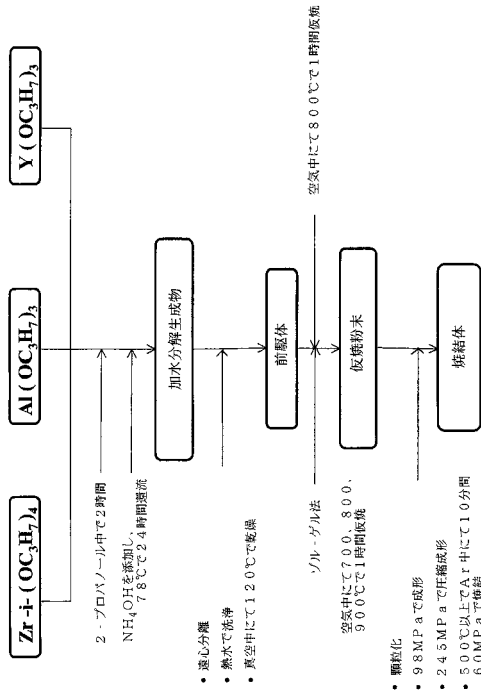
図8に示された測定結果から、ゾルゲル法による原料を用いた場合(本発明の製法)の場合には、作製された固溶体セラミックスの結晶構造において単斜晶(m)よりも正方晶(t)の割合が高くなり、1000MPa以上の曲げ強度を有し、15MPa・m^{1/2}以上の破壊靱性値を有した固溶体セラミックスが得られるが、ゾルゲル法を用いない場合には、本発明の製法にて得られる固溶体セラミックスのような優れた機械的特性を有するものが作製できないことが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0027】

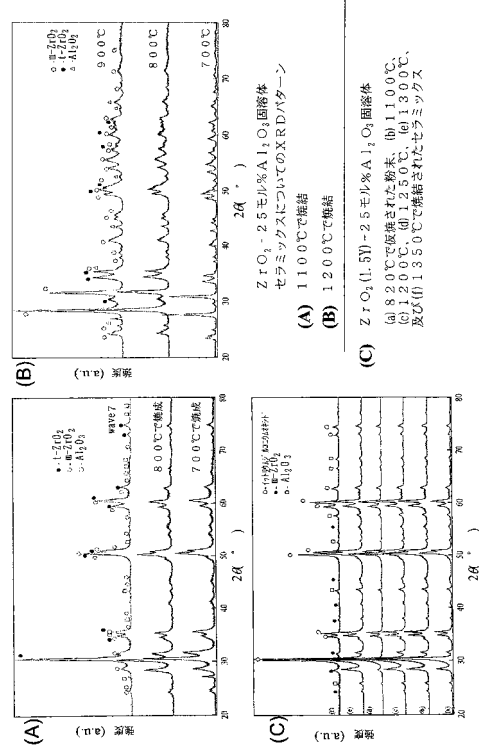
本発明の作製法を用いて得られるZrO₂-Al₂O₃系固溶体セラミックスは、1GPa以上の曲げ強度と、15MPa・m^{1/2}以上の破壊靱性値を有しているので、高強度及び強靱性が求められる各種用途、例えばセラミックス製機械部品、生体用セラミックス(人工歯根、人工関節、人工骨)、家庭用包丁、まな板等に利用可能である。

【 図 1 】

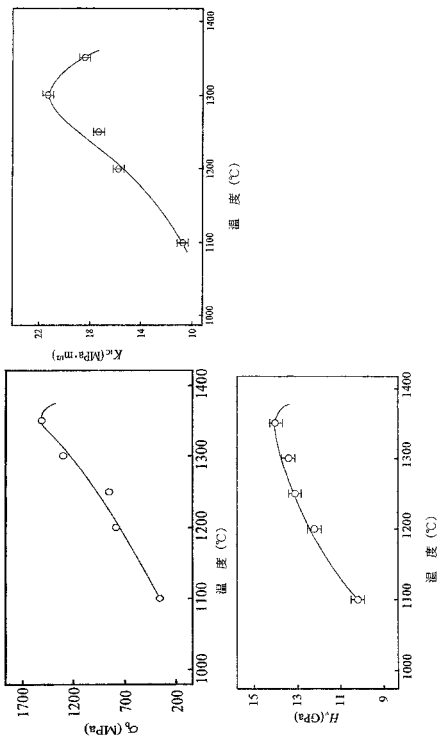


【 図 2 】

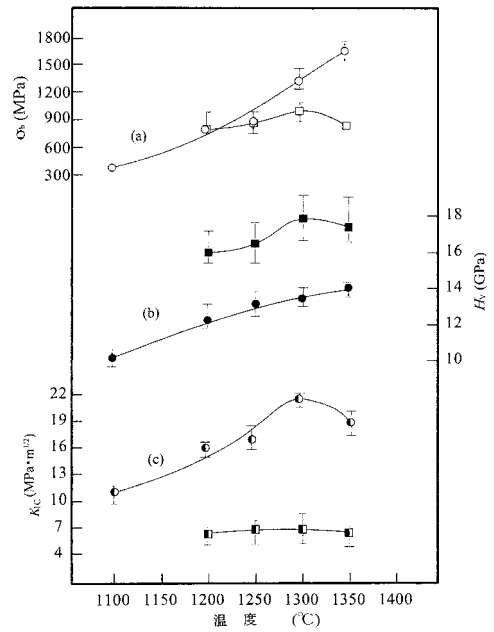
60MPaで10分間焼結したサンプル



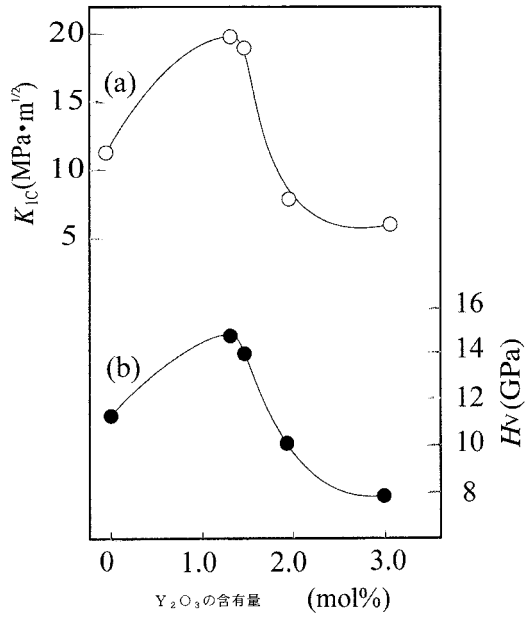
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】

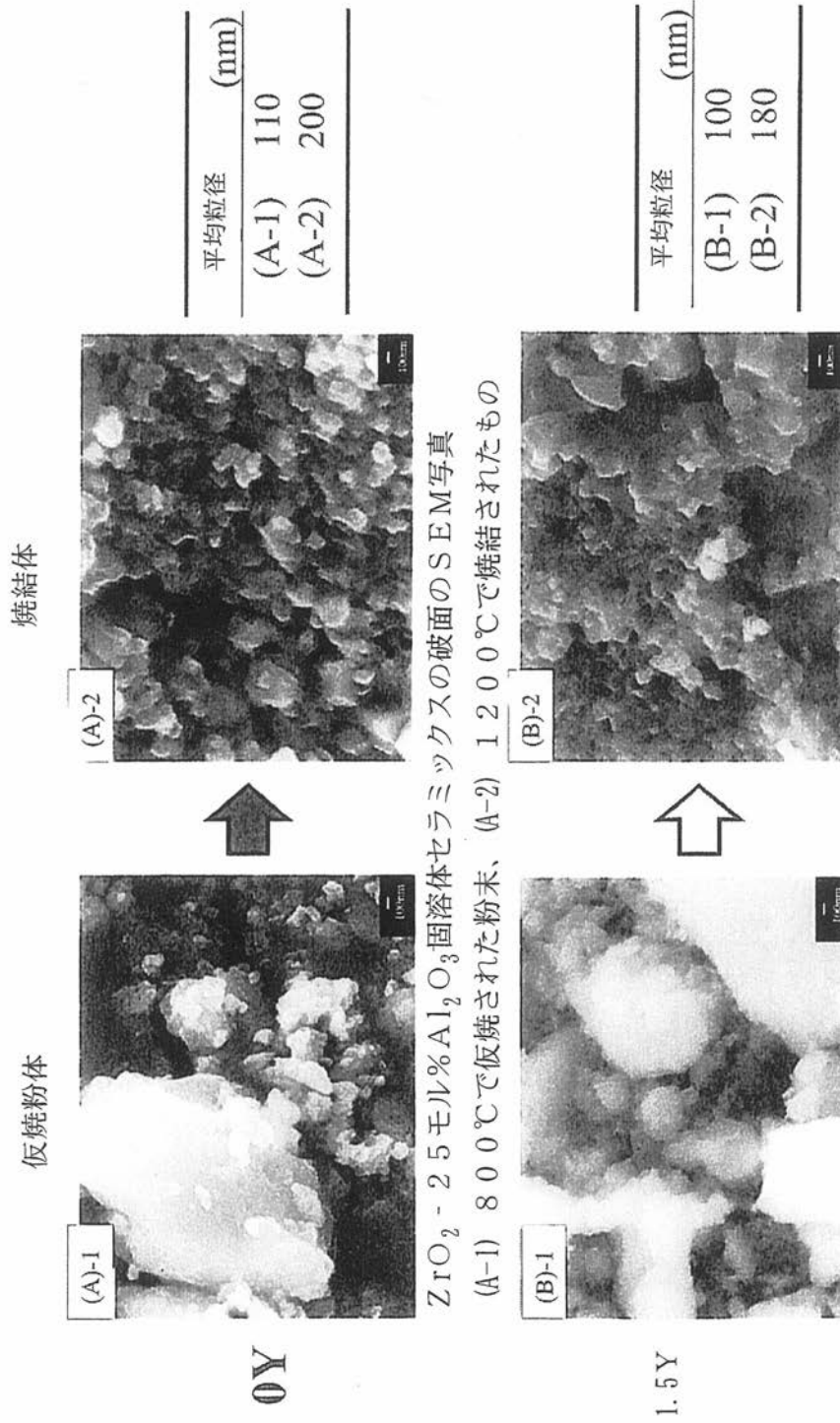


【 図 8 】

ソル-ゲル法を用いた原料と水溶性原料の比較
 ZrO₂ (1.5Y) - 2.5 mol% Al₂O₃ 固溶体セラミックス

| | ソル-ゲル法により生成, 820°C-1h 1350°C | 原料 900°C-1h PECPS 30 MPa/1350°C /10 min. | 原料 900°C PECPS 60 MPa/1350°C /10 min. |
|-----------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| d/m比 | 91/9(%) | 66.4/33.6 (%) | 33.6/66.4 (%) |
| 平均粒径 | G _s 350 nm | 300 nm | 210 nm |
| 密度 | D _{obs} 5.30 Mg/m ³ (97.7%) | 5.11 Mg/m ³ (97.0%) | 5.19 Mg/m ³ (99.5%) |
| <主な特性> | | | |
| 曲げ強度 | S _b ~1647 MPa | ~ | ~ |
| 破壊靱性値 | K _{1C} ~18.4 MPa·m ^{1/2} | ~ | ~ |
| Vickers硬度 | H _v ~13.8 GPa | ~ | ~ |
| ヤング率 | E ~245 GPa | ~ | ~ |
| | 13φ 2-3 t | 16φ 5 t | 16φ 5 t |

【 図 3 】



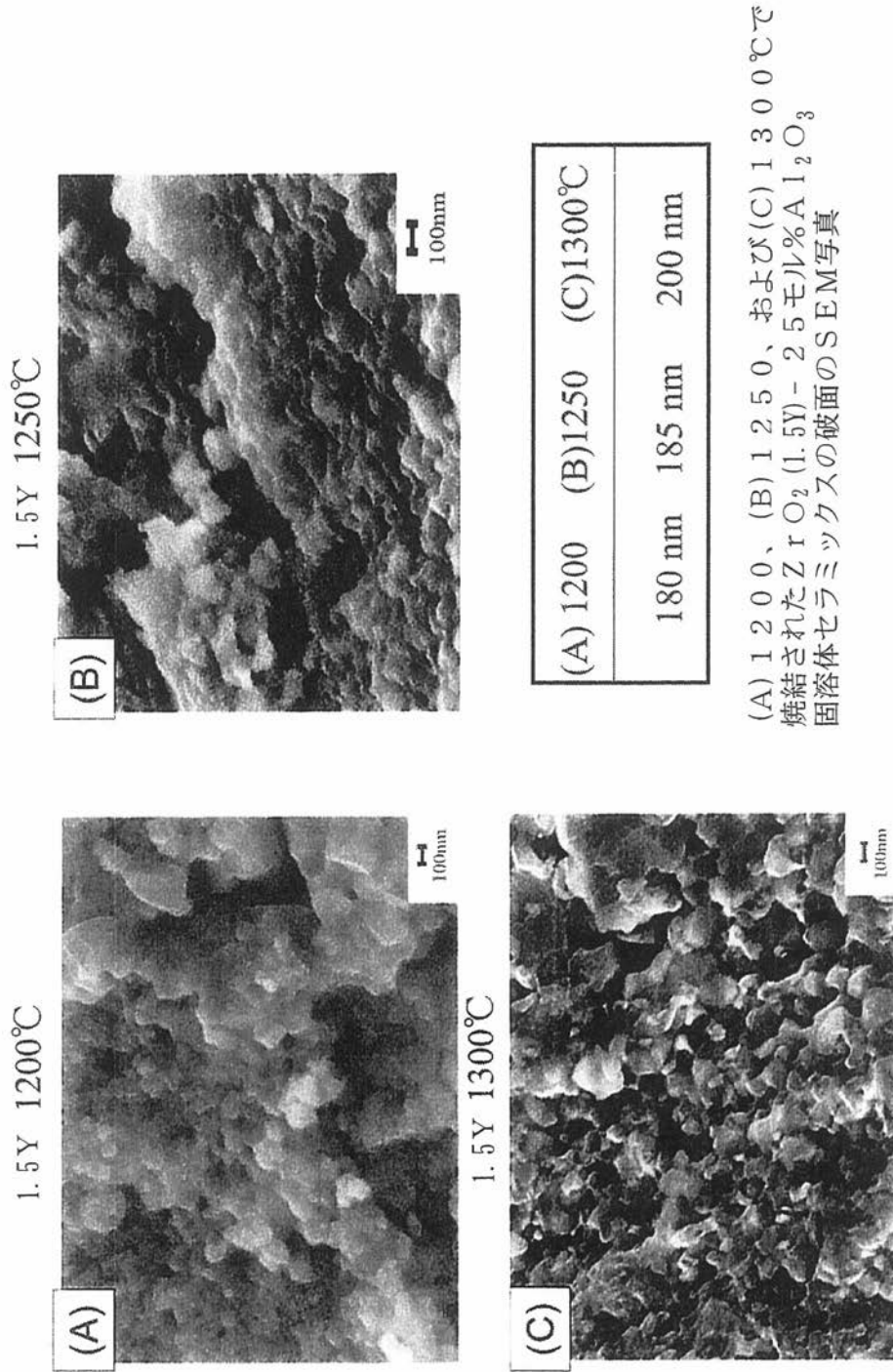
ZrO₂ - 25モル%Al₂O₃ 固溶体セラミックスの破面のSEM写真

(A-1) 800°Cで仮焼された粉末、(A-2) 1200°Cで焼結されたもの

ZrO₂ (1.5Y) - 25モル%Al₂O₃ 固溶体セラミックスの破面のSEM写真

(B-1) 820°Cで仮焼された粉末、(B-2) 1200°Cで焼結

【 図 4 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成25年1月9日(2013.1.9)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

高強度強靱性のZrO₂ Al₂O₃系固溶体セラミックスを作製することが可能な方

法であって、当該方法が、

工程 A：ゾル ゲル法を用いて ZrO_2 に対し $0.3 \sim 1.7 \text{ mol \% } Y_2O_3$ を添加した ZrO_2 ($99.7 \sim 98.3 \text{ mol \% } ZrO_2$ $0.3 \sim 1.7 \text{ mol \% } Y_2O_3$) $20 \sim 30 \text{ mol \% } Al_2O_3$ の非晶質固溶体粉体を調製し、得られた非晶質固溶体粉体を結晶化温度以上で仮焼して結晶質の ZrO_2 固溶体粉体を調製する工程、及び

工程 B：前記工程 A で得られた結晶質の ZrO_2 固溶体粉体を成形し、次いで、不活性ガス雰囲気下、昇温速度 $50 \sim 100$ /分、圧力 60 MPa 、焼結温度 $1270 \sim 1330$ 、保持時間 10 分の条件にてパルス通電加圧焼結法で焼結する工程を含むことを特徴とする高強度強靱性 ZrO_2 Al_2O_3 系固溶体セラミックスの作製法。

【請求項 2】

上記工程 B における成形を冷間静水圧プレスにて行うことを特徴とする請求項 1 に記載の高強度強靱性 ZrO_2 Al_2O_3 系固溶体セラミックスの作製法。

【請求項 3】

上記工程 B における焼結をアルゴンガス雰囲気下又は窒素ガス雰囲気下で行うことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の高強度強靱性 ZrO_2 Al_2O_3 系固溶体セラミックスの作製法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

で、不活性ガス雰囲気下、昇温速度 $50 \sim 100$ /分、圧力 60 MPa 、焼結温度 $1270 \sim 1330$ 、保持時間 10 分の条件にてパルス通電加圧焼結法 (Pulsed Electric - Current Pressure Sintering : PECP S) で焼結する工程を含むことを特徴とする。

【0007】

又、本発明は、上記の特徴を有した作製法において、前記工程 B における成形を冷間静水圧プレス (cold isostatic pressing : CIP) にて行うことを特徴とするものでもある。

発明の効果

【0008】

固溶体粉体から、焼結時に微細な酸化アルミニウム Al_2O_3 微粒子を均一に析出させることで、強靱化が達成され、また、ゾル ゲル法を用いたナノ粒子を緻密化することで、高強度が得られ、本発明の作製法を用いることによって、曲げ強度 σ_b 1 GPa で、しかも、破壊靱性値 K_{IC} $15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の高強度強靱性 ZrO_2 Al_2O_3 系固溶体セラミックスが作製できる。

図面の簡単な説明

【0009】

【図 1】本発明の高強度強靱性 ZrO_2 Al_2O_3 系固溶体セラミックス作製法における工程を示すフローチャートである。

【図 2】(A) は、 1100 で焼結した ZrO_2 $25 \text{ mol \% } Al_2O_3$ 固溶体セラミックスの XRD パターンであり、(B) は、 1200 で焼結した ZrO_2 $25 \text{ mol \% } Al_2O_3$ 固溶体セラミックスの XRD パターンであり、(C) 中の (a) は、 820 で仮焼した ZrO_2 ($1.5 Y$) $25 \text{ mol \% } Al_2O_3$ 固溶体粉末の XRD パターンであり、(b)、(c)、(d)、(e)、(f) はそれぞれ、 1100 、 1200 、 1250 、 13

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0005

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0005】

[0010]

高強度強靱性の ZrO_2 - Al_2O_3 系固溶体セラミックスを作製することが可能な本発明の方法における工程A及び工程Bについて説明する。

本発明における工程A (ZrO_2 固溶体粉体の調製工程) では、ゾルゲル法を用いて ZrO_2 に対し $0.3 \sim 1.7 mol\%$ Y_2O_3 を添加した ZrO_2 $70 \sim 80 mol\%$ に対して $30 \sim 20 mol\%$ の Al_2O_3 を添加してなる固溶体粉体を調製するが、このような固溶体粉体の調製は、例えば、図1に示されるフローチャートに記載されるような工程により行われる。ただし、この図1に示された工程で使用されている原料及び条件に限定されるものではない。この際、 ZrO_2 に対する Y_2O_3 の添加量が $0.3 \sim 1.7 mol\%$ に限定されるのは、 $0.3 mol\%$ 未満でも、逆に添加量が $1.7 mol\%$ を超えても、室温における曲げ強度 σ_b が $1000 MPa$ より小さく、又、破壊靱性値 K_{IC} が $15 MPa \cdot m^{1/2}$ より小さくなるからであり、又、 Al_2O_3 の添加量が $20 \sim 30 mol\%$ に限定されるのは、 $20 mol\%$ 未満の添加量でも、逆に添加量が $30 mol\%$ を超えても、曲げ強度 σ_b が $1000 MPa$ 未満となるからである。

尚、本発明において、固溶体粉体を仮焼して正方晶 (tetragonal) の ZrO_2 固溶体粉体を調製する際の温度は結晶化温度以上であれば良く、 $700 \sim 900$ が好ましい。

[0011]

又、本発明における工程B (焼結工程) では、前記工程Aで得られた結晶質の ZrO_2 固溶体粉体を成形し、次いで、不活性ガス雰囲気下、昇温速度 $50 \sim 100$ /分、圧力 $60 MPa$ 、焼結温度 $1270 \sim 1330$ 、保持時間10分の条件にてパルス通電加圧焼結法で焼結することによって、高強度強靱性 ZrO_2 - Al_2O_3 系固溶体セラミックスを製造する。 ZrO_2 固溶体粉体の成形を行うには冷間静水圧プレスが適しており、得られた成形体の焼結を行うには、アルゴンガス又は窒素ガス雰囲気下でのパルス通電加圧焼結法が適している。一軸加圧下において、低電圧でパルス状直流電流を流し、火花放電現象により瞬時に高エネルギーを発生させて試料の焼結を行うパルス通電加圧焼結法が適しているのは、急激なジュール加熱により溶解

【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/JP2012/061196 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C04B35/48(2006.01)i, C04B35/64(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) C04B35/48-35/488, C04B35/624-35/65 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 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | JP 11-147762 A (Fine Seramics Gijutsu Kenkyu Kumiai), 02 June 1999 (02.06.1999), claims 1 to 6; paragraphs [0001] to [0003], [0008] to [0013], [0020] (Family: none) | 1-3 |
| Y | JP 2002-255642 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 11 September 2002 (11.09.2002), claim 1; paragraphs [0001], [0014], [0019], [0025] to [0030] (Family: none) | 1-3 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 03 July, 2012 (03.07.12) | | Date of mailing of the international search report 17 July, 2012 (17.07.12) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061196

| 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 6-306352 A (Tosoh Corp.), 01 November 1994 (01.11.1994), claim 1; paragraphs [0012], [0020] (Family: none) | 2, 3 |
| Y | JP 2004-75532 A (Kobe Steel, Ltd.), 11 March 2004 (11.03.2004), paragraphs [0026] to [0028] (Family: none) | 2, 3 |
| Y | JP 2006-225205 A (Osaka University), 31 August 2006 (31.08.2006), paragraphs [0065] to [0068] (Family: none) | 3 |
| A | O. YAMAGUCHI, et al., Fabrication and mechanical properties of ZrO ₂ solid solution and composite ceramics in the system ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)-Al ₂ O ₃ ., Advanced Synthesis and Processing of Composites and Advanced Ceramics, 1995, p.353-360 | 1-3 |

| 国際調査報告 | | 国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 1 1 9 6 | | | | | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C04B35/48(2006.01)i, C04B35/64(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 (IPC)) Int.Cl. C04B35/48-35/488, C04B35/624-35/65 | | | | | | | | | | | |
| 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table> | | | | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2012年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2012年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2012年 |
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2012年 | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2012年 | | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2012年 | | | | | | | | | | |
| 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用了用語) JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII) | | | | | | | | | | | |
| 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 | | | | | | | | | |
| Y | JP 11-147762 A (ファインセラミックス技術研究組合) 1999.06.02, 請求項1-6, 【0001】 - 【0003】, 【0008】 - 【0013】, 【0020】 (ファミリーなし) | 1-3 | | | | | | | | | |
| Y | JP 2002-255642 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002.09.11, 請求項1, 【0001】, 【0014】, 【0019】, 【0025】 - 【0030】 (ファミリーなし) | 1-3 | | | | | | | | | |
| Y | JP 6-306352 A (東ソー株式会社) 1994.11.01, 請求項1, 【001 | 2,3 | | | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 | | <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | | | | | | | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 | | | | | | | | | |
| 国際調査を完了した日 03.07.2012 | | 国際調査報告の発送日 17.07.2012 | | | | | | | | | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 末松 佳記 | 4 T 3 4 4 3 | | | | | | | | |
| | | 電話番号 03-3581-1101 内線 | 3 4 6 5 | | | | | | | | |

| 国際調査報告 | | 国際出願番号 PCT/JP2012/061196 |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 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 |
| | 2】 , 【0020】 (ファミリーなし) | |
| Y | JP 2004-75532 A (株式会社神戸製鋼所) 2004.03.11, 【0026】 - 【0028】 (ファミリーなし) | 2, 3 |
| Y | JP 2006-225205 A (国立大学法人大阪大学) 2006.08.31, 【0065】 - 【0068】 (ファミリーなし) | 3 |
| A | O. YAMAGUCHI, et al., Fabrication and mechanical properties of ZrO ₂ solid solution and composite ceramics in the system ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)-Al ₂ O ₃ ., Advanced Synthesis and Processing of Composites and Advanced Ceramics, 1995, p. 353-360 | 1-3 |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

特許法第30条第2項適用申請有り 2011年12月15日 社団法人粉体粉末冶金協会 発行の第58巻第12号「粉体および粉末冶金」にて発表

Fターム(参考) 4G031 AA08 AA12 AA29 BA20 GA01 GA07 GA08 GA11

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。