

放電プラズマ焼結法を用いた透光性スピネル型酸化物多結晶体の合成及び評価

材料技術室 米山 逸平, 吉田 浩之

Synthesis and Characterization of Transparent Zinc Aluminate Spinel polycrystal by Spark Plasma Sintering

Ippei YONEYAMA and Hiroyuki YOSHIDA

透光性のある材料は、スマート社会実現に向けた光センシング用の窓材や光源用光学セラミックス等へ応用されており、単結晶材料が高品質とされている。しかし、単結晶材料は生産効率等に課題があるため、本研究では、近年注目されている多結晶体の透光性化手法のうち、エネルギー効率の高い放電プラズマ(SPS)法を用いて、低価格かつ安定供給可能な原材料を使用した透光性多結晶体の低温合成について検討した。

その結果、SPS法による作製事例の少ない透光性亜鉛スピネル多結晶体(ZnAl_2O_4)の低温合成プロセスを確立するとともに、焼結条件と透過率の関係を明らかにした。

1. はじめに

放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering, SPS)法は、焼結型へ粉末原料を充填し、圧縮成形と同時に直流パルス大電流を印加することで、成形・緻密化・焼結を同時に短時間で行うことが可能な焼結法であり、他の方法に比べ投入エネルギーが少ないことから、生産コスト及び環境負荷の低減に寄与する比較的新しい材料合成技術である。

セラミックス産業界においては、低価格で安定的に入手可能な原材料を使用して所望の性能を具備した焼結体を生産することが重要であるが、SPS法はセラミックス産業界の普遍的な生産手段として発展する可能性がある¹⁾。SPS法は多品種少量生産が得意であり、小規模な事業者でもアイデア次第で革新的な製品を開発することが可能な生産手段でもある。

現在、透光性光学材料としては、光の吸収源や散乱源となる不純物や欠陥構造等の少ない単結晶が用いられることが多い^{2) 3)}。しかし、そのような単結晶の育成には長時間かかることから、生産面では大きなデメリットとなっている。そのため、粉末を焼結することにより透光性のある多結晶を開発する試みが、近年広く行われている。

高品質な透光性多結晶はレーザー材料、ファラデー材料、蛍光体、シンチレーター等の幅広い分野での利用が期待されているが、多結晶は単結晶やガラスと異なり多くの微結晶で構成されるため、透光性を付与するためには焼結過程で形成される残留気孔や異相等、材料内の様々な光の散乱源を除去

する必要がある⁴⁾。

一方、スピネル型酸化物の一つである亜鉛スピネル(ZnAl_2O_4)は、機械的強度、熱的及び化学的安定性が高く、バンドギャップエネルギーが大きい。条件次第では紫外域から赤外域の領域において透光性を帯びることから、光電素子、電界発光ディスプレイ、光学薄膜、蛍光体等、多くの電子材料として報告事例がある⁵⁾。また、触媒活性があることから、有機物の光分解反応、煤の燃焼反応、一酸化炭素や二酸化炭素の水素化反応等における触媒としても報告事例がある。しかし、焼結に関する報告事例は少なく、特にSPS法を用いて透光性亜鉛スピネルを反応焼結した事例はほとんど報告されていない。例えば、物質・材料研究機構のキムらが、酸化亜鉛(ZnO)及び酸化アルミニウム(Al_2O_3)を原料粉末とし、焼結温度 1200°C 、保持時間 20min、印可圧力 80MPa の条件で焼成した事例⁶⁾や、イスラエルの Sokol らが、酸化亜鉛及び酸化アルミニウムにフッ化リチウム(LiF)を焼結助剤として添加し、焼結温度 1100°C 、保持時間 20min、印可圧力 150MPa で焼成した事例⁷⁾等が挙げられる。

以上のことから、本研究では、光学材料として応用可能なレベルの透光性を有する亜鉛スピネル多結晶を合成することを目的に、低価格で安定的に入手可能な原料である酸化亜鉛(ZnO)及び酸化アルミニウム(Al_2O_3)を使用し、適切な焼結助剤を活用した上で、可能な限り低温かつ短時間で合成可能なプロセスについて検討した。

2. 実験方法

2.1 使用原料

使用した原料は、酸化亜鉛(ZnO, 株式会社高純度化学研究所製, 純度 99.99%, 平均粒径約 1 μ m)及び酸化アルミニウム(Al₂O₃, 太明化学工業株式会社製 タイミクロン, 純度 99.99%, 平均粒径約 0.1 μ m)である。また、焼結助剤としてホウ酸(H₃BO₃, 和光純薬工業株式会社製, 純度 99.5%)を用いた。

2.2 合成方法

酸化亜鉛と酸化アルミニウムを物質量比 1:1 となるように量り取り、ホウ酸を物質量比で 1~5%添加し、めのう乳鉢にてエタノール中で湿式混合した。混合粉を乾燥後仮焼し、カーボンペーパー(厚さ 0.2mm)を内張したカーボンダイス(内径 20.4mm)に充填、放電プラズマ焼結装置(住友石炭鉱業株式会社製 SPS-1030)にて焼結した。焼結条件は、焼結温度を 1000~1200°C, 昇温速度を 5~100°C/min, 保持時間を 8~40min, 印加圧力を 30MPa~150MPa の範囲とした。SPS 装置の温度制御は放射温度計で行った。

2.3 評価方法

焼結体を研磨後、焼結体の粉碎粉末及び原料粉末(酸化亜鉛, 酸化アルミニウム及びホウ酸の物質量比 1:1:0.02 の混合粉末)について、X 線回折装置(株式会社リガク製 Ultima IV, 千葉県環境研究センター所有)にて、表 1 の条件で粉末 X 線回折分析を実施した。また、焼結体及び焼結時に原料粉末と接触するカーボンペーパーについて、ラマン分光分析装置(株式会社堀場製作所製 LabRAM HR evolution UV VIS NIR)にて、表 2 の条件でラマン分光分析を実施した。

表 1 粉末 X 線回折分析条件

X 線管球	Cu K α
X 線出力	40kV, 40mA
スキャンスピード	10deg/min
ステップ幅	0.02deg
スキャン範囲	5~90deg

表 2 ラマン分光分析条件

レーザー波長	532nm
レーザー出力	50mW
グレーティング	600gr/mm
積算回数	4 回
露光時間	焼結体:1000s カーボンペーパー:100s

続いて鏡面研磨後の焼結体(厚さ 2mm)をフィルムホルダにセットし、紫外可視近赤外分光光度計(株式会社島津製作所製 UV-3600i Plus)にて、表 3 の条件で直線透過率を測定した。

表 3 直線透過率測定条件

マスク	孔径 5mm
光学系	ダブルモノクロメータ・ダブルビーム
測定波長	400~2200nm
測定間隔	1nm
検出器 切換波長	・830nm(光電子増倍管, InGaAs フォトダイオード) ・1650nm(InGaAs フォトダイオード, 冷却型 PbS 光導電素子)
グレーティング 切換波長	720nm

3. 結果及び考察

3.1 焼結助剤について

低温かつ短時間での焼結を実現するため焼結助剤の添加を検討した。フッ化マグネシウム等のフッ化物及び酸化チタン(IV)等の酸化物を候補として原料粉末に混合し、焼結体の外観を比較したところ、酸化ホウ素(III)(B₂O₃, ホウ酸から分解生成)が最も透光性を帯びやすいことが分かった。そこで、本研究ではホウ酸を添加することにした。なお、東ソー株式会社の津久間は、熱間等方圧加圧(HIP)法を用いた透光性スピネル(MgAl₂O₄)の研究にホウ酸を添加し、微量の酸化ホウ素(III)が焼結助剤として効果的であると報告している⁸⁾。

ホウ酸の最適添加量を決めるため、焼結条件を焼結温度1050°C, 昇温速度100°C/min, 保持時間20min, 印加圧力90MPaで固定し、ホウ酸の添加量を物質量比で1~5%で変化させて焼結体の外観を比較した。図 1 に得られた焼結体の外観写真の例を示す。ホウ酸添加量1.5%以下では焼結体中に白色部分が多くなり、ホウ酸添加量2%で焼結体全体が透明になり、更にホウ酸添加量を増やすと焼結体の着色が強くなった。焼結助剤としてのホウ酸添加量は2%程度が良いことが分かった。



図 1 焼結体の外観の例(保持時間 20min)
左からホウ酸添加量 1%, 1.5%, 3%

焼結体中に白色部分が多くなったホウ酸添加量 1%及び1.5%の条件であっても、焼結温度1050°C、昇温速度100°C/min、印加圧力90MPaで固定した上で保持時間を2倍の40minにすると、焼結体全体が透明になることが分かった。得られた焼結体の外観写真を図2に示す。



図2 焼結体の外観(保持時間 40min)
左からホウ酸添加量 1%, 1.5%

物質・材料研究機構の森田らは、SPS法で得られる透光性スピネルについて、原料粉末の仮焼は不純物が減少するため透過率が上昇し、焼結後のアニールはカーボンを酸化して大量の気孔が発生するため透過率が減少すると報告している⁹⁾。そこで、焼結条件を焼結温度1050°C、昇温速度100°C/min、保持時間20min、印加圧力90MPaのまま、焼結前に原料粉末を仮焼(400°C、3時間)したところ、より透光性のある焼結体を得られた。ホウ酸添加量2%で得られた焼結体(厚さ2mm及び3mm)の外観写真を図3



図3 焼結体の外観(ホウ酸 2%添加)
左から厚さ 2mm, 3mm

に示す。焼結体の着色は、焼結体の厚さが増すと顕著になることが分かる。

3.2 結晶構造の同定

焼結体の結晶構造を同定するため、粉末X線回折を実施した。焼結条件は、焼結温度 1000~1050°C、昇温速度 100°C/min、保持時間 20min、印加圧力 90MPa である。得られた X 線回折パターンを図4に示す。原料粉末のピークは酸化亜鉛(ZnO)及び酸化アルミニウム(Al₂O₃)と同定され、焼結体のピークは亜鉛スピネル(ZnAl₂O₄)と同定された。白色で透光性を帯びていない焼結温度 1000°Cの焼結体も亜鉛スピネルの単相になっていることが分かった。

3.3 カーボンコンタミの把握

物質・材料研究機構の森田らは、スピネルのラマン分光の結果から SPS 法で得られたスピネルの着色の主要原因はカーボンペーパー及びカーボンダイスからのカーボンコンタミであると報告している¹⁰⁾。そこで、本研究で合成した亜鉛スピネルのカーボンコンタミについてラマン分光により検討した。

焼結条件は、焼結温度 1050~1200°C、昇温速度 100°C/min、保持時間 20min、印加圧力 90MPa である。得られたラマンスペクトルを図5に示す。カーボンペーパーは強度を10分の1にして載せている。

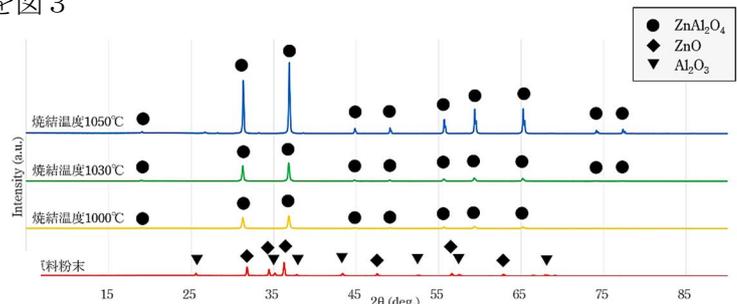


図4 X線回折パターン

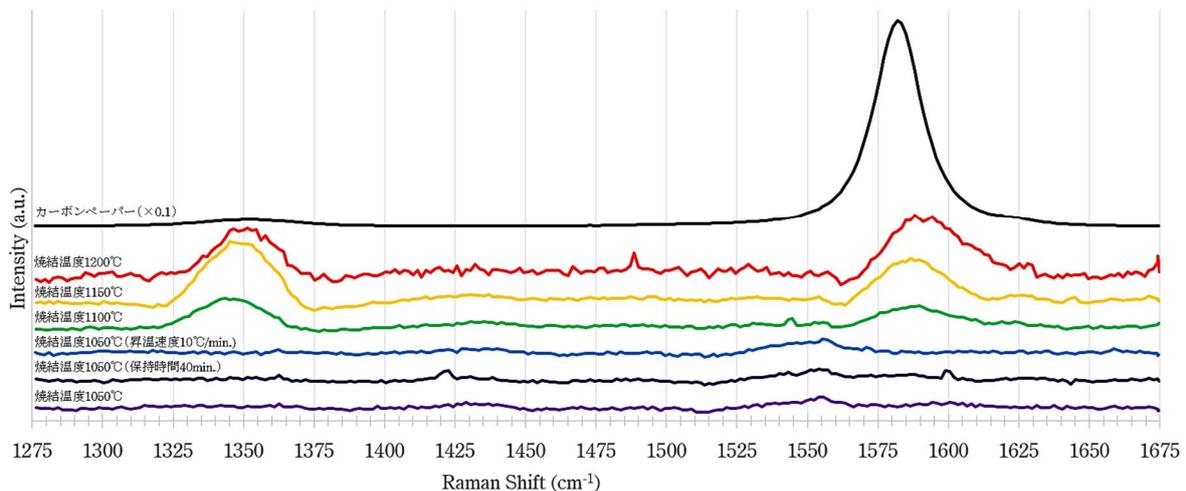


図5 ラマンスペクトル

1350cm⁻¹付近のピークはカーボンのDバンド、1580cm⁻¹付近のピークはカーボンのGバンドと判定される。カーボンペーパー及び焼結温度1100°C以上の焼結体ではカーボン由来のピークが検出されているが、焼結温度を1050°Cまで下げた焼結体では、例えば保持時間を2倍の40minにしても、昇温速度を10分の1の10°C/minにしても、カーボン由来のピークは検出されなかった。つまり、カーボンコンタミを避けるためには、1050°C以下の低温焼結が有効であることが分かった。

3.4 透過率

焼結体の透光性を評価するため、直線透過率を測定した。焼結条件は、焼結温度1050°C、昇温速度100°C/min、保持時間20~30min、印加圧力100~150

MPaとし、ホウ酸を1.5%添加した場合の透過スペクトルを図6に示す。保持時間20min、印可圧力100MPaの焼結体では550nmの透過率が0%であったが、保持時間を1.5倍の30minにし、印可圧力を1.5倍の150MPaにすることで、550nmの透過率が48%まで高まった。続いて、焼結条件を焼結温度1000~1050°C、昇温速度5~100°C/min、保持時間20~40min、印加圧力100MPaとし、ホウ酸を2%添加した場合の透過スペクトル(波長400~800nm)を図7に示す。

焼結温度1050°Cの時、昇温速度を20分の1の5°C/minにすることで、550nmの透過率が約6%増加して60%となった。透光性を左右する残留気孔は焼結時の昇温速度に非常に敏感なことが知られており²⁾、本研究でも昇温速度を下げることで残

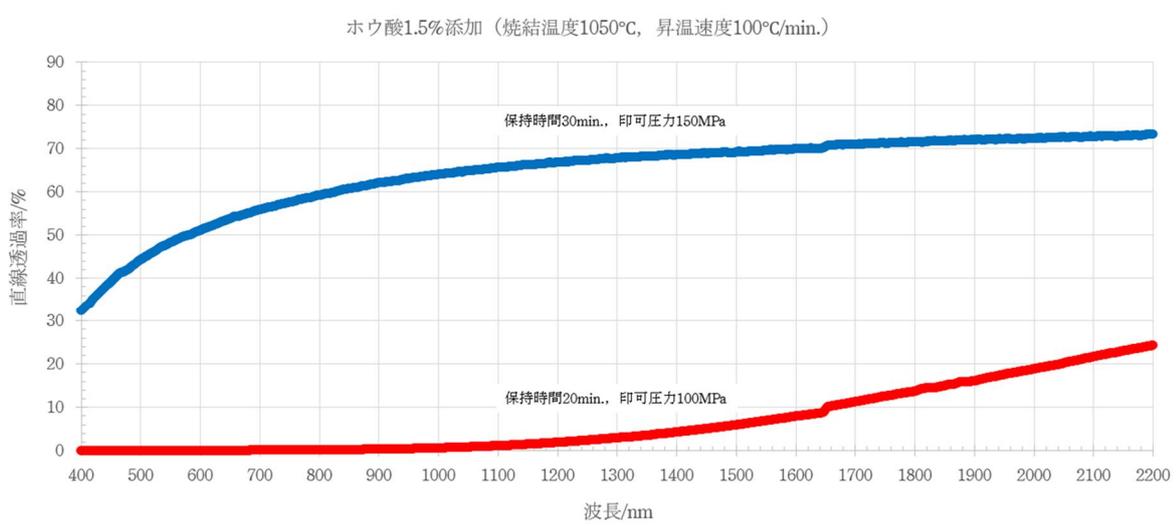


図6 透過スペクトル(ホウ酸添加量 1.5%)

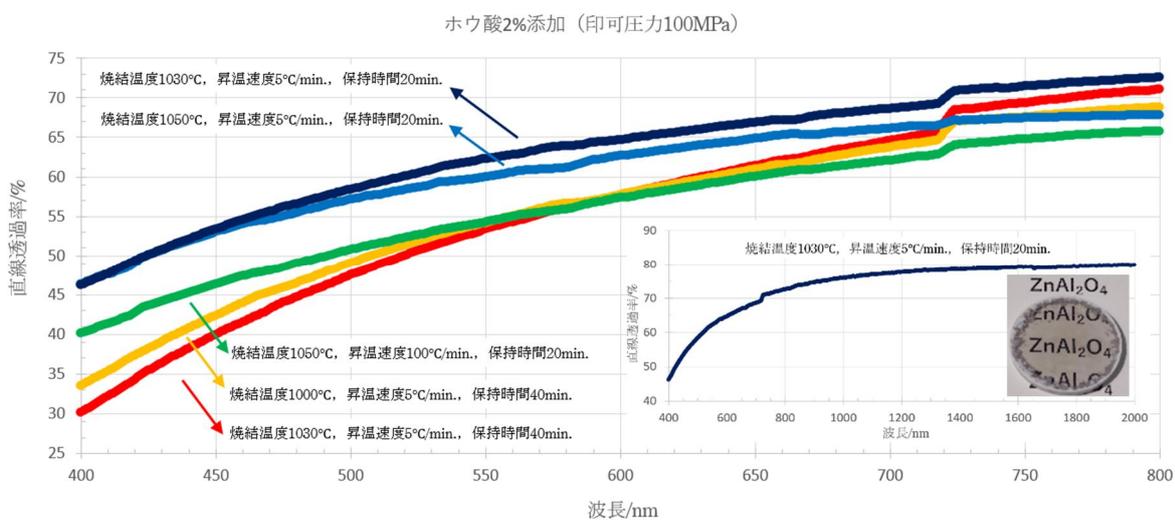


図7 透過スペクトル(ホウ酸添加量 2%)

留気孔が抑制されたと考えられる。また、焼結温度 1030°C の時、保持時間を2分の1の20min にすることで、550nm の透過率が約10%増加し、62%となった。保持時間を短くすることで焼結中のカーボンコンタミが抑制されたと考えられる。

なお、保持時間40min で比較すると、焼結温度を 30°C 下げて1000°C にしても、550nm の透過率はほぼ変わらず、54%となった。

最後に、焼結温度 1030°C、昇温速度 5°C/min、保持時間 20min、印可圧力 100MPa としたとき、透過率は、波長 550nm で 62%、波長 2000nm で 80%まで高めることができた。このサンプルの詳細な制御方法は、室温で 15MPa まで昇圧後、室温から 800°C まで 100°C/min で昇温、800°C から 900°C まで 50°C/min で昇温、900°C から 950°C まで 10°C/min で昇温、950°C で 15MPa から 100MPa まで昇圧した後、950°C から 1030°C まで 5°C/min で昇温し、1030°C で 20min 保持した後、通電及び加圧を OFF としている。

4. まとめ

焼結助剤、焼結条件等の検討を進めた結果、SPS 法を用いることにより、低価格で安定的に入手可能な酸化亜鉛、酸化アルミニウム及びホウ酸を用い、1000°C 程度の低い焼結温度で、透光性亜鉛スピネルを合成するプロセスを見いだした。焼結温度 1030°C の焼結体の直線透過率は、550nm で 62%、2000nm で 80%となった。

参考文献

- 1) 嶋田正雄: “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”, セラミックス, **Vol. 49, No. 2**, pp. 91-96, (2014).
- 2) 森田孝治ら: “外部効果を用いた透光性多結晶

セラミックスの創製”, 粉体および粉末冶金, **Vol. 66, No. 4**, pp. 158-167, (2019).

- 3) Zhuohao Xiao et al.: “Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review”, Mater. Sci. Eng.: R: Rep., **Vol. 139**, Article 100518, (2020).
- 4) 古瀬裕章ら: “放電プラズマ焼結法によるレーザー光学素子の開発”, レーザー研究, **Vol. 47, No.8**, pp. 448-453, (2019).
- 5) Suellen Battistona et al.: “Synthesis of Zinc Aluminate ($ZnAl_2O_4$) Spinel and Its Application as Photocatalyst”, Mat. Res., **Vol. 17, Issue 3**, pp. 734-738, (2014).
- 6) Byung-Nam Kim et al.: “Transparent $ZnAl_2O_4$ ceramics fabricated by spark plasma sintering”, J. Ceram. Soc. Jpn., **Vol. 122, No. 9**, pp. 784-787, (2014).
- 7) Maxim Sokol et al.: “On the effects of LiF on the synthesis and reactive sintering of $ZnAl_2O_4$ ”, Ceram. Int., **Vol. 43, Issue 17**, pp. 14891-14891, (2017).
- 8) Koji Tsukuma: “Transparent $MgAl_2O_4$ spinel ceramics produced by HIP post-sintering”, J. Ceram. Soc. Jpn. **Vol. 114, No.10**, pp. 802-806, (2006).
- 9) Koji Morita et al.: “Assessment of carbon contamination in $MgAl_2O_4$ spinel during spark-plasma-sintering (SPS) processing”, J. Ceram. Soc. Jpn., **Vol. 123, No. 10**, pp. 983-988, (2015).
- 10) Koji Morita et al.: “Influence of pre- and post-annealing on discoloration of $MgAl_2O_4$ spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS)”, J. Eur. Ceram. Soc., **Vol. 36, Issue 12**, pp. 2961-2968, (2016).