

# ● カラージルコニア焼結体の開発

東京研究所 新材料・無機分野 セラミックスG

永山 仁士  
工藤 正行  
篠崎 直樹  
山下 勲  
津久間孝次

## 1. 緒 言

ジルコニア焼結体、特に正方晶ジルコニア焼結体はその高い強度と鏡面研磨後の表面光沢の美しさから、時計バンドやアクセサリ等の装飾性の高い部材に用いられており、黒や黒に近い色が高級感を呈すために特に好まれている。

最近ではこれらの用途に加え、高級建材、各種構造部材等の機械部材、電子部品基板等のセラミックス電子部材、携帯電話、モバイル家電製品等の外装部材等への適用と、その用途は広がりを見せている。こうした広がる用途において、従来から知られている黒色系以外の様々な色調を有するジルコニア焼結体が強く望まれている。

青色、緑色、黄色等<sup>1)~4)</sup> 原色系の色調を呈したジルコニアに関しては報告があるもの、パラエティに富む中間色に関する報告は少ない。そこで、表面を鏡面研磨することにより真珠調の光沢を示す特質を維持したまま、豊かな色合いを呈する各種色調のジルコニアを開発した。

又、ジルコニアは単結晶として宝飾品に用いられ、ダイヤモンドに似た光沢感と透明感が好まれてきた。一方、焼結体は多結晶体であるため、透明感を出すことは従来不可能と考えられていたが、最近我々は、単結晶に匹敵する透明感をもつ焼結体を開発し、着色化も可能にした。焼結体では形状並びに着色の自由度が大幅に増すので、新たな装飾製品への可能性が期待できる。

本稿では、カラージルコニアの多色化と透明ジルコニアの着色について技術概要を紹介する。

## 2. 実 験

### [1] 試料作製方法

カラージルコニアの多色化には、着色剤として市販無機顔料<sup>5)</sup> 並びに遷移金属酸化物・希土類金属酸化物粉末等(表1)を用いた。3mol%イットリア含有

ジルコニア粉末(3YSE 東ソー製)に着色剤を添加し、湿式ボールミルで混合して出発原料とした。

成形は金型プレス(圧力50MPa)と冷間静水圧プレス(CIP)(圧力200MPa)を用いて行った。焼結は大気中1400℃、保持時間2時間の条件で行った。

透明ジルコニアの出発原料として8mol%イットリア含有ジルコニア粉末(8Y 東ソー製)を用い、着色剤を混合した粉末を1300~1400℃で焼結した後、アルゴンガスによる熱間静水圧プレス(HIP)により高密度化した<sup>6)</sup>。

### [2] 評価方法

色の評価は、JISZ8722に準拠し、D65光源、10°視野角の条件において色差計(カラーアナライザーTC-1800MK-II、東京電色社製)を用いて行い、L\*a\*b\*表色系(図1)によって表現した。L\*は明度であり、L\*=100は白色、L\*=0は黒色である。a\*、b\*は色相・色彩であり、a\*=60は赤色、a\*=-60は緑色を表す。b\*=60は黄色、b\*=-60は青色を表す。

透過率は鏡面研磨した厚さ1mmの試料を用い、分光光度計(日本分光製 V-650)で波長200~800nmの範囲で測定した。

表1 市販無機着色剤

着色剤	色	組成
ジルコン系	サーモンピンク	ZrSiO <sub>4</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	トルコブルー	ZrSiO <sub>4</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	グレー	ZrSiO <sub>4</sub> -NiO-CoO
	イエロー	ZrSiO <sub>4</sub> -Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
アルミナ・スピネル系	コバルトブルー	CoO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	ピンク	MnO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
遷移金属酸化物	グリーン	NiO
	ブルー	CoO
	黄~黒	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
希土類金属酸化物	パープル	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	ピンク	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	オレンジ	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
白色酸化物	白	TiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub>

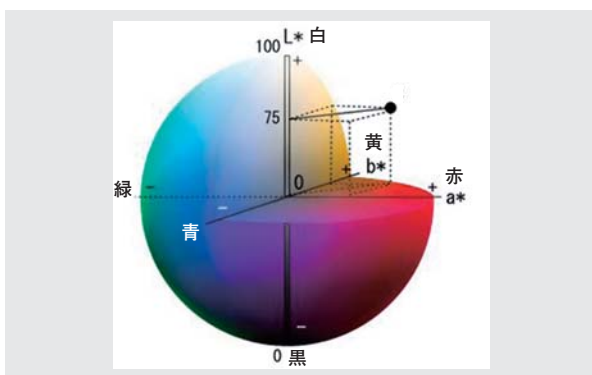


図1 L\*a\*b\*表色系

### 3. 結果

#### [1] カラージルコニアの多色化

多色化にあたって、様々な中間色を得る指針として色彩学でよく知られている混色の原理①、②を採用した。

- ①減法混色法 絵の具を混ぜたときと同じように色  
が変化し、すべての色を混ぜると黒  
になるという方法<sup>7)</sup> (図2)。
- ②明度調整法 絵の具の色を薄めるとき濃度ではな  
く、白を足して薄める方法。

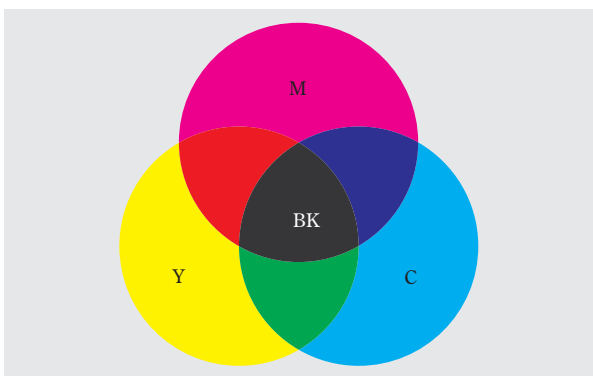


図2 減法混色法

これらの方法を検証しながら、表1の顔料を複数添加して、30色以上のカラージルコニアサンプルを作製した。

得られた総合色見本を図3に示す。減法混色法は例えば、オレンジ、グレー、グリーンの発色に、明度調整法は例えば、ライトブルー、ライトグレーの発色に有効に適用できることがわかった。

#### [2] 作製上の課題/対策

実際のサンプル作製においては、斑点状の色ムラの問題がいくつか発生した。着色顔料はジルコニア焼結体中に粒子として分散しており、粒子が凝集し分散性が悪い場合、斑点状の色ムラとなると考えられる。斑点が多数見られた試料とまったく見られなかった試料について、顔料成分の分散状態を調べたEPMA分析結果を図4に示す。顔料粒子の凝集が斑点の原因であることが明らかであり、凝集は粉末の混合粉碎条件を精査すれば解決できることがわかった。

#### [3] 透明ジルコニアの着色

着色剤を添加して作製したサンプルの写真を図5に、透過率曲線の一例を図6に示す。希土類を添加することによって、特定波長の可視光吸収が観察されるが、光沢のある透明感は申し分ない。

#### [4] 透明ジルコニアの物性評価

透明ジルコニアの物理的・機械的性質を評価した。結果をガラス、単結晶等透明材料と比較して表2に示す。屈折率2を超える高い屈折率と比誘電率28という高い誘電率が他の透明材料にない最大の特徴であることがわかった。又、機械的性質もガラスより優れている。これら機能を活かした光学製品を生み出すためには、透明性のさらなる向上（ヘーズ率の低減）が必要と考えている。

表2 透明ジルコニアの物性

物 性	透明ジルコニア	石英ガラス	サファイア
直線透過率 % (厚さ1mm)	73	94	86
ヘーズ率 % (厚さ1mm)	1.5	0.3	0.5
屈折率 $n_D$ 589nm	2.20	1.46	1.78
比誘電率	28	3.8	8.5
破壊靱性 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$	1.7	0.7	3.5
曲げ強度 MPa	250~400	60~80	350~450
ピッカース硬度 Hv	1200	700	1800

サンプル	写真	TZR001	TZR002	TZR003	TZR004	TZ0001	TZ0002	TZ0001	TZ0002	TZ0001	TZ0002	TZ0001	TZ0002	TZ0001	TZ0002	TZ0001	TZ0002	TZ0001	TZ0002	TZ0001	TZ0002	TZ0001	TZ0002		
<b>L*a*b*表色系</b>	色																								
	L*	73.9	81.86	78.7	75.11	70.58	74.4	78.4	74.4	70.58	74.4	78.4	74.4	70.58	74.4	78.4	74.4	70.58	74.4	78.4	74.4	70.58	74.4	83.49	
	a*	9.62	6.66	3.74	1.4	7.24	3.93	-8.99	3.93	7.24	3.93	-8.99	3.93	7.24	3.93	-8.99	3.93	7.24	3.93	-8.99	3.93	7.24	3.93	-8.99	-3.29
	b*	-2.59	-2.03	15.36	14.56	55.74	35.23	29.38	35.23	55.74	35.23	29.38	35.23	55.74	35.23	29.38	35.23	55.74	35.23	29.38	35.23	55.74	35.23	29.38	10.01
<b>サンプル</b>	写真																								
	L*	41.03	49.6	74.82	30.52	55.03	41.33	51.04	41.33	55.03	41.33	51.04	41.33	55.03	41.33	51.04	41.33	55.03	41.33	51.04	41.33	55.03	41.33	51.04	56.56
	a*	5.78	14.97	7.07	18.79	7.01	2.14	-6.73	2.14	7.01	2.14	-6.73	2.14	7.01	2.14	-6.73	2.14	7.01	2.14	-6.73	2.14	7.01	2.14	-6.73	-15.65
	b*	-5.04	-6.87	-10.69	-51.15	-41.59	-25.64	-13.74	-25.64	-41.59	-25.64	-13.74	-25.64	-41.59	-25.64	-13.74	-25.64	-41.59	-25.64	-13.74	-25.64	-41.59	-25.64	-13.74	-14.5
<b>サンプル</b>	写真																								
	L*	45.52	47.78	61.8	71.22	58.59	65.32	55.82	65.32	58.59	65.32	55.82	65.32	58.59	65.32	55.82	65.32	58.59	65.32	55.82	65.32	58.59	65.32	55.82	65.98
	a*	-19.98	-26.82	-19.77	-9.76	0.93	-0.4	-2.36	-0.4	0.93	-0.4	-2.36	-0.4	0.93	-0.4	-2.36	-0.4	0.93	-0.4	-2.36	-0.4	0.93	-0.4	-2.36	2.49
	b*	-0.72	28.28	13.03	-2.1	12.27	13.84	7.18	13.84	12.27	13.84	7.18	13.84	12.27	13.84	7.18	13.84	12.27	13.84	7.18	13.84	12.27	13.84	7.18	-9.16
<b>サンプル</b>	写真																								
	L*	12.75	0.01	85.42	92.66	0.05	-0.33	1.36	0.01	85.42	92.66	0.05	-0.33	1.36	0.01	85.42	92.66	0.05	-0.33	1.36	0.01	85.42	92.66	0.05	-0.33
	a*	11.98	0.05	-0.55	-0.33	0.01	1.36	0.05	-0.33	0.01	1.36	0.05	-0.33	0.01	1.36	0.05	-0.33	0.01	1.36	0.05	-0.33	0.01	1.36	0.05	-0.33
	b*	19.9	0.01	0.76	1.36	0.01	1.36	0.01	1.36	0.01	1.36	0.01	1.36	0.01	1.36	0.01	1.36	0.01	1.36	0.01	1.36	0.01	1.36	0.01	1.36

図3 カラージルコニア総合色見本

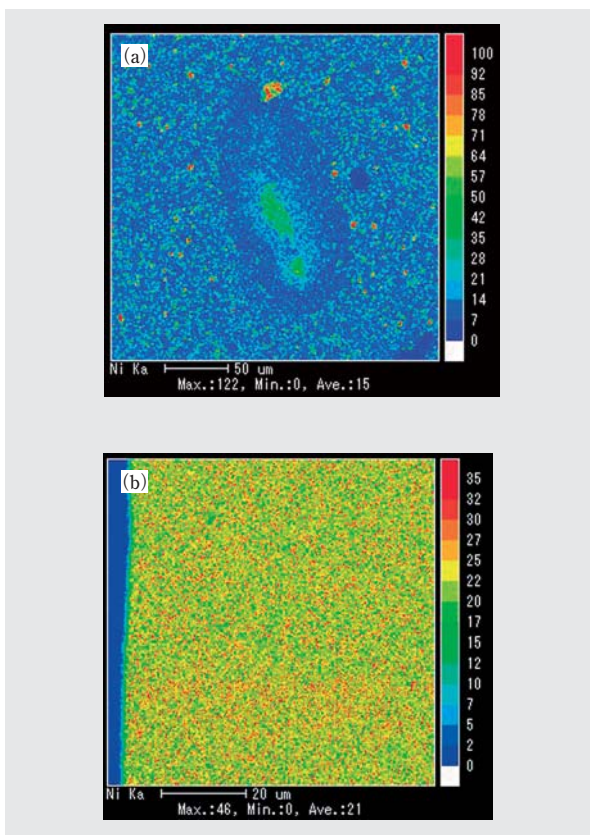


図4 顔料添加ジルコニア焼結体のSEM・EPMA像  
(a) 斑点有 (顔料成分の分布像)  
(b) 斑点無 (顔料成分の分布像)

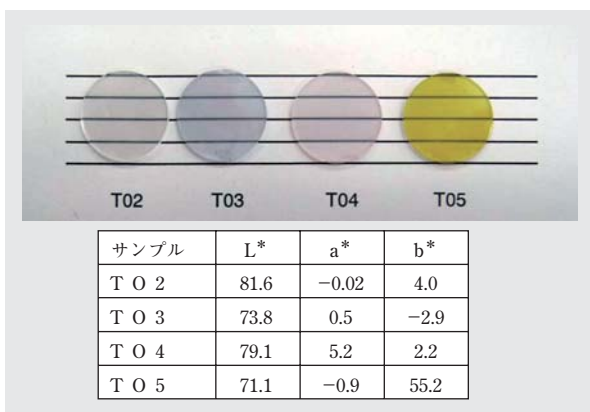


図5 透明カラージルコニア

#### 4. まとめ

カラージルコニアの多色化技術を開発し、総合色見本を作製した。又、透明ジルコニアの着色技術を開発し、他に類のないカラーセラミックスを可能にした。

今後の課題として、カラージルコニアの多色化では赤色系が不足しており、開発が必要である。透明カラージルコニアでは色の種類を増やすと同時に、焼結体でしか実現できない大型化、2色接合、色のグラディ

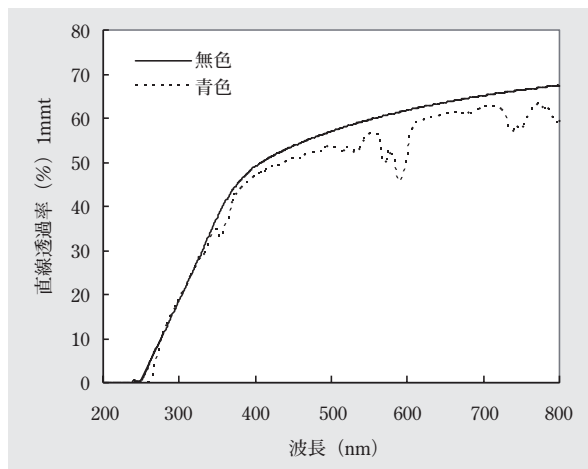


図6 透明カラージルコニアの透過率曲線

エーション等の可能性を把握する必要がある。

#### 参考文献

- 1) 特開昭59-105055号公報
- 2) 特開2005-289721号公報
- 3) 特開平4-114964号公報
- 4) 特開平3-28161号公報
- 5) 特開2007-246384号公報
- 6) 大塚 淳、セラミックス、11、34 (1999)
- 7) 城 一夫、色のしくみ、新星出版、112