研 究

透明 Y_2O_3 の焼結に及ぼす BeO の影響*

戸 田 堯 三**, 松 山 徹**

Gyozo Toda and Iwao Matsuyama: Effect of BeO Addition on Sintering of Transparent Y_2O_3 .

The effects of BeO addition (0~2 wt%) on the pressureless sintering process and the transparency of yttria were studied. The addition of BeO (0.1~0.5 wt%) promoted the sintering of Y_2O_3 to decrease markedly the residual pores in sintered bodies above 2100°C. The transparency of sintered Y_2O_3 was independent of compacting pressure (1~10 t/cm²). BeO vaporized with the increase of sintering temperature and more than half of the initial contents of BeO decreased above 1800°C. The transmittance (thickness 1.0 mm, wave length 300~7000 nm) of the 0.1 wt% BeO - Y_2O_3 sintered at 2150~2250°C for 50~300 min. in H_2 was 80%. It was suggested that the liquid phase formation of Y_2O_3 - BeO system and the vaporization of BeO contributed to the fabricating of the transparent Y_2O_3 . (Received June 22, 1987)

I 緒 言

Y_2O_3 は立方晶の結晶構造¹⁾をもつために光透過率が高く²⁾, 耐熱性に富み, Na に対する耐食性に優れている³⁾ ことなどから, 高圧ナトリウム放電灯の発光管⁴⁾, あるいは耐熱性光透過窓材⁵⁾ として有望視されている。

透明 Y_2O_3 の焼結に関するこれまでの報告は, ホットプレス法と常圧焼結法とに分けられる。Brissette ら⁶⁾ は, Y_2O_3 粉末を 1000~1500°C, 約 35~70 MPa の条件で Hot-Forging する方法で, 緻密な Y_2O_3 焼結体を得, Lefever ら⁷⁾ は, 3~5wt% LiF を添加した Y_2O_3 粉末成形体を真空中でホットプレスし, 光透過率80%以上(試料厚さ 1.0 mm, 波長 1.5~6 μ m)の焼結体を得ている。また Dutta ら⁸⁾ は, 純 Y_2O_3 粉末の真空ホットプレス法により, 上記同様の透明体の得られることを報告している。

常圧焼結法としては, Y_2O_3 に 10 mol% ThO_2 を添加して透明化焼結する方法⁹⁾, 純 Y_2O_3 粉を高圧 (10 t/cm²) 成形後に焼結する方法¹⁰⁾, 及び出発原料として $Y_2(CO_3)_3$, あるいは $Y_2(C_2O_4)_3$ を用い, これに 0.05~0.25 wt% の Al_2O_3 , あるいは 8~11 mol% の La_2O_3 を添加して焼結する方法^{9,10)} が報告されている。

これらの従来報告を, 放電灯用発光管への応用という立場から見ると, ホットプレス法や高圧で成形体を作る方法は管状の焼結体を作製する方法として適当ではなく, また出発原料にイットリウム塩類を用いる方法は, 原料費や工数増加などに難点があると思われる。

Y_2O_3 をほぼ理論密度にまで密化するためには, そ

の融点 (2433~2440°C)^{11,12)} 近くまで加熱しなければならない。しかし, Y_2O_3 は 2270°C に Cubic→Hexagonal 相変態¹⁾があり, この変態点通過の時の体積変化によって焼結体にクラックを生ずる^{7,13)}。したがって, クラックの発生がなく, かつ常圧焼結によって Y_2O_3 を透明化するには焼結助剤の使用が効果的であると考えられる。ところが焼結体中に焼結助剤が残留すると, これが光散乱中心となって光透過率低下の原因となる。

以上の観点から, 本報告は焼結温度付近での蒸気圧の高い BeO を焼結助剤として取り上げ, Y_2O_3 の透明化焼結に及ぼすその影響について検討したものである。

II 試料及び実験方法

II-1 試料

用いた Y_2O_3 粉末(信越化学製)の蛍光X線法による分析結果を Table 1 に, 粒度分布(日立 PSA-2 型粒度分布測定装置)を Fig. 1 に示す。光吸収の原因となる Fe, Cu などの不純物含有量は非常に少なく, 平均粒子径は約 5 μ m である。焼結助剤である BeO は, $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ を出発原料として用いた。その分光分析結果を Table 2 に示す。

$BeSO_4 \cdot 4H_2O$ の水溶液の所定量を Y_2O_3 粉末に加え,

Table 1 Impurities of raw Y_2O_3 powder (ppm).

Fe	Cu	Dy ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇
3	0.2	320	<30

* 昭和62年6月22日受理。

** (株)日立製作所中央研究所, 〒185国分寺市東恋ヶ窪1-280。

Fig. 1 Particle size distribution of Y₂O₃.Table 2 Impurities of BeSO₄·4H₂O (ppm).

Si, Fe	P	Cu	Al, B, Mn, Zn	Ca, Mg, Na
50~100	<100	5~10	10	<5

十分混合後、攪拌しながら乾燥して種々の Be 含有量の混合粉末を作った。この混合粉末を 10×30×2.0 mm の大きさに 1~10 t/cm² (980~9800 MPa) の圧力で成形し、さらに空气中、850°C、1 hr 加熱することにより、Be 硫酸塩を BeO に変化させた。

焼結は、Fig. 2 に示すように W 発熱体と Mo 反射板とから構成される電気炉を用い、純化水素（露点 -36°C）中で行った。昇温速度は、1200°C までは約 30 min、1200°C 以上では 1000°C/30 min とし、所定温度に所定時間保持後、10 min で 1800°C に降温し、雰囲気水素の露点を室温に切り換えてこの温度に 20 min 保持し、その後 40 min で室温まで冷却した。1800°C で露点を変えたのは黒化した Y₂O₃ 焼結体¹⁾を脱色するためである。

焼結した試料を所定の厚さに研摩後、ダイヤモンドペーストで仕上げて、光学顕微鏡観察及び光透過率測定試料とした。

II-2 実験方法

収縮率：Fig. 2 の電気炉の上部反射板を取り除き、発熱体中央部に Y₂O₃ 成形体を水平に設置し、のぞき窓を通して読取顕微鏡（5/100 mm 目盛付）により、加熱による試料の寸法変化を測定し、次式により線収縮率 (%)

Fig. 2 Sintering furnace for Y₂O₃.

を求めた。

$$l\% = [(l_0 - l_T)/l_0] \times 100$$

(l_0 : 成形体の長さ, l_T : T°C での長さ)

光透過率：鏡面研摩した試料（厚さ 1.0 mm）につき、分光光度計（日立 EPU-2A 形、340 形、260-1 形）を用いて測定した¹⁴⁾。

気孔、結晶粒径：気孔は鏡面仕上げした試料面につき、光学顕微鏡により観察した。結晶粒径は、試料面を HCl:H₂O (1:1) 混液で腐食し、横断法により求めた。

III 実験結果

III-1 焼結収縮曲線

Fig. 3 に、純 Y₂O₃（成形圧力 5 t/cm²）及び 0.1 wt% BeO 添加 Y₂O₃（3 t/cm²）成形体の加熱収縮曲線を示す。いずれも約 800°C から収縮を開始するが、純 Y₂O₃ の場合、約 2000°C まで連続的に収縮が進行する。これに対し BeO 添加試料は、1600°C まで急激に収縮した後、それ以上の温度での収縮はゆるやかであり、両者を比較すると 800~1600°C 間で、BeO 添加によって Y₂O₃ のち密化が促進されることが認められる。

なお、Fig. 3 において、収縮率測定後の試料密度は約 5.0 g/cm³ で両者共にほぼ等しい値を示したが、2000°C 以上での収縮率に差があるのは両者の成形圧力が異なるためである。

III-2 光透過率に及ぼす BeO 添加量及び成形圧力の影響

BeO 添加量を変えた Y₂O₃ 成形体（成形圧力 2 t/cm²）を、2250°C、300 min 焼結したときの焼結体の光透過率を Fig. 4 に示す。ここには示していないが、BeO 無添

Fig. 3 Linear shrinkage curves of Y₂O₃ and 0.1 wt% BeO-Y₂O₃ compacted at 5 t/cm² and 3 t/cm², respectively.

Fig. 4 Relationship between BeO content and the transmittance of Y_2O_3 sintered at $2250^\circ C$ for 300 min.

加 Y_2O_3 の光透過率が約30%であるので、BeO 添加効果の非常に大きいことが分かる。BeO 添加量が増すにつれて光透過率は増加し、0.1 wt% BeO でほぼ飽和後、0.5 wt% BeO 以上の添加では急激に減少する。したがって、高い光透過率を得るために必要な BeO 添加量は 0.1~0.5 wt% となる。なお、2 wt% BeO 試料では半溶融状態が見られた。

つぎに、0.1 wt% BeO 添加 Y_2O_3 の成形圧力と透光性の関係を Photo. 1 ($2150^\circ C$, 60 min 焼結) に示す。 Y_2O_3 粉末は非常に成形性に富み、有機バインダーを添加せずに $10 t/cm^2$ の圧力で成形しても成形体にクラックは発生しない。Photo. 1 より、光透過率の成形圧力依存性は認められず、 $2250^\circ C$, 300 min 焼結の場合も $1\sim 10 t/cm^2$ の圧力範囲で光透過率70~80%の値を示した。純 Y_2O_3 では高い光透過率を得るために $10 t/cm^2$ の成形圧力が必要とされる¹⁵⁾ が、BeO を添加すればこのような高い圧力を用いずに高透光性の焼結体を得られる。

III-3 焼結温度、時間の影響

Fig. 5 に、0.1 wt% BeO 添加 Y_2O_3 (成形圧力 $2 t/cm^2$) を種々の温度で 300 min 焼結したときの光透過率 (試料

Photo. 1 Effect of compacting pressure on the transparency of 0.1 wt% BeO- Y_2O_3 sintered at $2150^\circ C$ for 60 min (as sintered).

Fig. 5 Effect of sintering temperature on the transmittance of 0.1 wt% BeO- Y_2O_3 (time: 300 min).

厚さ 1.0 mm) の変化を示す。温度の上昇と共に光透過率は増加し、 $2150^\circ C$ 以上で一定となる。純 Y_2O_3 の場合、光透過率80%を得るには $2270^\circ C$ で焼結する必要がある (試料厚さ 0.76 mm) と報告されている¹⁵⁾ が、BeO 添加すれば焼結温度をこれよりも約 $100^\circ C$ 低くすることができる。

なお、焼結温度が $2300^\circ C$ になると焼結体に多数のクラックが認められたが、これは前述のように Y_2O_3 の変態点 ($2270^\circ C$)¹⁾ 通過による体積変化に起因するものと思われる。また、Fig. 5 の試料の粒成長は焼結温度にほぼ比例していたが、 $2150\sim 2250^\circ C$ で $300\sim 900 \mu m$ と著しく粗大化しており、他の透明セラミックス¹⁴⁾ の場合と大きく異なっていた。

Photo. 2 は焼結温度による気孔の変化を、純 Y_2O_3 と 0.1 wt% BeO 添加 Y_2O_3 について比較した結果である。 $2000^\circ C$ では両者の気孔量に余り差はないが、 $2100^\circ C$ 以上で BeO 添加試料の気孔が激減し、これが Fig. 4 の光透過率の増加に大きく寄与していると考えられる。

つぎに、焼結温度を $2150, 2250^\circ C$ として、焼結時間による光透過率の変化を Fig. 6 に示す。70%以上の高い光透過率を得るには、 $2150^\circ C$ で 300 min, $2250^\circ C$ では 50 min 以上の焼結が必要なが分かる。Fig. 7 は、 $2250^\circ C$, 300 min の条件で焼結した 0.1 wt% BeO- Y_2O_3 焼結体 (厚さ 1.0 mm) の光透過率の波長依存性を示したもので、紫外吸収端 220 nm, 赤外吸収端 11000 nm, 波長 $300\sim 7000 nm$ での光透過率が80%で、単結晶 Y_2O_3 ²⁾ の値と同等である。

Fig. 6 Sintering time dependence of the transmittance of 0.1 wt% BeO- Y_2O_3 sintered at each temperature.

Photo. 2 Pore photographs of (A) Y₂O₃ and (B) 0.1 wt% BeO-Y₂O₃ sintered at various temperature.

Fig. 7 Transmission spectra of 0.1 wt% BeO-Y₂O₃ sintered at 2250°C for 300 min.

Fig. 8 Variation of amount of BeO with sintering temperature of 0.1 wt% BeO-Y₂O₃ sintered in dry H₂ for 60 min.

Ⅲ-4 Y₂O₃ 中の BeO

Table 3 は, BeO 添加量を変えて作製した Y₂O₃ 成形体を, 2250°C, 60 min の条件で焼結したときの焼結体中の BeO 含有量を示したもので, 分光分析による Be 分析値を BeO に換算して表してある. BeO 添加量が増すにつれて焼結体中に残留する BeO 量も多くなるが, 総じて焼結体中の BeO 量は添加量の1/10程度に減少して

Table 3 Change in BeO content of Y₂O₃ containing 0-1.0 wt% BeO sintered at 2250°C for 1 hr (wt%).

Doped BeO	Sintered body
0	0.0001—0.0003
0.001	0.0003—0.001
0.005	0.0003—0.001
0.01	0.0003—0.01
0.1	0.003 —0.01
0.5	0.01 —0.03
1.0	0.01 —0.03

いる. これは, BeO の蒸気圧が 2200°C で 10⁻²torr¹⁶⁾ と高いために, 焼結過程で揮散したためと考えられる.

Fig. 8 に, 0.1wt%BeO 添加 Y₂O₃ を種々の温度に加熱 (H₂ 露点 -36°C, 各温度 60 min 保持) した後の, 焼結体中の BeO 残留量を無機定量法により分析した結果を示す. 850°C 処理試料中の BeO 量が混合粉のそれよりやや多いのは分析誤差と思われるが, 1600°C です で BeO の揮散が起こり, 1800°C では添加量の1/2以下となり, さらに温度の上昇と共に漸減する.

Ⅳ 結果の検討

Y₂O₃-BeO 系の共晶点 (65mol%BeO) は 1580¹⁷⁾~1595°C¹⁸⁾ であるので, この系の焼結過程では液相の発生が予想される. しかし, Fig. 3 に示した約 1600°C 以下の低い温度領域での Y₂O₃ と BeO 添加試料との収縮曲線の相違に対しては, 上記液相が関与しているとは考え難い. また, BeO 原料中の不純物である Si や P

(Table 2) と Y_2O_3 との反応による液相の生成も、これらの量が極めて少ないため、本実験ではその影響を無視できるであろうと思われる。

Al_2O_3 の固相焼結では、微量の TiO_2 添加が密化を促進することが知られている^{19~21)}。浜野ら²⁰⁾は、 $\alpha-Al_2O_3$ に 0.2wt% 程度の TiO_2 を添加した場合、1300~1500°C の比較的低い焼結温度で密な焼結体が得られ、これは Al_2O_3 中への TiO_2 の固溶によって焼結が促進されたものと考えている。

BeO 添加 Y_2O_3 の場合、共晶温度での Y_2O_3 に対する BeO の固溶量¹⁸⁾ が 0.5wt% (約 5mol%) 程度と見積られるので、前述の Al_2O_3 の例と同様、 Y_2O_3 中への BeO の固溶が Y_2O_3 の焼結促進に寄与していると推定される。しかし、純 Y_2O_3 及び 0.1wt% BeO 添加 Y_2O_3 試料 (2200°C, 60 min 焼結) を X 線回折により格子定数を比較した結果では、両者の差が検出されず、 Y_2O_3 中への BeO の固溶を確認することができなかった。

Y_2O_3 が高透光性を示すためには、光の吸収原因となる不純物、及び光散乱中心となる気孔や異相ができるだけ少ないことが必要である。本研究では高純度の原料を用い、雰囲気汚染の少ない焼結炉を用いているので不純物による影響を無視し、また、 Y_2O_3 は立方晶であるから光学異方性に起因する光散乱が非常に小さいことなどを考えると、 Y_2O_3 の透光性を支配する因子は、残留気孔と添加物による異相とに限られる。通常、密化過程は気孔率や密度の変化で表されることが多いが、焼結体が理論密度に近い場合には、光透過率が密化の尺度として適している¹⁴⁾。

Fig. 3 における 1600°C 以上での BeO 添加試料の収縮はゆるやかであるが、Fig. 5 の光透過率は 1800~2150°C 間でも著しく増加しており、また気孔は 2150°C 以上で激減している (Photo. 2)。前述のように、 Y_2O_3 -BeO 系は約 1600°C に共晶点があるため、焼結温度がこれより高くなると、 Y_2O_3 と BeO の反応によって Y_2O_3 粒子の表面近傍に液相膜が形成される可能性があり、これが 1600°C 以上での密化に寄与していると思われる。高透光性を示すために必要な BeO 添加量 (0.1~0.5wt%) は、共晶組成の BeO 量 (17wt%) よりもかなり少ないが、 Y_2O_3 粒子表面では BeO が高濃度になっていること、及び 2wt% BeO 添加試料が 2250°C で半溶融状態を示したことなどから、BeO 添加量が少ない場合であっても、液相形成のあることが推測される。

一般に、液相焼結によって固体が密化するためには、十分な量の液相が必要とされているが²¹⁾、本実験で発生する液相量は BeO 添加量に対応して非常に少ないであろうと思われる。微量の焼結助剤が母相粒子と反応して液相を生じ、それが密化を著しく促進させたり、焼結開始温度を低下させたりすることが、 SiO_2 添加の

$SrFe_{12}O_{17}$ ²²⁾ や、CaO 添加 AlN ²³⁾ など知られている。これらの場合も液相量は非常に少なく、密化を支配するのは液相中への固体粒子の溶解、析出であると考えられている。

焼結体の結晶粒界近傍を詳細に観察すれば、BeO 添加 Y_2O_3 の液相生成に関する情報の得られることが期待されるが、レプリカ法による電子顕微鏡観察結果では、液相あるいは異相らしきものを確認できなかった。

また、本研究では焼結過程で発生する液相量や、 Y_2O_3 粒子の液相中への溶解度などについての結果も得ていないが、1600°C 以上での Y_2O_3 の密化に対し、BeO の存在による液相の発生が大きく影響しているものと推定される。

なお、添加された BeO が揮散して Y_2O_3 中の残留量がきわめて少なくなることは、焼結体中の光散乱を減少させ、光透過率を増加する上で非常に効果的であると思われる。

V 結 言

Y_2O_3 の透明化焼結に及ぼす BeO 添加の影響について検討し、以下の結果を得た。

- (1) Y_2O_3 に 0.1~0.5wt% BeO を添加することにより、 Y_2O_3 の焼結が著しく促進され、光透過率の高い焼結体が得られる。
- (2) 焼結体の光透過率は、1~10 t/cm² の範囲内では成形圧力に依存しない。
- (3) 2150~2250°C, 50~300 min の焼結により、光透過率 80% (厚さ 1.0 mm, 波長 300~7000 nm) の焼結体が得られ、これは単結晶 Y_2O_3 の値と同等である。
- (4) Y_2O_3 に添加された BeO は焼結過程で揮散し、1800°C 以上では添加量の 1/2 以下となる。このことは焼結体中の光散乱中心を減少させる上で極めて有効と考えられる。
- (5) BeO 添加 Y_2O_3 系の高温での密化に対し、液相が関与していると推測される。

文 献

- 1) R. C. Anderson: GE Report, NO69-C-141, (1969).
- 2) R. A. Lefever and J. Matsko: Mat. Res. Bull., **2** (1967), 865.
- 3) 佃: 窯協, **85** (1977) 149.
- 4) W. D. Campbell: J. Illumination Eng., **1** (1972), 281.
- 5) L. A. Brissette and P. L. Burnett: J. Am. Ceram. Soc., **49** (1966), 165.
- 6) S. K. Dutta and G. E. Gazza: Mat. Res. Bull., **4** (1969), 791.
- 7) C. Greskovich and K. N. Woods: GE Report, NO. 72CRD243 (1972).
- 8) 佃, 幸田: 窯協, **84** (1976), 141.
- 9) 公開特許公報, 昭 54-17910 (1979-2).
- 10) 公開特許公報, 昭 54-17911 (1979-2).

- 11) T. Yamada, et al.: High Temp.—High Pressure, **18** (1986), 3777.
- 12) 山田, 水野, 吉村, 宗宮: 窯業協会昭和62年度講演予稿集 (1987), 879.
- 13) 特許公報, 昭45-11226.
- 14) 戸田, 野呂, 牟田: 粉体および粉末冶金, **21** (1974), 76.
- 15) 佃, 牟田: 窯協, **84** (1976), 585.
- 16) r. B. CAMCOHOBA: 酸化物便覧, 日・ソ通信社 (1969).
- 17) Phase diagram for Ceramist, Am. Ceram. Soc., (1964), 100.

- 18) 水野, 山田, 川上, 石井: 窯協, **93** (1985), 404.
- 19) W. J. Smothers and H. J. Reynolds: J. Am. Ceram. Soc., **37** (1954), 588.
- 20) 浜野, 黄, 中川, 大矢: 窯協, **94** (1986), 505.
- 21) W. D. Kingery: Kinetics of High-Temperature Processes, John Wiley and Sons, Inc., (1959), 187.
- 22) F. Kools: Ber. Dt. Keram. Ges., **55** (1978), 301.
- 23) 倉元, 谷口, 沼田, 麻生: 窯協, **93** (1985), 517.
- 24) 小松, 守吉, 伊熊: 窯協, **92** (1984), 299.

会 告

第5回セラミック・セミナー

—セラミック材料設計論—

ニューセラミックスは超えられる!

主 催: 日本セラミックス協会行事企画委員会

協 賛: 粉体粉末冶金協会他

日 時: 昭和63年10月25日(火)～10月28日(金)

会 場: 東京・八王子セミナーハウス

(八王子市下柚木1987-1 TEL 0426(76)8511)

申込締切: 定員60名になり次第.

プログラム:

1. エレセラ設計論 (日本電気基礎研) 米澤 正智
2. 機能設計論〔総論〕 (東大) 柳田 博明
3. エンセラ設計論 (防大) 新原 皓一
4. エンセラ設計論 (東工大) 井関 孝善
5. トピックス
6. ニューガラス設計論 (東工大) 川副 博司
7. 新材料設計論 (山梨大) 木野村暢一
8. インテグレート材料設計論 (阪大) 川合 知二
9. トピックス
10. 超伝導セラミックスの設計論 (長岡技科大) 高田 雅介
11. バイオセラミックス設計論 (無機材料) 門間 英毅

参加費: 主催・協賛学協会会員 100,000円,

学生会員 30,000円,

非 会 員 120,000円.

申込方法: ①氏名, ②所属, ③連絡先, を明記のうえ参加費を添えて現金書留で下記あてお申し込み下さい.

申込先: 〒160 新宿区百人町2-22-17

日本セラミックス協会行事企画委員会

TEL 03(362)5232

第119回塑性加工シンポジウム

『塑性加工過程の数値

シミュレーションの現状と問題点』

—各種シミュレータの現状と応用—

日 時: 昭和64年2月1日(水) 9:25～17:00

会 場: 建設交流館 603号室

〒550 大阪市西区立売堀2-1-2 TEL 06(543)2551

主 催: 日本塑性加工学会 (企画: 関西支部)

協 賛: 粉体粉末冶金協会他

プログラム: (各40分) 9:30～12:10, 13:00～17:00

○塑性加工過程のシミュレーション法の概論

(神大) 富田 佳宏

○鍛造過程のシミュレーション (阪大) 小坂田宏造

○圧延過程のシミュレーション

(京工繊大) 森 謙一郎

○板成形過程のシミュレーション

(八代工専(現オハイオ大)) 仲町 英治

○射出成形過程のシミュレーション

(東レ㈱) 田中 豊喜

○静水圧成形過程(HIP, CIP)のシミュレーション

(㈱神戸製鋼所) 中川 知和

○汎用シミュレータの現状

(日本情報サービス㈱) 土井平太郎, (武田技術開

発㈱) 金沢 京子, (日本マーク㈱) 山縣 延樹

総合討論

〔司会〕(京大) 島 進

定 員: 100名(定員になり次第締切)

参加費: 会員 5,000円

一般 10,000円 (テキスト代を含む)

テキストのみ必要な場合: 会員 3,000円

(但し協賛学協会員は会員扱い)

一般 6,000円

申込方法: ハガキ大の用紙に「第119回塑性加工シンポジウム申込み」と題記し, 氏名 通信先 勤務先 (部課名・電話番号) を明記の上, 代金を添えて現金書留でお申込み下さい.

後日, 参加券・交通案内図をお送り致します.

申込先: 〒657 神戸市灘区六甲台町

神戸大学工学部機械工学科内

日本塑性加工学会関西支部

TEL078(881)1212 内線5136, 5133, 5126