

高純度石英ガラスの放電プラズマ焼結における 脱ガス効果の検証

高橋志郎、小林孝紀、田谷嘉浩

中野双葉*、鈴木進一*、青塚正巳*、富田一孝*、工藤雅嗣*

Verification of Degassing Effect in High-purity Quartz Glass by Spark Plasma Sintering

Shiro Takahashi, Takanori Kobayashi, Yoshihiro Taya,

Futaba Nakano*, Shinichi Suzuki*, Masami Aotsuka*, Kazutaka Tomita*, Masashi Kudo*

要 旨

放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering : SPS) 装置は高エネルギー密度加工を応用したもので、高性能・高品質焼結が可能である。放電プラズマ焼結による高純度石英ガラス焼結体の作製では、昇温脱離ガスなどを起因とする気孔や欠陥を内包しやすいという問題を抱えている。

従来の SPS 装置では不可能であった、焼結工程中の脱ガス機構を有する新たな放電プラズマ焼結機を開発したことから、その脱ガス効果を検証することを目的とした研究を行い、一定の成果を得たことから報告する。

1. はじめに

SPS 装置は高エネルギー密度加工を応用したもので、高性能・高品質焼結が可能である。株式会社菅製作所が開発した AGUS ブランドの SPS 装置 SPS2000 (以下、本機: 図1) の最大の特徴は、従来の SPS 装置では不可能であった、焼結工程中の脱ガス機構にある。パルス通電による加熱は、高効率・省エネである反面、昇温速度が速く、焼結体に熱的不均一を起しやすいため、昇温脱離ガスや反応ガスを除きにくく、焼結体中に内包しやすい。このことに起因し、高温焼結が必要な高純度石英ガラス等においてしばしば気泡や水分・水和結合が残存することが問題として知られている¹⁾。本機は、この焼結中に発生するガスを昇温中に除去可能な脱ガス機構を搭載しており、そ

の脱ガス効果を検証することを目的とし研究を行った。



図1 SPS2000の外観

*株式会社菅製作所

責任著者連絡先 (Shiro Takahashi) : s_takahashi@techakodate.or.jp

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

原料粉末には、高純度石英ガラス(Powder M 600 μ m pass,純度 99.995%：高純度化学)を用いた。水分(分析上はOH基)の分析はFT-IRで行うのが一般的であるが、大気中の湿度との分離が困難であるため、水分の代わりに純カルシウム(Grains,純度 99%：高純度化学)を用いてカルシウム蒸気を除去することで脱ガス効果を確認することとした。

2.2 焼結

焼結には、(株)菅製作所製 AGUS SPS2000 を用いた。黒鉛型は、菅製作所製の脱ガス用ダイ(内径 ϕ 10.5mm)およびパンチ(外径 ϕ 10mm)を用い、ダイとパンチの間にはカーボンペーパー(厚さ 0.2mm)を差し込んだ。石英ガラスの充填量は 0.8g とし、純カルシウムを内包/除去(脱ガス)する充填では石英ガラス充填を 2 回に分けて行い、最初に 0.4g(焼結体の厚さで 2mm 程度)を挿入後、直径 2~3mm の純カルシウム 3 粒を中央部に置き、さらに上から 0.4g の石英ガラスを挿入した。模式図を図 2 に示す。

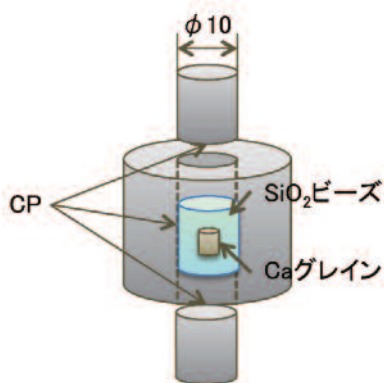


図 2 粉末充填の模式図

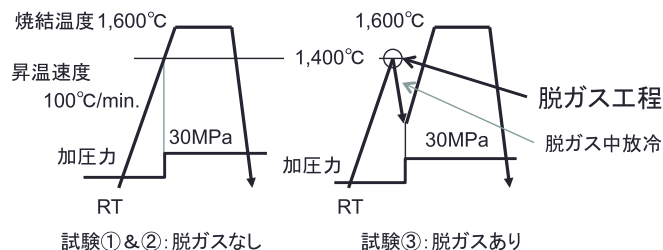


図 3 各焼結温度プロファイルの模式図

また、各焼結の温度プロファイルを図 3 に示す。①は、石英ガラスのみ/純カルシウムを内包する(脱ガス処理を行わない)場合、②は、純カルシウムを除去する(脱ガス処理を行う)場合の焼結温度プロファイルをそれぞれ示す。①のプロセスでは、脱ガス処理を行わないため 100°C/分程度の昇温速度で加熱し、石英ガラスの緻密化および純カルシウムの封入(石英ガラスによるカルシウム粒子の鑄ぐるみのような状態)で 1,600°Cまで加熱した。一方、②のプロセスでは、蒸発する純カルシウムを除去するために焼結温度 1,400°Cに達したところで上部パンチをダイから引き抜いて脱ガス処理を施し(脱ガス中は放冷状態)、十分にカルシウムが除去された状況下で再度毎分 100°C程度の昇温速度で 1,600°Cまで加熱し、不純物の含まれない石英ガラスの焼結を目指した。

2.3 焼結体の特性評価

本研究で得られた 3 種類の焼結体は、それぞれ OP-S を用いて鏡面研磨後、光学顕微鏡による観察および SEM/EDS による表面分析および XRD による構成相の特定、試料断面の SEM/EDS により高純度石英ガラス焼結体の脱ガス処理の影響について評価を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 焼結体の外観

本研究で得られた 3 種類の焼結体は、①石英ガラスのみを用いて脱ガス処理を行わなかった焼結体、②石英ガラス中に純カルシウムを挿入し、脱ガス処理を行わなかった焼結体および③石英ガラス中に純カルシウムを挿入し、脱ガス処理を行った焼結体とした。その外観写真を図 4 に示す。いずれの焼結体でも基材となる石英ガラスは透明で気孔等のない焼結体を得られている。最初からカルシウムを含まない①の焼結体および脱ガス処理しカルシウムを除去した③の焼結体では、透明で欠陥のほとんどない緻密な焼結体を得られている。一方、脱ガス処理を行わずカルシウムを内包する②の焼結体では、石英ガラスの厚さ方向中央部に熔融凝固したカルシウムが残存し内包されていることがはっきりと確認できる。焼結の昇温中に熔融したカルシウム(融点 842°C)は、

試験①: 脱ガス&Caなし	試験②: 脱ガスなしCaあり	試験③: 脱ガスありCaあり
		
R.D.: 99.87%	R.D.: 99.41%	R.D.: 99.98%

図4 各焼結体の外観写真

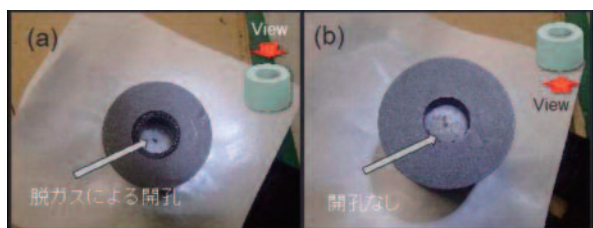


図5 焼結②の脱ガスの様子(a)上側(脱ガス開放側)および(b)下側(脱ガス開放を行わなかった側)

焼結途中で緻密化が行われていない SiO_2 中でも SiO_2 粒子の隙間から焼結体外部に漏れ出すことなく厚さ方向中央部に残留している。これは、図3で示したように緻密化の加圧を行っていない状態でも、熔融あるいはガス状の内包物が除去されにくいこと、脱ガスを伴わない既存の焼結では焼結体の緻密化や欠陥の除去が困難であることを示している。各焼結体の相対密度(R.D.)も図4中に記載したが、それぞれ①99.87%、②99.41%および③99.98%となっており、ある程度の緻密化が行われていることが示唆される。②の焼結体で相対密度が比較的低いのは、基材である SiO_2 よりも内包しているカルシウムの理論密度計算が不十分であるためと考えている。

脱ガス処理は、焼結中の高温状態で上部パンチをダイから引き抜くことで行われる。③の焼結において脱ガス処理終了直後に再加熱を行わず焼結を停止した未焼結状態の試料写真を図5(a)および(b)に示す。(a)は脱ガスのためにパンチを引き抜いた上部側、(b)はパンチを引き抜かなかった下部側の写真である。(a)に示されるように、焼結温度 $1,400^\circ\text{C}$ にて脱ガス処理を行うことで、蒸気となったカルシウムは、パンチが抜かれて解放された上部より、本装置チャンパー内(雰囲気圧力 10Pa 程度)に向けて噴出し焼結体内部より効果的に除去される様子(中央の黒点部が噴出口)がわかる。

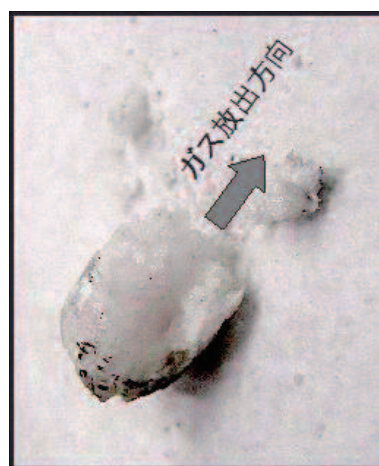


図6 焼結②におけるカルシウム蒸気放出経路

(b)下部にはパンチが装填されていることから、このような蒸気の放出痕は認められず、カルシウムの残留も確認できない。ここで、充填されていた石英ガラスを取り出してみると、試料中央部のカルシウムが挿入されていた場所に空隙が確認されると共に、上部方向に開口し、カルシウム蒸気が放出された経路がわかる(図6)。

3.2 各焼結体の分析による脱ガス効果の検証

本研究で得られた3種類の焼結体について、SEM/EDSによる焼結体の表面分析を行い、残留カルシウムの有無および焼結体②は脱ガスのために解放しなかった側である試料下側についても分析を行った。SEM/EDS結果を図7に示す。SEM/EDS分析結果より、いずれの焼結体においても表面からは、ケイ素および酸素のみが検出され、その原子数存在比もおおよそ1:2となっており、 SiO_2 のみで構成されていることがわかる。

焼結体表面にはカルシウムの残留が認められなかったことから各焼結体を鉛直方向に切断し、その断面に対してXRD測定を行った。各焼結体

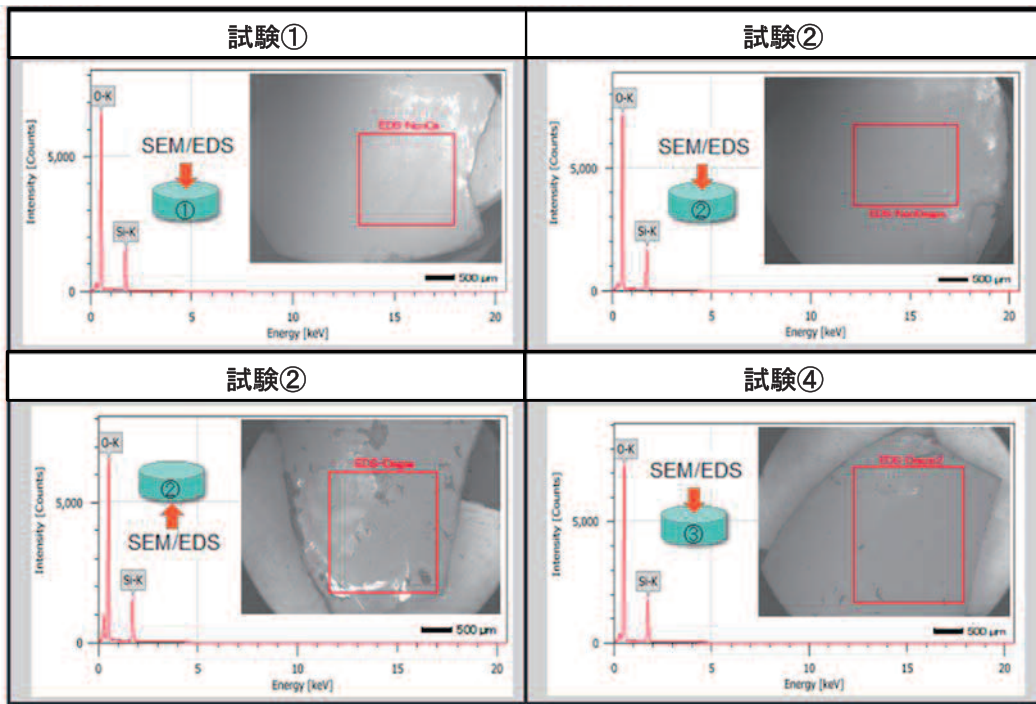


図7 各焼結体の SEM/EDS 分析結果

の XRD 測定結果を図 8 に示す。測定結果より、カルシウムを含まず脱ガス処理を行わなかった焼結体①およびカルシウムを内包する焼結体②で異なるピークが検出された。焼結体①で検出されたピークより構成相の同定を行ったところ、石英ガラスの水和物である ($\text{SiO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) であった。最終的な焼結温度 $1,600^\circ\text{C}$ の高温にもかかわらず脱ガス処理を行わなかった焼結体①は、外観的には透明で欠陥が存在しないと思われたが、その内部に水和物が形成・残留している。焼結体②のピークは、純カルシウムであり、融点 842°C 、沸点 $1,484^\circ\text{C}$ を超える $1,600^\circ\text{C}$ に過熱された場合でも純カルシウムとして再凝固し、高純度石英ガラス焼結体に内包される形で存在していることがわかる。一方、カルシウム除去のための脱ガス処理を行った焼結体③では、明瞭なピークが検出されず高純度石英ガラスがその他の元素と化合せずにアモルファス状態で焼結されていることがわかる。同様に、焼結体①および②でも、焼結体③と同様に高純度のままアモルファス状態となっており、極めて良好な焼結が行われたことがわかる。

4. 結論

株式会社菅製作所製 AGUS SPS2000 を用いた高純度石英ガラスの焼結とカルシウムを用いた脱

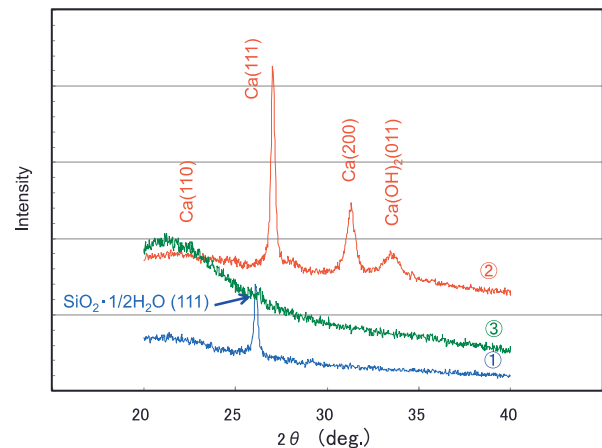


図8 各焼結体の XRD 測定結果

ガス効果の検証を目的とした研究を行った結果、焼結中に高温下で脱ガス処理を行うことで、コンタミネーションとなりうる純カルシウムの除去に成功し、本装置の脱ガス機構の有効性を確認できた。焼結条件を適正化することで、脱ガス処理による水分除去や、より高純度焼結体の作製への可能性を見いだすことが出来た。

参考文献

- 1) 藤野茂：粉末焼結法における高純度透明石英ガラスの作製、NEW GLASS、Vol.20、No.1 (2005)