

明 細 書

発明の名称： 顆粒粉末及びその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、セラミックスの顆粒粉末及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ジルコニア（二酸化ジルコニウム、 ZrO_2 ）をはじめとするセラミックス（焼結体）は、原料粉末を成形して成形体（圧粉体）とし、これを（必要に応じて仮焼した後に）焼結することで作製される。原料粉末の成形方法においては、金型に充填した原料粉末を加圧成形するプレス成形が汎用されている。通常、原料粉末は二次粒子径が $1\mu m$ 以下と小さく、流動性が低い。そのため、原料粉末を造粒し、凝集径を数十 μm とした顆粒粉末（造粒粉末）がプレス成形に供される。流動性の改善に加え、原料粉末の成形時の特性を改善するため、原料粉末と、結合剤等の有機成分とを含む顆粒粉末が使用される。

[0003] 例えば、有機成分を含む顆粒粉末として、例えば、アクリル共重合樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアルキレンオキサイド及びステアリン酸からなる有機成分とセラミックス粉末とを噴霧乾燥することで得られる顆粒粉末が開示されている（特許文献1）。特許文献1では、このような顆粒粉末によって、成形時の離型性に優れる成形体を得られることが開示されている。また、特許文献2には、スラリーの気泡量、粘度及び表面張力などを制御することで平均円形度が高い顆粒粉末が得られることが開示されている。また、特許文献2の顆粒粉末は積層体の成形に適した原料となることが併せて開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開2013/047413号

特許文献2：国際公開2018/056331号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1の顆粒粉末により、成形圧を高くすることで強度の高い成形体を得られることが開示されている。しかしながら、特許文献1の顆粒粉末では、結合剤を含む詳細な有機成分の組成が制御された原料粉末スラリーの使用が必須である。さらに、本発明者の検討の結果、特許文献1の顆粒粉末により得られる成形体は、ハンドリング中に端部が欠けるなどの欠陥が生じやすいことが確認された。一方、特許文献2では、顆粒の円形度が原料粉末スラリーに有機成分の添加で制御できることが開示されている。この様に、従来は顆粒化に供する原料粉末のスラリーの有機成分の詳細な組成制御することにより、得られる顆粒粉末の特性を制御していた。なお、特許文献2では、顆粒粉末の円形度の制御に分散剤の使用が示唆されているものの、分散剤及びその他条件についての具体的な開示が一切されておらず、円形度の制御の具体的方法については開示が無い。

[0006] 本開示は、顆粒化に供する原料粉末スラリーの有機成分の詳細な組成制御を必須とすることなく、プレス成形法によって、ハンドリング中の割れや欠けの発生が生じにくい強度を有する成形体を得られる顆粒粉末、及び、このような顆粒粉末の簡便な製造方法の少なくともいずれかを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 従来は、原料粉末と有機成分の組合せや、原料粉末と有機成分など、スラリーの組成に着目することで、成形性に適した顆粒粉末を得ていた。これに対し、本開示では、スラリー組成の詳細な制御によらない顆粒特性の改善として、顆粒化条件自体に着目して検討した。その結果、顆粒化条件自体の制御によって、より高い強度を有する成形体を与える顆粒粉末が得られること、これにより、得られる成形体の端部の欠陥が生じにくくなることを見出した。

[0008] すなわち、本発明は特許請求の範囲のとおりであり、また、本開示の要旨

は以下のとおりである。

〔１〕 セラミックスの粉末、及び、結合剤を含み、なおかつ、結合剤の質量あたりの赤外スペクトルにおける $1730 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ にピークトップを有する吸光ピーク強度が 0.023 count 以上である、セラミックスの顆粒粉末。

〔２〕 前記セラミックスがジルコニアである、上記〔１〕に記載の顆粒粉末。

〔３〕 前記ジルコニアが安定化元素含有ジルコニアである、上記〔２〕に記載の顆粒粉末。

〔４〕 前記安定化元素がイットリウム、マグネシウム、カルシウム、セリウム及びエルビウムの群から選ばれる１以上である、上記〔３〕に記載の顆粒粉末。

〔５〕 前記結合剤が、ポリビニルピロリドン系樹脂及びアクリル系樹脂の少なくともいずれかである、上記〔１〕乃至〔４〕のいずれかひとつに記載の顆粒粉末。

〔６〕 前記結合剤の含有量が $0.1 \text{ 質量}\%$ 以上 $8 \text{ 質量}\%$ 以下である、上記〔１〕乃至〔５〕のいずれかひとつに記載の顆粒粉末。

〔７〕 軽装嵩密度が 1.10 g/cm^3 以上である、上記〔１〕乃至〔６〕のいずれかひとつに記載の顆粒粉末。

〔８〕 前記顆粒粉末 $15 \pm 0.5 \text{ g}$ を直径 25 mm の円柱状金型に充填し、圧力 49 MPa でプレス成形したときの実測密度が 2.70 g/cm^3 以上である、上記〔１〕乃至〔７〕のいずれかひとつに記載の顆粒粉末。

〔９〕 セラミックスの粉末、結合剤及び溶媒を含むスラリーを、熱風温度と排風温度の差を 55°C 以上として噴霧乾燥する工程、を有する上記〔１〕乃至〔８〕のいずれかひとつに記載の顆粒粉末の製造方法。

〔１０〕 前記熱風温度が 300°C 以下である、上記〔９〕に記載の製造方法。

〔１１〕 上記〔１〕乃至〔８〕のいずれかひとつに記載の顆粒粉末を使用

する成形体の製造方法。

[12] 上記[11]に記載の成形体を使用する仮焼体の製造方法。

[13] 上記[11]に記載の成形体、又は、上記[12]に記載の仮焼体を使用する焼結体の製造方法。

発明の効果

[0009] 本開示により、顆粒化に供する原料粉末スラリーの有機成分の詳細な組成制御を必須とすることなく、プレス成形法によって、ハンドリング中の割れや欠けの発生が生じにくい強度を有する成形体を得られる顆粒粉末、及び、このような顆粒粉末の簡便な製造方法の少なくともいずれかを提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例2の顆粒粉末のSEM観察図（図中スケールは100 μ m）

発明を実施するための形態

[0011] 本開示の顆粒粉末について、実施形態の一例を示して説明する。また、本明細書で開示した各構成及びパラメータは任意の組合せとすることができ、また、本明細書で開示した値の上限及び下限は任意の組合せとすることができる。

[0012] 「組成物」とは、一定の組成を有する物質であり、例えば、粉末、顆粒、成形体、仮焼体及び焼結体の群から選ばれる1以上が挙げられる。

[0013] 「粉末」とは、粉末粒子の集合体で、なおかつ、流動性を有する組成物である。「ジルコニア粉末」とは、ジルコニアを主成分とする粉末であり、また、本質的にジルコニアからなる粉末である。

[0014] 「顆粒粉末」とは、顆粒粒子からなる粉末であり、「顆粒粒子」は粉末粒子（特に、一次粒子及び二次粒子の少なくともいずれか）が物理的な力で緩慢凝集した粒子（三次粒子、造粒粒子）であり、有機成分を含んでいてもよい。

[0015] 「成形体」とは、物理的な力で凝集した粉末粒子から構成された一定の形状を有する組成物であり、特に、該形状の付与後（例えば成形後）に熱処理が施されていない状態の組成物である。「ジルコニア成形体」とは、ジルコ

ニアを主成分とする成形体であり、本質的にジルコニアからなる成形体である。なお、本実施形態において「成形体」と「圧粉体」は互換的に使用される。

[0016] 「仮焼体」とは、融着粒子から構成される一定の形状を有する組成物であり、焼結温度未満の温度で熱処理された状態の組成物である。「ジルコニア仮焼体」とは、ジルコニアを主成分とする仮焼体であり、本質的にジルコニアからなる仮焼体である。

[0017] 「焼結体」とは、結晶粒子から構成された一定の形状を有する組成物であり、焼結温度以上の温度で熱処理された状態の組成物である。本実施形態の焼結体の形状は、例えば、球状、略球状、楕円状、円板状、円柱状、立方体状、直方体状、多面体状及び略多面体状の群から選ばれる少なくともいずれかが挙げられる。更に、各種用途等、所定の目的を達成するための任意の形状であればよい。「ジルコニア焼結体」とは、ジルコニアを主成分とする焼結体、更には本質的にジルコニアからなる焼結体である。

[0018] 「安定化元素」とは、ジルコニアに固溶することでジルコニアの結晶相を安定化する機能を有する元素である。

[0019] 「BET比表面積」は、JIS R 1626に準じ、吸着ガスに窒素を使用したBET多点法（5点）で以下の条件により測定される値である。

吸着媒体 : N_2

吸着温度 : $-196^{\circ}C$

前処理条件 : 大気雰囲気、 $250^{\circ}C$ で1時間以上の脱気処理

[0020] BET比表面積は、一般的な装置（例えば、トライスターII 3020、島津製作所製）を使用して測定することができる。

[0021] 「平均顆粒径」は、乾式法により測定される顆粒粉末の平均粒子径であり、一般的な粒度分布計（商品名：MT3100II、マイクロトラック・ベル社製）を使用し、以下の条件で測定される体積粒子径分布曲線において、体積割合が50%に相当する粒子径（メジアン径）である。

測定試料 : 顆粒粉末

ジルコニアの屈折率 : 2.17
空気の屈折率 : 1.333
測定時間 : 10秒

[0022] 「軽装嵩密度」は、顆粒粉末を目開き $500\mu\text{m}$ の篩を通し、高さ 35m の位置から自由落下させることにより、容積 100cm^3 容器に充填し、顆粒粉末が充填された 100cm^3 の容器の質量 $[\text{g}]$ を天秤で測定した後、前記容器の質量を差し引くことで、充填された顆粒粉末の質量 $[\text{g}]$ を求め、体積 $[100\text{cm}^3]$ 当たりの質量 $[\text{g}/\text{cm}^3]$ として求めればよい。

[0023] 「粉末X線回折パターン」は、以下の条件による粉末X線回折（以下、「XRD」ともいう。）測定により得られる組成物のXRDパターンである。

線源 : CuK α 線 ($\lambda=0.15418\text{nm}$)

測定モード : 連続スキャン

スキャンスピード : $2^\circ/\text{分}$

測定範囲 : $2\theta=26^\circ\sim33^\circ$

加速電圧・電流 : $40\text{kV}\cdot40\text{mA}$

発散縦制限スリット : 10mm

発散／入射スリット : 1°

受光スリット : open

検出器 : 半導体検出器 (D/tex Ultra

a)

フィルター : Niフィルター

ゴニオメータ半径 : 185mm

[0024] XRD測定は、一般的なX線回折装置（例えば、Ultima IV、RIGAKU社製）を使用して行うことができる。組成物が仮焼体又は焼結体である場合は、その表面を表面粗さ $R_a\leq0.02\mu\text{m}$ まで研磨し、該表面についてXRD測定を行えばよい。

[0025] 上述のXRD測定において測定されるジルコニアの各結晶面に相当するX

R Dピークとして、以下の 2θ にピークトップを有するX R Dピークが挙げられる。

単斜晶 (1 1 1) 面に相当するX R Dピーク : $2\theta = 31 \pm 0.5^\circ$

単斜晶 (1 1 - 1) 面に相当するX R Dピーク : $2\theta = 28 \pm 0.5^\circ$

正方晶 (1 1 1) 面に相当するX R Dピーク : $2\theta = 30 \pm 0.5^\circ$

立方晶 (1 1 1) 面に相当するX R Dピーク : $2\theta = 30 \pm 0.5^\circ$

[0026] 正方晶 (1 1 1) 面に相当するX R Dピーク、及び、立方晶 (1 1 1) 面に相当するX R Dピークは、重複したひとつのピークとして測定される。そのため、上式における $I_{(111)} + I_{(1\bar{1}1)}$ は、 $2\theta = 30 \pm 0.5^\circ$ にピークトップを有する1つのX R Dピークの面積強度から求めればよい。

各結晶面の面積強度は、平滑化処理及びバックグラウンド除去処理後のX R Dパターンを、分割擬V o i g t関数によりプロファイルフィッティングすることで、求めることができる。平滑化処理やバックグラウンド処理、及び、面積強度の算出などのX R Dパターンの解析は、X線回折装置付属の解析プログラム（例えば、統合粉末X線解析ソフトウェアP D X L V e r . 2 . 2、R I G A K U社製）などを使用して行うことができる。

[0027] 「常圧焼結」とは、焼結時に被焼結物（成形体や仮焼体など）に対して外的な力を加えずに加熱することにより焼結する方法である。

[0028] [顆粒粉末]

本実施形態は、セラミックスの粉末、及び、結合剤を含み、なおかつ、結合剤の質量あたりの赤外スペクトルにおける $1730 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ にピークトップを有する吸光ピーク強度が 0.023 count 以上である、セラミックスの顆粒粉末、である。このような構成を満たす顆粒粉末をプレス成形

することで、ハンドリング中の割れや欠け（以下、「チッピング」ともいう。）の発生が生じにくい強度を有する成形体を得られる。

[0029] 本実施形態の顆粒粉末はセラミックスの粉末を含み、結合剤と、セラミックスの粉末粒子とを含む顆粒粒子から構成される。本実施形態の顆粒粉末における「セラミックスの粉末」とは、主成分（マトリックス）たるセラミックス、更には、本実施形態の顆粒粉末において、含有量が最も多いセラミックス、を意味する。セラミックスは酸化物セラミックスであることが好ましい。酸化物セラミックス、例えば、アルミナ（ Al_2O_3 ）、ジルコニア（ ZrO_2 ）、シリカ（ SiO_2 ）、ゲルマニア（ GeO_2 ）及びの群から選ばれる1以上が挙げられ、アルミナ及びジルコニアの少なくともいずれかが好ましく、ジルコニアがより好ましい。

[0030] 以下、セラミックスがジルコニアである場合（ジルコニア顆粒粉末である場合）を例に挙げ、本実施形態の顆粒粉末について説明する。

[0031] 本実施形態の顆粒粉末に含まれるジルコニアは安定化元素含有ジルコニアであることが好ましい。安定化元素は、イットリウム（Y）、カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg）、スカンジウム（Sc）、セリウム（Ce）及びエルビウム（Er）の群から選ばれる1以上、更には、イットリウム、カルシウム、マグネシウム及びセリウムの群から選ばれる1以上、又は、イットリウム及びセリウムの少なくともいずれか、が例示でき、イットリウムであることが好ましい。安定化元素の含有量は、ジルコニアの結晶相が立方晶及び正方晶の少なくともいずれかで安定化する量であればよく、正方晶を主相とする結晶相で安定化する量であることが好ましい。好ましい安定化元素の含有量として1.5 mol%以上、2.0 mol%以上又は2.8 mol%以上であり、また、8.0 mol%以下、6.0 mol%以下又は4.2 mol%以下が挙げられ、1.5 mol%以上8.0 mol%以下、2.0 mol%以上6.0 mol%以下、又は、2.8 mol%以上4.2 mol%以下であることがより好ましい。

[0032] 本実施形態における安定化元素の含有量は、ジルコニア及び酸化物換算し

た安定化元素の合計に対する、酸化物換算した安定化元素のモル割合（mol %）である。

[0033] 本実施形態の顆粒粉末は、ジルコニアの粉末に加え、さらに、アルミナ、シリカ及びゲルマニアの群から選ばれる1以上（以下、「添加成分」ともいう。）の粉末を含むことが好ましく、アルミナの粉末を含むことがより好ましい。ジルコニアと添加成分が共存することで、より低温度でのジルコニアの焼結が可能となる。この場合、添加成分の含有量は0質量%以上、0質量%超又は0.01質量%以上であり、また、20質量%以下、10質量%以下、5質量%以下又は0.1質量%以下であることが挙げられる。本実施形態の顆粒粉末はアルミナなどの添加成分を含まなくてもよい（すなわち、添加成分の含有量が0質量%）が、アルミナを含み、かつ、アルミナの含有量は0質量%超20質量%以下、0.01質量%以上10質量%以下、又は、0.01質量%以上0.1質量%以下であってもよい。本実施形態の顆粒粉末における添加成分の含有量は、酸化物換算した顆粒粉末の質量（以下、「酸化物質量」ともいう。）に対する酸化物換算した添加成分の質量割合〔質量%〕から求められる。添加成分の酸化物換算はアルミナが Al_2O_3 、シリカが SiO_2 及びゲルマニアが GeO_2 である。

[0034] 本実施形態の顆粒粉末は顔料成分を含んでいてもよい。顔料成分を含むことで、本実施形態の顆粒粉末が、任意の色調の焼結体を得るための原料となる。顔料成分は、セラミックスを着色し得る化合物であればよく、遷移金属酸化物、更には遷移金属の複合酸化物が挙げられる。遷移金属酸化物として、ジルコニウム及びハフニウム以外の遷移金属の酸化物、更にはチタン（Ti）、バナジウム（V）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、ニオブ（Nb）、パラジウム（Pd）及びタングステン（W）の群から選ばれる1以上を含む酸化物が挙げられる。遷移金属の複合酸化物としてチタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル及び銅の群から選ばれる2以上を含む複合酸化物、更にはマンガン、鉄、コバルト及びニッケルの群から選ばれる2以上と、アルミニウム

(A l)、亜鉛 (Z n)、ゲルマニウム (G e)、ガドリニウム (G d) 及びスズ (P b) の群から選ばれる 2 以上とを含む複合酸化物が挙げられる。本実施形態の顆粒粉末に含まれる顔料成分の形状は任意であるが、粉末（更には粉末粒子）であることが挙げられる。

[0035] 顔料成分の種類及び含有量は、所期の色調となる任意の組合せ及び含有量であればよい。本実施形態の顆粒粉末は顔料成分を含まなくてもよい（すなわち、顔料成分の含有量が 0 質量%）が、顔料成分を含み、かつ、顔料成分の含有量が 0 質量%超 10 質量%以下、0.01 質量%以上 1 質量%以下、又は、0.01 質量%以上 0.5 質量%以下であってもよい。本実施形態の顆粒粉末にける顔料成分の含有量は、酸化物質量に対する酸化物換算した顔料成分の質量割合〔質量%〕から求められる。

[0036] 本実施形態の顆粒粉末は、不可避不純物を含んでいてもよい。ジルコニアの不可避不純物としてはハフニア (HfO_2) が挙げられる。本実施形態において、含有量等の組成に基づく値を求める場合、ハフニアはジルコニアとみなして算出すればよい。

[0037] 本実施形態の顆粒粉末は結合剤を含む。結合剤を含まない成形体と比べ、本実施形態の顆粒粉末を成形して得られる成形体が高い強度を有する。結合剤は、乾式プレス成形に使用されるセラミックスの粉末に適用し得る結合剤、更にはセラミックスの粉末の乾式プレス成形で得られる成形体の特性を改善し得る結合剤であればよい。このような結合剤として、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂及びアクリル系樹脂の群から選ばれる 1 以上が例示できる。得られる粉末及び成形体の保存特性が向上し、また成形時の潰れ性に優れるため、結合剤はポリビニルピロリドン系樹脂及びアクリル系樹脂の少なくともいずれか、更にはアクリル系樹脂が好ましい。本実施形態の顆粒粉末が含有する結合剤は、市販されているプレス成型用の結合剤（例えば、セラランダーシリーズ、ハイケム社製；AS-1800、AS-2000、東亜合成社製、など）であってもよい。

[0038] 本実施形態の顆粒粉末の結合剤の含有量は 0.1 質量%以上、0.5 質量

%以上又は1質量%以上であればよい。これにより、結合剤の含有量がこの範囲であれば、高い強度を有する成形体が得られる。また、結合剤の含有量は顆粒表面に十分に偏析し得る量、例えば、8質量%以下、6質量%以下、4質量%以下、3.5質量%以下又は3質量%以下であればよく、0.1質量%以上8質量%以下、0.5質量%以上6質量%以下、1質量%以上4質量%以下、1質量%以上3.5質量%以下、又は、1質量%以上3質量%以下であることが好ましい。結合剤の含有量が多くなることで、得られる成形体の密度が高くなる傾向がある。

[0039] 本実施形態において結合剤の含有量は、本実施形態の顆粒粉末の質量に対する、以下の条件で顆粒粉末を熱処理した場合における熱処理後に減少した質量の割合〔質量%〕から求めればよい。

熱処理雰囲気 : 大気雰囲気

熱処理温度 : 400℃

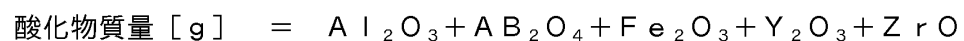
熱処理時間 : 5時間

昇温速度 : 50℃/時間

[0040] 熱処理は、一般的なマuffle炉（例えば、FO310、ヤマト化学社製）により行えばよい。熱処理に先立ち、顆粒粉末は、大気雰囲気、110℃で1時間の乾燥することで前処理をすればよい。

[0041] 本実施形態の顆粒粉末は、その効果を損なわない範囲において、分散剤、滑剤、可塑剤及び消泡剤の群から選ばれる1つ以上を含んでもよいが、これらを含まなくてもよい。

[0042] 本実施形態の顆粒粉末の組成として、例えば、結合剤、アルミナ、並びに、顔料成分として AB_2O_4 からなるスピネル酸化物及び鉄を含む、イットリウム安定化ジルコニアからなる顆粒粉末の組成は以下から求めればよい。なお、スピネル酸化物におけるAは2価の金属元素、及び、Bは3価の金属元素である。



$$\text{アルミナ量 [質量\%]} = \left\{ \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AB}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) \right\} \times$$

100

$$\text{顔料成分量 [質量\%]} = \left\{ (\text{AB}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AB}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) \right\} \times$$

100

$$\text{鉄量 [質量\%]} = \left\{ \text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AB}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) \right\} \times$$

100

$$\text{スピネル酸化物量 [質量\%]} = \left\{ \text{AB}_2\text{O}_4 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AB}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) \right\} \times$$

100

$$\text{安定化元素量 [mol\%]} = \left\{ \text{Y}_2\text{O}_3 / (\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) \right\} \times 100$$

[0043] また、結合剤量は上述の方法により求められる。算出方法の違いのため、結合剤を考慮した場合、本実施形態の顆粒粉末の質量割合が100質量%とは相違してもよい（結合剤を外数として取り扱ってもよい）。

[0044] 本実施形態の顆粒粉末は、結合剤の質量あたりの赤外スペクトルにおける $1730 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ にピークトップを有する吸光ピーク強度（以下、単に「単位吸光ピーク強度」ともいう。）が0.023 count以上である。単位吸光ピーク強度がこのような値を示すことで、得られる成形体のチップングが発生しにくくなる。その理由のひとつとして、本実施形態の顆粒粉末における結合剤の存在状態が、従来の顆粒粉末とは異なることが考えられる。すなわち、赤外スペクトルにおける $1730 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ ピークトップを有する吸光ピーク（以下、「結合剤ピーク」ともいう。）は結合剤に由来するピークに対応すると考えられる。また、顆粒粉末の結合剤の質量に対する結合剤ピークが高いことは、顆粒粉末を構成する粒子（顆粒粒子）の表面に結合剤が多く存在する状態であることが考えられる。そのため、本実施形態

の顆粒粉末は、その内部の結合剤含有量に対して表面の結合剤含有量が高い構造を有する顆粒粒子から構成される顆粒粉末であると考えられる。これにより、加圧時に顆粒粒子間の結合剤同士が密着しやすくなる。その結果、得られる成形体の端部においても欠陥が生じにくく、強度が高くなると考えられる。

[0045] 単位吸光ピーク強度は、0.023 count 以上であればよく、0.025 count 以上又は0.028 count 以上であることが好ましい。単位吸光ピーク強度が高いほど顆粒粉末を構成する顆粒粒子の表面の結合剤割合が多くなると考えられ、得られる成形体の強度が高くなりやすい。本実施形態の顆粒粉末を構成する顆粒粒子が、顆粒粒子内部の結合剤量に対し、顆粒粒子表面の結合剤量が高い顆粒粒子となると考えられる。すなわち、顆粒粒子表面から顆粒粒子内部に向かい結合剤濃度が低下する、結合剤含有量が傾斜組成を有する顆粒粒子からなる顆粒粉末となる。また、これに加え、単位吸光ピーク強度が高くなると、後述の最大歪が高くなる傾向があり、成形性に優れた顆粒粉末となりやすい。

[0046] 一方、単位吸光ピーク強度は過度に高い必要は無く、0.045 count 以下、0.042 count 以下、0.040 count 以下又は0.035 count 以下であればよい。本実施形態の顆粒粉末の単位吸光ピーク強度は、0.023 count 以上0.045 count 以下、0.028 count 以上0.042 count 以下、又は、0.028 count 以上0.040 count 以下であることが好ましい。本実施形態の顆粒粉末の顆粒圧縮率（後述）が特に高くなりやすいため、単位吸光ピーク強度は0.028 count を超えることが好ましく、0.028 count 超0.040 count 以下、更には0.029 count 以上超0.036 count 以下であることがより好ましい。

[0047] 本実施形態における赤外スペクトルは、以下の条件による一回反射ATR法により測定される値である。一回反射ATR法は、一般的なフーリエ変換赤外分光光度計（例えば、IRXross、島津製作所社製）、及び、試

料室一体型一回反射型全反射測定装置（例えば、QATR-10、島津製作所社製）により行えばよい。

分解 : 4 cm^{-1}
積算回数 : 40回
波数範囲 : $4000\sim1500\text{ cm}^{-1}$
アポタイズ関数 : SqrTriangle

[0048] 測定試料は、顆粒粉末を直径2mmのダイヤモンドプリズムに密着させたものを使用すればよい。

[0049] 単位吸光ピーク強度は、得られた赤外スペクトルから以下の式により求めればよい。

$$[0050] \quad D_{uni} = (D_1 - D_{ref}) / W$$

上式において、 D_{uni} は単位吸光ピーク強度 [count]、 D_1 は測定試料の $1730\pm20\text{ cm}^{-1}$ にピークトップを有するピークのピーク強度 [count]、 D_{ref} は標準試料の $1730\pm20\text{ cm}^{-1}$ にピークトップを有するピークのピーク強度 [count] 及び、 W は測定試料の結合剤の含有量 [質量%] である。 $1730\pm20\text{ cm}^{-1}$ にピークトップを有するピークが複数ある場合、ピーク強度が最大となるピークの強度を使用すればよい。標準試料は、市販のジルコニアの顆粒粉末（製品名：TZ-3YS、東ソー社製）である。

[0051] 本実施形態の顆粒粉末を構成する顆粒粒子の形状は任意であり、本実施形態の顆粒粉末は、不定形、球状、略球状及び楕円状の群から選ばれる1以上の形状、更には球状、略球状及び楕円状の群から選ばれる1以上の形状を有する顆粒粒子からなっていればよい。さらに、本実施形態の顆粒粉末は、窪みを有する球状、略球状又は楕円状の顆粒粒子を含んでいてもよく、また、これらが潰れた形状の顆粒粒子を含んでいてもよい。

[0052] 本実施形態の顆粒粉末の平均粒径は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上又は $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、また、 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下又は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが挙げられ、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $60\text{ }\mu\text{m}$ 、又は、 $40\text{ }\mu\text{m}$

以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この様な平均顆粒径を有することで、これをプレス成形して得られる成形体の密度が高くなりやすい。

[0053] 本実施形態の顆粒粉末の軽装嵩密度は $1.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以上又は $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、また、 $1.50\text{g}/\text{cm}^3$ 以下又は $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが挙げられ、 $1.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.50\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、又は、 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。

[0054] 本実施形態の顆粒粉末は、成形性が高いことが好ましく、当該顆粒粉末 $15\pm0.5\text{g}$ を直径 25mm の円柱状金型に充填し、圧力 49MPa でプレス成形したときの実測密度（以下、「成形密度」ともいう。）が $2.70\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $2.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以上又は $2.85\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、また、 $3.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、 $3.00\text{g}/\text{cm}^3$ 以下又は $2.90\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが挙げられ、 $2.70\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $3.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、 $2.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $3.00\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、又は、 $2.85\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $2.90\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。上述の単位吸光ピーク強度を満たし、なおかつ、成形密度が $2.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $2.90\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である本実施形態の顆粒粉末により、単位吸光ピーク強度を満たさず、これより高い成形密度を有する顆粒粉末と比べても、欠陥の生じにくい強度を有する成形体を得られる。

[0055] 本実施形態の顆粒粉末は、操作時には崩れず、なおかつ、プレス成形時に圧縮されやすい強度を有していることが好ましい。本実施形態の顆粒粉末の強度（以下、「顆粒強度」ともいう。）は 0.1MPa 以上、 0.4MPa 以上又は 0.5MPa 以上であることが好ましく、また、 2MPa 以下、 1.5MPa 以下、 1.2MPa 以下又は 1.0MPa 以下であることが好ましい。本実施形態の顆粒粉末の顆粒強度は、 0.1MPa 以上 2MPa 以下、 0.1MPa 以上 1.2MPa 以下、 0.4MPa 以上 1.0MPa 以下であることが例示できる。また、 0.4MPa 以上 0.5MPa 以下である

ことで、これより欠陥の生じにくい成形体を得られやすくなる。

- [0056] 顆粒強度は、顆粒粉末が圧壊するときの強度であり、J I S R 1639-5 に準じた方法により求められる値である。具体的には、一般的な装置（例えば、M C T-510、島津製作所製）を使用し、以下の方法で測定すればよい。すなわち、顆粒粉末を構成する顆粒粒子を10個サンプル抽出し、測定装置付属の測長キットにより、対物レンズ倍率10倍で各顆粒粒子の最長長さ及び最短長さを測定し、その平均を顆粒径とみなす（みなし顆粒径）。次いで、各顆粒粒子に以下の条件で圧子を押し付けながら応力-歪曲線を測定する。

圧子 : F L A T 200
 試験力 : 30 mN
 負荷速度 : 30 (0.1487 mN / s e c)

- [0057] 得られた応力-歪曲線の変曲点から、以下の式により各顆粒粒子の顆粒強度を求め、その平均値をもって顆粒粉末の顆粒強度とすればよい。

$$[0058] \quad CS = 2.48 \times \left[\{ CS_1 / (\pi D_1^2) + CS_2 / (\pi D_2^2) + \dots + CS_{10} / (\pi D_{10}^2) \} / 10 \right]$$

上式において、CSは顆粒強度 [MPa]、CS₁乃至CS₁₀は各顆粒粒子の圧縮強度 [mN]、及び、D₁乃至D₁₀は各顆粒粒子のみなし顆粒径 [μm] である。

- [0059] 本実施形態の顆粒粉末は、顆粒圧縮率が0.1%以上、2%以上、5%以上又は6%以上であることが好ましく、また、15%以下、12%以下又は10%以下であることが好ましい。本実施形態の顆粒粉末の顆粒圧縮率として、0.1%以上15%以下、2%以上12%以下、5%以上12%以下、6%以上12%以下、又は、6%以上10%以下であることが例示できる。これにより、粘り強い成形体を得られやすくなり、得られる成形体が壊れにくくなる。

- [0060] 顆粒圧縮率は、顆粒強度と同様な測定方法により得られる応力-歪曲線か

ら、以下の式により求められる。

顆粒圧縮率 = 顆粒圧壊時の圧子変位／顆粒径

$$C = \{ (C_1/D_1 + C_2/D_2 + \dots + C_{10}/D_{10}) / 10 \} \times 100$$

上式において、Cは顆粒圧縮率 [%]、 C_1 乃至 C_{10} は各顆粒粒子の応力－歪曲線におけるゼロ点（初期位置）から変曲点までの圧子の移動距離 [μm]、及び、 D_1 乃至 D_{10} は各顆粒粒子のみなし顆粒径 [μm]である。

[0061] 本実施形態の顆粒粉末は、顆粒強度が0.3 MPaを超えること及び顆粒圧縮率が6%以上であることの少なくともいずれかを満たすことが好ましい。これにより、ハンドリング性の高い粉末となり、得られる成形体における欠陥が生じにくくなる。また、潰れ性が高くなる傾向があるため、本実施形態の顆粒粉末は顆粒強度が0.3 MPa以上、かつ、顆粒圧縮率が6%以上であることが好ましく、顆粒強度が0.4 MPa以上、かつ、顆粒圧縮率が6%以上であることが好ましく、顆粒強度が0.5 MPa以上、かつ、顆粒圧縮率が6%以上であることがより好ましい。

[0062] [顆粒粉末の製造方法]

本実施形態の顆粒粉末の好ましい製造方法として、セラミックスの粉末、結合剤及び溶媒を含むスラリーを、熱風温度と排風温度の差を55℃以上として噴霧乾燥する工程、を有する顆粒粉末の製造方法、が挙げられる。これにより、割れや欠けなどの欠陥が生じにくい成形体が得られる本実施形態の顆粒粉末が得られる。

[0063] セラミックスの粉末、結合剤及び溶媒を含むスラリーを、熱風温度と排風温度の差を55℃以上として噴霧乾燥する工程（以下、「噴霧乾燥工程」ともいう。）には、セラミックスの粉末、結合剤及び溶媒を含むスラリー（以下、「原料スラリー」ともいう。）を供する。原料スラリーに含まれるセラミックスの粉末及び結合剤は、それぞれ、目的に応じたものあればよく、上述した種類のセラミックスの粉末及び結合剤であればよい。

[0064] また、スラリーに含まれるセラミックスの粉末のBET比表面積は5 m²/

g 以上又は $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、また、 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下又は $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、また、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、又は、 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0065] セラミックスの粉末は、粉乾燥により顆粒を形成しうる粒子径であればよい。この様な粒子径として、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $1.5 \mu\text{m}$ 以下、更には $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下が例示できる。

[0066] 原料スラリーに含まれる溶媒は、セラミックスの粉末及び結合剤が均一に分散する溶媒であればよく、水溶媒及び非水溶媒の少なくともいずれか、水及びアルコールの少なくともいずれか、又は、水及びエタノールの少なくともいずれかが挙げられ、水であることが好ましい。

[0067] 原料スラリーは、セラミックスの粉末、結合剤及び溶媒に加え、上述した、添加成分、顔料成分、分散剤、滑剤、可塑剤及び消泡剤の群から選ばれる1つ以上を含んでいてもよい。

[0068] 本実施形態における「噴霧乾燥」とは、液滴化した原料スラリーを高温のキャリアガスと接触させることで溶媒を急速に蒸発させることにより、原料スラリーの液滴から溶媒を除去し、セラミックスの粉末及び結合剤を含む顆粒粒子から構成される顆粒粉末を得る操作である。噴霧乾燥は、噴霧乾燥機（スプレードライヤー）を使用して行われる。本実施形態においては、原料スラリーを液滴化して、高温のキャリアガスと共に噴霧乾燥機（スプレードライヤー）に導入し、得られる顆粒粉末をキャリアガスと共に噴霧乾燥機から回収することにより、噴霧乾燥をすればよい。

[0069] 噴霧乾燥工程においては、熱風温度と排風温度の差（以下、「出入温度差」ともいう。）を 55°C 以上として噴霧乾燥する。これにより、内部の結合剤含有量に対して表面の結合剤含有量が高い構造を有する顆粒粒子から構成される顆粒粉末が得られる。噴霧乾燥では、原料スラリーの溶媒を瞬時に蒸発させる。そのため、従来は、溶媒の除去に適した熱風温度、すなわち噴霧乾燥機へのキャリアガスの導入温度（入口温度）が設定されていた。一方、得られた顆粒粉末はキャリアガスに運ばれ回収されるが、噴霧乾燥機を通過

に伴いキャリアガスの温度は低下する。そのため、排風温度、すなわち噴霧乾燥機からのキャリアガスの排出温度（出口温度）は、噴霧乾燥機のサイズに応じた任意の温度等に設定されるなど、目的をもって制御されていなかった。これに対し、本実施形態では、顆粒粉末がキャリアガスに運ばれる最中に結合剤の状態変化が生じること、さらには出入温度差を一定以上の温度とすることで、溶媒の大部分が瞬時に除去されるが、残存した溶媒の除去に伴い顆粒粉末を構成する各顆粒粒子における結合剤の拡散が促進されることを見出した。その結果、内部の結合剤含有量に対して表面の結合剤含有量が高い構造を有する顆粒粒子から構成される顆粒粉末が得られることを見出した。出入温度差は55℃以上であればよく、60℃以上又は80℃以上であることが好ましい。一方、出入温度差は、150℃以下、120℃以下又は100℃以下が上限として例示できる。出入温度差は、55℃以上150℃以下、60℃以上120℃以下、80℃以上120℃以下、又は、80℃以上100℃以下であることが好ましい。

[0070] 出入温度差は、噴霧乾燥機の温度制御機能により熱風温度及び排風温度を調整することで制御できる。

[0071] 熱風温度は、原料スラリーから溶媒が除去される温度であればよく、120℃以上、150℃以上、150℃超又は180℃以上であり、また、300℃以下、250℃以下又は200℃以下であることが挙げられ、120℃以上300℃以下、120℃以上250℃以下、150℃以上200℃以下、150℃超250℃以下、又は、180℃以上200℃以下であることが例示できる。熱風温度はこの範囲であり、かつ、適度に低いこと（例えば、210℃以下）で、瞬間的に蒸発する溶媒の量を抑制し、残存した溶媒の除去に伴う顆粒粉末を構成する各顆粒粒子における結合剤の拡散がより促進される。これにより、顆粒粒子表面と、顆粒粒子内部との結合剤濃度差がより大きくなりやすく、その結果、得られる成形体の強度が高くなりやすい。

[0072] 排風温度は、上述の出入温度差となる温度であればよく、熱風温度より低く、65℃以上、95℃以上、100℃超又は105℃以上であり、また、

245℃以下、195℃以下、145℃以下又は120℃以下であり、65℃以上245℃以下、65℃以上195℃以下、95℃以上145℃以下、105℃以上145℃以下、又は105℃以上120℃以下であることが例示できる。

[0073] 噴霧乾燥におけるキャリアガスは、例えば、窒素、アルゴン及び空気の群から選ばれる1以上が挙げられ、空気であることが好ましい。

噴霧乾燥における噴霧方法は、原料スラリーが液滴化すれば任意であるが、アトマイザー及びスプレーノズルの少なくともいずれの噴霧方式であればよい。粒子径分布がシャープな顆粒粉末が得られるため、アトマイザーディスクにより原料スラリーを液滴化する噴霧方式が好ましい。

[0074] [成形体、仮焼体及び焼結体の製造方法]

本実施形態の顆粒粉末は、成形体、仮焼体及び焼結体の前駆体として使用することができる。例えば、本実施形態の顆粒粉末を使用する成形体の製造方法として、本実施形態の顆粒粉末を成形する工程、を有する成形体の製造方法に供することができる。

[0075] 本実施形態の顆粒粉末を成形する工程（以下、「成形工程」ともいう。）により、成形体が得られる。成形方法は、公知の成形方法、プレス成形、冷間静水圧プレス処理、射出成形、スリップキャスト及び泥漿鑄込み成形の群から選ばれる1以上が挙げられるが、成形工程における成形方法はプレス成形であることが好ましい。また、プレス成形後、冷間静水圧プレス処理をしてもよい。

[0076] プレス成形の条件は、目的に応じた任意の条件であればよいが、例えば、成形圧力15MPa以上100MPa以下で成形することが挙げられ、成形圧力を印加したまま保持してもよい。これにより本実施形態の顆粒粉末が適度に潰れ、強度の高い成形体を得られやすくなる。この場合の保持時間は5秒以上60秒以下が例示できる。

[0077] 本実施形態の顆粒粉末から得られる成形体は、ハンドリング中のチッピングが生じにくい強度を有していることが好ましい。ハンドリング中の強度の

指標のひとつとして、顆粒粉末 15 ± 0.5 g を直径 25 mm の円柱状金型に充填し、49 MPa の圧力で一軸加圧プレス成形して得られる成形体を測定試料とし、これを、10 kN のロードセルを備えた一般的なオートグラフ（例えば、AGS-10KNX STD 0.5 級、島津製作所社製）を使用して、測定される強度（以下、「チッピング強度」ともいう。）が挙げられる。これにより、顆粒粉末から得られる成形体の欠陥の生じやすさを確認することができる。チッピング強度は、測定試料の円周方向に沿うように直径 1.8 mm の圧子を当て、 0.1 mm/min で荷重を印加した際の最大荷重における圧力を求める。ひとつの成形体について 5 点測定し、得られる平均値をチッピング強度とすればよい。また、その際の圧子の移動距離を「最大歪」とすればよい。最大歪は、成形体の粘り強さを示す指標のひとつである。最大歪が大きいほど、成形体が壊れにくくなる傾向がある。本実施形態の顆粒粉末から得られる成形体の最大歪は、0.05 mm を超え、0.06 mm 以上又は 0.08 mm 以上が好ましい。最大歪の上限として、0.25 mm 以下、0.20 mm 以下、0.16 mm 以下、0.15 mm 以下又は 0.12 mm 以下が挙げられる。本実施形態の顆粒粉末から得られる成形体の最大歪みは、0.05 mm を超え 0.25 mm 以下、0.06 mm 以上 0.20 mm 以下、0.06 mm 以上 0.15 mm 以下、0.08 mm 以上 0.16 mm 以下、又は、0.08 mm 以上 0.12 mm 以下が例示できる。

[0078] 本実施形態の顆粒粉末から得られる成形体の密度は、上述の成形密度と同様な実測密度を有していればよい。

[0079] 本実施形態の顆粒粉末から得られる成形体のチッピング強度は、11 MPa 以上、13 MPa 以上、又は、14 MPa 以上であり、また、25 MPa 以下、18 MPa 以下又は 15 MPa 以下であることが挙げられ、11 MPa 以上 25 MPa 以下、又は 13 MPa 以上 18 MPa 以下であることが例示できる。

[0080] 本実施形態の顆粒粉末から得られる成形体は仮焼体の製造方法に使用することができる。仮焼体は、成形体を仮焼する工程、を有する仮焼体の製造方

法、により得ることができる。仮焼は、成形体が加工に適した強度を有するようになる熱処理、更にはセラミックスの緻密化が進行する温度未満の温度における熱処理であればよく、大気雰囲気、800℃以上1200℃未満、更には1000℃以上1150℃以下で熱処理することが挙げられる。仮焼時間は、仮焼に供する成形体の大きさや、仮焼炉の性能により適宜調整すればよく、例えば、30分以上5時間以下、1時間以上3時間以下が挙げられる。

[0081] 本実施形態の顆粒粉末から得られる成形体、又は、当該焼結体から得られる仮焼体は、焼結体の製造方法に使用することができる。焼結体は、成形体及び仮焼体の少なくともいずれかを焼結する工程、を有する製造方法、により得ることができる。焼結は、セラミックスの緻密化が進行する温度以上の温度における熱処理であればよく、常圧焼結であることが好ましく、大気雰囲気、1200℃以上1700℃以下、更には1400℃以上1550℃以下で熱処理することがより好ましい。焼結時間は、焼結に供する成形体等の大きさや、焼結炉の性能により適宜調整すればよく、例えば、10分以上5時間以下、1時間以上3時間以下が挙げられる。

実施例

[0082] 以下、実施例及び比較例により本開示を具体的に説明する。しかしながら、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0083] (BET比表面積)

BET比表面積は自動比表面積／細孔分布測定装置（装置名：トライスターⅡ 3020、島津製作所製）を用い、JIS R 1626に準じたBET多点法（5点）により測定した。測定に先立ち、粉末試料は大気雰囲気、250℃で1時間以上12時間未満の脱気処理を施し、前処理した。

吸着媒体 : N₂

吸着温度 : -196℃

前処理条件 : 大気雰囲気、250℃で1時間以上の脱気処理

[0084] (平均顆粒径)

平均顆粒径は乾式法により測定される測定した。すなわち、粒度分布計（商品名：MT3100II、マイクロトラック・ベル社製）を用い、以下の条件による顆粒粉末の体積粒子径分布曲線を測定した。得られた累積体積粒子径分布曲線の体積割合が50%に相当する粒子径（メジアン径）をもって平均顆粒径とした。

測定試料 : 顆粒粉末
ジルコニアの屈折率 : 2.17
空気の屈折率 : 1.333
測定時間 : 10秒

[0085] (軽装嵩密度)

顆粒粉末を目開き500 μm の篩を通した。その後、篩を通過した顆粒粉末を高さ35mmの位置から自由落下させることにより、容積100 cm^3 容器に充填した。自由落下は、粉末が100 cm^3 の容器からあふれるのに十分な量を使用した。100 cm^3 の容器の上端面を、すり切り板を用いてすり切り、前記容器からあふれた粉末を除去した。粉末が充填された100 cm^3 の容器の質量を天秤で測定した後、前記容器の質量を差し引くことで、充填された顆粒粉末の質量及び軽装嵩密度を求めた。

[0086] (赤外スペクトル測定)

フーリエ変換赤外分光光度計（装置名、IRXross、島津製作所社製）、及び、試料室一体型一回反射型全反射測定装置（QATR-10、島津製作所社製）により、以下の条件で赤外スペクトルを測定した。

[0087] 分解 : 4 cm^{-1}
積算回数 : 40回
波数範囲 : 4000~1500 cm^{-1}
アポタイズ関数 : SqrTriangle

測定試料とした、顆粒粉末を直径2mmのダイヤモンドプリズムに密着させたものを使用した。

[0088] 得られた赤外スペクトルから以下の式により単位吸光ピーク強度を求めた

。

$$[0089] \quad D_{uni} = (D_1 - D_{ref}) / W$$

上式において、 D_{uni} は単位吸光ピーク強度〔count〕、 D_1 は測定試料の $1730 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ にピークトップを有するピークのピーク強度〔count〕、 D_{ref} は標準試料（TZ-3YS、東ソー社製）の $1730 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ にピークトップを有するピークのピーク強度〔count〕及び、 W は測定試料の結合剤の含有量〔質量%〕である。 $1730 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ にピークトップを有するピークが複数ある場合、ピーク強度が最大となるピークの強度を使用した。

[0090] （顆粒強度）

顆粒強度は、JIS R 1639-5に準じた方法により求めた。すなわち、顆粒粉末を構成する顆粒粒子を10個サンプル抽出した。測定装置（MCT-510、島津製作所製）付属の測長キットを使用し、対物レンズ倍率10倍で抽出した各顆粒粒子の最長長さ及び最短長さを測定し、その平均を顆粒径とみなした（みなし顆粒径）。次いで、各顆粒粒子に以下の条件で圧子を押しながら応力-歪曲線を測定した。

[0091] 圧子 : FLAT200
 試験力 : 30 mN
 負荷速度 : 30 (0.1487 mN/sec)

得られた応力-歪曲線の変曲点から、以下の式により各顆粒粒子の顆粒強度を求め、その平均値をもって顆粒粉末の顆粒強度とした。

$$[0092] \quad CS = 2.48 \times \left[\{ CS_1 / (\pi D_1^2) + CS_2 / (\pi D_2^2) + \dots + CS_{10} / (\pi D_{10}^2) \} / 10 \right]$$

上式において、 CS は顆粒強度〔MPa〕、 CS_1 乃至 CS_{10} は各顆粒粒子の圧縮強度〔mN〕、及び、 D_1 乃至 D_{10} は各顆粒粒子のみなし顆粒径〔 μm 〕である。

[0093] （顆粒圧縮率）

顆粒圧縮率は、顆粒強度と同様な測定方法により得られた応力－歪曲線から、以下の式により求めた。

[0094] 顆粒圧縮率 = 顆粒圧壊時の圧子変位／顆粒径

$$C = \{ (C_1 / D_1 + C_2 / D_2 + \dots + C_{10} / D_{10}) / 10 \} \times 100$$

上式において、Cは顆粒圧縮率 [%]、 C_1 乃至 C_{10} は各顆粒粒子の応力－歪曲線におけるゼロ点（初期位置）から変曲点までの圧子の移動距離 [μm]、及び、 D_1 乃至 D_{10} は各顆粒粒子のみなし顆粒径 [μm]である。

[0095] (チップング強度及び最大歪)

10 kNのロードセルを備えたオートグラフ（装置名：AGS－10KN X STD 0.5級、島津製作所社製）を用いた。顆粒粉末 15 ± 0.5 gを直径25 mmの円柱状金型に充填し、49 MPaの圧力で一軸加圧プレス成形して成形体を得、これを測定試料とした。測定試料の円周方向に沿うように直径1.8 mmの圧子を当て、0.1 mm/minで荷重を印加した際の最大荷重における圧力を求め、5点の平均値をチップング強度とした。また、その際の圧子の移動距離を最大歪とした。

[0096] (成形体密度)

顆粒粉末 15 ± 0.5 gを直径25 mmの円柱状金型に充填し、49 MPaの圧力で一軸加圧プレス成形して成形体を得た。得られた成形体試料の質量を天秤で測定し、また、体積をノギスで測定して寸法から求めた。得られた質量及び体積から実測密度を求め、これを成形体密度とした。

[0097] 実施例 1

アルミナ量が0.05質量%及びイットリウム量が5.5 mol%である、アルミナ含有イットリウム安定化ジルコニアの粉末及び純水を含むスラリー、及び、アルミナ量が0.05質量%及びイットリウム量が2.5 mol%である、アルミナ含有イットリウム安定化ジルコニアの粉末及び純水を含むスラリーを、イットリウム量が4.0 mol%となるように混合し、混合スラリーを得た。混合スラリー中の粉末のBET比表面積は $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$

であった。

[0098] 混合スラリーに、結合剤として2.0質量%のアクリル系バインダー、及び、純水を混合し、固形分濃度（混合スラリー中の粉末の質量割合）が40質量%の乾燥スラリーを得た。ピン型のディスクを備えたアトマイザー式の噴霧乾燥機を使用し、熱風温度（入口温度）200℃、排風温度（出口温度）105℃（出入温度差95℃）で乾燥スラリーを造粒乾燥することによって、結合剤量が2.0質量%、アルミナ量が0.05質量%及びイットリウム量が4.0mol%である、アクリル系バインダー及びアルミナを含有する、イットリウム安定化ジルコニアからなる顆粒粉末を得、これを本実施例の顆粒粉末とした。本実施例の顆粒粉末の軽装嵩密度は1.22 g/cm³、顆粒強度が0.4 MPa及び顆粒圧縮率が6.1%であった。

[0099] 比較例1

熱風温度を150℃及び排風温度を100℃（出入温度差：50℃）として乾燥スラリーを造粒乾燥したこと以外は実施例1と同様な方法により、結合剤量が2.0質量%、アルミナ量が0.05質量%及びイットリウム量が4.0mol%である、アクリル系バインダー及びアルミナを含有する、イットリウム安定化ジルコニアからなる顆粒粉末を得た。本比較例の顆粒粉末は、顆粒強度が0.3 MPa及び顆粒圧縮率が5.5%であった。

[0100] 実施例2

アクリル系バインダーが3.4質量%となるように、混合スラリー、アクリル系バインダー及び純水を混合して乾燥スラリーを得たこと以外は実施例1と同様な方法により、結合剤量が3.4質量%、アルミナ量が0.05質量%及びイットリウム量が4.0mol%である、アクリル系バインダー及びアルミナを含有する、イットリウム安定化ジルコニアからなる顆粒粉末を得、これを本実施例の顆粒粉末とした。本実施例の顆粒粉末の軽装嵩密度は1.28 g/cm³、顆粒強度が0.3 MPa及び顆粒圧縮率が7.9%であった。であった。

[0101] 図1に、本実施例の顆粒粉末のSEM観察図を示す。本実施例の顆粒粉末

は、略球状の形状を有する顆粒粒子に加え、窪みを有する略球状の顆粒粒子、及び、略球状が潰れた形状の顆粒粒子を含んでいた。

[0102] 実施例 3

アクリル系バインダーが 2.0 質量%となるように、混合スラリー、アクリル系バインダー及び純水を混合して乾燥スラリーを得たこと、熱風温度を 220℃及び排風温度を 105℃（出入温度差：115℃）として乾燥スラリーを造粒乾燥したこと以外は実施例 1 と同様な方法により、結合剤量が 2.0 質量%、アルミナ量が 0.05 質量%及びイットリウム量が 4.0 mol%である、アクリル系バインダー及びアルミナを含有する、イットリウム安定化ジルコニアからなる顆粒粉末を得、これを本実施例の顆粒粉末とした。

[0103] 結果を表 1 に示す。

[0104] [表1]

	平均顆粒径 [μm]	単位吸光 ピーク強度 [count]	成形体 密度 [g/cm ³]	チップング 強度 [MPa]	最大歪 [mm]
実施例 1	44	0.032	2.84	17.4	0.08
実施例 2	44	0.035	2.97	14.3	0.09
実施例 3	44	0.029	2.87	13.4	0.07
比較例 1	57	0.021	2.92	10.6	0.05

[0105] 実施例 1 及び比較例 1 は同じ組成を有する。それにもかかわらず、出入温度差が 50℃である比較例 1 に対し、出入温度差が 95℃である実施例 1 はチップング強度が高く、実施例ではハンドリング中の欠陥が生じにくい成形体を得られることが確認できた。更に、実施例 1 の顆粒粉末は、比較例 1 の顆粒粉末と比べて最大歪が大きく、プレス成形による潰れ性の高い顆粒粉末であることが確認できた。また、結合剤の含有量の多い実施例 2 の顆粒粉末は、実施例 1 と比べて、成形体密度が高くなることが確認できた。また、実施例 3 と比べて熱風温度の低い実施例 1 では、チップング強度がより高くなることが確認できた。

[0106] 実施例 4

アルミナ量が 0.25 質量%及びイットリア量が 3.0 mol%である、アルミナ含有イットリア安定化ジルコニア粉末と純水と混合して混合スラリーを得た。アクリル系バインダーが 5.0 質量%となるように、混合スラリー、アクリル系バインダー及び純水を混合して固形分濃度が 48%である乾燥スラリーを得たこと、並びに、熱風温度を 185℃及び排風温度を 125℃（出入温度差：60℃）として乾燥スラリーを造粒乾燥したこと以外は実施例 1 と同様な方法により、結合剤量が 5.0 質量%、アルミナ量が 0.25 質量%及びイットリウム量が 3.0 mol%である、アクリル系バインダー及びアルミナを含有する、イットリウム安定化ジルコニアからなる顆粒粉末を得、これを本実施例の顆粒粉末とした。

[0107] 本実施例の顆粒粉末は、平均顆粒径が 42 μm であり、単位吸光ピーク強度が 0.038 count、顆粒強度が 0.5 MPa 及び顆粒圧縮率が 13.2%であった。

[0108] 実施例 5

アルミナ量が 0.05 質量%及びイットリウム量が 3.0 mol%である、アルミナ含有イットリウム安定化ジルコニアの粉末を純水に混合し、スラリーを得た。得られたスラリー中の粉末の BET 比表面積は 12.8 m^2/g であった。

[0109] 得られたスラリーに、2.0 質量%のアクリル系バインダー、及び、純水を混合し、固形分濃度が 40 質量%の乾燥スラリーを得たこと以外は実施例 1 と同様な方法で、結合剤量が 2.0 質量%、アルミナ量が 0.05 質量%及びイットリウム量が 3.0 mol%である、アクリル系バインダー及びアルミナを含有する、イットリウム安定化ジルコニアからなる顆粒粉末を得、これを本実施例の顆粒粉末とした。

[0110] 本実施例の顆粒粉末は、平均顆粒径が 45 μm であり、単位吸光ピーク強度が 0.028 count であった。

[0111] また、本実施例の顆粒粉末の成形体密度及び最大歪は実施例 1 と同程度で

あり、それぞれ、 2.85 g/cm^3 及び 0.07 mm であった。

[0112] 実施例 6

アルミナ量が 0.05 質量%及びイットリウム量が $5.5 \text{ mol\%}$ である、アルミナ含有イットリウム安定化ジルコニアの粉末を純水に混合し、スラリーを得た。得られたスラリー中の粉末のBET比表面積は $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0113] 得られたスラリーに、 2.0 質量%のアクリル系バインダー、及び、純水を混合し、固形分濃度が 40 質量%の乾燥スラリーを得たこと以外は実施例1と同様な方法で、結合剤量が 2.0 質量%、アルミナ量が 0.05 質量%及びイットリウム量が $5.5 \text{ mol\%}$ である、アクリル系バインダー及びアルミナを含有する、イットリウム安定化ジルコニアからなる顆粒粉末を得、これを本実施例の顆粒粉末とした。

[0114] 本実施例の顆粒粉末は、平均顆粒径が $43 \mu\text{m}$ であり、単位吸光ピーク強度が 0.029 count 、顆粒強度が 0.3 MPa 及び顆粒圧縮率が 6.5% であった。

[0115] また、本実施例の顆粒粉末の成形体密度及び最大歪は実施例1と同程度であり、それぞれ、 2.84 g/cm^3 及び 0.07 mm であった。

[0116] 実施例 7

アルミナ量が 0.25 質量%、イットリウム量が $3.0 \text{ mol\%}$ である、アルミナ含有イットリウム安定化ジルコニアの粉末（製品名：3YSE、東ソー社製）及び黒色顔料としてCo-Al-Fe-Zn複合酸化物を純水に混合し、スラリーを得た。

[0117] 得られたスラリーに、 5.0 質量%のアクリル系バインダー、及び、純水を混合し、固形分濃度が 48 質量%の乾燥スラリーを得たこと、並びに、熱風温度 210°C 、排風温度 110°C （出入温度差 100°C ）で乾燥スラリーを造粒乾燥したこと以外は実施例1と同様な方法で、結合剤量が 5.0 質量%、アルミナ量が 0.25 質量%及びイットリウム量が $3.0 \text{ mol\%}$ である、アクリル系バインダー、アルミナ及びCo-Al-Fe-Zn複合酸化

物を含有する、イットリウム安定化ジルコニアからなる顆粒粉末を得、これを本実施例の顆粒粉末とした。本実施例の顆粒粉末は、平均顆粒径が $42\mu\text{m}$ であり、単位吸光ピーク強度が 0.035count 、顆粒強度が 0.5MPa 及び顆粒圧縮率が 11.5% であった。

[0118] また、本実施例の顆粒粉末は、チップング強度が 14.9MPa 、最大歪が 0.15mm であり、結合剤量が多くなることで歪やすくなることが確認できた。

[0119] 令和5年8月10日に出願された日本国特許出願2023-131187号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本開示の明細書の開示として、取り入れる。

請求の範囲

- [請求項1] セラミックスの粉末、及び、結合剤を含み、なおかつ、結合剤の質量あたりの赤外スペクトルにおける $1730 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ にピークトップを有する吸光ピーク強度が 0.023 count 以上である、セラミックスの顆粒粉末。
- [請求項2] 前記セラミックスがジルコニアである、請求項1に記載の顆粒粉末。
- [請求項3] 前記ジルコニアが安定化元素含有ジルコニアである、請求項2に記載の顆粒粉末。
- [請求項4] 前記安定化元素がイットリウム、マグネシウム、カルシウム、セリウム及びエルビウムの群から選ばれる1以上である、請求項3に記載の顆粒粉末。
- [請求項5] 前記結合剤が、ポリビニルピロリドン系樹脂及びアクリル系樹脂の少なくともいずれかである、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の顆粒粉末。
- [請求項6] 前記結合剤の含有量が $0.1 \text{ 質量}\%$ 以上 $8 \text{ 質量}\%$ 以下である、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の顆粒粉末。
- [請求項7] 軽装嵩密度が 1.10 g/cm^3 以上である、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の顆粒粉末。
- [請求項8] 前記顆粒粉末 $15 \pm 0.5 \text{ g}$ を直径 25 mm の円柱状金型に充填し、圧力 49 MPa でプレス成形したときの実測密度が 2.70 g/cm^3 以上である、請求項1乃至7のいずれか一項に記載の顆粒粉末。
- [請求項9] セラミックスの粉末、結合剤及び溶媒を含むスラリーを、熱風温度と排風温度の差を 55°C 以上として噴霧乾燥する工程、を有する請求項1乃至8のいずれか一項に記載の顆粒粉末の製造方法。
- [請求項10] 前記熱風温度が 300°C 以下である、請求項9に記載の製造方法。
- [請求項11] 請求項1乃至8のいずれか一項に記載の顆粒粉末を使用する成形体の製造方法。

- [請求項12] 請求項 1 1 に記載の成形体を使用する仮焼体の製造方法。
- [請求項13] 請求項 1 1 に記載の成形体、又は、請求項 1 2 に記載の仮焼体を使用する焼結体の製造方法。