

氏名	やなぎ たか ぎみ 柳谷高公
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)資源工学専攻
学位論文題目	尿素法に基づく透光性YAGセラミックスの作成
指導教官	東北大学教授 中塚 勝人
論文審査委員	主査 東北大学教授 中塚 勝人 東北大学教授 松岡 功 東北大学教授 島田 昌彦 東北大学助教授 土屋 範芳

論文内容要旨

第1章 緒論

1959年 General Electric Co.Ltd.の Coble によってアルミナセラミックスに透光性を付与することが可能であることが示された。透光性付与の基本原理は焼結体中に存在する光の散乱因子を取り除くことである。Coble はアルミナセラミックス中に存在する光の散乱因子となる(1)気孔及び(2)不純物をそれぞれ原料粉末の易焼結性化及び高純度化により取り除いた。また、結晶学的に六方晶系に属するアルミナは光学異方性を有する材料である。この異方性に基づく(3)粒界での光散乱の効果は、焼結体を構成する結晶粒子(グレイン)径を大きくし、粒界の数を減少させる事によって小さく押さえられた。一方、セラミックスの機械的強度はグレイン径に大きく依存する。すなわち、グレイン径の増大とともにその強度は低下する。実際 Coble の方法によって得られた透光性アルミナの曲げ強度は、一般のアルミナの 1/2 程度に低下している。

近年、科学技術の進歩にともない材料に要求される特性は次第に厳しさを増している。透光性セラミックスにおいても同様であり、より透光性の良い高強度の材料が強く求められている。

比較的最近注目されるようになってきた材料として、イットリウム・アルミニウム・ガーネット($Y_3Al_5O_{12}$, YAG)がある。YAG は固体レーザー発振素子として利用されている化学的・物理的に安定な材料である。本材料の結晶系は立方晶でありアルミナのように光学異方性が大きくないことから粒界散乱を防ぐ目的で粒成長させる必要はない。従って、微細なグレインからなる高強度で単結晶に匹敵する透光性を有するセラミックスとなり得る可能性を秘めている。透光性 YAG セラミックスは比較的新規な材料であることから、その作成方法に関して工業化までも考慮に入れた系統的な研究はなされていない。本論文はこのような背景から高機能性(高透光性、高強度)YAGセラミックスの作成を目的とし、まず初めに易焼結性 YAG 原料粉末の作成方法について検討を行っている。次に、得られた原料粉末の焼結挙動を検討し、その際の焼結阻害要因の解明を試みている。さらに、焼結助剤として用いられるシリカの添加効果、成形体及び焼結体に対する成形手法の影響を検討し、最後に得られた透光性 YAG セラミックスの物性について検討している。

第2章 尿素法による YAG 微粉末の作製

セラミックス原料粉末としては、その焼結の駆動力となる表面エネルギーが大きな事から微粒子が有利と考えられる。しかしながらあまりに微粒子とした場合には粒子の2次凝集が顕著となり、実際の粒子としての挙動は凝集粒子単位となり逆に焼結活性の乏しい原料粉末となる。

本章では凝集の少ない粒子状の沈殿を得る事を目的として、硫酸イオンの共存下尿素法による YAG 前駆体沈殿粒子の合成方法及びその熱分解による YAG 粉末の生成について検討した結果を述べた。

硫酸イオンを共存させた尿素法により YAG 前駆体粉末を調製した場合、生成する沈殿物は粒子状となり、乾燥凝集の影響の少ないものとなることが分った。沈殿形成は二段で行われ、初段でアルミニウムの非晶質沈殿が生成し、pHの上昇した後段でイットリウムの非晶質沈殿が生じる。この YAG 前駆体沈殿はアルミニウム沈殿表面をイットリウム沈殿がコーティングした複合粒子としてなっている。アルミニウム沈殿の形骸は合成条件によらず球状を呈したが、イットリウム沈殿の形骸は尿素濃度や硫酸濃度により (i) 不定形 (ii) 柱状 (iii) 緻密質被覆と3通りに変化した。

前駆体粉末の熱分解挙動は生成した沈殿中の硫酸イオン量により大きく変化した。分散性に優れた単一相 YAG 微粉末(図 1)は、尿素が金属イオンの加水分解に必要とされる量に対して大過剰に存在する([尿素]/[金属イオン]≥100)条件において生成するイットリウム塩の緻密質被覆が生じる沈殿から得られた。

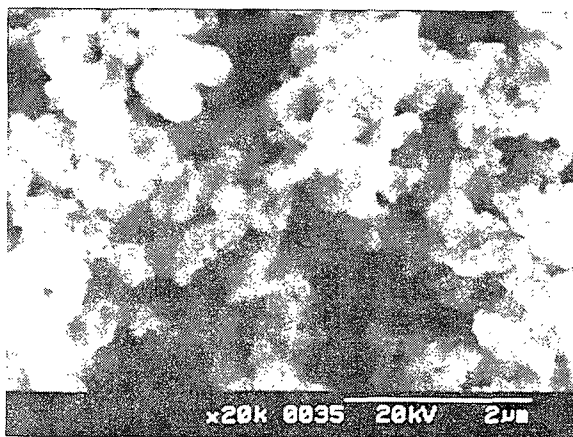


図1 尿素法によって得られた YAG 原料粉末

第3章 YAG の焼結

本章では尿素法によって得られた平均1次粒子径の異なる3種(0.21, 0.28, 0.39 µm)の YAG 原料粉末の大気及び真空(1.38×10^{-3} Pa)雰囲気での焼結性について比較検討した結果について述べた。

真密度に近い焼結体が得られる温度は、0.21 µmの最も微細な原料粉末では焼結の雰囲気によらず1500°Cと比較的低く、粒子径の増大にともないこの温度は高くなった。

YAGの焼結性はカチオン比に大きく影響され、アルミナ側及びイットリア側ともに0.1%の誤差によっても明らかに焼結性が低下する。これは過剰成分が粒界に偏析し、不純物として粒成長を阻害する事によるものと推察された。この不純物阻害の効果は焼結雰囲気により変化し、大気中では真空中と比較してより顕著となる。一般に YAG にはアルミナ側及びイットリア側ともに固溶域は無いものとされているが、真空中では1700°Cにおいて双方ともに0.3%程度の固溶が生じる事を明らかとした(図2)。0.39 µmの原料粉末には大きな組成変動が存在する。この原料粉末の焼結性は大気雰囲気に対して真空雰囲気において顕著に向上する事が認められ、1700°Cにおいて透光性焼結体が得られた。これは固溶により組成変動に基づき粒界に存在する不純物としての過剰成分が減少したためと考えられる。

また、この試料は大気中における焼鈍により失透するが、これは過剰成分が粒界に析出し、この析出物が光の散乱源として作用するためである事を示した。

さらに、組成変動が大きな原料粉末では1700°C以上において焼結密度の低下が認められた。アルミナ過剰試料においては1700°C以上において異常粒成長が生じる。これはアルミナ過剰側に存在する1760°Cの共晶点の影響によると考えられる。高温焼成により焼結密度の低下が認められた試料においてもやはり異常粒成長が生じており、原料粉末中の組成変動に基づくアルミナ過剰領域が高温まで維持された事を示している。

第4章 シリカの添加効果

工業的なセラミックスの成形方法としては、押し成形法や射出成形法などの機械成形法が用いられる。このような機械成形法では、原料粉末と機械を構成するスクリーやシリンダーなどとの摩擦により摩耗した金属粉が異物として成形体に混入する事が大きな問題となる。金属の摩耗を引き起こすこの摩擦抵抗は微細な原料ほど顕著であり、実用的な観点からは比較的大きな粒子径の原料粉末を用い得るか否かは重要な因子となる。粒子径の増大にともない焼結の駆動力となる粉体の比表面積(表面エネルギー)の低下は避けられず、焼結助剤としての微量の添加剤の利用が必要となる。

本章では、YAGの焼結助剤として顕著な効果を示すシリカの効果について検討した結果を述べた。YAGの焼結に対するシリカの効果は、(i)焼結中期から後期に相当する1400°C以上において液相を生成(図3)することにより焼結を促進するとともに、(ii)高温時アルミナ過剰組成において生じる異常粒子成長の抑制である事が分かった。YAGへのシリカの固容量は室温では多くと

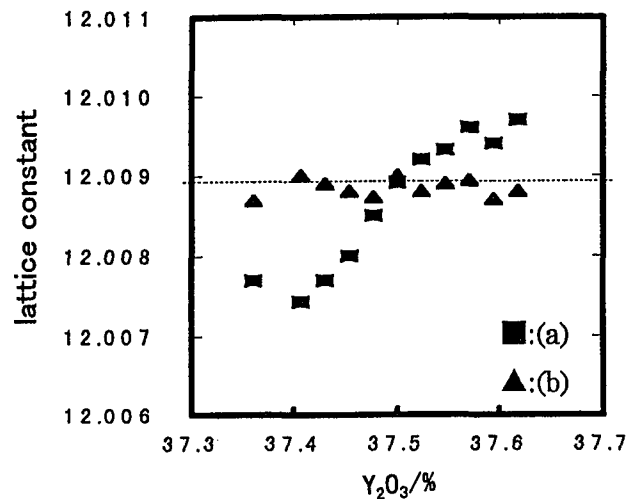


図2 組成による格子定数の変化

(a): 1700°C × 20hr 真空焼結

(b): (a)試料を1300°C × 10hr 大気中焼鈍

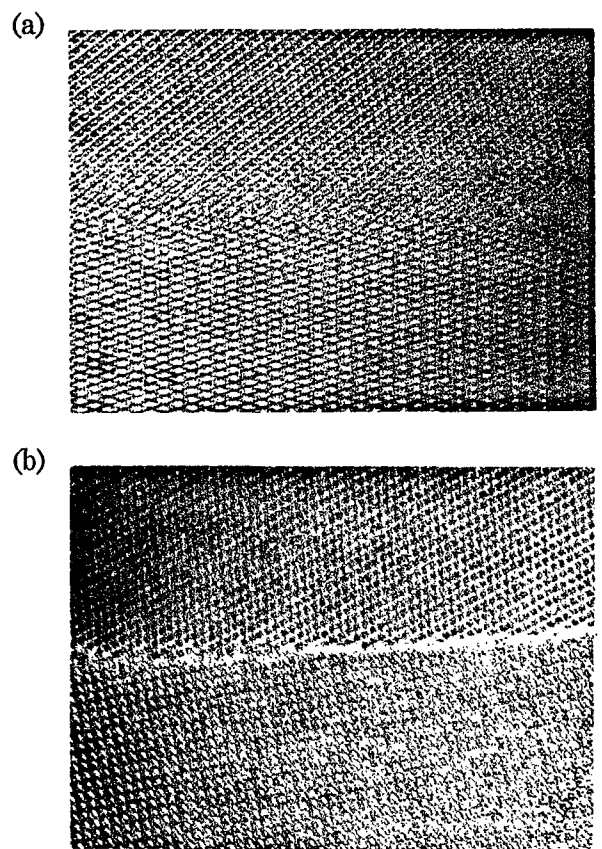


図3 シリカの添加による粒界相の形成

(a): シリカ未添加試料

(b): シリカ1500ppm添加試料

も 200ppm 以下であり、温度の上昇と共に増加し 1800°Cでは 1500ppm となる。焼結体中でのシリカの存在状態は YAG の化学組成に依存し、 Y_2O_3 過剰組成では YAP とともに三重点にて異相を形成し、 Al_2O_3 過剰組成では粒界層を形成する事が明らかとなった。

第 5 章 透光性 YAG セラミックスの物性

本章では、YAG 焼結体の作製に対する成形方法の影響について検討するとともに、得られた焼結体の機械的、光学的及び熱的性質を測定した結果を述べた。

成形方法は焼結体の物性に大きな影響を及ぼす。均一な成形体の作製には鑄込成形法が適当であり、この方法によって作製された透光性 YAG 焼結体(図 4)の強度は 707MPa と高く、そのワイブル係数は 8.03 と十分信頼性のおけるものであった。また、この焼結体の光学的及び熱的性質は単結晶と比較して遜色無いものであった。

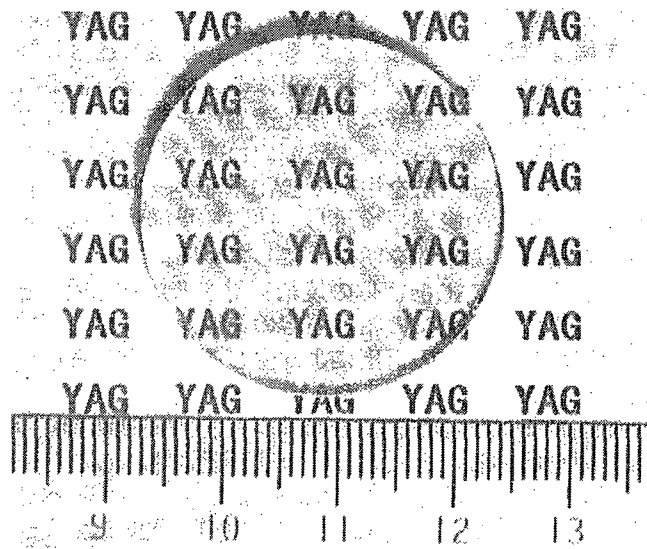


図 4 透光性 YAG セラミックス

第 6 章 結論

本章では、本論文で得られた結果をまとめている。

審査結果の要旨

透光性セラミックスは高融点と耐食性を有し、石英ガラスに代わり新しい用途がひらかれることが期待されている。従来代表例としてアルミナセラミックスが開発されており、機械的強度の向上と光透過性の改善が課題となっていたが、この材料は光学的に異方性のある六方晶系に属することから、直線光透過性を得るためには立方晶系の新たな材料の開発が望まれている。

本論文はこのような背景のもとに、尿素の加水分解反応を用いた湿式法によりYAG（イットリウムアルミニウムガーネット）前駆体の合成を行い、その焼結によって透光性YAGセラミックスを開発し、高い機械的強度と良好な直線光透過性を確認したもので全編6章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では尿素法を用いてYAG前駆体を作成し、この微粉末の粒径及び形態に及ぼす尿素および硫酸イオン濃度の影響を検討し、前駆体を構成する化学種を解明するとともに透光性YAGを得るための適切な前駆体の条件を明らかにしている。

第3章ではYAG前駆体の焼結に対する焼結雰囲気と組成との関係について述べ、YAGの焼結においては若干の陽イオンの相互固溶の領域があり、透光性YAGの大気中での高温保持による失透は固溶した過剰の陽イオンの析出により生じることを明らかにし、これらの結果をもとに高密度YAG焼結体を得る条件を確立している。

第4章ではYAG焼結に及ぼすシリカ添加の影響について検討を行っている。焼結助剤として微量のシリカを用いることにより、焼結が促進されることを確認するとともに、異常粒子成長を抑制する効果があることを明らかにしている。さらに、YAGへのシリカ固溶量の温度変化を明らかにし、シリカ添加による焼結性の向上と失透の原因を究明して良好な焼結体でかつ安定した透光性を示すYAGの作成条件を示している。

第5章では鑄込成形法および静水圧加圧成形法により成形した透光性YAGセラミックスの機械的、光学的、熱的性質について検討を行っている。その結果、鑄込成形法が適当であることを示し、またこの方法により作成された透光性YAGセラミックスは、高い機械的強度と単結晶に匹敵する光学的、熱的性質を有することを明らかにしている。

第6章は結論であり、本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに本論文は、尿素法による透光性セラミックスの作成について研究し、直線光透過性を有する高強度のYAGセラミックスの合成に成功するとともに、作成条件について有用な知見を得たもので、資源工学、素材工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。