

異方性結晶における透明多結晶セラミックスの開発

Transparent Polycrystalline Ceramics in Anisotropic Crystal System

Key-words : Anisotropic crystal system, Transparent ceramics, Crystal orientation, Magnetic field assisted forming

田中 諭

Satoshi TANAKA (Nagaoka University of Technology)

1. はじめに

透過性の高い光学応用向けの透明セラミックスが報告され、単結晶を超えるレーザー発振が報告され注目されている^{1),2)}。その後研究報告も増加し成書も出版され³⁾、市場においても透明 YAG (Yttrium Aluminum Garnet) 等はずでに製品化されている⁴⁾。多結晶セラミックスを透明化する利点の一つは、易製造性である。多結晶セラミックスは焼結温度が単結晶と比べて数百度低く、大型形状や複雑な形状も成形可能である。

近年、結晶異方性の物質で透明化が試みられている。異方性結晶でも屈折率の異方性が高くなければ、粒子径を小さく、もしくは粒界を極端に減らすことで透過率は高くなる。ただし、完全には透明にはならない。これは、結晶方向毎に屈折率が異なるため、粒界で屈折率差による光散乱がおこることに起因する。散乱は結晶を配向させることで抑えられ、その結晶配向に外場が用いられる。中でも粒子の磁気異方性を利用する磁場配向は透明体作製には有利である。本方法では等軸状微粒子の配向が可能で、焼結での気孔の除去に都合がよい。90年代後半における 10T 超級の超伝導磁石の開発にともない、これを利用する研究プロジェクトとして筆者らのグループも含め検討を行い、現在では結晶配向手法の一つとなっている^{5)~7)}。透光体作製では、Mao らが配向アルミナ成形体を高温の水素雰囲気下で焼結して粒成長させ透光性を報告し⁸⁾、機能性材料では、秋山らがレーザー材料の作製を報告している⁹⁾。近年筆者らは、高融点で高屈折率の物質に着目して、透明化プロセスに関する基礎研究を行い、機能性の透明セラミックスに展開している^{10),11)}。図 1 にアルミナの例を示す。これらは単に粒界での光散

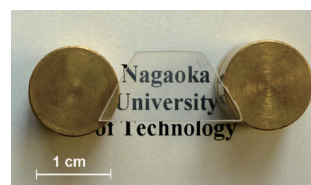


図 1 透明結晶配向アルミナセラミックスの外観

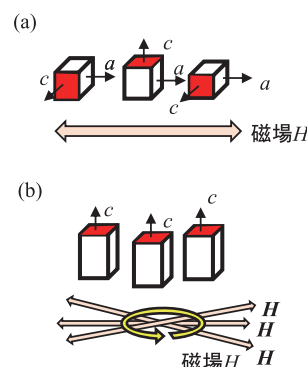


図 2 磁場方向と回転方向 (a) 静置磁場, (b) 回転磁場 ($\chi_c < \chi_a < 0$)

乱を抑えるだけでなく、結晶配向により単結晶と同等の機能を発現する。本稿では、これらの製造プロセスを中心に解説する。

2. 結晶配向の原理と透明セラミックスの製造プロセス

2.1 結晶配向の原理

対象とするのは結晶異方性を持ち、常磁性あるいは反磁性の物質である。結晶方向毎に帯磁率が異なり、磁気異方性がわずかに存在する。これらの物質は通常の磁場中では磁束密度が小さすぎて反応しないが、数 T の強い磁場中では影響を受ける。磁場中で磁化した粒子は安定な方向に回転してエネルギー的に安定な位置をとる。反磁性物質では、静置磁場において、帯磁率の絶対値が大きい結晶軸が磁場と垂直を向き、帯磁率の絶対値が最も小さい結晶軸が磁場と同じ方向に配向する (図 2(a))。一方、この帯磁率の大きい結晶軸を一方方向にそろえる方法もある。この場合は磁場を水平面で複数方向から印加する方法である (図 2(b))。実際には試料を入れた容器を磁場中で水平回転させる方法をとる。これは回転磁場という。さらに角速度を変動させた回転変動磁場もあり、3 軸配向ができる¹²⁾。

2.2 製造プロセス

成形法の概略は通常の透明セラミックスを作製する際の粉体プロセスと同様である。各ステップを最適化しながら丁寧に進める必要がある。原料粉体では、高

純度 (>4N) の微細な等軸状粒子を用いる。各粒子がすべて単結晶で、等軸状かつ単分散が理想である。実際には合成粒子は不均一核形成により凝集構造をつくることが多いため、スラリー調製時に凝集体を解砕・除去することが重要である。粒子径の配向に及ぼす影響はよく議論の対象となる。粒子1個が磁場から受ける回転トルクは、次式で表される¹³⁾。

$$T_M = \frac{1}{2\mu_0} (\Delta\chi) B^2 V \sin 2\theta$$

ここで、 μ_0 は真空の透磁率、 $\Delta\chi$ は帯磁率の異方性、 B は磁束密度、 V は粒子体積、 θ は配向軸と磁場とのなす角である。回転トルクは粒子の体積に比例するため、粒子径は大きい方が配向には有利だが、後の焼結工程を考慮すれば微細な方がよく、適した条件を見つける必要がある。粒度分布は狭い方が焼結時の粒成長の制御は容易となる。

成形は、一般的には、微細粒子での高濃度分散スラリーを用いて、スリップキャスト、シート成形、ゲルキャスト、紫外線硬化反応等の湿式成形によって行う。いずれの方法においても、スラリーは単粒子分散が必須である。加えて、スラリー濃度は成形工程を考慮すると高い方が好ましい。スラリー粘度は低い方が回転にかかる時間は短くなるが、配向性にはあまり影響しない。

高密度化は均一な構造の成形体の作製と焼結によって達成される。焼結法は応用用途を考慮して選択される。微細結晶粒で機械的特性にも優れる構造を付与する場合、焼結は体積拡散よりも粒界拡散が支配的な低温で長時間行う。最終的には、焼結体の気孔をすべて閉気孔化してカプセルフリーでの熱間等方加圧処理 (HIP: Hot Isostatic Pressing) が行われる。この焼結では、粒子の再配列やクリープによって緻密化される。ただし、高い透明性を得るためには、等方性、異方性結晶ともに、その前段階である成形体の粒子充填構造制御が最も重要である。

3. 透明結晶配向アルミナセラミックスの作製¹¹⁾

代表的な酸化物であるアルミナでの作製例を示す。原料には、市販の高純度アルミナ粉 (大明化学(株)製、粒径 $0.15\mu\text{m}$) を用いた。これをイオン交換蒸留水に分散させて固体含有率が 30vol% のスラリーを調製した。分散剤には 4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸 2 ナトリウム塩を用いた。硫黄やナトリウムを含むため、後に除去する必要があるが、分子が小さく、強酸性のカチオンであるため、静電反発を得やすく、ナノ粒子の分散に適している。ボールミルも混合

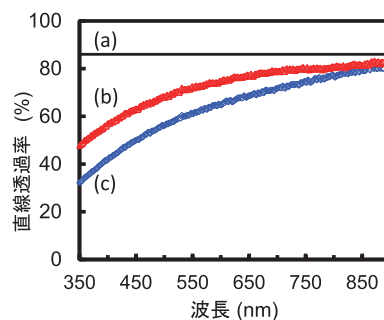


図3 アルミナセラミックスの直線透過率(a)単結晶、(b)配向体、(c)無配向体

時間を調製して、適した分散条件を検討した。

スラリーの分散性の確認はレオロジー評価で行った。スラリーはほぼニュートニアン挙動を示し、良好な分散状態が得られたことを確認した。このスラリーを型に流し込み、横向きにした超電導磁石 (東芝製 TM10VH10) 中で静置して乾燥させ、成形体を得た。磁束密度は 10T とした。アルミナでは a 軸の反磁性帯磁率が高く、c 軸が磁場に平行に配向する。配向は偏光顕微鏡でのレタデーションと X 線回折図形の両方の方法で確認した¹⁰⁾。成形体のレタデーションと単結晶のレタデーションとの比から求めた配向度は 0.2 となった。

焼結は 3 段階で行った。1 段階目は 1000℃ で熱処理した。これを湯浴中で十分に攪拌させることで硫黄とナトリウムを除去した。2 段階目は 1350℃ での真空中での焼結である。相対密度を 95% 以上にして気孔をすべて閉気孔化させた。3 段階目の HIP では粒子の再配列やクリープを起こしやすくするため、1300℃ で 200MPa とした。この段階での結晶粒子径は小さい方がよい。それらの結果として、結晶粒径が平均 $0.5\mu\text{m}$ で、直線透過率が 78% (厚さ 0.8mm, 波長 650nm) の非常に透明な配向多結晶アルミナが得られた (図 3)。

先行した Mao らの研究では、25vol% のスラリーを調製し、12T の磁場中で配向させ、その後高温で焼結させている⁸⁾。彼らの焼結温度は 1850℃ と高温である。高温で H_2 雰囲気下とすることで、体積拡散を優先させ、粒成長を起こさせている。気体は水素とすることで仮に粒内に取り込まれても系外への拡散は容易におこる。

4. 機能性透明結晶配向セラミックスの開発¹¹⁾

ニオブ酸ストロンチウムバリウム (SBN: $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) は正方晶タングステンブロンズ構造をもち、c 軸方向にのみ分極する。屈折率が 2.3 と高く、a 軸と c 軸との屈折率差 Δn は波長 630nm のとき 0.03 と大き

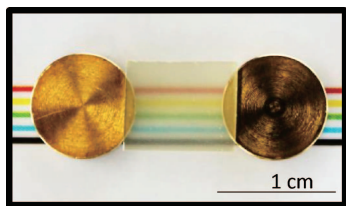


図4 SBN60 セラミックスの外観

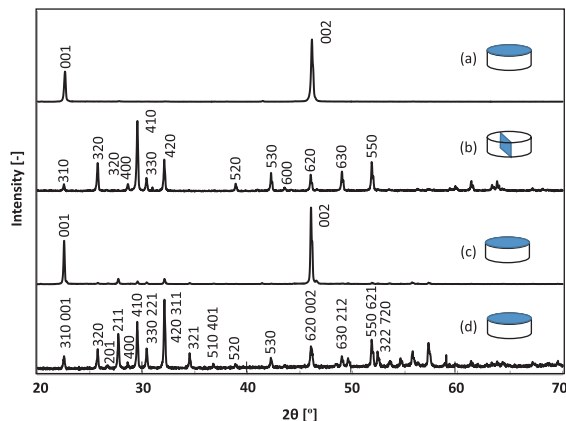


図5 SBN60セラミックスのX線回折図形(a)配向焼結体 (c軸), (b)配向焼結体 (a軸), (c)配向成形体, (d)無配向焼結体

い。c軸方向に電場をかけると屈折率が変化する電気光学効果を示す。単結晶の電気光学定数が358pm/Vと高い。チタン酸ジルコン酸鉛は優れた電気光学効果を示すが、非鉛系物質での代替は環境面から望まれている。SBNの単結晶合成は可能であるが、熱膨張の異方性が大きく大型の単結晶の製造は容易ではない。配向に関しては、KubotaらがSBN75 (Sr:Ba=75:25) について報告している¹⁴⁾が、十分な透過率は得られていない。筆者らは、回転高磁場成形と高密度化焼結でSBN透明セラミックスに挑戦した(図4)。

最初にSBN60 ($\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$) 粉体を高純度の SrCO_3 、 BaCO_3 、および、 Nb_2O_5 から固相反応で合成した。得られた粉体の予備解砕をボールミルで行い、その後、“水簸”によって微粒と粗粒を分離した。得られた微粒粉体とイオン交換蒸留水を用いて、固体含有率30vol%の分散スラリーを調製した。分散には適量の分散剤を用いている。これを型に流し込み、超伝導磁石による高磁場(10T)中で水平回転させながら乾燥させ、c軸が厚さ方向に配向した平板状の成形体を得た(図3)。脱脂後、真空中で温度1350℃で予備焼結を行い、閉気孔からなる予備焼結体を得た。そしてHIPを用いて、1300℃、Ar雰囲気200MPa中で焼結を行った。HIPは不活性雰囲気で行うため、焼結後に1300℃で空气中で熱処理した。

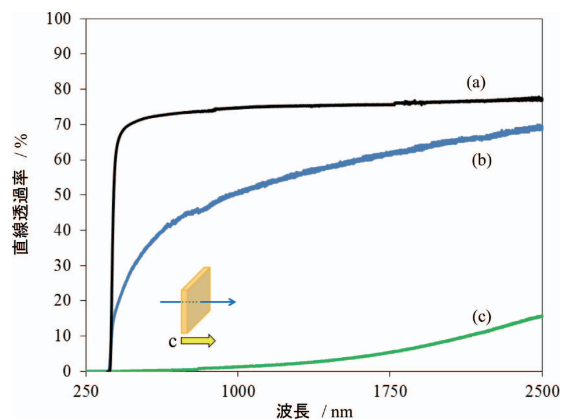


図6 c軸配向SBN60セラミックスの直線透過率(a)単結晶, (b)配向多結晶, (c)無配向多結晶

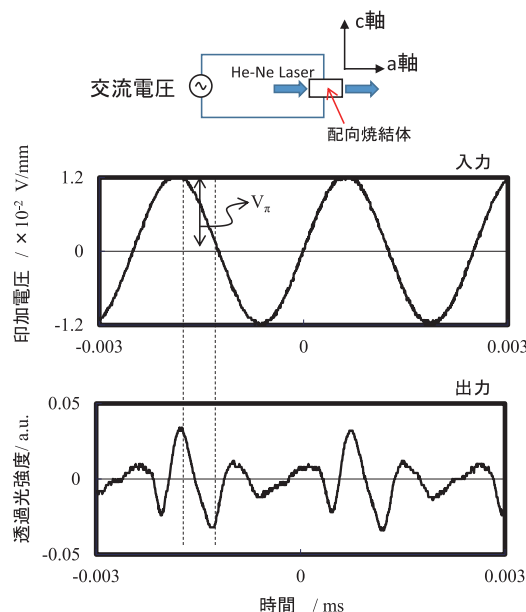


図7 c軸配向SBN60の電気光学特性評価

配向性の評価はX線回折図形で行った(図5)。X線を配向焼結体の上面に入射した場合、c面からの回折線のみが現れた。一方、垂直な面ではa面由来の回折線が観測された。焼結での粒成長は配向を促進させる効果がある。外観では、5mm離れた下地の線が見えることから、高い透明性を確認した(図4)。相対密度は99.97%である。直線透過率は約50%を示した(厚さ0.8mm、波長650nm)(図6)。a軸方向の加工も行い電気光学特性評価用の試料とした。偏光顕微鏡下で、交流電圧をc軸方向に印加し、630nmのHe-Neレーザーをa軸方向から入射した。その結果、光の位相の変調、および、出力光の周波数が入力光の周波数の2倍になることが確認でき、光电効果が現れることがわかった。半波長電圧120Vから電気光学定数を求めたところ、342pm/Vが得られた(図7)。

5. まとめと課題

透明結晶配向セラミックスの作製法と実施例を示した。結晶異方性物質では、粒径を散乱が起こらない程度まで小さくすれば透明化は達成するが、配向させることで粒界の散乱を抑え、粒径も制御可能な範囲となる。高密度焼結により透明化させて、電気光学効果を発現させたことは大きな進歩である。ただし、光学用途に関しては、配向度の向上、気孔の除去、結晶粒径の制御を改善する必要がある。粒成長は異方的で制御しにくい系であるが、原料粉から焼結までの継続的な検討が今後必要である。

磁場等の外場を用いる配向方法は、配向化による透明化に対して非常に強力である。特に、正方晶や斜方晶のような異方性をもつ物質では、機能性が発現され、単結晶と同等の性能が得られる。本手法は単結晶の合成が何らかの理由で困難な系、例えば、高融点、熱膨張の異方性が高い物質系において非常に力を発揮する。今後は、物質の系をさらに広げるとともに、現在のプロセスが10T等の強力な磁場を用いることからこの磁束密度の低下も検討することが必要である。

謝 辞 本研究の実験の多くは、当研究室卒業生高橋拓実氏（現 KAST）始め、多くの学生諸氏の協力による。また、透過率測定には、長岡技術科学大学岡元智一郎准教授、光電効果の測定には同大学本間 剛准教授のご指導いただいた。記して感謝の意を示す。

文 献

- 1) A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata and K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Cos.*, **78**, 1033-1040 (1995).
- 2) J. Lu, M. Prabhu, J. Song, Ch. Li, J. Xu, K. Ueda, A.

- Kaminskii, H. Yagi and T. Yanagitani, *Appl. Phys. B*, **71**, 469-474 (2000).
- 3) L. B. Kong, Y. Huang, W. Que, T. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z. Dong and D. Tang, "Transparent Ceramics", Springer, ISSN 2364-3293 2015.
- 4) クアーズテックホームページ, http://www.coorstek.co.jp/jpn/rd/detail_03.html
- 5) A. Makiya, D. Shoji, S. Tanaka, N. Uchida, K. Uematsu and T. Kimura, *Key Engineering Mater.*, **206-213**, 445-448 (2001).
- 6) T. S. Suzuki and Y. Sakka, *J. Ceram. Soc. Japan*, **113**, 26-36 (2005).
- 7) S. Tanaka, A. Makiya, Z. Kato, Z. Uchida, T. Kimura and K. Uematsu, *J. Mater. Res.*, **21**, 703-707 (2006).
- 8) X. Mao, S. Wang, S. Shimai and J. Guo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 3431-3433 (2008).
- 9) J. Akiyama, Y. Sato and T. Taira, *Optics Letters*, **35**, 3598-3600 (2010).
- 10) A. Pinguet, T. Takahashi, S. Baba, Y. Kamo, Z. Kato, K. Uematsu and S. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 3217-3219 (2016).
- 11) S. Tanaka, T. Takahashi and K. Uematsu, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **34**, 1335-1343 (2014).
- 12) T. Kimura, M. Yoshino, T. Yamane, M. Yamato and M. Tobita, *Langmuir*, **20**, 5669-5672 (2004).
- 13) T. Kimura, M. Yamato, W. Koshimizu, M. Koike and T. Kawai, *Langmuir*, **16**, 858-861 (2000).
- 14) T. Kubota, N. Tanaka, K. Kageyama, H. Takagi, Y. Sakabe, T. S. Suzuki and Y. Sakka, *Japan J. Appl. Phys.*, **48**, 31405 (2009).

筆者紹介

田中 諭 (たなか さとし)

機能に適したセラミックスの構造制御を目指して、主に粗大欠陥の発生機構と制御による高強度高信頼化、および、粒子配向による透明セラミックス等の高機能セラミックス開発を行っている。
[連絡先] 〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1 長岡技術科学大学大学院 物質材料工学専攻

E-mail : stanaka@vos.nagaokaut.ac.jp

