

放電プラズマ焼結 (SPS) 装置を用いた 透光性セラミックスの創製

森田 孝治*

1. はじめに

光学材料には、単結晶材料が用いられることが多い。これは、光の吸収や散乱源となる不純物や欠陥構造などの要因を含まない完全単結晶は、理論的に予想される優れた透光性が実現できるからである。しかし、低欠陥密度の単結晶の創製には、長時間をかけて結晶を育成する必要がある、経済性や生産性の面でデメリットとなる課題も多い。そのため、近年では粉末プロセスや焼結法を駆使した高緻密な透光性バルク多結晶体の創製が広く試みられている⁽¹⁾⁻⁽¹¹⁾。

近年のこのような動向は、原料となる粉末の高品質化、焼結技術の進歩、および需要の高まりによると思われる。近年の技術進歩に伴い、高純度で微細な原料粉末が容易に入手できるようになってきた。さらに、本稿で紹介するような新規な焼結手法の登場や焼結技術の進歩が透光性バルクセラミックスの創製を可能にした。更に、米国、仏・独国などの欧州に加え、韓国でも大型プロジェクトの話題を耳にし、また学会等でも盛んに発表されている。その多くは、アーマーやレーザー関連材料等の軍需や宇宙・航空材料に関するものであり、産官学連携のプロジェクトがこれを後押ししている。

2. 多結晶透光性セラミックス

当初、焼結により作製される多結晶セラミックスが透光性を示すとは考えられていなかった。そんな中、Cobleによってアルミナ(α - Al_2O_3)で最初に透光性が報告され⁽¹²⁾、現在ではルカロックス (Lucalox) の商品名でナトリウムランプの発光管材料として普及している。焼結法を利用して粉末から透光性バルク多結晶を創製する場合に最も重要なことは、光の散乱源となる残留焼結欠陥 (気孔) を極限まで低減させることである⁽¹⁾。

そのような高緻密なバルクセラミックス、とりわけ難焼結材料の緻密化には熱間等方圧加圧 (HIP) 法やホットプレス (HP) 法などの加圧焼結法が広く用いられ、既に高品質な透光性多結晶も創製されている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。しかし、これらの装置は大規模で、更に昇・降温に長時間を要し、全てのプロセスを終了するまでに長時間を必要とすることが課題とされている。近年、従来の HIP や HP 法に替わる加圧焼結法として放電プラズマ焼結 (Spark-Plasma-Sintering : SPS⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾) 法の利用が注目されている。SPS 法の最大の特徴は、毎分 100°C もしくはそれ以上の高速昇温および降温が可能なことである。その結果、焼結に要するプロセス時間を既存の HIP や HP 法に比べ大幅に短縮でき、透光性に必要な緻密化に加え、細粒化による力学特性の改善も期待できる。

著者の知る限り、SPS 法を透光性セラミックスの創製に応用した最初の事例は、Wu らによる PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ⁽¹⁷⁾ で、その後 Al_2O_3 が報告⁽¹⁸⁾ され、現在では MgO , MgAl_2O_4 , ZrO_2 , YAG, Y_2O_3 , Lu_2O_3 など多くの酸化物に応用されている⁽¹⁹⁾⁻⁽²⁹⁾。近年、我々のグループでは、焼結条件の最適化を図り、既存手法より低温で透光性と高強度を重畳したセラミックスの創性に成功した⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾⁽²²⁾⁻⁽²⁶⁾。図 1 は、Kim らにより報告されたアルミナの例である⁽⁵⁾。透光性を左右する残留気孔は、焼結の際の昇温速度に非常に敏感なことは知られている。これは、加圧焼結法である SPS 法でも例外ではない。 Al_2O_3 の場合、SPS 法の最大の特徴である $100^\circ\text{C}/\text{min}$ の高速昇温では、多くの気孔が残留し、焼結体は常圧焼結でも見られるような白色を呈す (図 1(a)) が、昇温速度を $8^\circ\text{C}/\text{min}$ まで下げると、従来よりも低温の 1150°C でも高緻密な多結晶透光性アルミナが実現できた (図 1(b))。

本稿では、マグネシア-アルミナスピネル (MgAl_2O_4) をモデル材とし、次世代高速焼結法として注目される SPS 装置を用いた多結晶透光性セラミックスの創製法について、これ

* 独立行政法人物質・材料研究機構先端材料プロセスユニットセラミックス材料グループ; 主幹研究員 (〒305-0047 つくば市千現 1-2-1) Fabrication of Transparent Ceramic Polycrystals by means of Spark-Plasma-Sintering (SPS) Technique; Koji Morita (Advanced Ceramics Group, Advanced Materials Processing Unit, National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba)
Keywords: *spark-plasma-sintering (SPS), transparent, polycrystalline, oxide ceramics, residual pore, light scattering*
2013年10月16日受理 [doi:10.2320/materia.53.3]

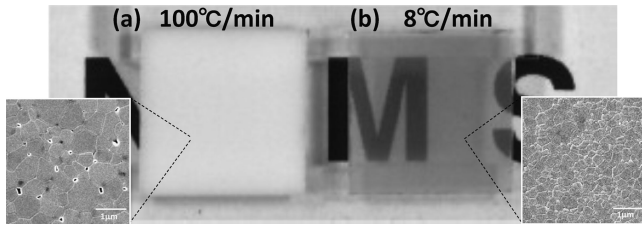


図1 放電プラズマ(SPS)装置を用いて1150°C-20 minで焼結された多結晶アルミナの外觀および組織写真：(a)100°C/minの高速昇温と(b)8°C/minの低速昇温⁽⁵⁾。

までに得られている著者らの成果⁽²²⁾⁻⁽²⁵⁾⁽²⁹⁾を中心に、知見と課題について紹介する。

3. 放電プラズマ焼結 (Spark-Plasma-Sintering : SPS)

SPS装置の概略図を図2に示す。SPS法に関しては既に多くの解説⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾が報告されているので、本稿では必要最低限の説明に止めることとする。

装置の概略はHP法のそれとほぼ同じで、大きく分けて真空/雰囲気制御、荷重制御およびパルス電流制御の3つの制御ユニットで構成される。まず、粉末をグラファイト製のダイスに充填した後、概略図の通り上・下のロッド間に装着する。HP法では、外部ヒーターを用いた輻射熱による間接加熱で焼結するのに対して、SPS法では、直流パルス電流をダイスに通電させ、発生するジュール熱で直接加熱する。SPS法ではその独特な加熱方式により、最大の特徴である高速焼結(高速昇温および降温)を実現することが可能となる。SPS中の温度制御には、熱電対あるいは放射温度計を用いるが、いずれの場合も制御温度が必ずしもサンプル温度でない点には注意が必要である。

SPS法では、上述してきた高速昇温に加え、既存のHIPやHP法より低温かつ短時間で焼結が完了すると報告されることがある。これは、図3の模式図のように、SPS中に印加するパルス電流が粉末間を通電する際、その名前の由来になった表面局所領域でのスパークやプラズマ、これらに起因した局所加熱⁽³⁰⁾により焼結が促進されるためであると説明されている。ただ、絶縁材料における放電やプラズマ現象に関しては懐疑的な報告⁽³¹⁾⁽³²⁾もなされていることもあり、SPS以外に様々な名称[†]が使われるようになってきた。その真偽については今も議論が続いている。

4. 直線透過率 (In-Line Transmission : T_{in})

図4は、多結晶材料に光を照射したときの光の散乱機構の模式図である⁽¹⁾。材料に強度 I_0 の光を照射すると、光は材

[†] SPSの他、pulsed electric current sintering (PECS), field assisted sintering technology (FAST), electric current assisted sintering (ECAS), plasma active sintering (PAS)など、様々な名称が使用されている。

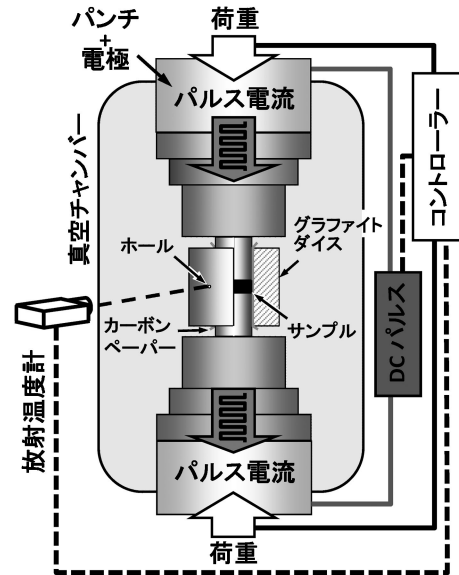


図2 放電プラズマ(SPS)装置の概略図。

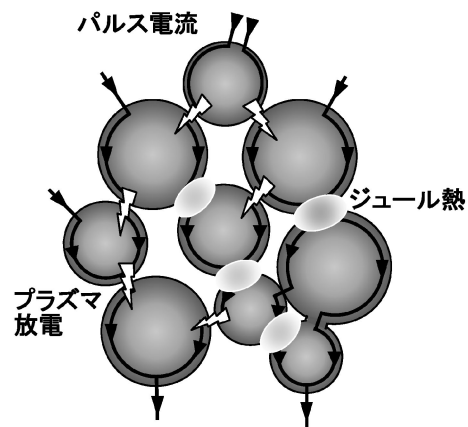


図3 SPSプロセスにおいて予想されるパルス通電効果の模式図⁽³⁰⁾。

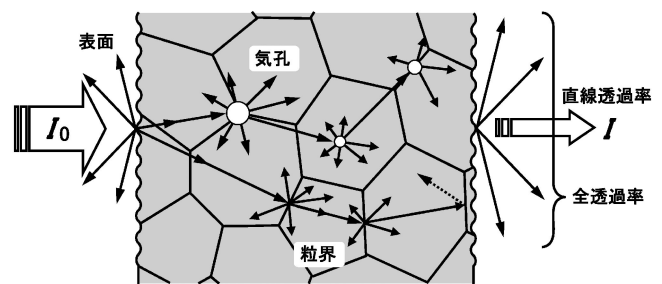


図4 多結晶体における光の散乱機構の模式図⁽¹⁾。

料を通過する過程で種々の因子による散乱や吸収によりエネルギーの一部を失い、強度 I の光として材料の反対側に透過される。この時、散乱光まで含めた透過光の強度を全透過率 T_{total} 、散乱光を排除し、直線的に通過した光の強度を直線透過率 T_{in} (In-Line Transmission) と呼び、次式で表される⁽¹⁾。

$$T_{in} = (1 - R) \exp [- (\gamma_{sca} + \gamma_{abs}) w], \quad (1)$$

ここで、 R は反射率で、屈折率 n を用いて $R = (n - 1)^2 / (n^2 + 1)$

と表される。完全結晶の場合でも、材料固有の n 値に依存しサンプルの両表面での散乱により約10%程度の損失が発生するため、90%程度が理論透過率 T_{th} となる。また、 w はサンプルの板厚、 γ_{sca} と γ_{abs} は散乱係数と吸収係数である。散乱係数は、残留気孔と粒界に起因した散乱係数 γ_{pore} と γ_{gb} の和として次式で表される。

$$\gamma_{sca} = \gamma_{pore} + \gamma_{gb} \quad (2)$$

$$= \frac{p}{(4/3)\pi r^3} = C_{sca} + 3 \frac{\pi^2 \Delta n^2}{\lambda^2} \cdot \frac{d}{2} \quad (3)$$

ここで、 p は残留気孔密度、 r 気孔半径、 C_{sca} は Mie 散乱理論に基づき求められる気孔の散乱断面積、 Δn は方位の異なる結晶粒間の屈折率の差、 λ は光の波長、そして d は結晶粒径である。

式(3)の右辺第一項から分かるように、残留気孔は透光性に大きな影響を及ぼす。気孔による散乱のみを考慮したスピネルの直線透過率 T_{in} と残留気孔密度およびサイズの相関を Bohren と Huffman により提案されたプログラム⁽³³⁾を用いて算出したものを図5⁽²³⁾に示す。

波長 $\lambda = 550$ と 2000 nm の可視および赤外光の直線透過率 $T_{in, 550}$ と $T_{in, 2000}$ は、残留気孔の密度とそのサイズに強く依存することが分かる。気孔サイズ $2r$ が小さい場合には、散乱による減衰は小さいが、サイズの増加に伴い減衰が起こり始め、 $T_{in, 550}$ と $T_{in, 2000}$ はいずれの場合も波長と $2r$ が同程度となる領域で最も大きな散乱が起こり、極小値を示す。残留気孔密度が増加すると、 $T_{in, 550}$ と $T_{in, 2000}$ の減衰はさらに大きく、かつ広範囲に及ぶ。これは、透光性バルク多結晶体を創製する際には、光の散乱源となる残留気孔密度とサイズの両方を減少させる必要があることを意味する。

多結晶の場合に次に問題となるのは、材料中には光の損失源となり得る結晶粒界が無数に存在することである。これに関しては、一定の条件を満足するとその影響を小さくでき

る。まず、結晶構造がスピネルのような等方的な立方晶系材料の場合は、光の屈折率も等方的であるため、結晶粒界での光の散乱は無視できる程小さい(低波長の光は、粒界散乱が発生すると報告もある⁽³⁵⁾)。しかし、非立方晶系材料の場合は、結晶方位差に依存した屈折率の相違 Δn が大きいいため、式(3)の第二項に従い光には粒界散乱により大きな損失が生じる⁽¹⁾。つまり、アルミナのように非立方晶系材料の場合は、残留気孔に加え結晶粒界での散乱も考慮する必要がある⁽¹⁾。この問題は、結晶粒径を小さくし、粒界と光の相互作用を低減させるか、もしくは粒径を大きくし材料中の粒界面積を小さくすることで解決が可能である⁽³⁶⁾。ただし、粗大粒の場合は、力学特性が微細粒材に劣る点⁽³⁶⁾、透光性が板厚に強く依存する点で細粒化の取組みが主流である。

非立方晶系材料に対するその他の手法としては、配向(集合)組織を形成させる方法である。これは、粒子間の方位差を小さくすることで Δn の影響を小さく出来るからである⁽³⁷⁾。Gandhi ら⁽³⁸⁾は、SPS法を利用してアパタイト(HAp)のc-軸配向制御に成功し、透光性の向上を確認した。その他に粉末の成形段階で強磁場(>10T)を用いて個々の粉末の方位を揃える磁場配向法⁽³⁹⁾が有効であることが実証されている。また、一般的な方法とは言えないが、この手法を使って創製した配向性アルミナでも透光性の改善が確認されている⁽⁴⁰⁾。

5. 焼結における SPS パラメーターの影響

本稿で対象とするスピネルの場合は、上述の通り残留欠陥を極限(ppm オーダー)まで低減させることが透光性を左右する大きな要因となる⁽¹⁾。密度計測にはアルキメデス(Archimedes)法が広く用いられるが、透光性材料の欠陥サイズと量は、同手法では捉える事が困難な程微量な違いによって大きく影響を受けるため、その相関を議論するには電子顕微鏡像を用いた定量評価が不可欠である。さらに、アルミナのような非立方晶系材料の場合には、結晶粒径の微細化も同時に必要となる。緻密体を得る(焼結を進行させる)には加熱による十分な物質移動が必要となるが、これは同時に粗粒化も招くことを意味し、粒成長を抑制した条件での焼結が必要となる。したがって、透光性を示す程緻密な細粒材料を創製するには、焼結条件の最適化が不可欠である。以下に透光性に及ぼされる SPS 中の各パラメーターの影響について紹介する。

(1) 粉末の成形およびパッキング

緻密で微細組織を有する多結晶体を創製する上で、原材料となる粉末の品質は当然極めて重要になる。微細な粉末になる程、高い焼結性と焼結後の細粒組織が期待できる。しかし、微粉末になる程、粉末間の凝集も強固となる傾向を示す。凝集粒子間に一旦形成された空隙は加圧焼結でも消失させることは容易ではなく、残留する可能性が高くなる。したがって、残留欠陥を極限(ppm オーダー)まで低減させるには、加圧焼結法と言えども、粉末の充填および成形過程で生じる凝集粉末の再分散処理が有効である⁽²⁾⁽³⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。

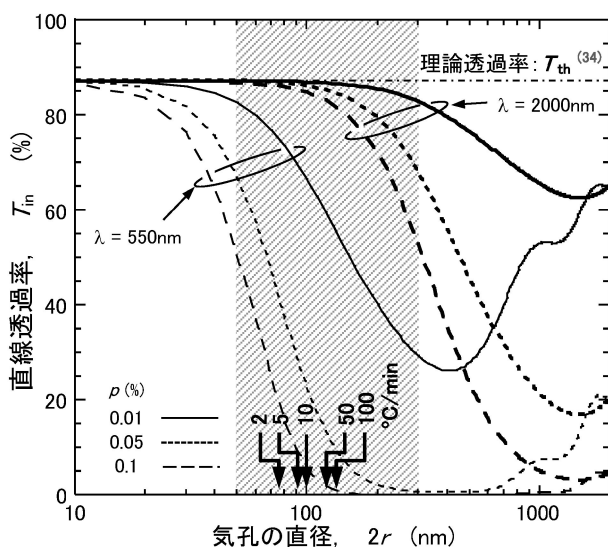


図5 波長 λ 、直線透過率 T_{in} 、残留気孔密度 p および気孔サイズ $2r$ の相関。スピネルの反射率 $R = 0.068$ ⁽³⁴⁾、サンプルの板厚 $w = 1.8$ mm を用いて計算した。比較のため、完全結晶の場合の理論直線透過率 $T_{th} = 87\%$ ⁽³⁴⁾ も示した。

本稿では紹介のみにとどめるが、SPS 処理の場合でも、コロイドプロセスやフリーズドライなどの手法による凝集粉末の分散処理を施すことにより、HIP 処理で報告されている最高値 ($T_{in} = 87\%$ ⁽³⁵⁾) に匹敵する値 ($T_{in, 550} \approx 74\%$, $T_{in, 2000} \approx 84\%$) が得られている⁽²⁸⁾。

(2) 昇温速度 α 依存性

3 項で SPS 法の最大の特徴を高速昇温であると説明したが、低速昇温する程緻密体得られることが分かってきた⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。図 6(a) は、種々の昇温速度 α で得られた多結晶スピネルである⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾。なお、直線透過率で評価する目的で、サンプルはテキスト上 1 cm のところに配置して撮影した。焼結温度と保持時間はいずれも $1300^{\circ}\text{C}-20\text{ min}$ で同じであるが、アルミナの場合同様⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾、スピネルの透光性も昇温速度 α に強く依存することが分かる。SPS 法で広く利用される高速昇温 ($\alpha = 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$) の場合、スピネルは不透明であるが、 α が小さくなるにしたがって、透光性を示すようになる。そして、昇温速度が $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下の条件で 1 cm 下のテキストを明瞭に確認できる程度の透光性を示すようになる。

上記サンプルの直線透過率 T_{in} の測定結果を図 6(b) に示す⁽²³⁾。 T_{in} は可視から赤外までの広い波長域にわたって、 α の減少とともに上昇することが確認できる。赤外域付近では、スピネルの理論透過率 ($T_{th} \approx 87\%$ ⁽³⁵⁾) 付近まで増加する。しかし、可視光域では、理論透過率を大きく下回っており、HIP 処理で得られたスピネル⁽³⁵⁾ や焼結助剤として LiF を用いて SPS 処理されたスピネル⁽²⁰⁾ に比べ、劣っている。

T_{in} の α 依存性を明確にするため、可視光 ($\lambda = 550\text{ nm}$) および赤外域 ($\lambda = 2000\text{ nm}$) で評価した直線透過率 $T_{in, 550}$ と $T_{in, 2000}$ を図 6(c) に示した⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾。 $T_{in, 2000}$ の α 依存性は比較的小さく、 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合を除くといずれの条件でも $T_{in, 2000} \approx 60-70\%$ の高い透光性を示す。一方、 $T_{in, 550}$ は α に強く依存し、 α の減少とともに増加し、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下で $T_{in, 550} \approx 50\%$ が得られる。

図 7 に種々の昇温速度 α で焼結したスピネルの SEM 像を示す⁽²³⁾。結晶粒サイズに大きな変化はなく、いずれも $0.4\ \mu\text{m}$ 程度の微細組織を有している。しかし、気孔密度 A_p とサイズ $2r$ 分布は、図 8 に示す通り α に強く依存し、 α の増

加とともにいずれも増加傾向を示す⁽²³⁾。図 5 中に組織計測により得られた気孔サイズ $2r$ のおおよその分布範囲(斜線)と種々の α で得られた気孔の平均値(図 8 中の矢印)を示

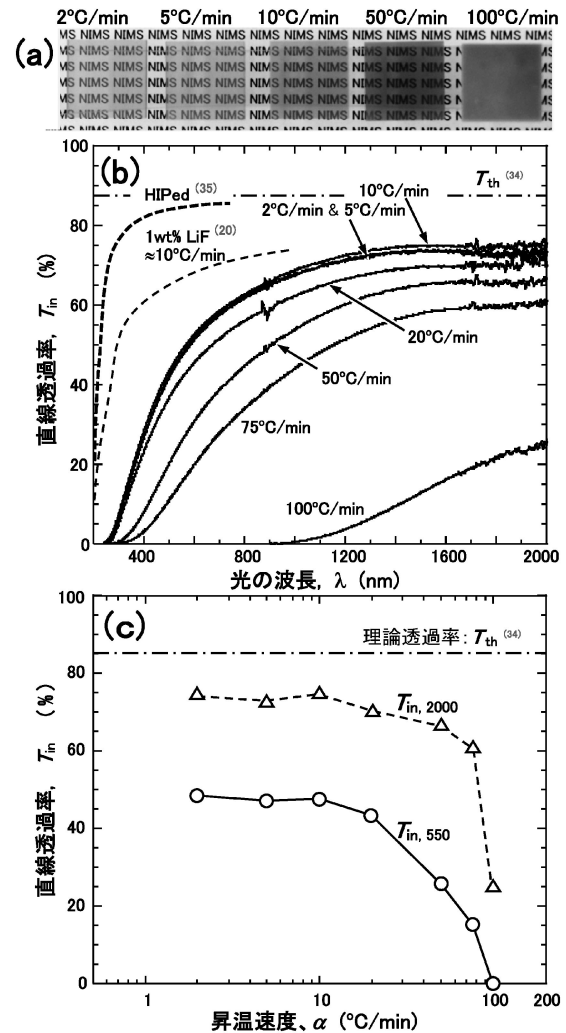


図 6 スピネルの直線透過率 T_{in} に対する SPS 中の昇温速度 α の影響：(a) SPS で創製したスピネル(テキストより 1 cm 上に配置)と (b) T_{in} と波長 λ の相関および (c) $T_{in, 550}$ と $T_{in, 2000}$ の α 依存性⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾。比較のため、スピネルの理論直線透過率 $T_{th} = 87\%$ ⁽³⁴⁾、HIP 法および LiF を添加し SPS で創製されたスピネルの T_{in} の最高値⁽³⁵⁾⁽²⁰⁾ を示した。

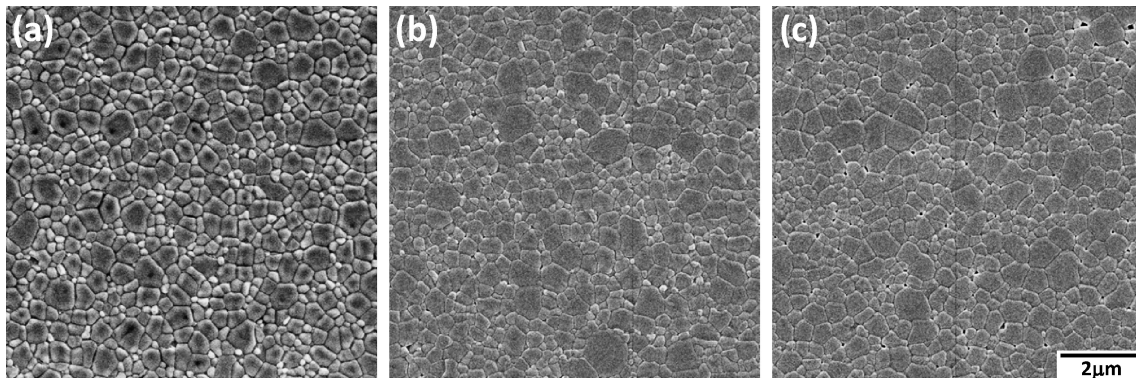


図 7 $1300^{\circ}\text{C}-20\text{ min}$ の条件で SPS 処理したスピネルの SEM 像：(a) $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、(b) $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ および (c) $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ⁽²²⁾。

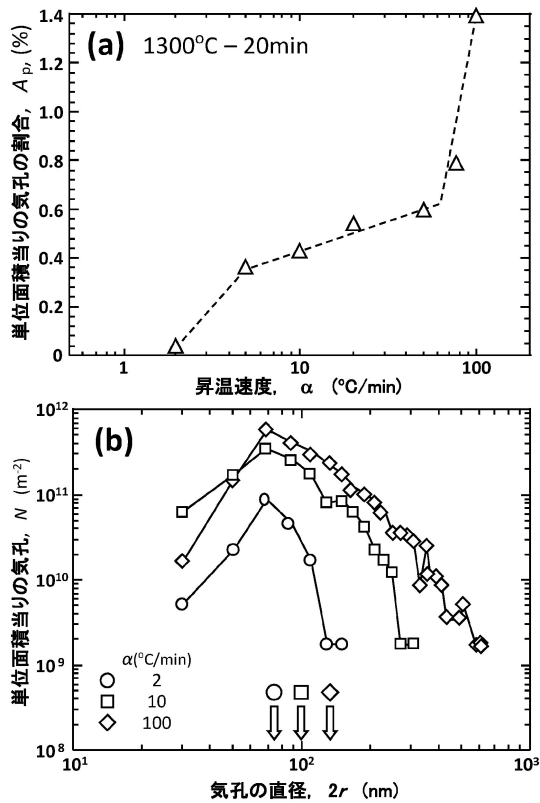


図8 1300°C-20 minの条件でSPS処理したスピネルの(a)単位面積当りの残留気孔 A_p と(b)サイズ分布の昇温速度 α 依存性⁽²³⁾.

す。今回スピネル中に観察された気孔サイズの分布は、可視光の波長域に多く分布していることが分かる。 T_{in} の $2r$ 依存性と残留気孔組織を比較すると、 $T_{in,550}$ および $T_{in,2000}$ の α 依存性は、残留気孔サイズとその密度変化と関連していることが理解できる。まず100°C/minの高速昇温では大きな気孔が残留するため $T_{in,2000}$ の減衰も顕著であるが、それ以下の昇温速度では $T_{in,2000}$ への影響は小さく、高い透過性を示す。一方、残留気孔サイズの多くは可視光の波長域に分布し、かつ昇温速度に強く依存するため、 $T_{in,550}$ も同様に強い昇温速度依存性を示すものと思われる。図5の予測は、計算の制約上単一サイズの気孔を仮定して評価したものであり、実際の結果を定量的に評価することはできない。しかし、昇温速度 α に依存した透光性と残留気孔の関係を定性的には説明出来ていると思われる。

(3) 焼結温度 T と保持時間 t の影響

$\alpha = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ の低速で昇温した後、温度1275-1500°Cで20分間焼結して得られたスピネルの写真を図9(a)に示す⁽²³⁾。焼結温度1275°Cでは半透明であるが、僅かに25°C高い1300°Cで焼結すると、急激な透光性の改善が得られることが分かる。それ以上の温度では、1400°C以上で着色が顕著となり、1500°Cで不透明となる。上記サンプルの $T_{in,550}$ と $T_{in,2000}$ の測定結果を図9(b)に示す⁽²³⁾。昇温速度の場合と同様、焼結温度 T も T_{in} に強く影響することが分かる。赤外域の透光性 $T_{in,2000}$ の T 依存性は比較的小さく、いずれの条件でも $T_{in,2000} \approx 70\%$ の高い値を示す。これに対し、可視

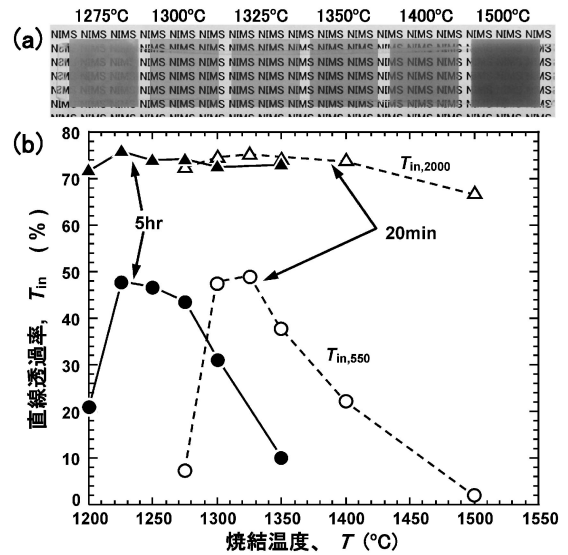


図9 スピネルの直線透過率 T_{in} に対するSPS温度 T の影響。(a)種々の温度で20分間焼結したスピネル(テキストより1 cm上に配置)と(b)直線透過率($T_{in,550}$, $T_{in,2000}$)と焼結温度 T および時間 t の相関⁽²³⁾.

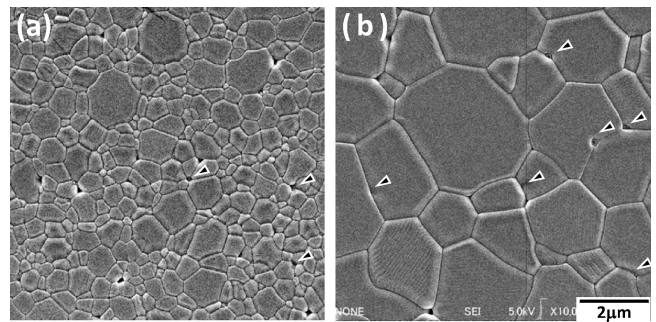


図10 10°C/minで低速昇温し(a)1350°Cおよび(b)1500°Cで20 minのSPS処理したスピネルのSEM像⁽²³⁾.

光域の $T_{in,550}$ は T に強く依存し、1300°C近傍の僅かな温度域で $T_{in,550} \approx 50\%$ のピーク値を示す。

焼結時間を長くしても顕著な改善は期待できない。図9(b)に5 h焼結した場合の $T_{in,550}$ と $T_{in,2000}$ もプロットした。 $T_{in,550}$ のピーク位置が低温度側にシフトするだけで、 $T_{in,550}$ と $T_{in,2000}$ の上限値は、20 min焼結の場合と大差が無い。1300°C以上の場合は、焼結時間を長くすると、 $T_{in,550}$ は逆に低下することが分かる。これは、組織変化と密接に関連している。

図10に種々の焼結温度で得られたスピネルのSEM写真の一例を示す⁽²³⁾。高温もしくは長時間焼結すると、粒径の急激な増加を引起し、1500°C-20 minでは1 μm 以上にも粗大化する。一方、残留気孔は、焼結温度あるいは時間とともに密度自体は減少傾向を示すものの、粒成長にともなう合体・凝集によるサイズの増加が認められる。また、粗大粒組織の場合には、微細な第2相の析出も観察された(三角印)⁽²³⁾。高温もしくは長時間焼結では、このような粒成長に伴う気孔

の合体・凝集が透光性の低下を引起す原因となる⁽²³⁾。

(4) パルス通電の効果

スピネルに対する通電効果を検討するため、同様の熱履歴条件でHP処理を行い、SPSの結果と比較した。ここではサンプル温度が同じとなるよう、あらかじめ制御温度とサンプル温度の補正を行っている。

結果は図11(a)から明らかなように、SPSおよびHP処理中の収縮曲線はほぼ重なることが分かる⁽⁴¹⁾。また、図11(b)の透光性についても、ほぼ同等の結果が得られた。 T_{in} は残留欠陥に極めて敏感であることから、SPSおよびHP処理材の透光性の相違は実験誤差と見なせ、いずれも同等の密度が得られていると結論出来る⁽⁴¹⁾。この結果は、スピネルに関しては議論されているような通電/放電効果は無い、仮にあったとしても無視できる程小さいことを示唆している。

透光性を発現するようなバンドギャップが大きい絶縁性を有する材料の場合、基本的には負荷した電流はサンプルに流れることはなく、ダイスを通電することが理論計算でも報告されている⁽⁴²⁾。但し、通電効果の可能性を示唆するような事例もイットリア(Y_2O_3)で報告⁽²⁶⁾されており、高温時のイオン伝導性等が寄与する可能性が指摘されている。

(5) 荷重条件の影響

上述の通り、低速昇温すると確かに透光性多結晶セラミックスが容易に得られる。ただし、低速昇温ではトータルの焼結処理に長時間を有し、SPS法の最大のメリットである高

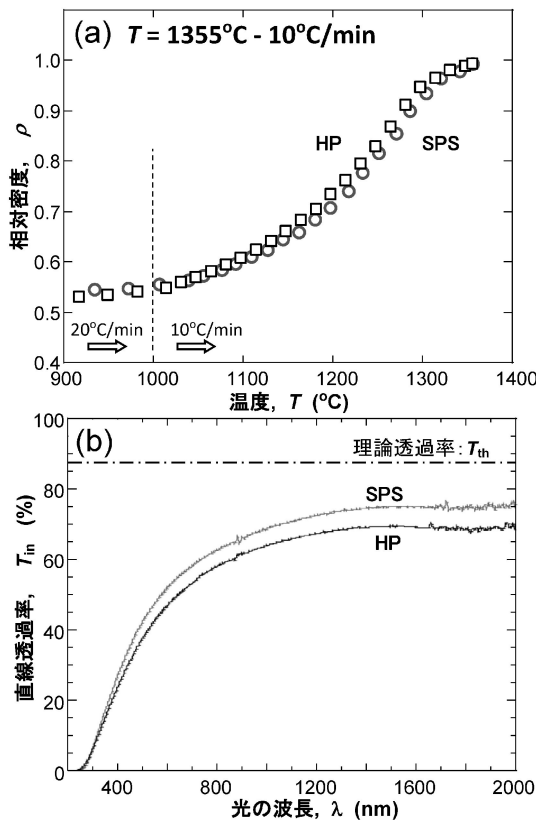


図11 SPSとHPで焼結したスピネルの(a)収縮挙動と(b)直線透過率 T_{in} の比較⁽⁴¹⁾。

速焼結が損なわれる。また、焼結挙動と透光性のいずれもHP法と大差はなく、SPS法で期待されるような通電効果も皆無であることから、同手法を利用するメリットが見出せない。SPS法を利用する上では、やはりその特徴である高速昇温を最大限に活用する手法が望まれる。

そこで重要となるのがSPS中の荷重制御である。SPSの場合、昇温前に所定の全荷重を付加し、焼結中これを維持するプロセスが広く用いられる。しかし、荷重条件を僅かに変えるだけで透光性を顕著に改善できることが分かってきた⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹⁹⁾⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾。図12は、100°C/minで1300°Cまで高速昇温し、20 min保持して得られたスピネルで、昇温中に焼結荷重の負荷開始温度を1000-1300°Cの範囲で変化させたものある⁽²⁵⁾。図12(b)の T_{in} と荷重負荷温度の相関から分かるように、焼結の温度履歴は同じでも負荷温度を単に変化させるだけで、 T_{in} は著しく変化し、高温負荷する程大きな T_{in} が得られる。ただし、更に高温の1400°Cで荷重負荷すると T_{in} の低下を招く結果となるため、闇雲に高ければ良い訳ではない。

高温負荷において焼結性が改善される理由は、昇温中の焼結組織形成と密接に関連すると考えられる。図13は、室温負

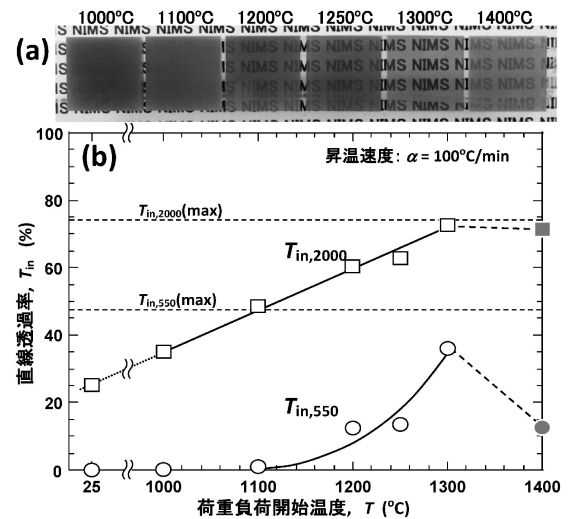


図12 スピネルの透光性に対する荷重負荷温度依存性: (a)種々の温度で荷重負荷したスピネルの写真と(b)その直線透過率 T_{in} ⁽²⁵⁾。 $T_{in,550(max)}$ と $T_{in,2000(max)}$ は、低速昇温 $\alpha=10^\circ\text{C}/\text{min}$ で得られた可視および赤外光の最高値⁽²²⁾。

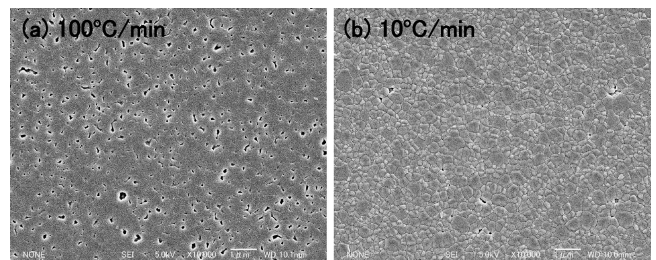


図13 (a) $\alpha=100^\circ\text{C}/\text{min}$ および(b) $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で1300°Cまで昇温し、保持時間無しで中断試験したスピネルのSEM像⁽²³⁾。

荷した後、100°C/minと10°C/minで1300°Cまで昇温し、試験を中断した際の組織である⁽²³⁾。前者では大きな閉気孔が数多く形成されているのに対し、後者ではサイズ、密度ともに大幅に減少しており、ほぼ焼結が完了している。当然、高温で保持される時間が長いことも影響すると思われるが、高温荷重した場合の組織も後者と同様な特徴を呈す⁽⁴¹⁾ことから、時間だけの影響では説明できない。一般的に、焼結はネックの形成・成長、開気孔チャンネルを介しての気孔の消失、閉気孔の消失の初期・中期・後期、3つの過程で説明される⁽⁴⁵⁾。高緻密化を実現するには、後期の段階で微細な閉気孔とすることが求められる。図13(a)のような大きな閉気孔が材料中に一旦形成されると、その後の高温あるいは長時間の焼結でも排除することは容易ではない。それは、粒成長も促進されるため、気孔が粒成長の過程で粒内に閉じ込められたり、合体・凝集による粗大化が起るためである。

荷重制御による透光性の改善はスピネル⁽²⁵⁾⁽⁴³⁾に加え、MgO⁽¹⁹⁾、Al₂O₃⁽⁴⁴⁾、Lu₂O₃⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾などでも報告されており、他の材料への適用も期待できる。残念ながら、透光性に関しては僅かながら室温荷重した後、低速昇温したスピネルで最も高い T_{in} が得られている⁽²⁵⁾。しかし、前述の通り T_{in} は極めて微量な残留欠陥にも強く依存することから、密度の相違は僅かであると思われる。したがって、高温荷重荷重は、微細な残留欠陥に対する依存性が小さいその他の機能性あるいは構造用セラミックスへの応用は可能であると思われる。

6. SPS法を用いた透光性材料創成の課題

低速昇温 SPS 法で透光性スピネルを創製できたが、HIP 材の T_{in} ⁽³⁵⁾に比べると、特に可視光域で大きく劣っている。上述の通り、多結晶材料の透光性を支配する重要因子は残留気孔であり、そのサイズおよび密度の更なる低減が不可欠であるが、それだけでは必ずしも説明できない。図14は、スピネルで種々の SPS 条件で得られた単位断面あたりの気孔密度 A_p と T_{in} の関係を示したものである⁽²³⁾⁽⁴⁶⁾。 A_p の低下に伴い可視・赤外光いずれの T_{in} も一定の値を境に改善されるが、それ以降は A_p の低下するにも拘らず飽和傾向を示す。残留気孔のみが透過率 T_{in} の支配要因であれば、 T_{in} は点線で示すように A_p の低下に伴い理論値(T_{th} ⁽³⁴⁾)付近まで回復するはずである。

そうならない理由として、SPS 処理材における着色の影響が指摘されている。HIP と SPS の違いは、加熱方法のみで、これを除けばグラファイトダイスを使用して減圧中で加圧焼結をする点では大きな相違は無い。しかし、着色に関しては、HIP 処理材に比べ、SPS 処理材の方が顕著となる傾向を示す。着色の要因としては、ダイス由来のカーボンコンタミネーションや減圧焼結により生成される酸素欠損が理由として挙げられる。

これらの要因を評価するため、現在分光法を用いた評価を進めている。図15は、種々の昇温速度で SPS 処理したスピネルのラマンスペクトルである⁽²⁹⁾⁽⁴⁶⁾。スペクトルには、スピネルに特徴的なピークの他に、1350と1600 cm⁻¹付近にブロードなピークが観察され、カーボンの D および G バン

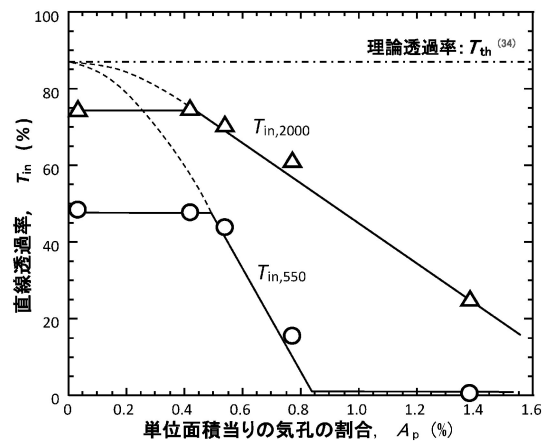


図14 単位面積当りの残留気孔と $T_{in,550}$ および $T_{in,2000}$ の相関⁽²³⁾⁽⁴⁶⁾。

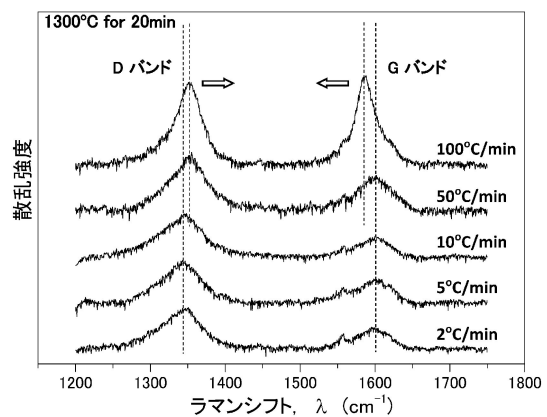


図15 種々の昇温速度 α で SPS 処理したスピネルのラマンスペクトル⁽²⁹⁾⁽⁴⁶⁾。

ドに対応することが分かった。2つのピークは、高速昇温する程強く、かつシャープになる傾向を示す。更に、そのピーク位置が矢印で示したように僅かにシフトし、SPS に使用したカーボンダイスやペーパーのピーク位置と一致することが分かった。この傾向は、焼結温度に依存せず、高速昇温になる程、低温荷重荷重になる程顕著になる⁽⁴⁶⁾。また、酸素欠損についても電子スピン共鳴法(ESR)を用いた評価を進めており、酸素欠損に起因すると思われるシグナルが SPS パラメーターに依存する傾向も確認されている⁽⁴⁶⁾。これら分光法により得られた結果について今後さらに評価を進め報告する予定であるが、これら2つの因子が着色の要因となり、光の散乱・吸収源となっていることが予想される。

7. おわりに

高速焼結法として期待される SPS 装置でも、昇温速度 α を10°C/min程度まで小さくすると、比較的低温1300°Cおよび短時間焼結で透光性スピネルの作製が可能となり、可視および赤外光域でそれぞれ $T_{in,550} \approx 50\%$ と $T_{in,2000} \approx 70\%$ の直線透過率を実現できた。これは、光の散乱源となる焼結体中の残留気孔密度とサイズを小さくでき、微細粒組織の緻密体を得られたためである。SPS 法の最大の特徴である高速昇

