

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3125067号
(P3125067)

(45) 発行日 平成13年1月15日 (2001. 1. 15)

(24) 登録日 平成12年11月2日 (2000. 11. 2)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 1 F 17/00

C 0 1 F 17/00

A

C 0 4 B 35/50

C 0 4 B 35/50

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-367223

(22) 出願日 平成9年12月25日 (1997. 12. 25)

(65) 公開番号 特開平11-189413

(43) 公開日 平成11年7月13日 (1999. 7. 13)

審査請求日 平成9年12月25日 (1997. 12. 25)

(73) 特許権者 591030983

科学技術庁無機材質研究所長

茨城県つくば市並木1丁目1番地

(73) 特許権者 598008569

池上 隆康

茨城県つくば市吾妻2-908-103

(72) 発明者 池上 隆康

茨城県つくば市並木1丁目1番地

科学技術庁無機材質研究所内

(72) 発明者 斎藤 紀子

茨城県つくば市並木1丁目1番地

科学技術庁無機材質研究所内

審査官 安齋 美佐子

(56) 参考文献 特開 平9-194203 (J P , A)

特開 昭59-213620 (J P , A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明イットリア焼結体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 30 よりも低い温度で、0.02モル/リットル以上2モル/リットル以下の濃度のイットリウム塩を含む溶液に塩基剤を加えて、厚さが20nm以下の多数の薄片状粒子が、互いに卓面と端面をカードハウス状に接合した状態で凝集した直径が0.5μm以上の凝集粒子である水酸化イットリウムを生成し、該水酸化イットリウムに、イットリウムイオンの量に対して10⁻³倍から1倍の硫酸イオンに相当する硫酸イオンを含む化合物を添加し、添加し終わった時点でpH5以上であり、この凝集粒子を900以上で仮焼して一次粒子の平均粒径が30nm以上500nm以下の範囲にある粉末を形成することを特徴とする易焼結性酸化イットリウム粉末の製造方法。

【請求項2】 請求項1の製造方法で製造した酸化イッ

トリウム微粉末を成形した後、窒素原子やアルゴン原子のように酸化イットリウム中を実質的に拡散できない一種または二種以上の原子のガスの分圧の合計が1/3気圧以下の雰囲気中で、1500以上2000以下の温度で焼成することを特徴とする酸化イットリウム透明焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、易焼結性微細酸化イットリウム粉末の製造方法およびその粉末を用いた透明焼結体の製造方法、さらに詳しくは、水酸化イットリウムを仮焼して得た一次粒子が個々に分離した状態で存在して、しかも粒度分布が狭い易焼結性酸化イットリウム微細粉末の製造方法およびその粉末を用いる各種発光管、レーザー材料、高温用の窓等に使用可能な透明焼結

体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化イットリウムは、現在、主に酸化ジルコニウムの安定化剤として、あるいは窒化ケイ素、炭化ケイ素、窒化アルミニウム等の緻密化促進剤等として利用されている。しかしながら、酸化イットリウムの有する融点が高く、透明で耐食性に優れている等の優れた長所を生かした耐食・耐熱材料、レーザーのホスト材料、高圧Na発光管等に適する酸化イットリウムを主成分とした材料の開発が期待されている。高純度酸化イットリウムの主な製造方法としては、①シュウ酸塩熱分解法、②炭酸塩熱分解法、③水酸化物熱分解法等がある。これらの方法で得られた酸化イットリウム粉末が焼結用の原料として用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの方法は、それぞれ長所と短所がある。現在、①の方法が広く用いられているが、その理由は、第1に、水溶液中でイットリウムイオンがシュウ酸イオンと定量的に反応して、シュウ酸イットリウムの沈殿となり、沈殿生成剤であるシュウ酸を過剰に使用することなくイットリウムを完全に回収できること、第2に、沈殿したシュウ酸イットリウムは、結晶性の良い、ろ過に適当な大きさの粒状粒子であるので洗浄操作が容易で、高純度試料の製造に適していること等による。しかしながら、該シュウ酸イットリウムの母塩を仮焼すると無数の一次粒子が集合して母塩の外形を残した形骸粒子を形成しやすく、焼結性は一般に悪いという欠点があった。

【0004】②の方法も、イットリウムの収率を高めるために沈殿生成剤を多量に用いると、①の方法の場合と同様に、仮焼して得られる酸化イットリウム粉末の焼結性は悪いという欠点がある。また、②の方法で易焼結性粉末を製造するには、沈殿生成剤である炭酸アンモニウムや炭酸水素アンモニウム等の量が制限され、約1/3のイットリウムイオンがろ液に残り、収率が悪いという欠点があった。生成直後のイットリウムの炭酸塩は非晶質であり、熟成により結晶質の粒状粒子へと変化する。②の方法で易焼結性粉末を製造できたのは、この変化を適切に利用して凝集の少ない沈殿の生成に成功した事による。しかしながら、炭酸イットリウムの粒子形態は熟成中に非常に変化するもので、再現性良く目的の形態を有する沈殿を製造することは難しい。特に、生産規模を変える毎に多くの労力と時間をかけて適切な製造条件を見つけ出す必要があるという欠点があった。さらに、易焼結性酸化イットリウムが得られる炭酸イットリウムの沈殿粒子は微細であるので、ろ過性も悪いという欠点もあった。

【0005】③の方法では、水酸化イットリウム沈殿を適切に生成すると理論密度の99.4%の焼結体を製造できる(Ceramics International, vol.1.9, p59(1983))こ

とが報告されている。しかしながら、従来の方法で生成した水酸化イットリウムの沈殿はゼリー状になり、沈殿の洗浄を繰り返すと、ろ過性が悪化して洗浄が急速に困難になるという欠点があった。また、脆弱な乾燥体を得るには特殊な乾燥方法を見出す必要があった。

【0006】②の方法ばかりでなく、③の方法でも、易焼結性酸化イットリウム粉末を製造するには、沈殿の生成条件を厳密に制御する必要がある。制御が不適切であると、乾燥した沈殿は硬い塊となり、焼結性が悪い。水酸化イットリウムの硬い塊をほぐす目的で、有機溶剤を利用した超微細酸化イットリウム粉末の製造方法(特開昭58-223619号公報)が開発された。この有機溶剤分散法は、炭酸イットリウムの場合も有効(特願平3-100541、特開平4-310516号公報)である。該有機溶剤分散法により、生成条件を厳密に制御することなく、個々の一次粒子に分散した粉末を合成できるようになった。しかしながら、水酸化イットリウム沈殿の場合、沈殿の状態によっては、有機溶剤で分散処理を行っても有機溶剤を蒸発させた後の粉末の塊は、かなり硬い場合があった。

【0007】本発明者らは、硫酸イオンが沈殿の嵩高いフロック構造を安定化して、乾燥中に水分が抜け出ていくときに起こる粒子の再配列による緻密で硬い凝集粒子の形成を抑制する効果を発見した。この効果と有機溶剤の効果を相乗的に利用した、凝集が非常に脆弱な粉末の製造法を開発(特願平8-24687、特開平9-194203号公報)した。有機溶剤は、粒子の凝集を抑制する有効な働きを有するが、環境に良くない化合物が多く、可燃物であるので注意して取り扱う必要がある等の欠点があった。炭酸イットリウムは、水酸化イットリウムに比べて水洗や乾燥時に起こる粒子の再配列は、それほど顕著でなく、有機溶剤分散処理を施さなくても、硬い凝集粒子を生成することは比較的少ない。しかしながら、透明焼結体のように焼結で気孔を完全に取り除く必要がある場合、比較的脆弱な凝集でも好ましくない。

【0008】本発明者らは、硫酸イオンが炭酸イットリウム沈殿の嵩高いフロック構造を安定化する効果を利用すると、洗浄効果が一段と向上し、硝酸イオンを完全に除去することで凝集を防止できることを発見した。この効果を利用して、炭酸イットリウム由来酸化イットリウム焼結体の透明度をさらに良くすること(特願平9-202117)に成功した。しかしながら、硫酸イオンの効果は、それほど小さくなく、透明焼結体を安定して製造するには、②の製造方法の問題点として既に指摘した欠点、すなわち収率を犠牲にして4~5のpHで沈殿を生成した後、さらに長時間の熟成が必要であった。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の如き従来技術の問題点に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、薄片状の粒子が互いに粒子の桌面と端面が接合した状態で

「カードハウス」構造状に凝集した粒子（図1に、この粒子の走査電子顕微鏡〔SEM〕写真を示す。以下、この凝集粒子をカードハウス状の凝集粒子という。）を生成すると、洗浄が容易で収率良く易焼結性酸化イットリウム粉末を製造できること、さらに該水酸化イットリウムに硫酸イオンを添加して仮焼した粉末を用いると透明度に優れた焼結体を製造できることを見いだした。なお、「カードハウス」という用語は、例えば、粘土粒子の凝集状態を示す用語であり、正の端面と負の層面とが結合した場合に形成される嵩高い凝集体をカードハウス構造と呼んでいる（前野昌弘著『粘土の科学』第55～56頁、日刊工業新聞社）。また、走査電子顕微鏡写真で見たセラミック焼結体の六角板状水和物がばらの花状に集合した構造等を示す用語としても用いられている（『セラミックス』1976年、7月号、日本セラミックス協会出版）。本発明においては、これらと同様な意味で「カードハウス」という用語を使用する。

【0010】すなわち、本発明は、30よりも低い温度で、0.02モル/リットル以上2モル/リットル以下の濃度のイットリウム塩を含む溶液に塩基剤を加えて、厚さが20nm以下の多数の薄片状粒子が、互いに卓面と端面をカードハウス状に接合した状態で凝集した直径が0.5μm以上の凝集粒子である水酸化イットリウムを生成し、該水酸化イットリウムにイットリウムイオンの量に対して10⁻³倍から1倍の硫酸イオンに相当する硫酸イオンを含む化合物を添加し、添加し終わった時点でpH5以上であり、この凝集粒子を900以上で仮焼して一次粒子の平均粒径が30nm以上500nm以下の範囲にある粉末を形成することを特徴とする易焼結性酸化イットリウム粉末の製造方法である。この方法により、乾燥後の水酸化イットリウム粉末に沈殿反応で生じた嵩高いフロックの形態を残していることと、仮焼に際して進行する異常な粒成長を硫酸イオンで抑制して、粒子が個々に分離して粒度分布が狭い微細酸化イットリウム粉末を製造できる。また、本発明は、上記製造方法で製造した酸化イットリウム微粉末を成形した後、窒素原子やアルゴン原子のように酸化イットリウム中を実質的に拡散できない一種または二種以上の原子のガスの分圧の合計が1/3気圧以下の雰囲気、1500以上2000以下の温度で焼成することを特徴とする酸化イットリウム透明焼結体の製造方法に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】<A>原料のイットリウム塩
本発明で使用されるイットリウム塩として、硝酸イットリウム、塩化イットリウム、臭化イットリウム、ヨウ化イットリウム、酢酸イットリウム、過塩素酸イットリウム等が例示されるが、水や有機溶剤等の液体に溶解するイットリウム化合物であれば、特に制限はなく、それらを単独でも複数の塩を混合して用いても良い。本発明に

おいて、イットリウム塩の濃度は0.02モル/リットル以上、2モル/リットル以下が好ましく、0.05モル/リットル以上、1モル/リットル以下が特に好ましい。イットリウム塩の濃度が0.02モル/リットル以下であっても、逆に2モル/リットル以上であっても、沈殿はゼリー状になり、カードハウス状の嵩高い沈殿を生成できないので沈殿を乾燥すると比較的硬い塊となり、アルミナ乳鉢等の手段を用いて十分に粉碎しても仮焼後には凝集粒子が残るので好ましくない。

【0012】塩基剤

本発明で使用される水酸化物系沈殿の生成用の塩基剤として、アンモニア、苛性ソーダ、または苛性カリ等の無機系の塩基剤、ジエチルアミン、エチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、またはテトラメチルグアジニン等の有機系の塩基剤が例示されるが、イットリウム塩と反応して水酸化イットリウムの沈殿を生成する化学物質であるならば、特に制限はない。しかしながら、無機系の苛性ソーダや苛性カリを使用した場合、酸化イットリウム焼結体の高温強度や耐食性を低下させるソーダやカリ等が沈殿に残るので、水酸化イットリウムを生成した後に十分に洗浄する必要がある。一方、有機系の塩基剤は高価であるので、製品が高くなり、あまり好ましくない。これらの塩基剤の濃度は、飽和溶液を上限とする任意の濃度でよいが、溶媒1リットルに0.05～3モル程度が好ましい。上記の塩基剤を金属イオンと反応させるとき、それらの塩基剤を溶かした溶液をイットリウムイオンを含む溶液に加えてもよいし、溶媒に溶解することなく直接イットリウムイオンを含む溶液に加えてもよい。

【0013】本発明では、水溶液反応で水酸化イットリウムの沈殿を製造する場合、イットリウム塩を含む溶液に塩基剤を加えることが好ましい。逆に、塩基剤にイットリウム塩を加えると、ゼリー状の沈殿となり本発明の特徴であるカードハウス状の沈殿を生成することはできないので好ましくない。有機溶剤を溶媒として用いる場合、塩基剤の溶液にイットリウム塩の溶液を加えても、あるいは逆に加えても沈殿はゼリー状にならないので、好ましい結果が得られる。

【0014】本発明で使用する塩基剤の量が少ないと、水酸化イットリウムとして沈殿する量が少ない。この場合、最終的に得られる酸化イットリウム焼結体の透明度という点では特に問題はないが、収率が低いという点で好ましくない。一方、該塩基剤を大量に使用しても、収率は100%以上にならないので、沈殿生成後にpHが10以上を越えるほど多量に塩基剤を加える必要はない。

【0015】<C>水酸化イットリウムの組成

金属イオンと水酸基(OH⁻)のみの組成を有する水酸化イットリウムを生成することは非常に困難で、水酸基と同時にイットリウム塩の陰イオン等の一部も取り込ま

れる。例えば、塩化イットリウム水溶液にアンモニア水を加えると $YCl(OH)_2$ のようにClが共存する。しかしながら、沈殿の性状は、他の金属の水酸化物のそれに近い。本発明における水酸化イットリウムは、イットリウム塩の溶液に塩基剤を加えて生成した水酸基を含む化合物であり、イットリウムイオンや水酸基と同時に他の化学種が共存してもよい。

【0016】<D>沈殿の生成温度と沈殿の粒子形態
本発明では、イットリウム塩と塩基剤との反応は30以下の温度で行う必要がある。溶液の融点から25以下が好ましく、5から20の範囲が特に好ましい。温度が液体の凝固点に近くても、カードハウス状の凝集粒子を得ることはできるが、温度制御が難しくなるという欠点がある。一方、30以上で沈殿生成反応を行うと、薄片状粒子に比べて厚さが厚い板状の粒子(図3、有機溶剤に分散し、乾燥して得た水酸化イットリウムのSEM写真参照)となる。板状粒子の桌面と端面の接合は弱く、板状粒子の沈殿を水で洗浄すると、粒子の再配列が進み、乾燥すると硬い凝集粒子ができる。本発明における薄片状の水酸化イットリウム粒子とは、厚さが20nm以下の花弁状の薄片である。該薄片の桌面とは、粒子面の中で面積が特に広い向かいあった2つの面のことを指す。また、端面とは桌面以外の粒子面を指し、その幅は20nm以下である。

【0017】本発明における「薄片状の粒子が互いに粒子の桌面と端面がカードハウス状に接合した状態で凝集した」とは、薄片状粒子の桌面と端面の接合が圧倒的に多く、桌面と端面の接合の頻度が実質上無視できる複数の薄片状粒子の凝集をいう。該凝集粒子のカードハウス状の構造は洗浄を繰り返しても実質的に崩壊しない。このため洗浄を繰り返しても、ろ過直前の凝集状態をそれほど崩壊しないので、該凝集粒子間に大きな隙間ができ、ろ過が早い。またカードハウス状の凝集粒子は高高く該粒子内には相対的に大きな隙間があるので、その隙間に存在する硝酸イオンやアンモニウムイオン等の不純物イオンも容易に移動でき、ろ過速度が速いと同時に洗浄効果も大きいという特徴がある。水酸化イットリウムの生成が不適切であると、カードハウス状の構造で集合した粒子であっても、粒度が $0.5\mu m$ 以下になることがある。この場合、ろ過性が悪いと同時に、仮焼後に得られる酸化イットリウムの粉末は、硬い凝集粒子の集合体となり、焼結性が悪いので好ましくない。

【0018】該カードハウス状に凝集した水酸化イットリウムを熱分解すると、薄片状の水酸化イットリウム粒子中に微細な酸化イットリウム粒子が2次元的に連なって出現する。仮焼温度を高くすると、酸化イットリウムの微粒子は粒成長する。本発明の方法で調製した水酸化イットリウムを1100で3時間仮焼して得た酸化イットリウム粉末のSEM像を図2に示す。同図から、相対的に小さいサイコロ状の粒子と大きな粒状粒子が混在

することがわかる。酸化イットリウムの結晶構造は、 $NaCl$ や MgO のように立方晶であるので、表面エネルギーは(100)面が最も小さい。粒子表面が(001)面のみであると、粒子はサイコロ状になる。図2のサイコロ状粒子の形状は表面エネルギーの視点から妥当である。また、同図の相対的に大きい粒状粒子は、多数のサイコロ状の粒子が面と面で接触した集団から生じたものと考えられる。

【0019】従来法で製造した水酸化イットリウム粒子の凝集状態は、洗浄による粒子の再配列で洗浄前のフロック状態から緻密に積層した状態に変化する。この再配列で粒子間の間隔が狭くなり、ろ過に要する時間が急激に増加する。それと同時に、ろ過後の試料を乾燥すると緻密で硬い凝集粒子ができる。この水酸化イットリウムを仮焼すると、該凝集粒子の大きさをほぼ保った酸化イットリウムの緻密で強固な焼結性の悪い凝集粒子ができる。これに対して、カードハウス状の粒子には内部に大きな空隙があるので、仮焼により水酸化イットリウムの凝集粒子は崩壊する。仮焼中に凝集粒子を形成する多数の酸化イットリウム粒子も存在するが、その凝集粒子の大きさは、水酸化イットリウムの凝集粒子の大きさよりもはるかに小さい。その結果、従来の湿式法よりも、本発明の方法で生成できるカードハウス状の水酸化イットリウムを仮焼する方が、得られた酸化イットリウム粉末の生嵩密度が大きく、しかも焼結性がよい。

【0020】<E>溶媒の種類

カードハウス状の水酸化イットリウムを熱分解・仮焼すると、比較的粒度が揃った焼結性に優れた粉末が得られる。たとえ、水溶液反応以外の方法で製造した水酸化イットリウムでも、カードハウス状の形状をしていれば、好ましい結果が得られる。例えば、水溶液のかわりに有機溶剤あるいは有機溶剤と水溶液の混合溶液を用いても、本発明で特徴づけられる好ましい嵩高い水酸化イットリウムを製造できる。しかしながら、有機溶剤は水よりも高価であるので、超高純度水酸化イットリウムを製造する等の特殊な目的以外は実用的でない。

【0021】<F>硫酸イオンの効果

本発明における硫酸イオンを含む化合物とは、硫酸、硫酸イットリウム($Y_2(SO_4)_3$)ばかりでなく、硫酸アンモニウム($(NH_4)_2SO_4$)、硫酸水素アンモニウム(NH_4HSO_4)、亜硫酸アンモニウム($(NH_4)_2SO_3$)、または亜硫酸水素アンモニウム(NH_4HSO_3)等の硫酸イオンや亜硫酸イオンを含むアンモニウム塩、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)、硫酸水素ナトリウム($NaHSO_4$)、亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)、亜硫酸水素ナトリウム($NaHSO_3$)、硫酸カリウム(K_2SO_4)、硫酸水素カリウム($KHSO_4$)、亜硫酸カリウム(K_2SO_3)、または亜硫酸水素カリウム($KHSO_3$)等の硫酸イオンや亜硫酸イオンのアルカリ金属塩等で例示される化合物である。これ

らの化合物の中で、アルカリ金属類は、微量でも酸化イットリウム焼結体の高温強度や耐食性を低下させるので、アルカリ金属塩を添加した場合は、十分に洗浄する必要がある。硫酸や硫酸イットリウムを添加する場合、それらの化合物を加え終わった時点で、pHは5以上になるように予め溶液に塩基剤を十分に加えておく必要がある。

【0022】板状の水酸化イットリウムの沈殿（特開平9-194203号公報）や粒状の炭酸イットリウムの沈殿（特願平9-202117）の場合、硫酸イオンは、沈殿のフロック構造を安定化させて洗浄中に起こる沈殿粒子の再配列を防止するために添加する。一方、該水酸化イットリウム粒子のカードハウス状の構造は、硫酸イオン添加の有無に関わらず、水洗を繰り返しても、また乾燥してもほとんど変化しない。このため、洗浄中に起こる粒子の再配列を防止する目的で硫酸イオンを該水酸化イットリウムに添加する必要はない。硫酸イオン無添加の酸化イットリウムの相対的に小さい粒子は6面体である（図2参照）。一方、硫酸イオンを添加すると、図4に示すように6面体よりも面の数が多く、粒子の角もより丸みを帯びていて、相対的に球に近い多面体になる。また、それと同時に、図2に示されるような相対的に異常に大きい粒子は、ほとんど認められなくなる。

【0023】球は、液体やガラス等のように表面が等方的な場合に行ける。このことは、上記の多面体粒子の出現は、硫酸イオンが酸化イットリウムの表面の異方性を低下させて、(100)面以外の結晶面も出現できるようになったことを意味する。本発明における硫酸イオンは、酸化イットリウムの表面の異方的な性質をより等方的な性質に変える目的と、異常に大きい粒子の出現を抑制する目的のために添加する。

【0024】一般に、緻密に焼結するには、粒子分布を狭くすると同時に粒子を均一に充填することと、粒子表面の性質を等方的（J. Am. Ceram. Soc., vol. 67, p. 174-78 (1984)）にする必要がある。すなわち、硫酸イオンを添加したカードハウス状の水酸化イットリウムを仮焼すると、該焼結理論が教えるとおりの易焼結性酸化イットリウム粉末を得ることができる。

【0025】水酸化イットリウムが板状粒子の場合、この硫酸イオンの添加効果は小さい。一方、シュウ酸イットリウムの場合や炭酸イットリウムの場合、該添加効果はほとんど認められない。炭酸イットリウムの場合、沈殿の生成直後にできる非晶質粒子や収率を上げるために高いpHで生成した炭酸イットリウムに対しては硫酸イオンの効果は認められない。すなわち、硫酸イオンの該効果を発揮させて酸化イットリウム透明焼結体を製造するには、母塩の形状を厳密に制御する必要がある。

【0026】硫酸化合物は、イットリウムに対して0 .

001から1倍の硫酸イオンに相当する量を添加することが好ましいが、0 . 002から0 . 5倍量が特に好ましい。硫酸イオンの量が1倍量以上であると、乾燥後の水酸化イットリウム沈殿は、硬い塊となり、仮焼して得られた酸化イットリウムは、緻密で強固な凝集粒子になり、焼結性が低下する。一方、0 . 001以下であると、硫酸イオンの添加効果は小さい。硫酸イオンを含む化合物を、予めイットリウム塩が溶解した溶液に加えていても、本発明の特徴は発現するが、水酸化イットリウムの沈殿を生成した後に添加すると、より好ましい。また、硫酸イオンを含む化合物を溶解させた洗浄水で沈殿を洗っても、硫酸イオンは沈殿に強く吸着して沈殿に残るので好ましい結果を得ることができる。

【0027】< G > 仮焼

本発明において、易焼結性粉末の製造という視点では、一次粒子の平均粒径は30nm以上で500nm以下の範囲にある酸化イットリウム粉末を製造する必要がある。この条件を満足させるには、水酸化イットリウムは、900以上で仮焼する必要があり、1050から1250の範囲が特に好ましい。仮焼温度が低いと平均粒径が30nm以上の粉末を製造するために長時間仮焼する必要がある。例えば、仮焼温度が900では最低4時間以上仮焼する必要がある。一方、1400のように温度が高い場合には、仮焼時間は1時間以内に制限する必要がある。

【0028】平均粒径が30nm以下であると、粒子間の摩擦が非常に大きくなり粉末の充填性が不均一になる。このため、粒子間には普通の焼結では取り除けないほど大きな空隙が残り、焼結密度が低下する。一方、平均粒径が500nm以上であると、粉末の比表面積が非常に小さくて焼結の駆動力も小さくなるので、焼結性が低下して透明焼結体を得ることはできない。

< H > 成形

本発明において、成形は、セラミックスの分野で一般に利用されている金型を用いた加圧成型やスリップキャスト法による成型法でも好ましく、本発明の効果は成型法により制限されない。

【0029】< I > 焼結

本発明において、透明焼結体を製造するには1500以上で焼成する必要がある。1500以下であると、気孔を完全に取り除くことができない。一般に、焼結体の透明性や耐食性は、結晶粒径が大きいほど優れているので、焼結温度は高いほど好ましい。しかしながら、焼成温度が2000以上になると特別な焼成炉が必要になり、加熱のためのエネルギーも急激に大きくなり、コスト高になるので好ましくない。焼結時間は、焼結温度が高くなるほど短くても好ましい結果が得られる。1500では、少なくとも3時間以上該温度に保持する必要がある。一方、焼結温度が1500以上になると、焼結時間を短縮しても透明焼結体は製造できる。

【0030】焼成温度が高くなると粒成長が進行して機械的強度等の機械的性質が悪くなるので、透明性と同時に機械的強度が必要な場合は、1850 以下の温度で焼成することが好ましい。一段台形の温度プログラムで焼結すると、透明焼結体中にしばしば白点が生じる。この場合、少なくとも1100 ~ 1400 間を1時間以上かけて昇温してから1500 以上まで昇温するか、該温度範囲のある温度で30分以上保持した後に再び1500 以上まで昇温する二段台形の昇温プログラムで焼結すると白点の生成は抑制できる。

【0031】<J>焼成雰囲気

本発明において、「酸化イットリウム中を拡散できないガス」とは、窒素ガスやアルゴンガスのように酸素イオンよりも酸化イットリウム中の拡散が困難な原子のガスをいう。焼結による酸化イットリウムの緻密化が進み、孤立気孔が出現した場合、酸化イットリウム中の拡散が困難なガスは孤立気孔から抜け出すことは困難であるので、緻密化が阻害されて焼結による透明化はできない。しかしながら、該原子のガスの分圧の合計が1/3気圧以下であれば焼結による透明化にそれほど影響しない。

【0032】

【実施例】以下に本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

比較例1

凝集粉末に硫酸イオンを含む化合物を添加しない場合の比較例を示す。20gの硝酸イットリウムを200mlの蒸留水に溶解したのち、冷却器で10 に保ち、マグネチックスターラーで攪拌した。この溶液を攪拌しながら約10 に冷却した2規定のアンモニア水150mlを30分かけて滴下して、3時間保持した。ろ過、洗浄後、室温で乾燥した。アルミナ乳鉢で軽くほぐした乾燥粉末のSEM像を図1に示す。水酸化イットリウムの凝集粒子は、おもに卓面と端面が接合していて、卓面と卓面の接合の頻度が無視できる。卓面と端面は、カードハウス状に接合しているが、洗浄処理や乾燥処理でも該凝集は、崩壊しなかった。

【0033】この凝集粉末に硫酸イオンを含む化合物を添加しないでほぐした粉末の2gをアルミナボートに入れ管状電気炉で酸素気流中、1100 、4時間仮焼した。該仮焼粉のSEM観察を行い、その結果を図2に示す。相対的に小さいサイコロ状粒子と非常に大きい粒子が混在する。次に、該仮焼粉をアルミナ乳鉢で軽くほぐしたのち、金型を用いて30MPaで一次成形してから、200MPaで静水圧プレスし、成形体を作成した。成形体を真空電気炉に入れて、 10^{-5} トル以上の高真空になった後、1700 まで10 /minの速度で昇温し、その温度に1時間保持した。その後、15 /minの速度で冷却し、炉内が室温近くになってから試料を取り出した。焼結体は乳白色であった。水を用

いたアルキメデス法で焼結体の密度を測定したところ、理論密度の99%であった。

【0034】比較例2

イットリウムを含む溶液の温度を30 を超える温度にした場合の比較例を示す。35 に保った硝酸イットリウムの水溶液に室温のアンモニア水を滴下する以外は比較例1と同じ条件で水酸化イットリウム沈殿を生成した。該沈殿を洗浄した後、2等分した。その半分はそのまま乾燥させた。残りの半分はイソブチルアルコールに分散してから110 に加熱して該アルコールを完全に蒸発させた。前者の乾燥体は硬く、後者のそれは脆弱であった。これら2種類の乾燥体を、それぞれほぐし、比較例1の方法で仮焼した。この仮焼粉を成形し、焼結した。得られた焼結体の密度は、それぞれ理論密度の84%と95%で、焼結密度は、比較例1の場合より小さかった。

【0035】実施例1

0.36gの硫酸アンモニウムを150mlの純水に溶解して、約10 に保つ。比較例1の方法で水酸化イットリウムの沈殿を生成した後、10 に保ちながら上述の硫酸アンモニウム水溶液を20分かけて滴下した。マグネチックスターラーで3時間攪拌したのち、ろ過、洗浄、乾燥した。乾燥体をほぐし、比較例1の方法で仮焼した。この仮焼粉を、成形し、焼結した。その結果、得られた焼結体の嵩密度は、ほぼ理論密度に近く、波長が500nmの光に対する厚さが1mmの焼結体の直線透過率は、約40%であった。

【0036】比較例3

水酸化イットリウムの生成や沈殿の保持等を35 で行う以外は実施例1の方法で酸化イットリウム焼結体を製造した。得られた焼結体の嵩密度は、理論密度の99.5%で、実施例1で得られた焼結体よりもはるかに透明性が悪かった。

【0037】実施例2

硝酸イットリウムの代わりに、16gの塩化イットリウムを用いる以外は実施例1に従い硫酸イオンを添加した水酸化イットリウムを生成し、仮焼した。この仮焼粉を、成形し、焼結した。得られた焼結体の嵩密度は、ほぼ理論密度に近く、波長が500nmの光に対する厚さが1mmの焼結体の直線透過率は、約45%であった。

【0038】比較例4

仮焼温度を900 より低い温度とした場合の比較例を示す。800 で4時間仮焼するという条件以外は実施例2の条件で製造した焼結体の嵩密度は、理論密度の99.3%で、乳白色であり透明性はなかった。

【0039】比較例5

炭酸イットリウム粉末をpH5で沈殿させたが熟成時間が短い場合の比較例を示す。20gの硝酸イットリウムを200mlの蒸留水に溶解したのち、マグネチックスターラーで攪拌する。該溶液へ室温で2モル/リットル

の炭酸水素アンモニウム水溶液を加えてpHを5に調整し沈澱を生成する。150mlの純水に溶解した0.36gの硫酸アンモニウムを20分かけて沈殿が分散した水溶液に滴下してから30分間熟成し、ろ過し、洗浄する。生成した炭酸イットリウムは、非晶質であった。該炭酸イットリウムのその後の処理は、比較例1や実施例1に従って行った。得られた焼結体の嵩密度は、理論密度の98.5%であった。

【0040】比較例6

水酸化イットリウムではなく、シュウ酸イットリウムを仮焼した場合の比較例を示す。400mlに溶解した20gの二水とシュウ酸に、室温でマグネチックスターラーで攪拌しながら400mlの蒸留水に溶解した40gの硝酸イットリウムを30分かけて滴下した。シュウ酸イットリウムの沈殿が分散した液を2等分した。その一つに、さらに150mlの純水に溶解した0.36gの硫酸アンモニウムを20分かけて滴下した。硫酸アンモニウムを加えた沈殿も、また加えなかった沈殿もそれぞれ3時間攪拌した後、比較例1や実施例2に従い、ろ過、洗浄、仮焼した。この仮焼粉を、成形、焼成した。得られた焼結体の嵩密度は、硫酸イオンの添加の有無に関わらず85%であった。

【0041】比較例7

本発明における工程で形成した水酸化イットリウムの代わりに、市販の酸化イットリウム粉末に硫酸イオンを含む化合物を添加した場合の比較例を示す。市販の微細酸化イットリウム粉末(比表面積が $15\text{M}^2/\text{g}$)5gを100mlのエチルアルコールに分散した。0.36gの硫酸アンモニウムを50mlの純水に溶解してから、エチルアルコールを50mlを加えた。該混合液を20分かけて酸化イットリウム粉末が分散したエチルアルコールに滴下し、約70℃に加熱して乾燥した。乾燥した粉末はアルミナ乳鉢とアルミナ乳棒で軽くほぐし、酸素気流中、1100℃で4時間仮焼した。この仮焼粉を、比較例1で述べた条件で成形し、焼結する。得られた焼結体の嵩密度は理論密度の94%で不透明であった。

【0042】実施例3

25%アンモニア水の20mlを150mlのエチルアルコールに溶かした溶液と、0.36gの硫酸アンモニウムを20mlの純水に溶かしてから100mlのエチルアルコールに溶かした溶液を用意し、それらをそれぞれ約10℃に保った。20gの硝酸イットリウムを15

0mlのエチルアルコールに溶解した後、冷却器で10℃に保ちながらマグネチックスターラーで攪拌した。この溶液を攪拌しながら、上述のアンモニア水溶液を30分かけて滴下して、沈殿を生成した。アンモニア水の滴下が終わって5分ばかりしてから、すでに作成していた硫酸アンモニウムのエチルアルコール溶液を20分かけて滴下し、その後3時間保持した。ろ過、エチルアルコールで洗浄後、室温で乾燥する。乾燥体をアルミナ乳鉢で軽くほぐす。粉末のその後の仮焼や成形、焼結等は、比較例1の手順で行った。水を用いたアルキメデス法で焼結体の嵩密度を測定したところ、ほぼ理論密度であり、波長が500nmの光に対する厚さが1mmの焼結体の直線透過率は、約40%であった。

【0043】実施例4

実施例1の方法で製造した酸化イットリウム圧粉体を酸素気流中で1600℃、4時間焼成した。得られた焼結体の嵩密度は、ほぼ理論密度に等しく、波長が500nmの光に対する厚さが1mmの焼結体の直線透過率は、約35%であった。

【0044】実施例5

硫酸アンモニウム水溶液の代わりに、硫酸イオンと同じモル数の亜硫酸イオンを含む亜硫酸アンモニウム水溶液を用いて、実施例1の方法で実験を行った。実施例1とほぼ同じ結果を得た。

【0045】

【発明の効果】本発明の方法においては、実質的に収率が100%で、粒子が個々に分離した粒度分布が狭い粉末を製造でき、しかも該粉末を用いることにより、焼成により得られた焼結体の嵩密度は、ほぼ理論密度に近く、透明性に優れた焼結体の製造が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法の途中で生成した水酸化イットリウムの凝集粒子の微細構造を示す走査電子顕微鏡写真(倍率2万倍)。

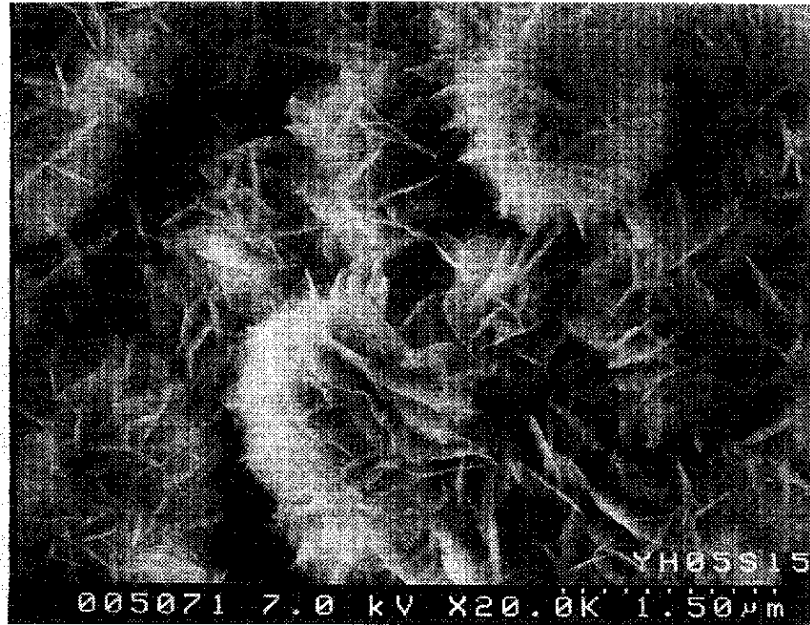
【図2】図1に示した水酸化イットリウムを仮焼して得た酸化イットリウム粉末の微細構造を示す走査電子顕微鏡写真(倍率8万倍)。

【図3】比較例の水酸化イットリウムの凝集粒子の微細構造を示す走査電子顕微鏡写真(倍率8万倍)。

【図4】本発明の方法の途中で形成した酸化イットリウム粉末の微細構造を示す走査電子顕微鏡写真(倍率6万倍)。

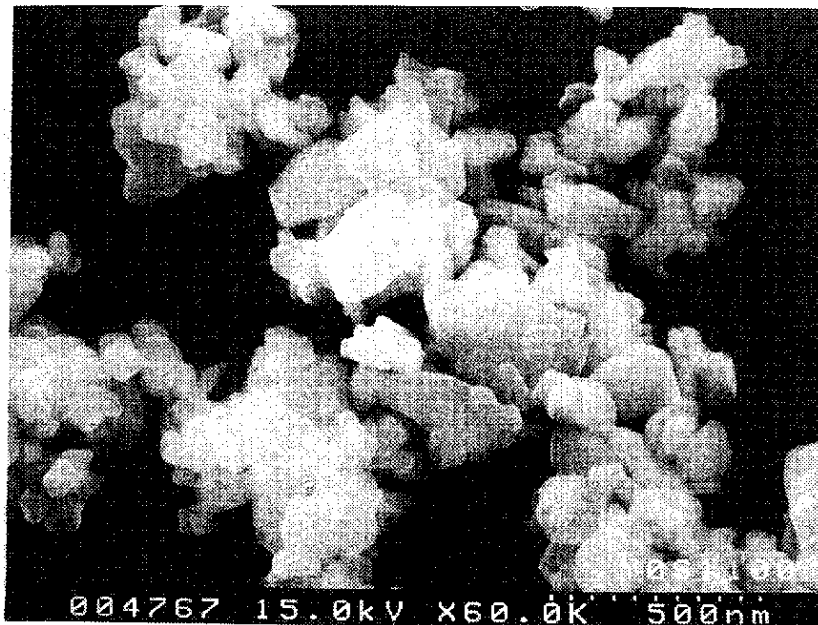
【図1】

図面代用写真



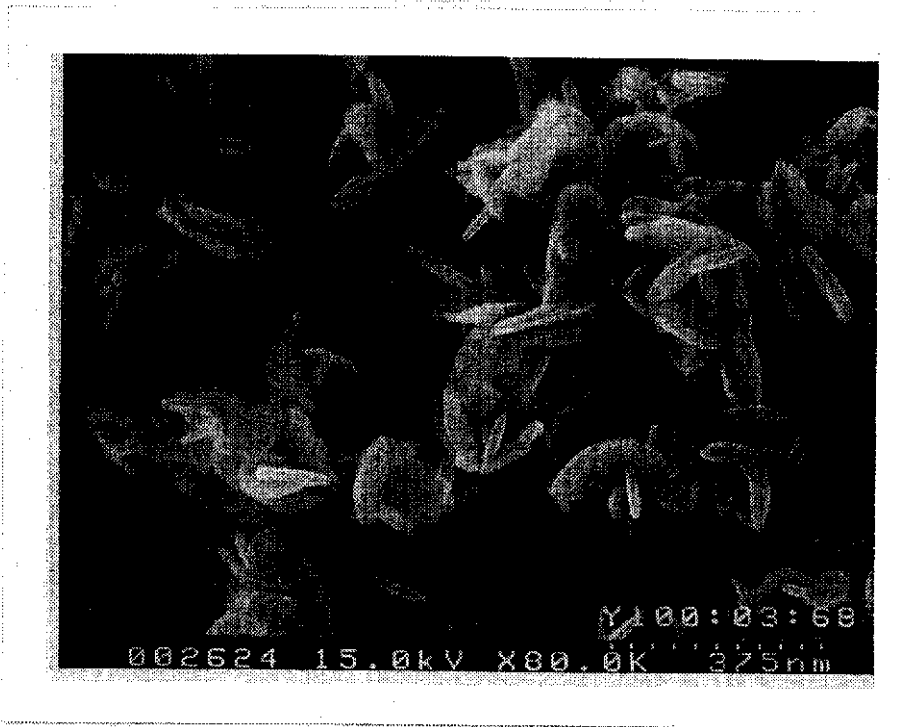
【図2】

図面代用写真



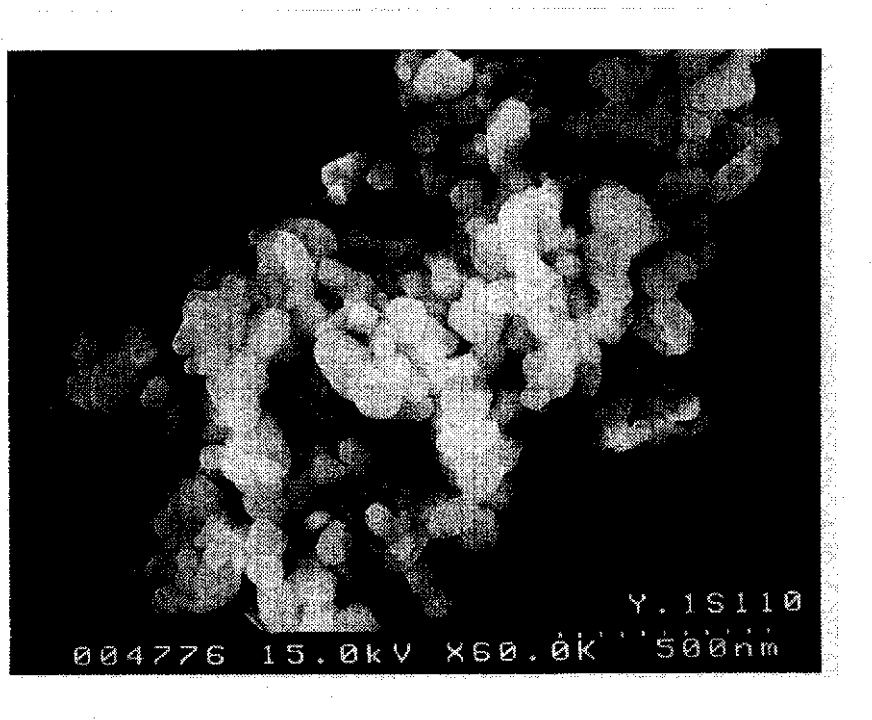
【図3】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.7, D B名)

C01F 17/00

C04B 35/50