

# 放電プラズマ焼結法による透光性材料の作製

中嶋 快雄, 高橋 英徳, 宮腰 康樹, 板橋 孝至, 本間 稔規, 赤澤 敏之

## Manufacture of Translucent Material by Spark Plasma Sintering Method

Yoshio NAKAJIMA, Hidenori TAKAHASHI, Yasuki MIYAKOSHI,  
Koji ITABASHI, Toshinori HONMA, Toshiyuki AKAZAWA

### 抄 録

腐食合成法により作製したスピネル型酸化物 ( $MgAl_2O_4$ ) の粉末を原料として、放電プラズマ焼結法 (SPS法) により焼結し、透光性の評価を行った。この結果、厚さ 3 mm の焼結体において、波長 550 nm に対し 9.7% の透過率を得ることができた。このことにより、腐食合成法と SPS 法とから成るプロセスが透光性材料を作製するのに有用であることがわかった。

キーワード：透光性, スピネル, 放電プラズマ焼結法, 腐食合成法

### 1. はじめに

セラミックスは一般に不透明であるが、1961年に酸化アルミニウムによる透光性が報告されて以来、研究開発が進められている<sup>1), 2)</sup>。焼結法を利用して粉末から透光性セラミックスを合成する場合に最も重要なことは、光の散乱源となる残留気孔を極限まで低減させることである。そのためには微細粉末によるバルクの高緻密化が必要であり粒成長を抑制する焼結法が有望となる。

腐食合成法<sup>3)~5)</sup>は、金属複酸化物の粉末を低コストで作製できる方法の1つであり、得られる粒子径はおおよそ100nm以下である<sup>6)</sup>。しかし、腐食合成法で得られた粉末から焼結体を作製し、その特性を評価した例は報告されていない。

一方、放電プラズマ焼結法(以下、「SPS法」と略称する。)は、粉末焼結の方法の1つであり、粉末を加熱する原理に特長がある。原料粉末を充填した型に加圧・通電することにより発生するジュール熱を利用して加熱・焼結するため、昇温速度が速く(100°C/min程度)、結晶粒の粗大化を抑制した微細組織構造の焼結体を得ることが可能である。この特長を利用して、超硬合金やセラミックスの作製が行われており、近年、ナノ材料、傾斜機能材料、複合材料、硬質材料、電子材料、熱電変換材料など、様々な分野でSPS法の有効性が実証されている<sup>7), 8)</sup>。

SPS法によるセラミックスの作製については、近年、透光

事業名：経常研究

課題名：放電プラズマ焼結法による透光性材料の作製に関する研究

性を有する酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) やスピネル型酸化物 (例えば  $MgAl_2O_4$ ) の作製例が報告されている<sup>2)</sup>。しかしながら、これらの報告は研究用に特別に作製された粉末(粒径360 nm)を用いた例であり、透光性に及ぼす原料粉末の影響が十分に明らかになっていない。

本研究では、光学的特性の優れた焼結体を得ることが可能な新しいプロセスとして、腐食合成法とSPS法とから成る方法の可能性について検討した。透光性セラミックスは、結晶粒径が波長より小さいとその波長の光を通しやすいことが知られており<sup>1)</sup>、本プロセスは100nm程度の粉末を粒成長を抑制しながら焼結するものであるため、可視光(380nm~780 nm)の透光性を有する材料の作製が期待できる。今回は、この新しいプロセスを検証するために、 $MgAl_2O_4$ (スピネル型酸化物)の焼結体を作製し、得られた焼結体を評価した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 粉末の作製

図1に、腐食合成法によりスピネルの粉末を作製した工程を示す。試薬は、マグネシウム(Mg, 純度98.0wt%)粉末、無水塩化アルミニウム( $AlCl_3$ , 純度98.0wt%)粉末、エタノール( $C_2H_5OH$ , 純度99.5 vol%)である。まずMg 1.0 g及び $AlCl_3$  11.0 gを $C_2H_5OH$  100mlに溶解し、1時間加熱・攪拌した。その後、純水100mlを加えて加水分解し、さらにアンモニア水( $NH_3$ , 28% (mol/mol))75mlを加えて攪拌後、純水500mlを加えて減圧ろ過を行った。得られた白色のゲル状物質を150°C、12時間乾燥した後、大気雰囲気中で1200°Cで、

2時間焼成を行った。得られた粉末は、電界放出型走査型電子顕微鏡(以下「FE-SEM」, 日本電子製, JSM-7001F型)による形状観察とX線回折装置(以下「XRD」, リガク製, ULTIMA IV)による分析を行った。

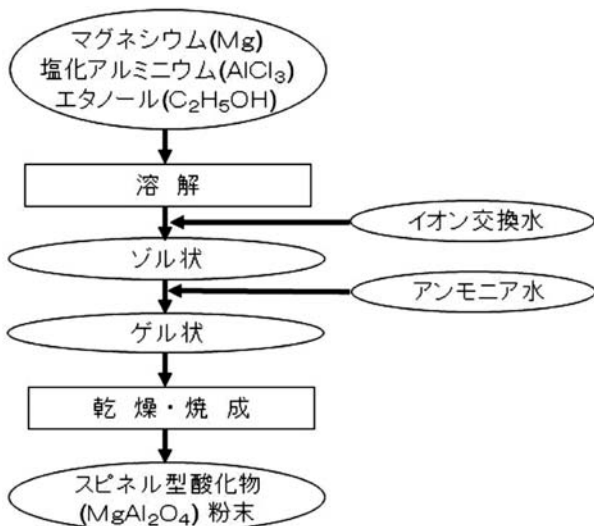


図1 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルの作製方法

## 2.2 粉末の焼結

図2に、粉末を充てんした型を示す。SPS法により直径24.5mm、厚さ3mmの円板状の焼結体を作製した。焼結装置は、住友石炭鉱業製(SPS-1050型)を用いた。

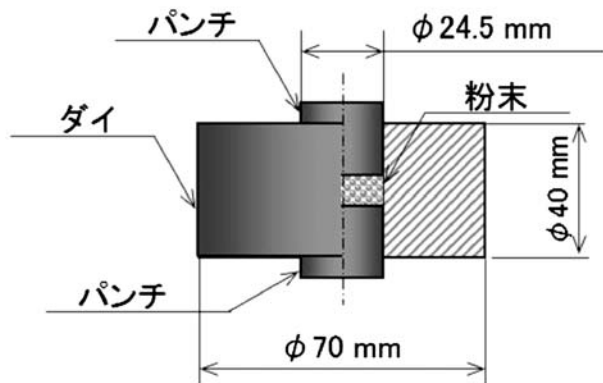


図2 焼結用ダイ・パンチ

図3に、焼結工程を示す。焼結条件は、パンチ径24.5mm、ダイ外径70mmの黒鉛型に粉末を充てん後、一軸圧力  $P_{SPS} = 80\text{MPa}$  の一定条件下で加圧した。温度は電流を制御することにより、昇温速度は5、50及び100°C/minとし、焼結温度(ダイ表面温度と同義。以下同じ。)  $T_{SPS}$  を1150°Cから1350°Cまでとし、焼結時間5min間保持後、加熱を終了し炉冷した。

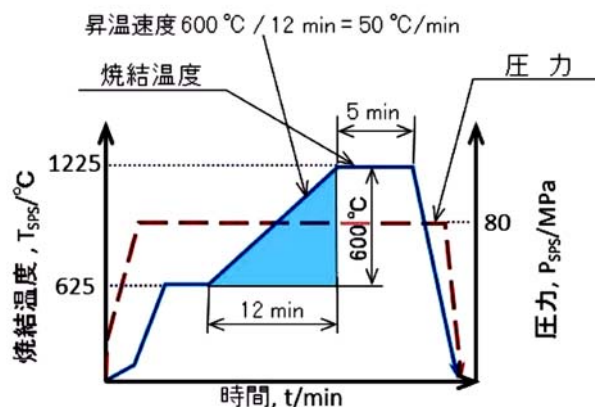


図3 焼結工程の一例

得られた円板状焼結体の両平面を、3 $\mu\text{m}$ までのバフ研磨仕上げを行い、密度測定及び透過率測定に供した。

## 2.3 焼結体の評価

### 2.3.1 かさ密度の測定

脱気した純水を用いてアルキメデス法によりかさ密度を測定した。(なお、純水は温度により密度が変化するため、測定前の補正を行った。)

### 2.3.2 断面組織観察

2.2節で得た焼結体を、FE-SEMにより観察しやすい大きさにするため、ダイヤモンド含有砥石を付けた高速切断機(平和テクニカ製)を用いて長さ5mm×幅3mm×高さ4mmに切断した。2.2節と同様、3 $\mu\text{m}$ までのバフ研磨仕上げを観察面に施した後、サーマル・エッチング(加熱炉内で1200°Cまで昇温し、30min保持後炉冷)を実施した。

得られた試料をFE-SEMを用いて観察した。

### 2.3.3 透光性評価

得られた焼結体について可視光の透過率測定を行うため、分光光度計(島津製作所製, UV-3100C, 光源:50Wハロゲンランプ)を用い光の波長380nm~780nmの範囲で測定した。ここで、図4のように、焼結体の前に空間フィルター(スリット)を置き、焼結体の中心付近8mm×15mmの範囲を、空気をリファレンスとして測定した。

透光性の評価は、透過率1%以上のものを透光性を発現したものとした。

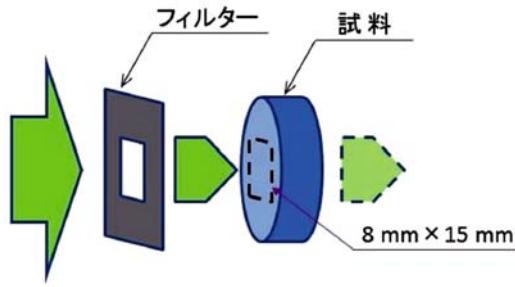


図4 透過率の測定

### 3 実験結果及び考察

#### 3.1 作製した粉末

図5に、腐食合成法により作製した粉末のSEM観察結果を示す。100nm程度の微細な粉末を1次粒子として、200nm~300nmの凝集体(2次粒子)となっている。

図6に、作製した粉末のXRD分析結果を示す。検出したピークのほとんどは  $MgAl_2O_4$  であるが、一部  $MgO$  も存在している。

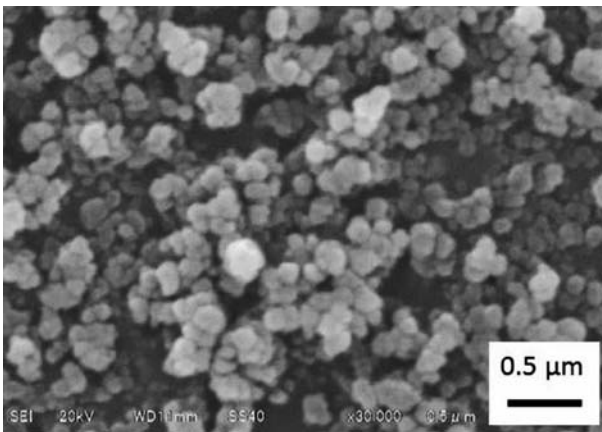


図5 腐食合成法により作製した粉末のSEM像

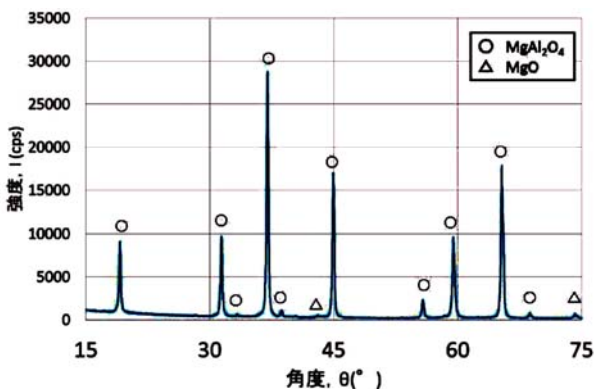


図6 作製した粉末のXRD分析結果

#### 3.2 焼結条件と透光性

図7に、焼結条件と透過率の関係を示す。点の1つは1つの試料についての結果である。ほとんどの試料は透過率1%未満で、目視でも不透明といえるものであった。しかし焼結条件が昇温速度50°C/min、焼結温度1225°Cのものだけは、試料ごとのばらつきはあるものの、1%以上の透過率を示した。これらは目視でも、うっすらと焼結体を通して向こう側にあるものを認識できるものであり、他の不透明なものとは異なる外観であったため、以降は1%以上の透過率のものを、透光性を発現した焼結体と呼ぶことにする。

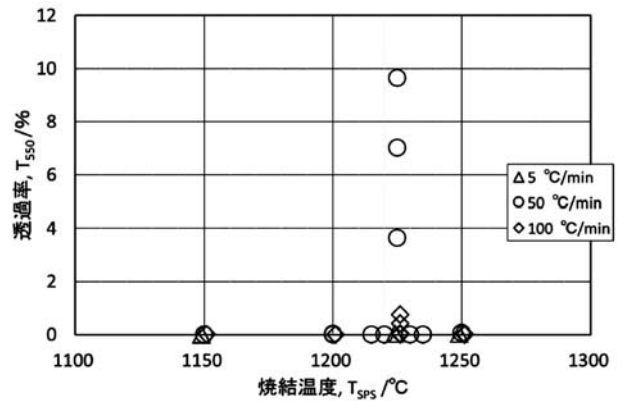


図7 焼結温度と透過率の関係

#### 3.3 焼結体の密度・断面組織

図8に、焼結温度とかさ密度(以下「密度」)との関係を示す。この焼結体は、3.1節で得た粉末から得たものである。昇温速度に関係なく、焼結温度1200°C以上で、密度3.57g/cm<sup>3</sup>以上の緻密な焼結体を得られた。このことから、緻密な焼結体を得る必要条件是焼結温度1200°C以上であることがわかった。

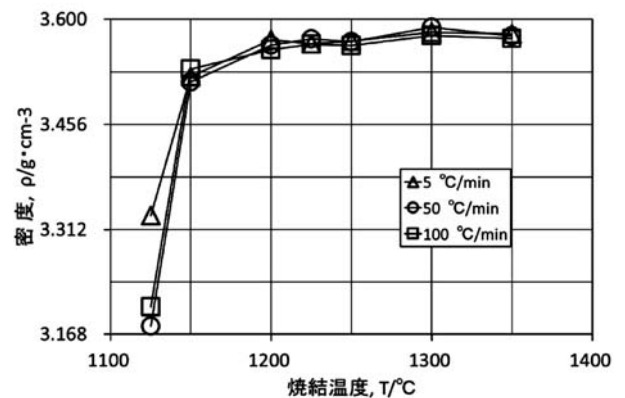


図8 焼結温度と密度の関係

図9に、焼結体(焼結条件：昇温速度50°C/min, 焼結温度1225°C)の断面をFE-SEMで観察した結果を示す。緻密な100nm程度の結晶粒を観察することができるSPS法は粒成長を抑制しながら焼結できるという特長があるが、これにより、その優位性が透光性セラミックスの作製に有用であることが示された。

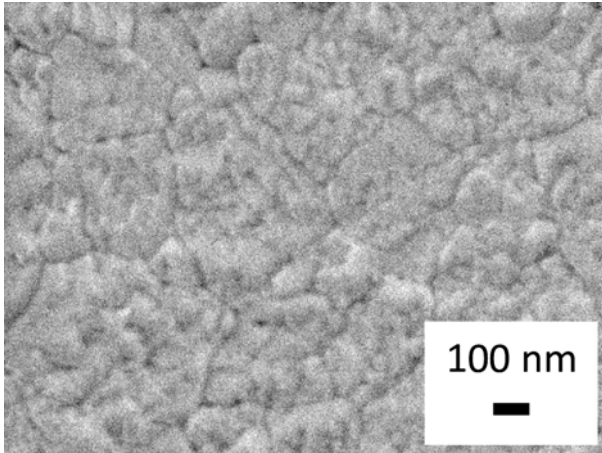


図9 SEMによる組織観察結果  
(パンチ径：φ24.5 mm, 圧力80MPa,  
昇温速度50°C/min, 焼結温度1225°C, 保持時間5 min)

図10に、透光性を発現した焼結体(焼結条件：昇温速度50°C/min, 焼結温度1225°C)のXRD分析結果を示す。検出しピークのはほとんどはMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>であるが、一部MgOも存在している。

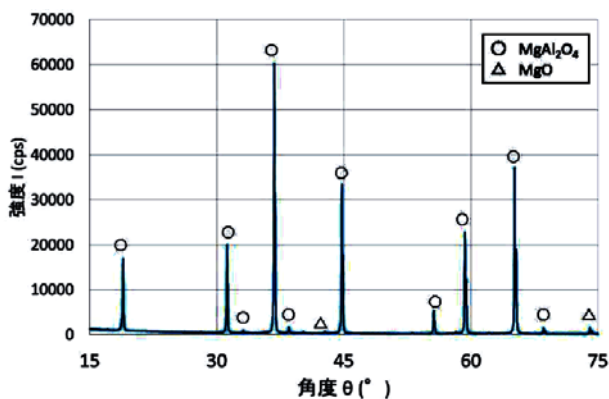


図10 透光性を発現した焼結体のXRD分析結果

表1に、粉末及び焼結体(焼結条件：昇温速度50°C/min, 焼結温度1225°C)の代表的な結晶子サイズを示す。結晶子は、単結晶とみなせるような微結晶で、結晶粒を構成するものである<sup>9)</sup>。結晶子サイズは、XRDで検出された各ピークから、Scherrer法により算定した。

表1 結晶子サイズ

試料	角度 $\theta$ (°)	結晶子サイズ (nm)
粉末	31.3	42
	36.8	43
	65.2	45
焼結体	31.3	111
	36.8	108
	65.2	111

これによると、合成した粉末は結晶子サイズが43nmであるのに対し、焼結体の結晶子サイズは110nmと大きくなっている。焼結の前で結晶子サイズは変化しているものの、100nm程度となっており、可視光の透光性が期待できる大きさであることがわかる。

### 3.4 焼結体の透光性

図11に、透光性を発現した焼結体(焼結条件：昇温速度50°C/min, 焼結温度1225°C)の可視光領域の波長と透過率の関係を示す。得られた焼結体(厚さ3mm)について可視光(波長380nm~780nm)の透過率測定を行った結果、昇温速度50°C/min, 焼結温度1225°Cの条件のものが透光性を発現し、代表的な値として波長550nmにおける透過率が9.7%であった。

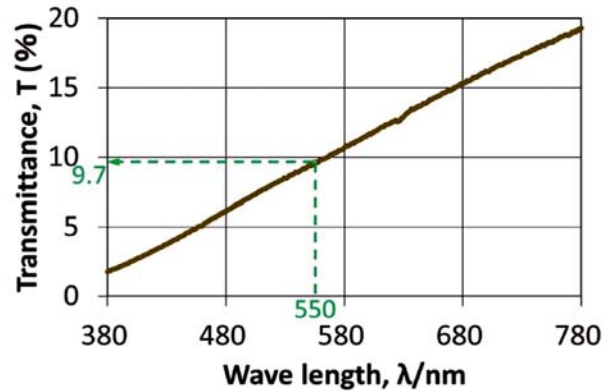


図11 波長と透過率の関係  
(パンチ径：φ24.5mm, 圧力80MPa,  
昇温速度50°C/min, 焼結温度1225°C, 保持時間5 min)

光学部品として利用する場合、透過率は90%以上を要求されるが、今回の検討では約10%程度となった。透過率を低下させる要因としては、粉末への不純物混入(MgO)、未焼結部分の混在または焼結型からのコンタミネーションが考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、腐食合成法により作製した  $MgAl_2O_4$  の粉末をSPS法により焼結した。その結果、パンチ径24.5mm、ダイ外径70mmの黒鉛型、圧力80MPaの一定条件下では、昇温速度50°C/min、焼結温度1300°Cの場合、相対密度99%以上、ビッカース硬さ2200 HV 0.5 程度の焼結体を得ることができた。また波長550nmの透過率が9.7%の値が得られた。

以上の結果から、 $MgAl_2O_4$  透光性セラミックス焼結体を作製する上で腐食合成法とSPS法とを組合せた新しいプロセスの可能性を見出した。今後、透過率を向上させ、従来法による透光性セラミックスと同等以上の性能を有するものの作製を検討して行く。

#### 謝辞

室蘭工業大学 世利修美教授及び佐々木大地助教には腐食合成法による粉末の合成において、また(株)エヌジェーエス 安藤秀夫氏、相澤春美氏及び田口章弘氏には粉末焼結において、多大なご協力をいただきました。ここに記して感謝いたします。

#### 引用文献

- 1) 池末明生：光学材料として見たセラミックス，レーザー研究，No. 30，pp.290-296，(2002)
- 2) 森田孝治：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，まてりあ，Vol.53 No.1，pp.3-10，(2014)
- 3) 佐々木大地・世利修美：エタノール中の腐食反応を用いた  $MgAl_2O_4$  スピネルの作製，粉体および粉末冶金，Vol.59 No.1，pp.29-33，(2012)
- 4) 世利修美・葦島 創：カルシウムの腐食反応を活用した  $CaTiO_3$  の合成，粉体および粉末冶金，Vol.59 No.3，pp.126-130，(2012)
- 5) 世利修美・矢崎風太郎・長船康裕：エタノール中のマグネシウムの腐食反応を用いた  $MgFe_2O_4$  の作製，粉体および粉末冶金，Vol.58 No.9，pp.524-528，(2011)
- 6) 世利修美・西田拓也・和田佳之・長船康裕：腐食合成法を用いたムライト粉末の作製，粉体および粉末冶金，Vol.59 No.7，pp.391-394，(2012)
- 7) 鶴田正雄：放電プラズマ焼結(SPS)法によるセラミックス焼結の現状と将来性，Ceramics，No. 49 pp.91-96，(2014)
- 8) 鴨田秀一・中嶋快雄・宮腰康樹・高橋英徳・嶋村健二・佐藤健一：組成傾斜超硬合金(FGM)を貼り付けた長寿

命スクリーンの開発，金属，Vol.81 No.1，pp.43-49，(2011)

- 9) 早稲田嘉夫：X線回折の限界，まてりあ，Vol.35 No.11，pp.1226-1229，(1996)