

7. 高純度石英ガラス焼結における脱ガス効果の検証

応用技術支援グループ ○高橋志郎、小林孝紀、田谷嘉浩
(株)菅製作所 ○中野双葉、鈴木進一、青塚正巳、富田一孝、工藤雅嗣

1. はじめに

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。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

2. 実験方法

2.1 原料粉末および焼結型の充填方法

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。

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。

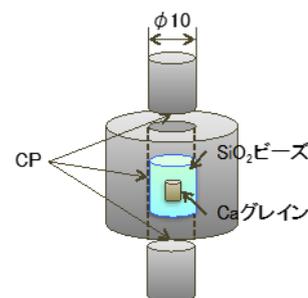


図 2 粉末充填の模式図

2.2 焼結プロファイル

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 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ C 程度の昇温速度で 1,600 $^{\circ}$ 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。

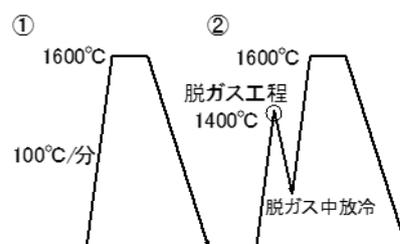


図 3 焼結プロファイルの模式図
横軸 (時間)、縦軸 (温度)

2.3 各焼結体の特性評価

本研究で得られた 3 種類の焼結体は、それぞれ表面研磨後、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. 焼結試験結果

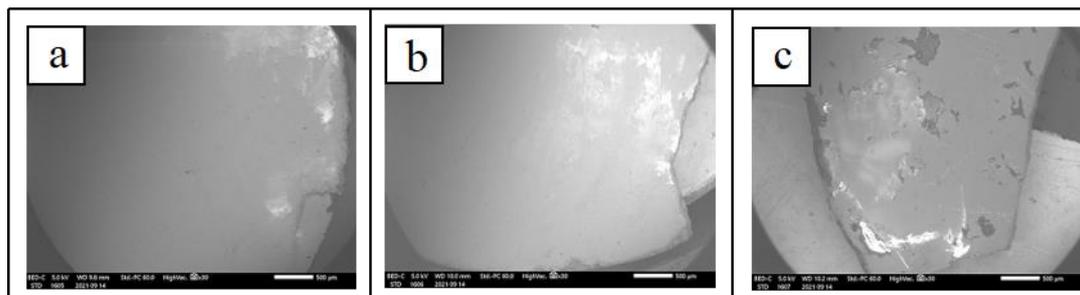


図4 各焼結体のSEM写真

図4に、a:石英ガラスのみ、b:脱ガス処理なし（純カルシウムを内包）、および c:脱ガス処理あり（純カルシウム除去）のSEM写真を示す。

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。また、b:脱ガス処理なしの焼結体外観は、図5に示すように石英ガラス中に純カルシウムが内包されている様子(赤矢印)が肉眼でもはっきりとわかり、焼結自体が良好に行われたことがわかる。

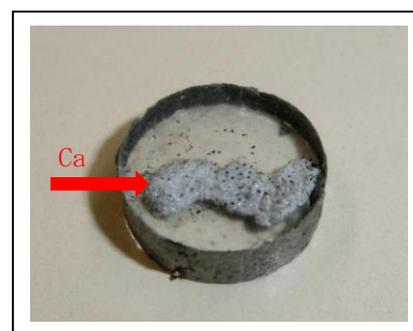


図5 b:脱ガスなしの外観写真

c:脱ガスありの焼結体を脱ガスの終了後、再加熱せずに取り出したときの写真を図6に示す。

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。図6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、蒸気となった純カルシウムは、パンチが抜かれて解放された上部より、本装置チャンバー内（雰囲気圧力 10Pa 程度）に向けて噴出した様子（中央の黒点部が噴出口）が a の写真からわかる。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は認められず石英ガラスが充填されている様子も確認できる。ここで、充填されていた石英ガラスを取り出してみると、試料中央部の純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、純カルシウム蒸気が放出された経路がわかる。

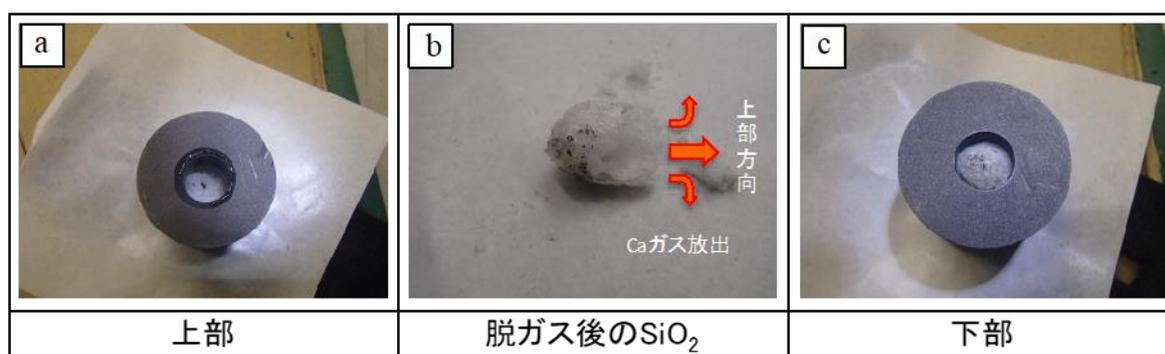


図6 c:脱ガスあり焼結体（未焼結）の脱ガスの様子

4. まとめ

以上の結果をまとめると、本機の脱ガス機構によって、気泡や水分が残存しない、高品質の高純度石英ガラス焼結体の作製が可能であることがわかった。また、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