

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05082

研究課題名（和文）透明ナノセラミックスの焼結とレーザー材料への応用

研究課題名（英文）Fabrication of transparent nano-ceramics and application to laser materials

研究代表者

金 炳男（Kim, Byung-Nam）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：50254149

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：焼結中の多孔体に対する力学解析を行い、緻密化挙動をシミュレーションした。気孔サイズに分布がある多孔体をモデル化し、気孔間の力学的な相互作用を解析することによって、個々の気孔が収縮する速度と巨視的な緻密化過程などをシミュレーションした。その結果は、微細粒Al₂O₃およびナノZrO₂における実際の焼結緻密化挙動と非常に良い一致を示した。この緻密化に対する知見を活用し、微細組織のフッ化アパタイトセラミックスを作製した。微細結晶粒と緻密化を両立するため、微粉体の液相合成と通電加圧法による低温焼結を行い、無添加材およびNd/Yb添加材において、理論透過率に近い高品質なセラミックスを作製できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

焼結は緻密化と粒成長を伴う非常に複雑な現象であるが、従来は単純化した気孔に対する解析が行われ、実際の緻密化挙動を再現することは出来なかった。気孔のサイズ分布を取り入れた本研究結果は実際の緻密化挙動のみならず緻密化過程における力学特性も精度よく再現でき、焼結現象の実態解明に大きく近づいた。本研究から得られた知見は焼結における組織制御にも活用できると考えられる。また、知見の活用により、従来困難とされてきた異方性アパタイトセラミックスに対する透明焼結手法の開発は、他の異方性材料にも有効に適用できると考えられ、多くの新しい光学材料の開発と、それに伴うフォトニクス分野への波及効果が期待される。

研究成果の概要（英文）：From the mechanical analysis of porous body during sintering, the densification behavior was predicted by modelling and its simulation. The size distribution of pores was introduced into the porous body, and the mechanical interaction between pores was analyzed, to predict the shrinkage rates of each pore and the entire body. The predicted densification behavior showed an excellent consistence with the measurements for fine Al₂O₃ and nano ZrO₂ powders. The obtained knowledge was applied to the sintering of transparent fluoride-substituted apatite ceramics with fine microstructure. To achieve both full densification and fine grains, the initial apatite powder was prepared by the liquid-phase synthesis processing, and densified at low temperatures using the spark-plasma-sintering technique. As a result, the transparent Nd- or Yb-doped apatite ceramics with high optical quality could be produced. The size of those crystal grains is about 100 nm and uniformly oriented.

研究分野：材料工学

キーワード：焼結 粒成長 緻密化 透明セラミックス アパタイト

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セラミックスの組織微細化は強度など機械特性と共に、非立方晶系材料においては光透過率も向上させることから、高密度と微細組織を両立した透明セラミックスの開発が進められてきた。高密度のためには高温焼結が、微細組織のためには低温焼結が必要であるが、この相反する焼結条件の限界を克服するため通電+加圧を用いた SPS 法が広く使われている。研究代表者らも、昇温/加圧速度やモールド材質の制御により、粒成長を抑制したセラミックスの低温焼結を行ってきたが[*Scripta. Mater.* 80 (2014) 29]、粒径 100 nm 以下の透明セラミックスの作製には至っていない。

一方、希土類添加多結晶レーザーセラミックスが医療分野などで広く使われているが、それは立方晶構造で数~数百 μm の粗大組織である。非立方晶系でも優れた候補材料があるが、光散乱のため単結晶でしか使用出来ず、多結晶セラミックスとしては Nd 添加フルオロアパタイト(FAP)が 2011 年に開発された[*Appl. Phys. Exp.* 4 (2011) 022703]。粗大結晶粒の配向により光散乱を抑制することで、2.6%のレーザー発振効率が得られた。これに対し、申請者らは最近、同組成の結晶粒を光波長より十分小さく制御する、逆の発想によりレーザー発振(効率: 6.5%)に成功した[*Sci. Rep.* 9 (2019) 10300]。組織の微細化は、光散乱抑制のプラス効果と粒界(欠陥)面積増加のマイナス効果があり、発振効率が必ずしも増加するとは言えない。

2. 研究の目的

現在多くの非立方晶系単結晶(FAP, Al_2O_3 , YVO_4 など)がレーザー材料として使われているが、これらの高品質多結晶セラミックスが創製できれば次世代加工や医療など多くの応用分野の発展につながる。研究代表者らは、組織微細化を通して非立方晶系レーザーセラミックスの高品質化を進めている。粒径 100 nm 以下の透明セラミックスは 1 GPa 以上の高圧焼結により作製できるが、コストが高く、焼結体の寸法は数 mm である。それが、通電加圧焼結法(SPS)では通常 cm 単位の焼結が行われ、より汎用の可能性がある。本研究では、「ナノ組織の透明セラミックスを作製する SPS 法の開発」と同手法を活用した「非立方晶系レーザーセラミックスの高品質化」が目的である。対象材料は希土類添加 FAP で、「粒径 100 nm 以下の透明セラミックス」と「Nd:FAP 単結晶のレーザー効率(37.5%)に匹敵する、非立方晶系 Nd:FAP セラミックスの創製」が目標である。cm 単位のレーザー級透明ナノセラミックスは、SPS を始め多くの焼結法における究極的目標である。目標実現のためには、研究代表者らが蓄積してきた焼結挙動の理論的解析、SPS 法での粒成長制御や低温焼結技術に加え、新規に開発した極性切替型電源を融合する。

3. 研究の方法

(1) 焼結緻密化挙動の理論的解析

焼結中の多孔体に対する力学解析を行い、緻密化挙動をシミュレーションした。気孔サイズに分布がある多孔体をモデル化し、気孔間の力学的な相互作用を解析することによって、個々の気孔が収縮する速度と巨視的な緻密化過程、および緻密化に伴う気孔サイズ分布と力学特性の変化などを評価した。そして、粗大粉 Al_2O_3 、微細粒 Al_2O_3 およびナノ ZrO_2 の焼結挙動に対する従来の報告と比較により、モデルの検証を行った。その検証方法は、まず実際の緻密化挙動と一致するシミュレーション上の条件(初期の気孔サイズ分布)を探することで、粉体ごとに異なる緻密化挙動を気孔サイズ分布の相異で評価した。すなわち、焼結の最終段階に入る際の(初期)気孔サイズ分布が分かれば、それからの焼結挙動はシミュレーションより予測できるとの論理である。初期の気孔サイズ分布は log-normal 分布と Weibull 分布を対象とし、相対密度 85%からの最終焼結段階において、実際に測定された粒成長と緻密化の相対速度を考慮したシミュレーションを行った。これで粉体固有の初期気孔サイズ分布を決めたら、シミュレーションにより他の焼結挙動を予測し、実際の挙動と比較した。

(2) レーザーセラミックス

最初に、液相法を用いて RE:FAP(RE=Nd, Yb)微粉体を準備した。原料には、水酸化カルシウム、リン酸、希土類塩化物を用いた。各々混合することで得られた水酸アパタイト前駆体に対して、フッ素化合物を適量混合した後、800 で熱処理を施すことによって水酸化物イオンをフッ化物イオンに置換した。熱処理後の RE:FAP 粉体に対して、XRD と SEM を用いて結晶構造および形状の確認を行った。次に、得られた初期微粉体を通電加圧焼結法(SPS)で焼結し、透明セラミックスを作製した。内径 10mm の SiC および黒鉛製の型に粉体を充填し、真空中一軸加圧(80 MPa)下 850-950 で焼結した。

焼結体の両面には光学研磨を施し、光学特性の評価を行った。励起光を通過してレーザー光を反射するダイクロイックミラー(DM)と、反射率 95%の出力ミラー(DC)を用いて、長さ約 1mm の共振器を構成した。励起光源にはコア径 100 μm のファイバー結合型半導体レーザー(LD)を用いて、RE:FAP セラミックスに集光した。本研究では各材料のレーザー発振実証が目的であるため、試

料に無反射コートや冷却機構は施していない。試料の発熱による出力低下や損傷を避けるために、励起光をパルス動作（パルス幅 1ms、周波数 10Hz）とした。レーザー出力をパワーメーターで測定し、入出力特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 焼結緻密化挙動の理論的解析

図 1 は、ナノ $ZrO_2(8YSZ)$ と微細粒 Al_2O_3 に対して測定された緻密化挙動をシミュレーションと比較した一例である。灰色と黒の点線が測定値で、 d は粒径、 \dot{D} は緻密化速度、 d_0 と \dot{D}_0 は相対密度 85% における値である。これにより、ナノ ZrO_2 と微細粒 Al_2O_3 の初期気孔サイズ分布は各々 $m=4$ と $m=2$ の Weibull 分布であると評価できる。ここで、 $m=4$ と $m=2$ の Weibull 分布は相対密度 85% における気孔サイズ分布であり、緻密化に伴って変化する。しかし、その変化は、初期の分布に拘らず、 $m=3$ の Weibull 分布に近づいていくことが分かった。

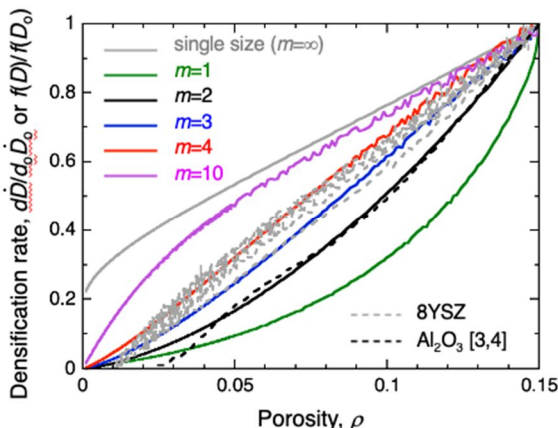


図 1 粒成長を考慮した緻密化速度

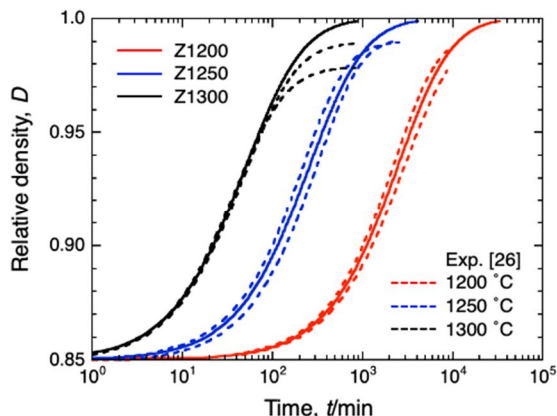


図 2 緻密化挙動の比較（ナノ ZrO_2 ）

図 2 では、図 1 でナノ ZrO_2 に対して評価された初期の気孔サイズ分布 ($m=4$) を持ってシミュレーションした緻密化挙動を、測定された緻密化挙動と比較するが、非常に良い一致を示す。シミュレーションでは、相対密度 85% における粒径 (d_0) と緻密化速度 (\dot{D}_0) のみを入力し、一切のフィッティングは行っていない。一方、相対密度 97% までは非常によく再現されているが、相対密度 97% 以上では不一致が見られる。これは気孔内部に閉じ込められたガスの圧力上昇により起こると考えられ、シミュレーションにこの機構を追加する必要がある。

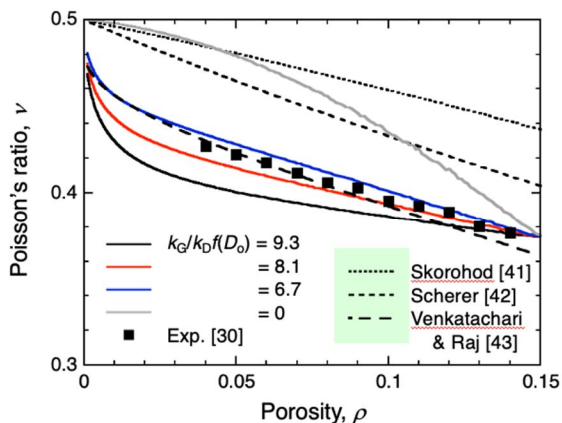


図 3 粘性ポアソン比（微細粒 Al_2O_3 ）

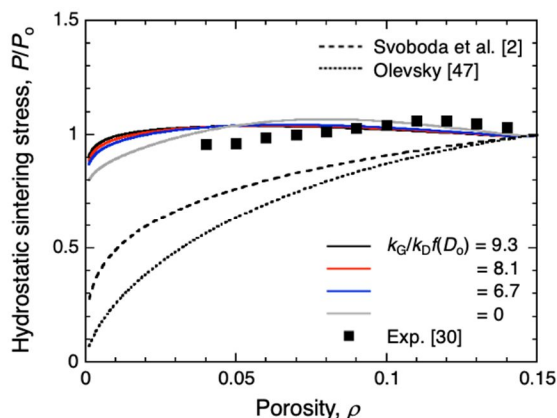


図 4 焼結応力（微細粒 Al_2O_3 ）

図 3 は微細粒 Al_2O_3 が焼結緻密化する途中の粘性ポアソン比を比較するが、粒成長を考慮した本シミュレーション ($m=2$) は実際の粘性ポアソン比もよく予測できることが分かる。微細粒 Al_2O_3 の場合、粒成長挙動が報告されていないため、報告された文献から粒成長速度の上限値と下限値を予測し、シミュレーションに反映した。図 3 で黒赤青の実線がシミュレーションで、黒の点線は種々の理論モデルである。また、灰色の実線は気孔サイズに分布がない場合である。

図 4 は、微細粒 Al_2O_3 に対して、 $m=2$ の初期条件により予測した焼結応力であるが、シミュレーションと測定値は非常によく一致している。通常焼結応力はモデルにより、緻密化と共に上昇するか低下すると報告されているが、実際に測定された焼結応力は相対

密度にあまり関係ないことが分かり、従来の理論では説明が出来なかった。しかし、気孔サイズ分布を考慮した本シミュレーションにより、最終焼結段階における緻密化挙動の全般がよく予測できることが分かった。

気孔サイズ分布を考慮した緻密化挙動の解析および予測は本研究で初めて行われたが、その結果は、気孔の数・サイズ分布・平均サイズ・表面積、緻密化の時間変化、体積粘性率、粘性ポアソン比、1軸・3軸焼結応力など、幅広い焼結特性が精度よく予測できる。すなわち、今まで殆ど考慮されなかった気孔のサイズ分布が焼結緻密化において重要な要因であり、今後この方面におけるさらなる研究が望まれる。

(2) レーザーセラミックス

図5(a)にFAP粉体および焼結体のXRD結果を示す。他相の析出が見られず、アパタイト単相であると考えられる。焼結体においても、粉体と同様に多数の回折ピークが見られることから、各結晶粒の方位がランダムであることが確認された。図5(b)には電子顕微鏡で撮影した粉体の形状を示す。初期粉体の粒子径は約50 nm程度であり、球状であることがわかる。

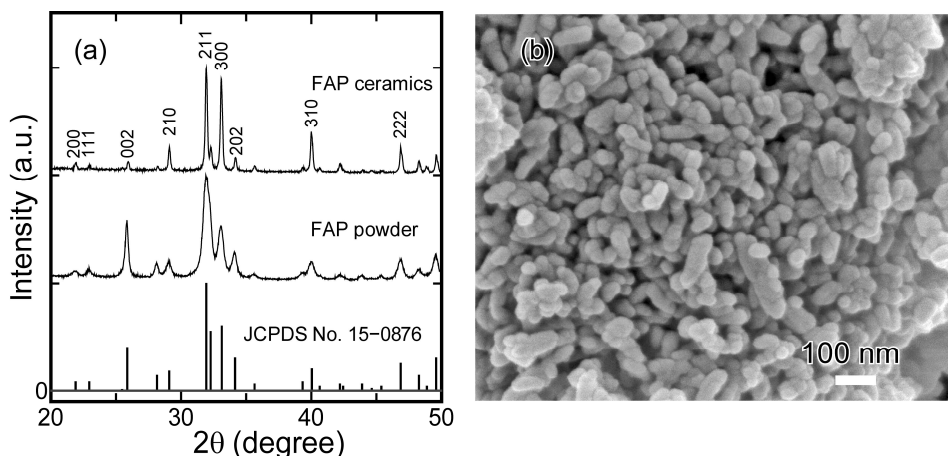


図5(a) Nd:FAP粉体および焼結体のX線回折ピーク，(b) FAP粉体のFE-SEM写真

図6(a)に焼結温度900-1200の焼結体の写真を、(b)に各焼結体の透過スペクトルを示す。950から1100では比較的高い透光性が得られており、透過スペクトルに大きな違いは見られなかった。微細組織から、平均粒径は100-500 nm程度であった。一方、900の焼結体は不透明であり、1200の焼結体では半透明であった。焼結体の微細組織から、900焼結体では残留気孔が多く残されていることがわかっており、これが大幅に透過率を低減したと考えられる。1200焼結体では目立った残留気孔は見られなかったが、結晶粒が1.5 μm以上に成長していることを確認した。このことから、複屈折による粒界散乱が透過率低減の理由の一つであると考えられる。

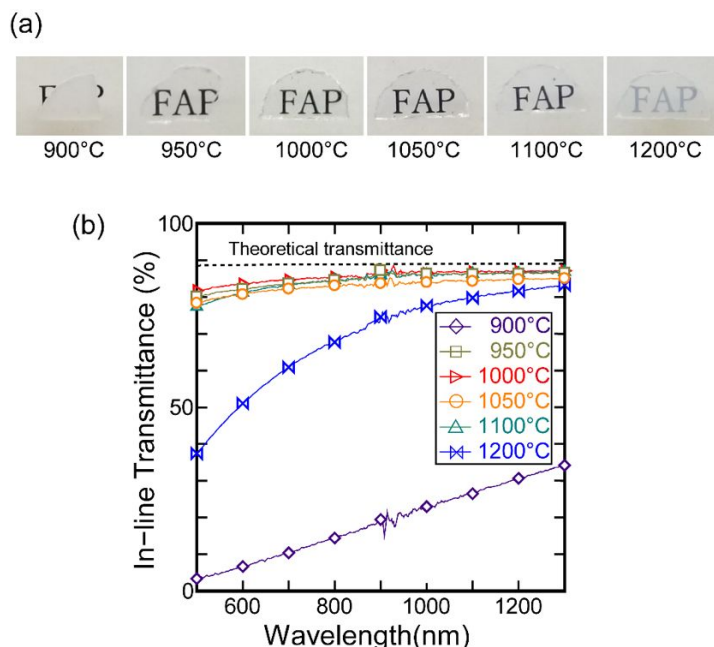


図6(a) 様々な温度で焼結したFAPセラミックス，(b) FAPセラミックスの直線透過スペクトル

以上の結果より，透光性 FAP セラミックスの開発では，焼結温度 950-1100 度の領域で高品質なセラミックスを作製できることがわかった．また，平均粒径が 500 nm 程度であっても，十分な透明体が得られることがわかった．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Furuse Hiroaki, Okabe Taiga, Shirato Homare, Kato Daichi, Horiuchi Naohiro, Morita Koji, Kim Byung-Nam	4. 巻 11
2. 論文標題 High-optical-quality non-cubic Yb3-doped Ca10(P04)6F2 (Yb:FAP) laser ceramics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Optical Materials Express	6. 最初と最後の頁 1756 ~ 1756
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OME.426701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kim Byung-Nam, Morita Koji, Suzuki Tohru S., Li Ji-Guang, Matsubara Hideaki	4. 巻 41
2. 論文標題 Simulation of densification behavior of nano-powder in final sintering stage: Effect of pore-size distribution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 625 ~ 634
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.046	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 古瀬裕章、堀内尚紘、金 炳男	4. 巻 40
2. 論文標題 非立方晶系フッ化 アパタイトレーザーセラミックスの開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 機能材料	6. 最初と最後の頁 47 ~ 53
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroaki Furuse, Daichi Kato, Koji Morita, Tohru S. Suzuki, Byung-Nam Kim	4. 巻 15
2. 論文標題 Characterization of transparent fluorapatite ceramics fabricated by spark plasma sintering	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 8157-8168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15228157	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 加藤大地、古瀬裕章、堀内尚紘、森田孝治、鈴木達、金炳男
2. 発表標題 Yb:FAPレーザーセラミックスのフッ素置換条件
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 D. Kato, T. Kato, N. Horiuchi, K. Morita, B.-N. Kim, H. Furuse
2. 発表標題 Sintering Temperature Dependence of Optical Properties for Fluorapatite Ceramics
3. 学会等名 The 10th Advanced Lasers and Photon Sources Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 望月友輝、加藤大地、森田孝治、鈴木達、金炳男、古瀬裕章
2. 発表標題 透光性Tm:C-FAPセラミックスの開発
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金 炳男
2. 発表標題 焼結緻密化のシミュレーションと低温焼結の試み
3. 学会等名 第52回エンジニアリングセラミックスセミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 大地、加藤 拓海、堀内 尚紘、森田 孝治、金 炳男、古瀬 裕章
2. 発表標題 透光性Yb:S-FAP 多結晶セラミックスの開発
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金 炳男、森田 孝治、鈴木 達、李 継光、松原秀彰
2. 発表標題 気孔サイズ分布を考慮した最終段階における焼結挙動のシミュレーション
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加藤大地、古瀬裕章、森田孝治、鈴木達、金炳男
2. 発表標題 放電プラズマ焼結法によるアパタイト微粉体の緻密化と特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会秋季講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古瀬裕章、森田孝治、鈴木達、金炳男
2. 発表標題 結晶粒制御による非立方晶レーザーセラミックスの開発
3. 学会等名 日本レーザー学会年次大会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Yousuf, D. Kato, K. Morita, T.S. Suzuki, B.N. Kim, H. Furuse
2. 発表標題 Fabrication of transparent Ce-doped fluorapatite (FAP) ceramics by using spark plasma sintering
3. 学会等名 日本レーザー学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 金炳男、森田孝治、鈴木達
2. 発表標題 気孔サイズ分布を考慮した焼結挙動のシミュレーション
3. 学会等名 日本セラミックス協会秋季講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金炳男
2. 発表標題 焼結の最終段階における緻密化挙動のシミュレーション
3. 学会等名 第20回五セラミックス研究機関(東工大-名工大-JFCC-AIST-NIMS)合同講演(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金炳男, 鈴木達, 森田孝治, 李継光
2. 発表標題 焼結の最終段階における緻密化挙動のシミュレーション
3. 学会等名 日本粉体粉末冶金協会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	森田 孝治 (Morita Koji) (20354186)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主席研究員 (82108)	
研究 分担者	古瀬 裕章 (Furuse Hiroaki) (50506946)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・独立研究者 (82108)	変更：2023年1月1日

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------