真空ホットプレス法による透光性 Y_2O_3 の作製とそのスペクトル特性に及ぼす LiF 添加の影響

真島一彦 新見徳一[†] 渡辺雅信[†]
勝山 茂 永井 宏

大阪大学工学部材料物性工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 10 (1993), pp. 1221-1226

Effect of LiF Addition on the Preparation of Transparent Y_2O_3 by Vacuum Hot Pressing Method

Kazuhiko Majima, Norikazu Niimi, Masanobu Watanabe,
Shigeru Katsuyama and Hiroshi Nagai

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita

In the present work, the preparation of transparent yttria ceramics by vacuum hot pressing was investigated, using yttria powder whose mean diameter is 0.88 μm and whose purity is higher than 99.9%.

Transparent yttria ceramics were fabricated by vacuum hot pressing with small additions of LiF (~ 1 mass%). Hot pressing temperature and pressure were kept at 1573 K and 44 MPa, respectively. The processed samples were observed to have transparencies up to 78% at 644 nm frequency and over 80% in the range of 860 nm-6 μm .

(Received July 6, 1992)

Keywords: transparent Y_2O_3 , vacuum hot pressing, LiF addition, stepwise pressing, spectroscopic property

I. 緒 言

透光性材料として、長い間ガラスがその主役を担ってきたが、透光性 Al_2O_3 ⁽¹⁾が開発されて以来、その他のセラミックス、例えば、 MgO ⁽²⁾⁻⁽⁵⁾あるいは ZrO_2 ⁽⁶⁾⁽⁷⁾等にも透光性を有するものが開発され、高温、高压等の苛酷な条件が要求される透光性材料として使用されている。本実験で取り上げた Y_2O_3 は化学的に安定した希土類酸化物中、最高の融点 2688 K⁽⁸⁾を有しており、例えば、上記の Al_2O_3 に比し、融点および化学安定性において優れている。したがって、より高い耐熱、耐食性が要求される高压ナトリウム放電灯の発光管あるいは耐熱性光透過窓材としての応用が期待されている。

透光性 Y_2O_3 の作製に関してもこれまで種々検討されており、それらを大別すると次の2つに分類される。その(1)は常圧焼結法によるものであり、その(2)は真空中で行うホットプレス(以下、VHP と記す。)等特殊な方法によるものである。その(1)の常圧焼結によるものはさらに Y_2O_3 を単体で焼結するものと、焼結助材を配合するものにわけられる。

Y_2O_3 単体を常圧焼結する方法により透光性が得られたとする報告⁽⁹⁾があるが、その場合には、約 2573 K での高温焼結および 980 MPa の成形圧力が必要とされている。

焼結助材を配合する方法として、まずあげられるのは ThO_2 を添加する方法⁽¹⁰⁾であるが、この場合には ThO_2 が放射性物質であり、取扱いに制限を受け、かつ ThO_2 を配合した焼結体は高温のアルカリ蒸気によって黒色となり、透光性をなくす等問題も多い。この他最近、 BeO を添加する方法⁽¹¹⁾が報告されているが、この場合にも 2473 K の高温度を必要としている。その(2)の VHP による作製の場合にも、まず純 Y_2O_3 を VHP する方法が考えられる。これまでにも、純 Y_2O_3 を VHP し、2~6 μm の波長域で透光性が得られたという報告⁽¹²⁾があるので、著者らもこれを参考にして黒鉛ダイスを使用し、 $1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33 \times 10^{-3}$ Pa の真空中、1773 K, 98 MPa での VHP を試みた。その結果、満足な透光性は得られず、かつ使用したアルミナ管が 1773 K という高温度と $1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33 \times 10^{-3}$ Pa の高真空には耐えられず変形することが確かめられた。このような現象は 1673 K 以上の温度になると時として生じることが認められたことから、通常よく使用されるアルミナ管を用い、真空中でホットプレスを行う場合には、1673 K 以下の温度が望ましいと考えられる。

ホットプレスの温度を低くして行う方法として各種の焼結助材を用いる方法が試みられている。透明 Y_2O_3 を作製する場合にも、 Y_2O_3 粉末に 3~5% の LiF を添加し、 6.65×10^{-3} Pa 程度の真空中、79~82 MPa の圧力下でホットフォーミングする方法が報告⁽¹³⁾されている。この場合には確かに 1223 K という低温度ではあるが、172.8 ks(48時間)という長時間を要して

[†] 大阪大学大学院生

Table 1 The chemical composition (mass%) of yttria powder used in this experiment.

La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
<0.001	<0.0005	<0.0003	<0.0003	<0.001	<0.001	<0.003	<0.003	<0.005	<0.005	<0.005	<0.0005	<0.005	<0.0005	>99.9

おり、また通常の VHP によく使用される黒鉛ダイスには、上記の圧力 79~82 MPa は少し高すぎるように思われる。以上のようなことを踏まえた上で、本実験では、焼結助材として LiF を使用し、VHP の条件を温度：1573 K、時間：3.6 ks、最高圧力：44 MPa、真空度 $1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33 \times 10^{-3}$ Pa とし、低温、低压、短時間での VHP による透明 Y₂O₃ の作製を主に LiF の添加量および加圧方法を変化させて検討した。

II. 実 験 方 法

本実験には信越化学工業製 Y₂O₃-SU 粉末を使用した。その純度は 99.9% 以上であり、化学分析値は Table 1 に示すとおりである。また 1 次粒子の平均粒径は数 10 nm であり、2 次粒子の平均粒径は 0.88 μm (光透過法による。) である。この粉末に和光純薬製、純度 99.9% 以上の LiF 粉末 (-70 メッシュ) を 0.5~3.0 mass% 添加し、めのう乳鉢を用いて 1.8 ks 手混合した後、内径 15 mm、外径 33 mm、高さ 45 mm の黒鉛ダイス (パンチ棒も黒鉛製) に装入し、まず室温において 49 MPa で圧粉した。この時高温での黒鉛による Y₂O₃ の還元を防ぐため、50 μm の W フィルムを挿入した。以上のようにして得られた黒鉛ダイス一式を VHP 装置に装填し、 $1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33 \times 10^{-3}$ Pa の真空にした後、室温から 873 K までは約 138.9 K/ks (500 K/h)、873~1273 K までは約 111.1 K/ks (400 K/h)、1273~1573 K までは約 69.4 K/ks (250 K/h) の昇温速度のもとで最高温度 1573 K まで加熱した。加圧の仕方は後述の実験結果のところで詳しく説明するが、最高圧力の 44

MPa を一気に負荷する方法あるいは 44 MPa まで段階的に圧力を増加する方法の 2 種類の負荷方法を採用した。上記のようにして得られた試料の出来上り厚さは約 2.5 mm であった。これにダイヤモンド研磨を施し、試料厚さを 1 mm とした後、アンリツ製 (NL-93A) 装置を使用して、透光度の測定を行った。なお、各試料間での透過率を比較する場合には、波長を

Fig. 2 Schematic diagram showing the relationship between vacuum hot pressing temperature and pressure for the stepwise loading method.

Fig. 1 SEM fractographs of vacuum hot pressed Y₂O₃ specimen. The pressure of 44 MPa was applied rapidly at 1573 K and kept during isothermal holding at 1573 K for 3.6 ks. 3.0 mass% LiF was added.

0.644 μm 一定とし、また透過率の波長依存性を調べる場合には、波長を 0.200 μm から 25 μm まで変化させて測定した。

Ⅲ. 実験結果および考察

1. 一段加圧法

まず、LiF の添加量を 3.0 mass% とし、昇温過程の 1573 K に達した段階で、最高圧力の 44 MPa を一気に加圧し、その温度で 3.6 ks 保持した場合の透光度についての検討を行った。その結果、この場合の透光度は 20% と低くなることが確かめられた。

Fig. 1 には、上記のように 1573 K に達した時点で 44 MPa

を一気に加圧した試料の組織を示す。Fig. 1(a) より明らかなように、結晶粒は平均 3~4 μm 位のほぼ均一な結晶粒から成り立っていることがわかる。この点では、透光性には好都合であるが、これを拡大した Fig. 1(b) を見ると、矢印で示す個所に異物が存在することがわかる。この異物を EPMA により分析したところ、F (フッ素) に富んでいることが確かめられたことから、VHP 後も LiF が残留していたものと考えられる。

2. 多段加圧法

次にこれ等のことを踏まえた上で、加圧の仕方を段階的にした場合の効果についての検討を行った。加圧の仕方は Fig. 2 に示す通りである。3.0 mass% の LiF を添加した試料に関し、

Fig. 3 SEM fractographs of Y_2O_3 specimen vacuum hot pressed under the condition shown in Fig. 2. 3.0 mass% LiF was added. (a) and (b) the edge region, and (c) and (d) the center region. (b) and (d) are the enlarged images of (a) and (c), respectively.

Fig. 4 Relationship between transmittance and adding amount of LiF for the Y_2O_3 specimen vacuum hot pressed under the condition shown in Fig. 2.

Fig. 2 に示すような段階的な加圧方法により VHP を施した結果、透光度が周辺部では 58%，中心部では 24% となり、1573 K で一気に加圧処理を施した既述の結果に比較して大幅に改善されていることが確かめられた。なお、この場合の破面写真は Fig. 3 に示す通りである。Fig. 3(a), (b) に示すように周辺部には LiF の残留は認められず、かつ結晶粒の大きさも平均 $3\sim 4\ \mu m$ の均一粒であり、透光度が向上したことの裏付けとなっている。また(c)および(d)に示す中心部にも LiF の残留は認められないが、異常に成長した結晶粒が観察される。これが上記のように周辺部に比較して中心部で透光度が低くなっている原因となっているものと解される。

Fig. 4 には、透光度に及ぼす LiF 添加量の影響を 0.5～3

mass% まで変えて検討した結果を示す。なお、加圧する方法は上述のような結果を参考にして、段階的に加圧する方法を採用した。得られた焼結体の嵩密度は LiF の添加量の多少にかかわらず、いずれも理論値の 99.5% 以上であった。図中の曲線より、LiF の添加量がいずれの場合とも、○印で示す周辺部の方が●印で示す中心部より透光度が高くなっており、また添加量が 1.0 mass% で最高の透光度が得られることが明らかであるが、この場合にも、周辺部の透光度が 78% であるのに対し、中心部の透光度は 59% と低くなっていることがわかる。なお、LiF 添加量が 0.5 mass% の試料に関する中心部の透光度は測定不可能であったが、その原因は Fig. 5 に示す破面の観察結果から理解される。即ち、0.5 mass% の LiF を添加した試料の破面中心部では Fig. 5(a) およびこれを拡大した(b)に示されるように、結晶粒の平均粒径が約 $1\ \mu m$ と非常に細かくなっていることがわかる。したがって、LiF 添加量が 0.5 mass% の試料では、あたかも液相焼結のような現象は殆ど認められず、透光度の改善がなされなかったものと考えられる。

これより LiF の添加量を増加した試料では、結晶粒が成長するが、得られた試料の透明領域における粒径は LiF の添加量には関係なく $3\sim 4\ \mu m$ であったことを付言しておく。

Fig. 6 には 1 mass% の LiF を添加した試料の破面中心部を観察した結果を示す。全般的には、Fig. 6(a) を拡大した Fig. 6(b) に示されるように、平均粒径 $3\sim 4\ \mu m$ の均一な結晶粒から成り立っているが、場所によっては Fig. 6(a) 中の矢印で示す箇所に他の部分より大きく成長した結晶粒が存在していることがわかる。

以上のようなことから、本実験で採用したような実験条件のもとでは、LiF の添加量は 1.0 mass% で最高となるが、この場合でも、中心部では周辺部ほど透光度は上昇していないことが問題であり、今後の検討課題であるが、本試料を 1 mm 厚さまで研磨処理した試料の外観を示す Fig. 7 から明らかなよ

Fig. 5 SEM fractographs for the center region of the Y_2O_3 specimen vacuum hot pressed under the condition shown in Fig. 2. 0.5 mass% LiF was added.

Fig. 6 SEM fractographs for the center region of the Y_2O_3 specimen vacuum hot pressed under the condition shown in Fig. 2. 1.0 mass%LiF was added.

Fig. 7 Photograph showing the transparency for the polished Y_2O_3 specimen of 1.0 mm thick, vacuum hot pressed under the condition shown in Fig. 2. 1.0 mass%LiF was added.

うに、今回得られたものでも試料裏側にある文字 Y_2O_3 が十分に読み取れることがわかる。

ここで Y_2O_3 がほぼ球であると仮定し、LiF を 1 mass% 添加した場合の状態について検討すると以下ようになる。

Y_2O_3 粉末の平均粒径を D μm 、密度を ρ (Mg/m^3)、LiF の密度を ρ' (Mg/m^3) とし、LiF が Y_2O_3 粉末の表面を t μm の厚さで取り囲んだとする。今、100 g の試料を考えると、この中に Y_2O_3 粉末が 99 g、LiF 粉末が 1 g 含まれることになる。 Y_2O_3 粉末 1 個の体積は $\pi D^3/6$ であるので、 Y_2O_3 粉末の個数は $N=99/(\pi D^3\rho/6)$ となる。また Y_2O_3 粉末の表面積は πD^2 であるので、 $t \cdot \pi D^2 \cdot N \cdot \rho' = 1$ が成立する。上式に $D=0.88$ μm 、 $\rho=4.84$ Mg/m^3 、 $\rho'=2.64$ Mg/m^3 を代入すると $t \approx 2.7 \times 10^{-3}$

$\mu\text{m}=2.7$ nm となる。LiF は立方晶系の食塩型構造を有し、その格子定数は $a=0.40173$ nm⁽¹⁴⁾ である。したがって、1 mass% の LiF が理想的に(均質に) Y_2O_3 粉末の表面に行きわたったとすると、 Y_2O_3 粉末の表面に約 7 原子層の LiF が存在することになる。焼結に対する LiF の有効量が 1/2 程度と仮定すると粉末表面を覆う LiF の平均厚さは約 3 層となり、妥当な値となっている。したがって、計算上からも 1 mass% の LiF 添加の有効性が認められる。

Fig. 8 および Fig. 9 には、Fig. 7 と同様、1 mm 厚さまで研磨処理した LiF を 1 mass% 添加した試料に関し、透光度の波長依存性を測定した結果を示す。波長の短い領域から透光度を測定した結果、波長が長くなるに従い、透光度は上昇し、約 0.64 μm で透光度 78% に、0.86 μm で最高の 82% に達する。これより波長が長くなっても、約 6 μm までの長い波長領域に

Fig. 8 Transmission spectra between the wavelength from 0.2 μm to 2.5 μm for the polished Y_2O_3 specimen of 1.0 μm thick, vacuum hot pressed under the condition shown in Fig. 2. 1.0 mass%LiF was added.

Fig. 9 Transmission spectra between the wavelength from 2.5 μm to 25 μm for the polished Y_2O_3 specimen of 1.0 μm thick, vacuum hot pressed under the condition shown in Fig. 2. 1.0 mass%LiF was added.

において82%の透光度が保たれている。波長が約6 μm より長くなると透光度は低下し始め約10 μm で0%となる。上記のような実験結果から、今回得られた Y_2O_3 は紫外吸収端0.24 μm 、赤外吸収端10 μm を示し、可視光域(0.38~0.77 μm)には吸収端のない理想的な透光度の波長依存性を有していることが確かめられた。

今後さらに検討すべき課題は多いが、以上のような実験結果から、多段式真空ホットプレス法によりかなり低温度で透明 Y_2O_3 焼結体が得られることが確かめられた。

IV. 結 言

本実験で得られた結果を要約すると以下ようになる。

(1) 加圧方法として、一気に負荷すると、特に試料中心部にLiFが残留し、透光度を低下させた。これに対し、圧力を段階的に負荷すると、中心部に存在するLiFが順次、周辺部に押

し出され、透光性の上昇が図られることが確かめられた。

(2) LiF添加量を0.5~3 mass%まで変えて添加し、透光度を与える影響を調べた結果、1 mass%添加で最適となることが確かめられた。これより多くなると、中心部で結晶粒が粗大化する傾向にあることが認められた。一方、少なくすると、結晶粒の大きさは均一であるが、焼結が不十分となることが確かめられた。

(3) 以上のような組織に影響されて、透光度は周辺部では高く、中心部では低くなる傾向にあった。なお、最適量の1 mass%のLiFを添加した試料の透光度は周辺部で78%、中心部で59%となることおよび紫外吸収端0.24 μm 、赤外吸収端は10 μm となることが確かめられた。

文 献

- (1) R. L. Coble: U. S. Patent No. 3026210.
- (2) G. D. Miles, R. A. J. Sambell, J. Rutherford and G. W. Stephenson: Trans. British Ceram. Soc., **66**(1967), 319.
- (3) R. W. Rice: J. Am. Ceram. Soc., **54**(1971), 205.
- (4) P. Ramakrishnan: Trans. British Ceram. Soc. **67**(1968), 135.
- (5) P. Hing: J. Mat. Sci., **11**(1967), 1919.
- (6) F. W. Vahldiek: J. Less-Common Metals, **13**(1967), 530.
- (7) K. S. Mazdiyasn, C. T. Lynch and J. S. Smith II: J. Am. Ceram. Soc., **50**(1967), 532.
- (8) K. A. Gschneider, Jr.: D. Van Nastrand Co., Inc., Princeton, N. J., (1961), 245.
- (9) 佃 康夫, 牟田明徳: 窯業協会誌, **84**(1976), 141.
- (10) C. Greskovich and K. N. Woods: G. E. Rept., No. 72CRD243, (1972).
- (11) 戸田堯三, 松山 巖: 粉体および粉末冶金, **35**(1988), 486.
- (12) S. K. Dutta and G. E. Gazza: Mat. Res. Bull., **4**(1969), 791.
- (13) R. A. Lefever and J. Matsko: Mat. Res. Bull., **2**(1967), 865.
- (14) 玉虫文一他編: 理化学辞典第3版, 岩波書店, (1971), 1155.