解 説

放電プラズマ焼結 (SPS) 法を用いた透明セラミックス創製における負荷応力の影響

森田 孝治¹, 金 炳男¹, 吉田 英弘¹, 平賀 啓二郎², 目 義雄¹¹(独) 物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット セラミック材料グループ, 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1.²北見工業大学 マテリアル工学科, 〒090-8507 北海道北見市公園町 165.Influence of Loading Condition on Fabrication of Transparent MgAl_2O_4 Spinel Ceramics by Spark-Plasma-Sintering (SPS) TechniqueKoji MORITA¹, Byung-Nam KIM¹, Hidehiro YOSHIDA¹, Keijiro HIRAGA² and Yoshio SAKKA¹¹Advanced Ceramics Group, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan.²Materials Science and Engineering, Kitami Institute of Technology, 165 Koencho, Kitami 090-8507, Japan.

Received July 9, 2014

ABSTRACT

Loading schedule during spark-plasma-sintering (SPS) processing strongly affected the densification and the optical transmission of MgAl_2O_4 spinel ceramics. By loading at room temperature prior to heating, high density transparent spinel ceramics were attained only at slow heating rates of $\leq 10^\circ\text{C}/\text{min}$. By loading at high temperatures, however, spinel ceramics attained reasonable high density and resultant optical transmission even at a high heating rate of $100^\circ\text{C}/\text{min}$ though the transmission is lower than those attained by the slow heating SPS processing. The loading dependent densification can be ascribed to closed pore formation mechanisms. This suggests that during the SPS processing, the load controlling is one of the important key factors as well as the heating rate and sintering temperature. In order to fully utilize the high heating rate, that is the primary advantage of the SPS processing, the loading schedule should be optimized on the bases of the densification mechanisms. Depending on the loading schedule, discoloration of the SPSed spinel ceramics also changed and was ascribed mainly to carbon contamination. The optical transmission of the SPSed spinel ceramics was restrained by the carbon contamination, and hence, lowered than the highest value reported by the HIP technique.

KEY WORDS

spark plasma sintering (SPS), optical transmission, loading schedule, carbon contamination, MgAl_2O_4 spinel

1 諸 言

「焼結」は基礎的ではあるが、粉末を出発原料とする場合が多いセラミックスでは、今なお材料特性を左右する重要な要素技術に位置付けられる。特に、透光性等の光学特性は、焼結体の各種構造因子(密度、粒子径、欠陥密度・サイズ、純度 etc)に極めて敏感¹⁾であるため、高品質な焼結体を必要とする。現在まで、透光性材料の多くは、光の吸収や散乱源となる欠陥や不純物等の外的要因を含まない完全単結晶が利用されることが多い。しかし、高品質の単結晶は、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。近年は、出発材料となる原料粉末の高品質化や焼結技術の進歩にともない、種々の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より広く試みられる様になってきた¹⁻¹³⁾。

焼結法で作製した多結晶焼結体において透光性が報告され

たのは、Coble¹²⁾によるアルミナ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)が最初の例であり、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体を作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(0.01%以下)まで低減させることである¹⁾。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体も作製されている²⁻⁴⁾。近年は、従来のHIPやHP法に替わり、次世代高速焼結法と期待される放電プラズマ焼結(Spark-Plasma-Sintering: SPS¹⁵⁻¹⁸⁾*)装置の普及が進んだ事もあり、SPS装置を利用した透光性セラミック

*) 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。

ス多結晶体の作製が注目されるようになってきた。

そこで本稿では、透光性発現に有利な立方晶系の結晶構造^{*2)}を有するマグネシア-アルミナスピネル(MgAl_2O_4)をリファレンス材に用い、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作製法について、これまでに得られている著者らの成果^{24-27,32,34,37,45)}を中心に紹介する。

2 SPS装置を用いた透光性セラミックスの作製

SPS装置の概略図をFig. 1に示す。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・下のロード間に装着する。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、焼結型に用いるグラファイト製ダイスに直流パルス電流を直接通電させ、発生するジュール熱で直接加熱する。SPS法ではこの独特な加熱方式により、最大の特徴である毎分 100°C もしくはそれ以上の高速昇温が可能となる。この高速昇温により、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る点がSPSの最大のメリットである。

Fig. 1 Schematic configuration of Spark-Plasma-Sintering (SPS) system.

*2) 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が大きいため、光が結晶粒界を通過する過程で粒界散乱による大きな損失が生じる¹⁾。したがって、アルミナの様に非立方晶系材料の場合は、残留気孔に加え、粒界散乱による光の損失が生じるため、結晶粒子径も重要な因子となる¹⁾。

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、2002年のWuらによる $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ¹⁹⁾で、その後 Al_2O_3 が報告²⁰⁾され、現在では MgO 、 MgAl_2O_4 、 ZrO_2 、YAG、 Y_2O_3 、 Lu_2O_3 など多くの透光性セラミックスの創製に応用されている²¹⁻³²⁾。

上述の通り、SPS法の最大の特徴は、その独特の加熱方式によりもたらされる高速昇温であり、既存研究の多くはこのメリットを最大限に活かした高速昇温がほとんどである。しかし近年、焼結密度や組織がSPS処理中の各種パラメータに強く依存することが分かってきた。例えばFig. 2は、Kimらにより報告されたアルミナ⁵⁻⁷⁾の例を示したものである。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法でも例外ではなく、SEM像に見られるとおり昇温速度 α に強く依存する。アルミナの場合、SPS法の最大の特徴である $\alpha = 100^\circ\text{C}/\text{min}$ の高速昇温では、多くの残留閉気孔が認められ、焼結体は常圧焼結でも一般に見られる様な白色を呈す(Fig. 2(a))。一方、昇温速度を $\alpha = 8^\circ\text{C}/\text{min}$ まで下げると、従来より低温の 1150°C でも緻密な多結晶透光性アルミナが実現できた(Fig. 2(b))。特筆すべきは、残留欠陥に加え、結晶粒子径も昇温速度 α に強く依存することである。長時間の熱履歴を受ける $\alpha = 8^\circ\text{C}/\text{min}$ の低速昇温では、粒子径は $0.3\mu\text{m}$ 以下の細粒組織を維持している。これに対し、短時間の焼結処理が期待される $\alpha = 100^\circ\text{C}/\text{min}$ の高速昇温では、粒子径は $0.6\mu\text{m}$ 程度にまで粗大化することが確認された⁷⁾。これは、熱処理時間と粒子径の一般的な相関「短時間ほど細粒組織が得られる」と全く逆の結果となっている³³⁾。この結果は、透光性を発現し得る高密度で微細組織の多結晶アルミナの創製には、長時間処理を要する低速昇温が有効であることを示唆している。この報告以降、低速昇温条件によるSPS法を利用した透光性バルク多結晶体の事例が報告されるようになった^{9,24-26,29-31)}。

3 低速昇温を用いた透光性スピネルの創製

Fig. 3に 1300°C で20 minのSPS処理を施したスピネルの写真を示す²⁴⁻²⁶⁾。スピネルの透光性も上述したアルミナ同様にSPS処理中の昇温速度 α の影響を強く受けることが分かる。 $\alpha = 100^\circ\text{C}/\text{min}$ の高速昇温では、スピネルは不透明で、約1 cm下方の文字を確認することは出来ない。しかし、 $\alpha = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度まで昇温速度を下げるとスピネルは透光性を示し、スピネル板を通して明瞭に文字を確認できる。この昇温速度依存性は、残留欠陥密度により説明できる^{24,25)}。前者の場合、焼結後のサンプル中には、粒界多重点に数百ナノサイズの無数の残留欠陥(気孔)が確認されるのに対し、後者では 100 nm 以下の微細な残留欠陥が僅かに観察されるのみである。2項で説明した通り、この残留欠陥が光の散乱源となるため、多くの欠陥が残留する高速昇温の場合は、透光性が損なわれることになる。つまり、低速昇温でSPS処理を施すと、残留欠陥の形成が抑制でき、透光性を実現し得る緻密体の創製が可能であることを意味している。

Fig. 2 Heating rate dependent transparency and microstructure in α - Al_2O_3 SPSed at 1150 °C for 20 min with heating rates of (a) $\alpha = 100^\circ\text{C}/\text{min}$ and (b) $\alpha = 8^\circ\text{C}/\text{min}$ ⁵⁻⁷⁾.

Fig. 3 Spinel plates SPSed at 1300 °C for 20 min with the heating rates of $\alpha = 2-100^\circ\text{C}/\text{min}$. The 12 × 12 × 1.8 mm square samples are 10 mm above the text²⁴⁻²⁶⁾.

低速昇温を利用すると、Fig.4に示す通り、30 mm ϕ の焼結体全体で可視から赤外までの広波長域にわたって優れた透光性を実現することができる³⁴⁾。ただし、ここで問題となるのは、低速昇温を用いた場合の焼結に要するプロセス時間である。繰返しになるが、SPS法の最大のメリットは、高速昇温による焼結時間の短縮にある¹⁵⁻¹⁸⁾。 $\alpha = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度の低速昇温では、焼結の終了までに1時間以上の時間を要するため、既存のHIPやHP法と比較してSPS法を利用するメリットが見出せなくなる。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。

4 高速昇温を用いた透光性スピネルの創製

4.1 SPS中の圧力制御の効果

高速昇温を利用する上で重要となるのが、SPS中の荷重制御である。SPSの場合、焼結用のグラファイト製ダイスにパルス電流を直接通電させて加熱するため、焼結中は上・下

ロッドとダイス間の導通を維持する必要がある。そのため、一般的には、昇温前に所定の全焼結荷重を负荷してロッドとダイスを接触させ、焼結中はこの荷重を維持する荷重プロファイルが広く用いられる。近年、この荷重条件を僅かに変えるだけで高速昇温でも透光性を顕著に改善できることが分かっていた^{10,11,13,21,27,28,35)}。

Fig.5とFig.6は、 $\alpha = 100^\circ\text{C}/\text{min}$ の高速昇温中に種々の温度で荷重负荷して後、1300 °C-20 minのSPS処理を施したスピネルの写真とその直線透光率 T_{in} の測定結果をプロットしたものである^{27,32)}。Fig.6には、室温负荷して低速昇温 $\alpha = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ した場合に得られた T_{in} (今回、SPS法で得られた最高値)²⁴⁾、およびHIP法で報告されているスピネルの最高値^{2,3)}を比較のために示した。Fig.5とFig.6から、焼結に要する昇温と保持時間中の熱履歴は同じであるが、高温负荷するに従い透光性は改善されることが分かる。

Fig.5(a)は、昇温前(室温)から焼結荷重80 MPaを负荷し、

Fig. 4 In-line transmission T_{in} vs. wavelength λ of spinel ceramics SPSed at $\alpha = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ and at 1300°C for 20 min³⁴⁾. The insert photo is the SPSed spinel ceramics with a 30 mm diameter. The theoretical transmission, T_{th} , of a single MgAl_2O_4 spinel ceramics crystal is shown by the dash line.

$\alpha = 100^\circ\text{C}/\text{min}$ の高速昇温で得られたスピネルである。一方, Fig. 5 (b)-(f) は, 導通を確保するため, まず装置の最小荷重 5 MPa を負荷しておき, 所定の温度 $1000 - 1300^\circ\text{C}$ に達した時に焼結荷重 80 MPa を約 10 s 程度で急速負荷して得られたスピネルである。室温負荷して高速昇温 $\alpha = 100^\circ\text{C}/\text{min}$ した場合は, 赤外域のみで僅かに透光性が得られているが, 負荷温度を高くするに従って T_{in} は低波長域でも大きな値を示すようになる。 1300°C の高温負荷では, スピネル板を通して 1 cm 下方のテキストを明瞭に確認できるようになり, 40% 程度の透光性を達成できた (Fig. 6)。つまり, 可視光域では低速昇温で得られた結果には及ばないものの, 焼結荷重を負荷する温度を高温側にシフトさせるだけでスピネルの透光性は格段に改善出来ることを意味する。ただし, 更に高温の 1400°C で荷重負荷し, $1400^\circ\text{C} - 20 \text{ min}$ の SPS 処理を施すと T_{in} の低下を招く

Fig. 6 Loading temperature dependent T_{in} vs. λ of spinel ceramics^{27,32)}. The highest T_{in} , which is HIP treated at 1360°C , are also shown by the dotted line for comparison^{2,3)}. The data were normalized at the same thickness of 1.8 mm.

結果となる (Fig. 5 (g)) ため, 闇雲に高ければ良い訳ではない。

上述した透光性と荷重負荷温度の関係は, Fig. 7 に示す通り SPS 処理後のスピネルの残留欠陥密度と密接に関連している²⁷⁾。低温において荷重を負荷すると, 比較的大きな残留閉気孔が粒界多重点に無数残存 (Fig. 7 (a)) するのに対し, 荷重負荷温度を高温側にシフトさせるだけで残留気孔密度を低下できる (Fig. 7 (b)-(d))。そして, 1300°C で負荷したスピネルでは, 小さな気孔が僅かに観察されるのみとなる (Fig. 7 (e))。材料中の気孔は光の最も大きな散乱源となるため, 低温負荷したスピネル程, 気孔に伴う散乱による損失が顕著になったと考えられる。

この様な気孔の形成過程は, 昇温中の焼結組織の発達過程と深く関係していることが分かっている。 Fig. 8 は, 室温荷重負荷した後 $\alpha = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ および $100^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し, 温度が 1300°C に達した時点で, SPS 処理を中断したサンプルの SEM 像を示したものである^{25,27,34)}。 $\alpha = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ の低速昇温の場合は, 保持時間ゼロでも気孔はほぼ消滅し, 焼結完了に近い状

Fig. 5 Loading temperature dependent spinel ceramics plates SPSed at 1300°C for a 20 min soak time and at a high heating rate of $\alpha = 100^\circ\text{C}/\text{min}$ ^{27,32)}. 80 MPa was loaded at the arbitrary temperatures of (a) 25°C , (b) 1000°C , (c) 1100°C , (d) 1200°C , (e) 1250°C and (f) 1300°C . For comparison, 80 MPa was loaded at (g) 1400°C .

Fig. 7 SEM images of spinel ceramics SPSed at 1300 °C for 20 min with $\alpha = 100$ °C/min²⁷⁾. During the heating process, the sintering load of 80 MPa was rapidly applied at (a) 1000 °C, (b) 1100 °C, (c) 1200 °C and (d) 1300 °C.

Fig. 8 SEM images of spinel ceramics SPSed at heating rates of (a) 10 °C/min and (b) (c) 100 °C/min, and interrupted at 1300 °C for 0 s^{25,27,34)}. 80 MPa was loaded at (a) (b) room temperature (RT) and (c) at 1300 °C.

況であることが分かる (Fig. 8 (a)). 一方, 同じ室温負荷でも, $\alpha = 100$ °C/min の高速昇温の場合は, 焼結組織は発達途上であり, 大きな閉気孔が無数残存している (Fig. 8 (b)). 低速昇温に較べると焼結に要する処理時間が短いことから, これが緻密組織未発達の原因となっていることも当然考えられる. しかし, $\alpha = 100$ °C/min の高速昇温でも高温負荷にすると, 熱履歴は同じにも拘らず残留気孔が大幅に低減される (Fig. 8 (c)). 室温負荷の Fig. 8 (b) に較べると, 負荷時間は短いにもかかわらず, 緻密化は格段に進行している. Fig. 8 (b) の様に大きな閉気孔が材料中に一旦形成されると, その後に高温あるいは長

時間の焼結処理を施しても気孔を排除することは容易ではない³⁶⁾. それは, 粒成長も同時に促進されるため, 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. 結果的に, Fig. 7 に示したように, 焼結過程で形成された組織形成が最終密度に大きく影響していると結論できる.

4.2 SPS 処理中の閉気孔形成機構

上記の結果は, SPS 等の加圧焼結の場合でも閉気孔の形成を抑制する焼結プロセスの確立が不可欠であることを意味している. 上述してきた様に, 室温で荷重負荷すると焼結密度

は昇温速度に著しく依存するのに対し, 1300 °Cの高温で負荷すると, 焼結密度は昇温速度に依存しないことが分かっている²⁷⁾. これは, 焼結密度が昇温速度や処理時間以上に荷重履歴が重要であることを意味している. SPS 処理条件に依存した組織形成過程を理解するため, 焼結中の収縮速度および組織変化に基づき加圧焼結機構の解明を行った³⁷⁾.

まず, 収縮(焼結)速度($\dot{\rho}_t$)は, 目的の焼結温度に到達後のパンチの変位量(L)をもとに, 任意の時間 t における相対密度(ρ_t)変化から式(1)を用いて求めた.

$$\dot{\rho}_t = (1/\rho_t)(d\rho_t/dt) = -(1/L)(dL/dt) \quad (1)$$

ここで評価された焼結速度 $\dot{\rho}_t$ は, クリープ変形のひずみ速度($\dot{\epsilon}$)と同様, 応力指数(n), 結晶粒径(d), 粒径指数(p), 活性化エネルギー(Q), 気体定数(R), 絶対温度(T)そして変形定数(A)を用いて式(2)を用いて表される³⁷⁻³⁹⁾.

$$\dot{\rho}_t = A \sigma_{\text{eff}}^n d^{-p} \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

加圧焼結機構も, クリープ変形同様, この式(2)で求められるクリープパラメータ(n, p および Q)をもとに議論出来る. ただし, 加圧焼結において注意すべきは, ダイスに負荷する荷重がたとえ一定でも, 焼結中に粉末に有効に働く実行応力 σ_{eff} は, 密度に依存して変化する点であり, 負荷応力(σ_{app})と初期密度($\rho_0 = 58\%$)を用いて ρ_t の関数として式(3)を用いて求められる^{37,40,41)}.

$$\sigma_{\text{eff}} = (1 - \rho_0) / \left(\rho_t^2 (\rho_t - \rho_0) \right) \sigma_{\text{app}} \quad (3)$$

例えば, 今回のスピネルの焼結では, 30 mm ϕ のパンチに対し 80 MPaに相当する荷重を負荷して実施した. これを粉末に働く実行応力 σ_{eff} で評価すると, 粉末間の接触面積に依存して, 焼結初期の $\rho_t = 73\%$ で $\sigma_{\text{eff}} = 400$ MPa, 後期の $\rho_t = 90\%$ で $\sigma_{\text{eff}} = 130$ MPaと変化することになる. その結果, SPS 中のスピネルの $\dot{\rho}_t$ と σ_{eff} および ρ_t の相関は, Fig.9のように ρ_t とともに変化する³⁷⁾. なお, この関係は, 焼結中の粒成長の影響を粒径指数 $p = 2.0$ と式(2)を用いて補正したものである.

Fig.9の $\dot{\rho}_t$ - σ_{eff} の相関から求めた n 値は, σ_{eff} の低下に伴い焼結初期の $n > 4$ から連続的に減少し, 焼結中・後期で徐々に $n \approx 1$ に近づく, べき乗則クリープ同様の傾向を示すことが分かった. また, TEMによる内部組織観察の結果, 焼結初期では転位と積層欠陥に起因する歪コントラストが多く粒子内で確認されるのに対し, 焼結後期では転位と積層欠陥は限られた粒子のみで僅かに確認される程度となった. 一連の観察から, 積層欠陥は転位から広がっており, 部分転位の活動により形成されたと結論できた. 以上の結果より, スピネルの焼結は, $\rho_t < 73\%$ の焼結初期($n > 4$)では塑性変形, $\rho_t = 73 - 85\%$ の中・後期($n \approx 1$)では拡散機構が支配的な焼結機構であると考えられる³⁷⁾.

変形機構と残留気孔形成過程に関しては, 現時点でも推測の域を脱しない点も多いが, 実験結果に基づき以下の様に推察される.

一般に, 焼結は粉末間のネックの形成・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・

Fig. 9 Densification rate $\dot{\rho}_t$ obtained at 1175 °C and $\sigma_{\text{app}} = 80$ MPa plotted as a function of the effective stress σ_{eff} ³⁷⁾. TEM images show the typical microstructures observed at the high and low densities with $n = 1.0$ and > 4 , respectively.

後期, 3つの過程で説明される³⁶⁾. 高緻密なバルク材を実現するには, 後期の段階で微細な閉気孔とすることが求められる. SPS処理中に室温で荷重負荷すると, 低密度では粉末間の接触面積が小さいため, 局所領域に大きな応力が発生する. したがって低密度では, たとえ昇温中の低温でも粉末の接触点近傍では局所変形が生じると推測できる. Fig. 8 (a) の低速昇温の場合は, 室温で荷重負荷し, 保持時間ゼロでも気孔はほぼ消滅し, 焼結完了に近い状況であることが分かる. これは, 低速昇温の場合, 拡散の寄与が十分可能なため, 上述の理想的な焼結過程を辿って焼結が進行し, 気孔は開気孔チャンネルを介して排除されると考えられる. 一方, 室温荷重負荷して高速昇温したものでは, 短時間で緻密化が進行し拡散の寄与が小さくなるため, 局所変形のみが支配的に起こり開気孔チャンネルの消失が早期に起こり, Fig. 8 (b) のような閉気孔の形成が促進されると考えられる. また, 局所変形により粉末間に強固な結合が一旦形成されると, 焼結中の粉末の再配列も抑制され, 更に緻密化を阻害する要因になると思われる. 同じ高速昇温でも, 高温負荷すると粉末はより均一な変形を起こすことに加え, 粉末間の再配列も生じ易いため, Fig. 8 (c) のように高速昇温かつ短時間の負荷履歴でも気孔を理想的に排除した緻密組織が得られたものと推察される.

4.3 カーボンコンタミネーションの影響

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, 特性改善にはそのサイズおよび密度の更なる低減が不可欠である. しかしSPS処理材の場合, この残留気孔に加え, 透光性に対する着色の影響がしばしば指摘されている⁴²⁻⁴⁴⁾. HIPとSPSの違いは, 加熱方法を除けばグラフア

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, SPS処理材の方がHIP処理材に比べ顕著となる傾向を示し, 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⁴²⁻⁴⁴⁾.

今回SPS処理したスピネルでも処理条件に依存して僅かに着色が認められる (Fig. 3-5). カーボンコンタミや酸素欠損に関しては, ラマンや電子スピン共鳴法 (ESR) 等の分光法が極めて有効な評価手法であり, 明瞭なSPS依存性が確認されている^{32,34,45)}. 特に, SPSの特徴である昇温速度を大きくする程, 着色およびカーボン由来のラマンピークが顕著になることが確認された.

Fig. 10 は, 上述してきたスピネルの負荷温度依存性 (Fig. 5 (a)-(f)) に対応するラマンスペクトルの一例を示したものである^{32,34,45)}. まず出発原料となるスピネル粉末のラマンスペクトルには, スピネルに由来する5つの主要ピーク ($E_g = 410 \text{ cm}^{-1}$, $BM = 727 \text{ cm}^{-1}$, $A_{1g} = 770 \text{ cm}^{-1}$, $T_{2g} = 311$ および 672 cm^{-1})⁴⁶⁾ の他に, 不純物である塩素 Cl (233 と 560 cm^{-1})^{47,48)} と炭酸塩 CO_3 (157 と 1064 cm^{-1})^{49,50)} に起因する微弱なピークが確認できる. SPS処理後は, 炭酸塩に起因するピークは消失するものの, 1350 と 1600 cm^{-1} 付近に原料粉末では認められなかったブロードなピークが新たに観察される (Fig. 10 (a))^{34,45)}. これは, カーボンに由来するDおよびGバンドに対応するラマンピークであることが分かった. このことは, 不純物としてスピネル粉末に含まれていた炭酸塩が, SPS処理中に非晶質カーボンに変態し, サンプル中に残存してしまったことを示唆している. このカーボン由来のD/Gバンドのピークは, 低温で荷重負荷

Fig. 10 (a) Raman spectra of spinel ceramics SPSed at 1300°C for 20 min with a high heating rate of $\alpha = 100^\circ\text{C}/\text{min}$ and at room temperature loading. (b) Loading temperature dependent Raman spectra of spinel ceramics, where 80 MPa was loaded at several temperatures ranging from RT to 1300°C ^{32,34,45)}. For comparison, the Raman spectra of starting powder (bottom in (a)), graphite die and carbon paper (upper in (b)) are also shown. The spectrum intensities of the paper and dies are reduced to 1/4.

する程, 強くかつシャープになる傾向を示す (Fig. 10 (b)). 更に注目すべきは, 矢印で示したようにピーク位置が荷重条件に依存し僅かにシフトし, 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点である。これらの傾向は, 焼結温度や時間には依存せず, 低温荷重負荷になる程, あるいは高速昇温になる程に顕著になる^{34,45)}。

このことは, 今回利用したスピネル粉末には炭酸塩が含まれているため, 高温負荷したサンプルの場合でもこれが SPS 処理中にカーボンコンタミとして残存する。しかし, 粉末の不純物由来のカーボンコンタミ量はサンプル毎に変化しないと仮定すると, 低温負荷の場合は, スピネルは炭酸塩由来のカーボンに加え, ダイスやペーパー由来のカーボンにより汚染されていることを示唆している。汚染経路の詳細についてはまだ不明な点もあるが, HIP/HP との相違点を踏まえて考えると, SPS の特徴であるパルス通電によるグラファイトダイスの直接加熱と関連していると予想される。恐らく, 通電による過熱にともないダイスとペーパーからカーボンが飛散し, これが上述の閉気孔形成過程でサンプル中に取込まれるためと考えている^{34,45)}。

また, 酸素欠損についても電子スピン共鳴法 (ESR) を用いた評価を現在進めている⁴⁵⁾。酸素欠損に起因すると思われるシグナルが, カーボンコンタミの場合同様, SPS パラメーターに依存する傾向も確認されている。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^{34,45)}。

5 ま と め

高速焼結法として期待される SPS 装置だが, 昇温速度 α を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度まで小さくすることで, 比較的低温 1300°C および短時間焼結でも優れた透光性を発現するスピネル多結晶体の作製が可能となる²⁴⁻²⁷⁾。その結果, 可視および赤外光域でそれぞれ 50% と 70% 程度の直線透過率を実現できた。これは, 低速昇温にする程, 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, 微細粒組織を有する緻密体 that 得られたためである。SPS 法の最大の特徴である高速昇温を利用する場合でも, 透光性は低速昇温のそれには劣るものの, 高温で荷重を負荷することにより十分な透光性を発現するほど緻密な多結晶体を得ることが可能となる²⁷⁾。

荷重制御による透光性の改善はスピネル^{28,27)}に加え, MgO ²¹⁾, Al_2O_3 ³⁵⁾, Lu_2O_3 ^{10,11,13)} などでも報告されている。このことは, 荷重負荷の制御が他の材料へも適用可能であることを示唆している。残念ながら, 透光性に関しては僅かながら室温負荷した後, 低速昇温したスピネルで最も高い直線透過率が得られている^{27,34)}。しかし, 前述の通り透光性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, 今回紹介した高温荷重負荷は, 透光性に較べ微細な残留欠陥に対する依存性が比較的小さい機能性あるいは構造用セラミックスへの応用は有望であ

ると思われる。

しかし, 高速昇温すると, SPS 処理に利用するダイスやペーパー由来のカーボンコンタミが生じ, 着色が顕著になってしまう。その結果, HIP 処理した透光性スピネルで理論透過率 (可視光で約 87%) に肉薄する透光性が実現できているのに対して, SPS 処理したスピネルでは, 高緻密性が達成されているにもかかわらず 50% 程度の透光性に留まっている一因であると思われる^{34,45)}。これらの課題を克服するためには, SPS 処理における昇温速度, 焼結温度および荷重条件を含めた焼結条件に加え, コンタミを抑制できる新たなダイスの開発などプロセス全体の更なる最適化が今後の課題であると思われる。

謝 辞

今回紹介した SPS を用いた透光性スピネルに関する一連の研究成果は, 財団法人天澤科学技術振興財団, 財団法人天田金属加工機械技術振興財団および科学研究費補助金 (基盤研究 (C): 22560675) からの研究助成により得られたものである。ここに特記して感謝の意を表す次第である。

文 献

- 1) R. Apetz R, M. P. B. van Bruggen: "Transparent Alumina: A light-scattering model", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**(2003)480-486.
- 2) A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler: "Advanced spinel and sub- μm Al_2O_3 for transparent armour Applications", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**(2009)275-281.
- 3) A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke, A. Potthoff: "Fine-grained transparent spinel windows by the processing of different nanopowders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**(2010)2656-2666.
- 4) K. Tsukuma, I. Yamashita, T. Kusunose: "Transparent 8 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 (8Y) ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**(2008)813-818.
- 5) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida: "Spark plasma sintering of transparent alumina", *Scripta Mater.*, **57**(2007)607-610.
- 6) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida: "Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**(2009)323-327.
- 7) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, T. Miyazaki, Y. Kagawa: "Microstructure and optical properties of transparent alumina", *Acta Mater.*, **57**(2009)1319-1326.
- 8) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, Y. Kagawa: "Light scattering in MgO-doped alumina fabricated by spark plasma sintering", *Acta Mater.*, **58**(2010)4527-4535.
- 9) H. Zhang, B. Kim, K. Morita, H. Yoshida, J. Lim, K. Hiraga: "Optical properties and microstructure of nanocrystalline cubic zirconia prepared by high-pressure spark plasma sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**(2011)2981-2986.
- 10) L. Q. An, A. Ito, T. Goto: "Fabrication of transparent lutetium

- oxide by spark plasma sintering", J. Am. Ceram. Soc., **94**(2011) 695-698.
- 11) L. Q. An, A. Ito, T. Goto: "Transparent yttria produced by spark plasma sintering at moderate temperature and pressure profiles", J. Eur. Ceram. Soc., **32**(2012)1035-40.
 - 12) Y. Makino, M. Kawahara, M. Sakaguchi, Y. Kaiyama, K. Akamatsu, T. Yasuno: "Influence of raw powder on transparency of SPS-synthesized aluminas", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **59**(2012)538-543.
 - 13) L. Q. An, A. Ito, J. Zhang, D. Tang, T. Goto: "Highly transparent $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ produced by spark plasma sintering and its laser oscillation", Opt. Mat. Express, **4**(2014)1420-1426.
 - 14) R. L. Coble: "The LucaloxTM process", U.S. Patent, No.3, 026 210(1962).
 - 15) M. Omori: "Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)", Mat. Sci. Eng. A, **287**(2000)183-188.
 - 16) Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi: "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method", J. Mater. Sci., **41**(2006)763-777.
 - 17) R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao: "Consolidation/Synthesis of Materials by Electric Current Activated/Assisted Sintering", Mat. Sci. Eng. R, **63**(2009)127-287.
 - 18) S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza: "Electric current activated/assisted sintering (ECAS): A review of patents 1906-2008", Sci. Technol. Adv. Mater., **10**(2009)053001-24.
 - 19) Y.-J. Wu, R. Kimura, N. Uekawa, K. Kakegawa, Y. Sasaki: "Spark plasma sintering of transparent $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., **41**(2002)L219-L221.
 - 20) R. S. Dohedoe, G. D. West, M. H. Lewis: "Spark plasma sintering of ceramics", Bull. Eur. Ceram. Soc., **1**(2003)19-24.
 - 21) R. Chaim, Z. Shen, M. Nygren: "Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering", J. Mater. Res., **19**(2004)2527-2531.
 - 22) N. Frage, S. Cohen, S. Meir, S. Kalabukhov, M. P. Dariel: "Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel", J. Mater. Sci., **42**(2007)3273-3275.
 - 23) U. Anselmi-Tamburini, J. N. Woolman, Z. A. Muni: "Transparent nanometric cubic and tetragonal zirconia obtained by high-pressure pulsed electric current sintering", Adv. Funct. Mater., **17**(2007)3267-73.
 - 24) K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, H. Yoshida: "Fabrication of transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystal by spark plasma sintering processing", Scripta Mater., **58**(2008)1114-1117.
 - 25) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga: "Spark-plasma-sintering condition optimization for producing transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystal", J. Am. Ceram. Soc., **92**(2009) 1208-1216.
 - 26) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga: "Fabrication of high-strength transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystals by optimizing spark-plasma-sintering (SPS) conditions", J. Mater. Res., **24**(2009)2863-2872.
 - 27) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, H. Zhang, K. Hiraga, Y. Sakka: "Effect of Loading Schedule on Densification of MgAl_2O_4 Spinel during Spark Plasma Sintering (SPS) Processing", J. Euro. Ceram Soc., **32**(2012)2303-2309.
 - 28) C. Wang, Z. Zhao: "Transparent MgAl_2O_4 ceramics produced by spark plasma sintering", Scripta Mater., **61**(2009)193-196.
 - 29) H. Yoshida, K. Morita, B. Kim, K. Hiraga, K. Yamanaka, K. Soga, T. Yamamoto: "Low-temperature spark plasma sintering of yttria ceramics with ultrafine grain size", J. Am. Ceram. Soc., **94**(2011)3301-3307.
 - 30) Y. Aman, V. Garnier, E. Djurado: "Influence of green state processes on the sintering behaviour and the subsequent optical properties of spark plasma sintered alumina", J. Eur. Ceram. Soc., **91**(2010)151-154.
 - 31) G. Bonnefont, G. Fantozzi, S. Trombert, L. Bonneau: "Fine grained transparent MgAl_2O_4 spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders", Ceram. Inter., **38**(2012)131-140.
 - 32) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, H. Zhang, K. Hiraga, Y. Sakka: "Fabrication of transparent MgAl_2O_4 spinel by optimizing loading schedule during spark-plasma-sintering", Ceramic Trans., (2014)accepted.
 - 33) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, Y.-J. Park, Y. Sakka: "Dynamic grain growth during low-temperature spark plasma sintering of alumina", Scripta Mater., **80**(2014)29-32.
 - 34) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, H. Zhang, K. Hiraga, Y. Sakka: (2014) to be submitted.
 - 35) S. Grasso, C. Hu, G. Maizza, B.-N. Kim, Y. Sakka: "Effects of pressure application method on transparency of spark plasma sintered alumina", J. Am. Ceram. Soc., **94**(2010)1405-1409.
 - 36) M. N. Rahaman: "Sintering of Ceramics", CRC press, (2008).
 - 37) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga: "Densification Behavior of a Fine-Grained MgAl_2O_4 Spinel during Spark Plasma Sintering (SPS)", Scripta Mater., **63**(2010)565-68.
 - 38) G. Bernard-Granger, N. Benameur, A. Addad, M. Nygren, C. Guizard, S. Deville: "Phenomenological analysis of densification mechanism during spark plasma sintering of MgAl_2O_4 ", J. Mater. Res., **24**(2009)2011-2020.
 - 39) C.-J. Ting, H.-Y. Lu: "Hot-pressing of magnesium aluminate spinel-I. Kinetics and densification mechanism", Acta Mater., **47**(1999)817-830.
 - 40) A. S. Helle, K. E. Easterling, M. F. Ashby: "Hot-isostatic pressing diagrams: New developments", Acta Mater., **33**(1985) 2163-2174.

- 41) D. C. C. Lam, F. F. Lange, A. G. Evans: "Mechanical properties of partially dense alumina produced from powder compacts", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1999)2113-2117.
- 42) D. T. Jiang, D. M. Hulbert, U. Anselmi-Tamburini, T. Ng, D. Land, A. K. Mukherjee: "Optically transparent polycrystalline Al_2O_3 produced by spark plasma sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**(2008)151-154.
- 43) S. Meir, S. Kalabukhov, N. Froumin, M. P. Dariel, N. Frage: "Synthesis and densification of transparent magnesium aluminate spinel by SPS processing", *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**(2009)358-364.
- 44) G. Bernard-Granger, N. Benameur, C. Guizard, M. Nygren: "Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering", *Scripta Mater.*, **60**(2009)164-167.
- 45) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka: "Spectroscopic study of the discoloration of transparent MgAl_2O_4 spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS) processing", to be submitted.
- 46) I. Ganesh: "A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications", *Int. Mater. Rev.*, **58**(2013)63-112.
- 47) R. J. Capwell: "Raman spectra of crystalline and molten MgCl_2 ", *Chem. Phys. Lett.*, **12**(1972)443-446.
- 48) W. F. Howard, Jr., L. Andrew: "Infrared and Raman studies of alkali metal-chlorine reaction products. resonance Raman spectrum of the chlorine molecular anion, Cl^{2-} ", *Inorg. Chem.*, **14**(1975)767-771.
- 49) S. Gunasekaran, G. Anbalagan, S. Randi: "Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure", *J. Raman Spectrosc.*, **37**(2006)892-899.
- 50) R. L. Frost, J. Čejka, G. A. Ayoko, M. J. Dickfos: "Raman spectroscopic study of the urantl carbonate mineral voglite", *J. Raman Spectrosc.*, **39**(2008)374-379.