

原稿の種類：講座

題目：放電プラズマ焼結法を利用した透明セラミックスの創製と新たな取り組み

著者名・所属機関名（和文および英文）：森田孝治・物質・材料研究機構

Koji Morita・National Institute for Materials Science

投稿責任者名：森田孝治

所属機関名：物質・材料研究機構

連絡先（TEL・FAX・メールアドレスを含む）：〒305-0047 茨城県つくば市並木 1-1

TEL 029-859-2537・FAX 029- 861-7732・E-mail MORITA.Koji@nims.go.jp

1. 緒論

前稿¹⁾で紹介したように、放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering : SPS) 法は、広く知られている熱間等方圧加圧 (HIP) 法やホットプレス (HP) 法と同じ加圧焼結法の一つである。原料粉体を充填した焼結型を発熱体で間接加熱する HIP や HP 法では、昇・降温に長時間を要するため全ての処理を終了するまでに長時間を要する。これに対し、本稿で紹介する SPS 法では、直流パルス電流を焼結型に直接印加することで、焼結型自体を加熱するその独特な加熱手法により、最大の特徴である毎分 100°C以上の急速昇温及び降温が可能となる。そのため、SPS 法では、焼結処理に要する時間を既存の加圧焼結法に比べて大幅に短縮することが可能な次世代高速焼結法として期待される²⁻⁶⁾。SPS 法は、高緻密なバルクセラミックス、とりわけ難焼結材料の緻密化に広く利用されているが、その急速加熱によりもたらされる短時間焼結により、緻密化に加え、組織の粗大化を抑制したナノ組織のセラミックス焼結体の創成にも非常に有効であることが報告されている⁷⁾。近年、この緻密化と細粒組織が必須の透明セラミックスの創成にも広く応用されており、その有効性が報告されて以降⁷⁻¹⁰⁾、SPS 装置を利用した透光性セラミックス多結晶体の作製が注目されるようになってきた¹¹⁻²²⁾。

本稿では、**図 1** に示すような SPS 法による透明多結晶セラミックスの創製について、著者らの最近の研究成果¹⁴⁻²²⁾を中心に紹介する。

2. 透明セラミックス

光学セラミックスは、高効率社会のための革新的な光学材料、特に人々の安全・安心を提供するバイオセンサー、化学センサーや赤外線センサー用の窓材、および高輝度光源等、我々の生活に欠かせない重要なキーコンポーネントとして、その利用範囲は広がっている。セラミックス系の光学材料には、単結晶が用いられることが多い。しかし、欠陥密度が低い高品質な単結晶の創製は、原料を高温で熔融させ、尚且つ、長時間をかけてゆっくり育成する必要があるため、生産性や経済性の面でデメリットとなる課題も多い。そこで近年は、単結晶に比べて機械的特性にも優れる透光性バルク多結晶体の創製が広く試みられている^{16, 24, 25)}。SPS 法を駆使することで、緻密化に加え微細化が実現できれば、ホール・ペッチ (Hall-Petch) 則^{26, 27)}として知られる細粒強化による高強度化²⁹⁾が期待できる上、レンズやドーム形状の窓などの複雑形状

のネアネットシェブも可能となり、切断や研削などの機械加工を省ける点も大きなメリットとなる。

3. 透明多結晶セラミックスの必要条件

焼結法で創成された多結晶セラミックスで透光性が確認されたのは、Coble による多結晶アルミナ (α - Al_2O_3)²⁹⁾が最初の報告例で、ルカロックス (Lucalox) として広く知られている。現在では、レーザー発振をも可能にする高品質の透明多結晶セラミックスが開発され³⁰⁾、その研究は急速な進展を見せている。

多結晶セラミックスの光学特性は、焼結欠陥 (気孔) の密度やサイズ、結晶粒径、純度などの様々な組織因子に極めて敏感である²³⁾。本稿では、高純度で単相の出発原料を前提に説明させて頂く。そのような高純度粉末から焼結法を利用して透光性の多結晶セラミックスを創製する場合に最も重要なことは、光の散乱源となる残留気孔を ppm オーダーまで低減させること、つまり、極限まで高緻密化を図ることである。**図2**は、多結晶材料に光を照射したときの光の散乱および透過機構を説明した模式図²³⁾である。材料に強度 I_0 の光を照射すると、光は材料を通過する過程で種々な組織因子による散乱や吸収によりエネルギーの一部を失い、強度 I の光として材料の反対側に透過される。この時、材料表面や内部での散乱光までを含めた透過光の強度を全透過率 (Total Transmission: T_{total})、その様な散乱光を排除し、組織因子の影響を受けずに直線的に通過した光の強度を直線透過率 (In-Line Transmission: T_{in}) と呼び、材料の透過特性を評価する一般的な指針として広く利用されている²³⁾。透過特性を評価する上では、特に T_{in} 値が重要で、その数値が高い程、より遠方の対象物をクリアに目視できるようになる。

透光性材料の透過特性の評価に用いられる直線透過率 T_{in} は、次式で表される²³⁾。

$$T_{\text{in}} = (1 - R) \exp[-(\gamma_{\text{sca}} + \gamma_{\text{abs}}) w]、 \quad (1)$$

ここで、 R は反射率で、屈折率 n を用いて $R = (n - 1)^2 / (n^2 + 1)$ と表される。完全結晶の場合でも、材料固有の n 値に依存しサンプルの表面と裏面での散乱により 10-15% 程度の損失が発生するため、85% 程度が最大の透過率 (理論透過率: T_{th}) となる。また、 w はサンプルの板厚、 γ_{sca} と γ_{abs} は散乱係数と吸収係数である。本稿で対象とする焼結法を利用して創製した多結晶セラミックスにおいて重要となるのは、散乱係数で、主に残留気孔と結晶粒界に起因した散乱係数 γ_{pore} と γ_{gb} の和として、次式で表される。

$$\gamma_{\text{sca}} = \gamma_{\text{pore}} + \gamma_{\text{gb}} \quad (2)$$

$$= \frac{p}{\frac{4}{3}\pi r^3} C_{sca} + 3 \frac{\pi^2 \Delta n^2}{\lambda^2} \cdot \frac{d}{2} \quad (3)$$

ここで、 p は残留気孔密度、 r は気孔半径、 C_{sca} は Mie 散乱理論に基づき求められる気孔の散乱断面積²³⁾、 Δn は方位の異なる結晶粒間の屈折率の差、 λ は光の波長、そして d は結晶粒径である。多結晶体における光散乱は Mie 散乱と Rayleigh 散乱が代表的であるが、ここでは、可視光域の透光性に大きく影響する Mie 散乱のみを対象とする。

(3)式から分かるように、直線透過率は残留気孔の密度とサイズ、および結晶粒径などの組織因子に強く影響を受けることが分かる。ただし、結晶構造が等方的な立方晶系の材料では、結晶粒間、つまり結晶粒界での屈折率の差 Δn は無視できる程小さいと言われている。そのため、第二項の粒界において生じる複屈折の影響は無視して考えることが多く、第一項の残留気孔に起因した影響を主に考慮する。一方、非立方晶系の材料では、 Δn の影響を無視できないため、残留気孔による散乱に加え、第二項に関連する粒界における複屈折の影響を強く受ける。したがって、その透過特性は、光の波長 λ に依存して結晶粒径の影響を大きく受けて、大きく減衰してしまう。現在、光学材料として利用できる材料の多くが立方晶系の材料が多いのはこのためである。

4. 放電プラズマ焼結 (SPS) 法による透明多結晶セラミックスの創製

前項にて説明した通り、粉末を原料に透明多結晶セラミックスを実現する上では、緻密化と組織の細粒化が重要であり、焼結プロセスを工夫してこれを同時に実現することが大きな課題となる。著者が把握している範囲で、SPS 法を透光性セラミックスの創製に利用した最初の報告例は、2002 年の Wu らによる $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ³¹⁾ で、その後 Al_2O_3 が報告³²⁾ され、現在では MgO 、 MgAl_2O_4 、 ZrO_2 、YAG、 Y_2O_3 、 Lu_2O_3 など多くの透光性セラミックスの創製に应用されている^{7-22, 33-38)}。我々のこれまでの研究^{7-11, 14-22)}で、SPS 法により透明多結晶セラミックスを創製するためには SPS 処理中の昇温速度、焼結温度、荷重、および汚染防止など、様々なパラメータの最適化が必要となることが分かっている。

4.1 昇温速度

繰り返しになるが、SPS 法の最大の特徴は、直流パルス通電を利用した加熱方式により得られる

100°C/min 以上の急速昇温である。これにより、焼結時間の短縮が可能になることで、透過特性を得る上で不可欠な緻密化に加えて、細粒化を同時に実現できることが期待されていた。しかし、透過性を示す多結晶セラミックスを創製する場合は、この予想とは全く正反対に、昇温速度を 10°C/min 程度まで小さくすることが透過特性を実現する上で有効であることが分かった^{7,14)}。これ以降、低速昇温の SPS 法を利用した透明セラミックスに関する報告が多くなされるようになった^{8-11,15-22)}。

例えば、[図 3](#) と [図 4](#) は、それぞれ 2-100°C/min の範囲で昇温速度を変化させて 1300°C で 20min の SPS 処理を施したスピネル (MgAl₂O₄) の外観写真とその直線透過率 T_m である¹⁴⁾。焼結温度と時間が同じでも、その光学特性は昇温速度に強く依存することが分かる。SPS 法で一般的な 100°C/min の急速昇温で処理したスピネルは不透明であるのに対して、昇温速度をただ単に小さくするだけで透過特性を示すようになる。10°C/min の低速昇温では、スピネル焼結体を通してテキストを明瞭に確認できるほど透過性が得られるようになる。その結果、低速昇温したスピネルの直線透過率 T_m は、可視から近赤外までの波長域において 50~70% 程度の透過性を発現するのに対し、急速昇温すると、特に可視域の透過特性が顕著に低下する。

このような透過特性の違いは、上述した通り、焼結組織の相違に強く起因している。[図 5](#) は、異なる昇温条件で焼結したスピネルの組織の SEM 像を示したものである¹⁴⁾。結晶粒のサイズには大きな違いはなく、いずれの昇温速度でも 0.4µm 程度の微細組織を有している。しかし、残留気孔は昇温速度に強く依存し、2°C/min の低速昇温でもナノスケールの残留欠陥 (気孔) が粒界多重点に僅かに残留するものの、昇温速度が大きくなるにつれて粒界多重点の残留気孔の密度とサイズがいずれも増加していることが分かる。このような残留気孔が光の散乱源となるため^{15,23)}、多くの気孔が残留する急速昇温の場合は、特に可視光域において透光特性が損なわれることになる。つまり、SPS 法では、昇温速度を制御し、低速昇温すると残留気孔の形成が抑制でき、透光性を実現し得る緻密体の創製が可能であることを示している。

アルミナの場合、低速昇温は緻密化のみに限らず、結晶粒径の細粒化も可能となり、その結果、透過特性の向上につながる^{7,8)}。スピネルの場合、結晶粒径は昇温速度の影響を受けないのに対し、アルミナの場合は、低速昇温では緻密化に加え、0.3µm 以下の細粒組織が得られるのに対し、急速昇温では、全体の焼結時間は短くなるものの、0.5-0.6µm 程度の粒子径となる。これは、急速昇温において緻密化速度が増加

することに伴い、粒界近傍に欠陥が蓄積される結果、動的粒成長が促進するためと考えられている³⁹⁾。

4.2 焼結温度

上記の結果から、多結晶材料の透過特性は光の大きな散乱源となる残留気孔の低減が大きな課題となることが分かる。気孔の低減、つまり緻密化をより進行させるには、当然ながら高温での焼結処理が有効な方法の1つと考えられる。しかしながら、高温における焼結処理は必ずしも透過特性の改善につながるには限らない。その典型的な例が図6と図7の結果から分かる¹⁵⁾。

図6と図7は、それぞれ1275–1500°Cの範囲でSPS処理したスピネルの焼結組織とその透過特性を示したものである。ここでは、透過特性が期待できる10°C/minの低速で昇温し、種々の目的温度で20minの焼結処理を施した。1275°Cの焼結では、温度が不足するため多くの気孔が残留し、透過特性は得られない。一方、僅か25°Cだけ高温の1300°Cで焼結すると、上述の通り微細粒組織を維持しつつ緻密化が実現できているため(図5(b))、優れた透過特性が得られている(図4)。さらに焼結温度を1400-1500°Cと上げていくと、結晶粒の粗大化が進むにつれて、透過特性が低下するようになる。これは、高温において粒成長が生じる過程で、焼結の初期段階で形成され、閉気孔として材料中に取り込まれた残留気孔が掃き溜められて凝集し、大きな気孔を形成するためである(図中の▲)。ここでは、等方的な立方晶系の結晶構造を有するスピネルを対象としているため、結晶粒が粗大化しても結晶粒界での散乱の影響は無視できる程小さいと考えられる。しかし、アルミナのような非立方晶系の材料では、粒径が大きくなると、試料の厚さが大きくなるにしたがって粒界における散乱効果が非常に大きくなるため、結晶粒径の影響も同時に考慮する必要が出てくる。

これらの結果は、ただ単に焼結温度の最適化の重要性をのみ示唆するものではなく、昇温中の焼結初期のネック形成と成長、さらにはその後の焼結中期および後期と呼ばれる開気孔から閉気孔への焼結組織の形成過程の調整に対して、上述した昇温速度の調整が大きな意味を持っていることを示唆している。

4.3 荷重制御

緻密化を進行される方法としては、上述した温度の他に、外力を加える方法が一般的である。当然なが

ら、大きな外力を加えるほど緻密化をより進行されることが期待できる。SPS 法では、直流パルス電流を利用してダイスを直接加熱する方式のため、導電性の焼結型が必要になる。そこで、SPS 法ではグラファイト製のダイスを利用するのが一般的であるため、高強度タイプのグラファイトを利用しても負荷できる荷重は 100MPa 程度が上限値となる。さらに大きな荷重を実現するため、[図 8](#) に示すような非導電性の高強度 SiC 製ダイスを利用した 2 重構造の焼結型が報告されている [40](#)。この 2 重構造の焼結型で 1-2GPa の高圧下で低温焼結することで、結晶粒子径が数十 nm の透明多結晶 $MgAl_2O_4$ スピネルも実現されている [41,42](#)。また、Zhang ら [43,44](#) も同様の 2 重構造の焼結型を用いた高圧 SPS 法により、微結晶の透明ジルコニア (ZrO_2) やイットリア (Y_2O_3) の創製に成功している。

荷重に関してはその大きさの他に、上述の昇温速度の場合と同様、荷重負荷条件の設定が重要になることがある。SPS 法で透光性を有する多結晶セラミックスを得るには、低速昇温が必要となるが、その場合、SPS 法の最大の特徴である急速昇温を利用した短時間での焼結処理が期待できなくなる。ただし、焼結中の荷重条件を調整するだけで、急速昇温でも透光性を有する多結晶セラミックスの創成が可能となることがある。

SPS 法では、昇温を開始する前に所定の焼結荷重を負荷し、導電性を維持した状態で昇温を開始する。そのため、焼結中は荷重を一定で維持する荷重プロファイルが一般的である。この荷重条件を僅かに変えるだけで急速昇温でも透光性を改善できることが知られている [12, 18, 19, 45-49](#)。例えば、[図 9](#) は導電性を維持できる程度の低荷重を負荷した状態で、 $100^{\circ}C/min$ の急速昇温し、昇温中に種々の温度で 80MPa の目的荷重を負荷した後、 $1300^{\circ}C$ で 20min 焼結したスピネルの直線透光率 T_m を示したものである [18,19](#)。焼結の熱履歴は同じであるが、荷重を負荷する温度を単に $1000-1300^{\circ}C$ の範囲で変化させるだけで、 T_m は著しく変化し、高温で負荷する程大きな T_m 値が得られるようになる [18](#)。更に高温の $1400^{\circ}C$ まで昇温してから荷重を負荷すると T_m 値は低下することから、闇雲に荷重負荷温度を高くすれば良い訳ではなく、最適化は必要となる。同様な荷重負荷温度の制御による透過性の改善はスピネル [18, 19, 47](#) の他に、 MgO [45](#)、 Al_2O_3 [49](#)、 Lu_2O_3 [12, 46, 47](#) などでも報告されており、荷重負荷の制御が他の材料へも有効となる可能性を示唆している。

4.4 炭素汚染

SPS 法で創成した透光性セラミックスの場合、上述してきた残留気孔の影響に加え、着色の問題がしばしば指摘されている⁵⁰⁻⁵²。HIP と SPS 法の違いは、加熱方法を除けばグラファイト製のダイスを使用して減圧下で加圧焼結をする点では大きな相違は無い。しかし、着色に関しては、SPS 処理材の方が HIP 処理材に比べ顕著となる傾向が指摘されている。その原因として、減圧下の焼結中に生成される酸素欠損やダイス由来のカーボン汚染が理由として考えられる²¹。特に、SPS 法では、急速昇温すると着色が顕著になる傾向を示すことから、直流パルス通電を用いた加熱方式が影響することも指摘されている^{53,54}。酸素欠損由来の着色は、焼結処理後のポストアニーリングで酸素を供給し、欠損をなくすことで解決することが可能で、透光性セラミックスの透過特性が回復することが広く知られている。

一方、炭素汚染は、焼結中にグラファイト製ダイスや離型剤として使用されるカーボンペーパーから発生する CO/CO₂ ガスが、開気孔を通じて材料中に取り込まれ、C として残存することが原因と考えられている⁵³⁻⁵⁵。このような炭素汚染の解決策としては、金属箔などでシールドする方法⁵⁶と、SPS 中の昇温速度、焼結温度および荷重条件を含めた焼結条件を工夫することで低減することが可能となる。例えば、スピネルの炭素汚染は、急速昇温になる程より顕著になる。このことから、加熱に利用する直流パルス通電が大きくなると、CO/CO₂ ガスの発生を促すため、SPS 法でカーボン汚染が顕著になることが考えられている^{53, 54}。一方、同じ急速加熱でも、高温で荷重を負荷すると、炭素汚染が抑制される傾向になる。これは、高温において低密度状態が維持されると、取り込まれた CO/CO₂ ガスが開気孔を通じて排除できるためと予想されている。このような炭素汚染を克服するためには、グラファイト以外の新たなダイスの開発など、プロセス全体の更なる最適化が今後の課題であると思われる。

5. 結言

SPS 法が広く普及して以降⁹、その機能性の改善に向け、荷重、通電方式および雰囲気などを工夫した新たな取り組みが報告されている⁵⁷。本稿では紙面の都合もあり、その取り組みの一部を以下に簡単に紹介させて頂く。

例えば、SPS 中に荷重を負荷する場合、一定荷重を維持するだけでなく、荷重を周期的に振動

(oscillation⁵⁸⁾や cyclic⁵⁹と呼称) させることで、一般的に利用されるグラファイトダイスクラスの荷重レベルでも緻密化を進行させることが可能となることが報告されている⁵⁸。特筆すべきは、荷重を周期的に振動させることで、配向組織の発達が確認されており⁵⁹、新たな組織制御への展開も期待される。

また、焼結の際、更に高圧を負荷することで、より低温で透明セラミックスを創製できることは、上述の通りである。現在では、それをさらに発展された取組が進められている。例えば、ベルト型やマルチアンビル型と呼ばれる特殊な超高压合成装置を用いると、数 GPa から 20GPa 以上の高圧下において粉体の緻密化を低温で行うことができる。西山ら⁶⁰は、ベルト型装置を利用し 7.7GPa の超高压下、800°Cの低温において、優れた透光性を有する α -Al₂O₃ を実現している。さらに、マルチアンビル型装置を用い、さらに超高压条件の 15.6GPa 下において透明な Si₃N₄ の創製にも成功している⁶¹。代表的なエンジニアリングセラミックスとして知られる Si₃N₄ は、通常の合成手法で作製すると、一般的には六方晶系の結晶構造をとる。そのため、Si₃N₄ は粒界での散乱効果が大きく、透光性を実現するのは不利な材料となる。超高压下で緻密化することで、六方晶系ではなく、立方晶の Si₃N₄ を合成することで優れた透過特性の実現に成功した。さらに、超高压による低温焼結により、ナノスケールの極めて微細な結晶粒径が維持されたことにより、35GPa の超高压硬度も同時に実現している点でも、非常に注目される。近年では、このような低温焼結が期待される特殊な超高压合成装置に SPS 法の電源を組み合わせた超高压 SPS 装置の開発も進められている⁵⁷。

そのような超高压処理を必要としない新たな高効率な焼結法として、フラッシュ焼結 (Flash Sintering⁶²) とコールド焼結 (Cold Sintering⁶³) も注目を集めている。前者は、SPS 法のようなダイスを介さず強電界をサンプル自体に直接印加しながら焼結する手法で、後者は、焼結する際に水や酸・アルカリ溶液を粉末に含ませて焼結する手法である。いずれの手法でも、短時間処理や低温化が期待される高効率の焼結法として注目されている。近年、このような高効率焼結法と SPS 法を組合わせた焼結法も報告されるようになった⁵⁷。フラッシュ焼結と SPS 法を組合わせた手法では、絶縁性のダイスを利用することで、導電性のパンチを介してサンプルに直接電流を通電させることで、難焼結性の SiC の緻密化に成功している⁶⁴。一方、コールド焼結との組合わせでは、溶液を含ませた原料粉末をダイスに充填し、通常の SPS 処理を施すことで低温焼結の可能性が示されている⁶⁵。

SPS 法の特徴でもあるパルス通電に関しても、新たな取り組みが報告されている。これまでは直流パルス電流を利用した手法が広く利用されてきた。その場合、極性の影響を受け、正極と陰極サイドで不均質な欠陥生成や組織形成などに関する課題も指摘されている。近年では、このような課題点も踏まえ、極性反転式の交流パルスSPS電源も開発されている⁵⁷⁾。

焼結技術は、往々にしてクラシカルな、古い技術と見なされる事もある。しかしながら、今なお様々な製造現場でも利用され、製造品の特性を左右する重要な要素技術であることに変わりはなく、その技術改善は今なお求められている。本稿で紹介したように、SPS法でも様々な創意工夫が続けられている。これらの新たなアイデアを融合することで、上記の課題を克服し、透明セラミックスの創製のみならず、高機能セラミックスの実現に向けた取組みを継続することが望まれる。

謝辞

本研究の一部は、防衛装備庁安全保障技術研究推進制度（Grand Number JPJ004596）の研究助成を受けて実施されたものである。

参考文献

- 1) 西村聡之、森田孝治：耐火物（2025）.
- 2) Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi: *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 763-777.
- 3) R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao: *Mat. Sci. Eng. R*, **63** (2009) 127-287.
- 4) S. Grasso, Y. Sakka, G. Marizza: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10** (2009) 053001-24.
- 5) O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierming, J. Räthel, M. Herrmann: *Adv. Eng. Mater.*, **16** (2014) 830-849.
- 6) M. Tokita: *Ceramics*, **4**[2] 160-198 (2021).
- 7) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida: *Scripta Mater.*, **57**, 607-610 (2007).
- 8) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 323-327 (2009).
- 9) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, T. Miyazaki, Y. Kagawa: *Acta Mater.*, **57**, 1319-1326 (2009).
- 10) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, Y. Kagawa: *Acta Mater.*, **58**, 4527-4535 (2010).
- 11) H. Zhang, B. Kim, K. Morita, H. Yoshida, J. Lim, K. Hiraga: *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 2981-2986 (2011).
- 12) L. An, A. Ito, T. Goto: *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 695-698 (2011).
- 13) L. An, A. Ito, T. Goto: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 1597-1602 (2011).
- 14) K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, H. Yoshida: *Scripta Mater.*, **58**, 1114-1117 (2008).
- 15) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga: *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1208-1216 (2009).
- 16) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga: *J. Mater. Res.*, **24**, 2863-2872 (2009).
- 17) H. Yoshida, K. Morita, B. Kim, K. Hiraga, K. Yamanaka, K. Soga, T. Yamamoto: *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 3301-3307 (2011).
- 18) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, H. Zhang, K. Hiraga, Y. Sakka: *J. Euro. Ceram Soc.*, **32**, 2303-2309 (2012).
- 19) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, H. Zhang, K. Hiraga, Y. Sakka: *Ceramic Trans.*, **243**, 173-180 (2014).

- 20) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Higara, Y. Sakka: *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 378-385 (2015).
- 21) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Higara, Y. Sakka: *Acta Mater.*, **84**, 9–19 (2015).
- 22) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Higara, Y. Sakka: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**, 2961–2968 (2016).
- 23) R. Apetz, M. P. B. van Bruggen: *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 480-486 (2003).
- 24) A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 275-281 (2009).
- 25) A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke, A. Potthoff: *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 2656-2666 (2010).
- 26) E. O. Hall: *Proc. Phys. Soc.*, **B64**, 747 (1951).
- 27) J. Petch: *J. Iron Steel Inst.*, **174**, 25 (1953).
- 28) R.W. Rice: *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **20**, 205 (1972).
- 29) R. L. Coble: U.S. Patent No.3 026 210 (1962).
- 30) A. Ikesue, Y. L. Aung, V. Lupei: *Ceramic Lasers*, Cambridge Univ. Press (2013).
- 31) Y.-J. Wu, R. Kimura, N. Uekawa, K. Kakegawa, Y. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L219-L221 (2002).
- 32) R. S. Dohedoe, G. D. West, M. H. Lewis: *Bull. Eur. Ceram. Soc.*, **1**, 19-24 (2003).
- 33) R. Chaim, Z. Shen, M. Nygren: *J. Mater. Res.*, **19**, 2527-2531 (2004).
- 34) N. Frage, S. Cohen, S. Meir, S. Kalabukhov, M. P. Dariel : *J. Mater. Sci.*, **42**, 3273-3275 (2007).
- 35) U. Anselmi-Tamburini, J. N. Woolman, Z. A. Muni: *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3267-73 (2007).
- 36) C. Wang, Z. Zhao: *Scripta Mater.*, **61**, 193-196 (2009).
- 37) Y. Aman, V. Garnier, E. Djurado: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **91**, 151-154 (2010).
- 38) G. Bonnefont, G. Fantozzi, S. Trombert, L. Bonneau : *Ceram. Inter.*, **38**, 131-140 (2012).
- 39) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, Y.-J. Park, Y. Sakka: *Scripta Mater.*, **80**, (2014) 29-32.
- 40) U. Anselmi-Tamburini, J. N. Woolman, Z. A. Muni: *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3267-3273 (2007).
- 41) M. Sokol, M. Halabi, Y. Mordekovitz, S. Kalabukhov, S. Hayun, N. Frage: *Scr. Mater.*, **139** (2017) 159-161.
- 42) M. Sokol, M. Halabi, S. Kalabukhov, N. Frage: *J. Euro. Ceram. Soc.*, **37**[2] (2017) 755-762.
- 43) H. Zhang, B.-N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **12** (2011) 055003.
- 44) H. Zhang, Z. Li, B.-N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka: *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** (2011) 2739-2741.
- 45) R. Chaim, Z. Shen, M. Nygren: *J. Mater. Res.*, **19**, 2527-2531 (2004).
- 46) L. Q. An, A. Ito, T. Goto: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 1035-1040 (2012).
- 47) L. Q. An, A. Ito, J. Zhang, D. Tang, T. Goto: *Opt. Mat. Express*, **4**, 1420-1426 (2014).
- 48) C. Wang, Z. Zhao: *Scripta Mater.*, **61**, 193-196 (2009).
- 49) S. Grasso, C. Hu, G. Maizza, B.-N. Kim, Y. Sakka: *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 1405-1409 (2010).
- 50) D. T. Jiang, D. M. Hulbert, U. Anselmi-Tamburini, T. Ng, D. Land, A. K. Mukherjee: *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 151-154 (2008).
- 51) S. Meir, S. Kalabukhov, N. Froumin, M. P. Dariel, N. Frage: *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 358-364 (2009).
- 52) G. Bernard-Granger, N. Benameur, C. Guizard, M. Nygren: *Scripta Mater.*, **60**, 164-167 (2009).
- 53) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **38**, 2588-2595 (2018).
- 54) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **38**, 2596-2604 (2018).
- 55) Y. Ogashiwa, Y. Ueno, K. Tanaka, Y.-L. Kuo, M. Nanko: *Ceram. Int.*, **50**, 37341-37347 (2024).
- 56) P. Wang, M. Yang, S. Zhang, R. Tu, T. Goto, L. Zhang : *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37**, 4103-4107 (2017).
- 57) Z.-Y. Hu, Z.-H. Zhang, X.-W. Cheng, F.-C. Wang, Y-F. Zhang, S.-L. Li: *Mater. Design*, **191**, 108662 (2020).
- 58) Z. P. Xie, S. Li, L. N. An: *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, 1012-1015 (2015).
- 59) A. Suzuki, H. Kitagawa, A. H. Pham, S. Morito, K. Kikuchi: *Materialia*, **14**, 100914 (2020).
- 60) N. Nishiyama, T. Taniguchi, H. Ohfuji, K. Yoshida, F. Wakai, B.-N. Kim, H. Yoshida, Y. Higo, A. Holzheid, O. Beermann, T. Irifune, Y. Sakka, K. Funakoshi: *Scripta Mater.*, **69**, 362-365 (2013).
- 61) N. Nishiyama, R. Ishikawa, H. Ohfuji, H. Marquardt, A. Kurnosov, T. Taniguchi, B.-N. Kim, H. Yoshida, A. Masuno, J. Bednarcik, E. Kulik, Y. Ikuhara, F. Wakai: *T. Irifune Sci. Rept.*, **7**, 44755 (2017).
- 62) M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj: *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, (2010) 3556–3559.
- 63) J. Guo, H. Guo, A. L. Baker, M. T. Lanagan, E. R. Kupp, G. L. Messing, C. A. Randall, *Ang. Chem.*, **128**, (2016) 11629-11633.
- 64) S. Grasso, T. Saunders, H. Porwal, B. Milsom, A. Tudball, M. Reece, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, (2016) 1534-1543.
- 65) J. Liang, X. Zhao, S. Kang, J. Guo, Z. Chen, Y. Long, Q. Zeng, J. Sun, L. Yang, R. Liao, C. A. Randall, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **42**, (2022) 5738-5746.

Caption

- Fig. 1** Transparent and opaque magnesium alminate (MgAl_2O_4) spinel polycrystallites fabricated through SPS processing.
- Fig. 2** Schematic explanation of light scattering mechanisms in polycrystalline materials²³.
- Fig. 3** Photos of polycrystalline MgAl_2O_4 spinels fabricated by the SPS processing at 1300°C for 20 min and at several heating rates of (a) $100^\circ\text{C}/\text{min}$, (b) $50^\circ\text{C}/\text{min}$ and (c) $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ¹⁴.
- Fig. 4** In-line transmission, T_{in} , of the polycrystalline spinels fabricated by SPS processing at 1300°C for 20 min and at several heating rates of $2\text{-}100^\circ\text{C}/\text{min}$ ¹⁴.
- Fig. 5** SEM Images of the polycrystalline spinels fabricated by SPS processing at 1300°C for 20 min and at several heating rates of (a) $100^\circ\text{C}/\text{min}$, (b) $50^\circ\text{C}/\text{min}$ and (c) $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ¹⁴.
- Fig. 6** SEM Images of the polycrystalline spinels fabricated by SPS processing at a slow heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and at several sintering temperatures of $1275\text{-}1300^\circ\text{C}$ for 20 min; (a) 1275°C , (b) 1350°C and (c) 1500°C ¹⁵. The triangles show closed pores.
- Fig. 7** Photos (upper) and in-line transmission, T_{in} (lower), of the polycrystalline spinels fabricated by SPS processing at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and at several sintering temperatures of $1275\text{-}1500^\circ\text{C}$ for 20 min¹⁵.
- Fig. 8** Schematic explanation of high pressure die-in-die structure⁴⁰.
- Fig. 9** In-line transmission, T_{in} , of the polycrystalline spinels fabricated by SPS processing at 1300°C for 20 min and at a high heating rate of $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ¹⁸. The sintering load of 80 MPa was applied at temperatures of (a) 1000°C , (b) 1200°C and (c) 1300°C .

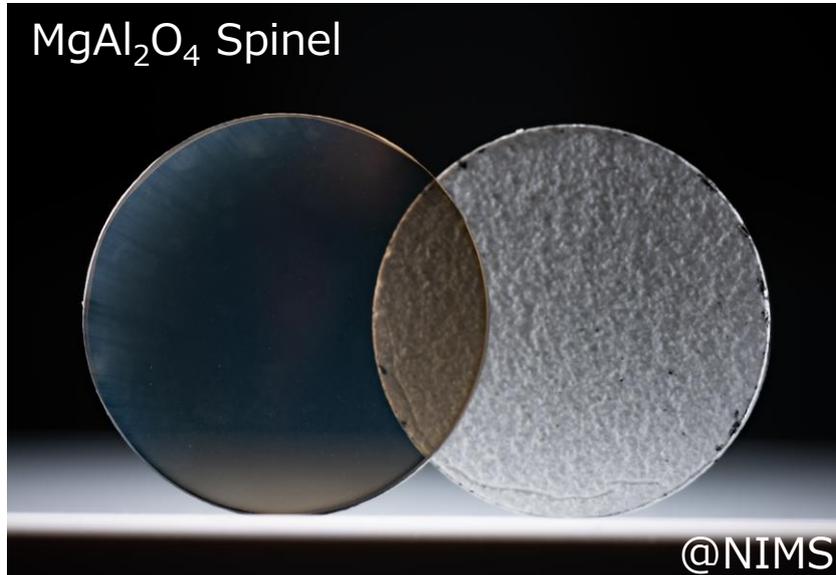


Fig. 1 Transparent and opaque magnesium alminate (MgAl₂O₄) spinel polycrystales fabricated through SPS processing.

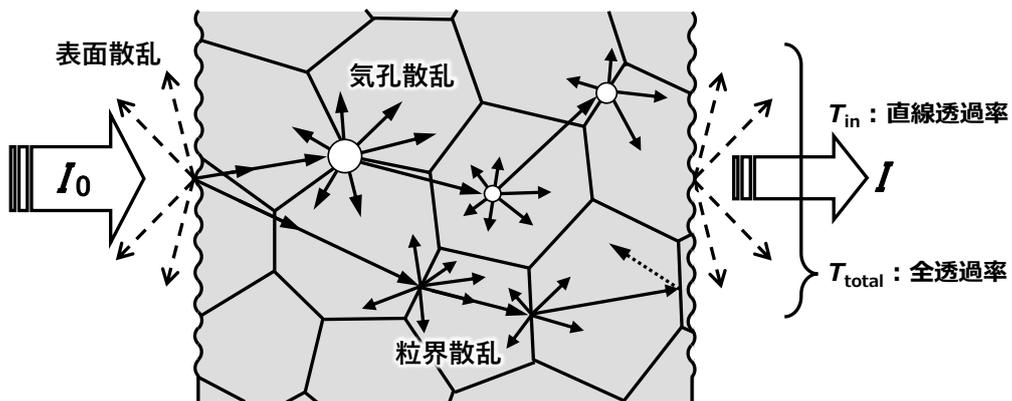


Fig. 2 Schematic explanation of light scattering mechanisms in polycrystalline materials²³⁾.

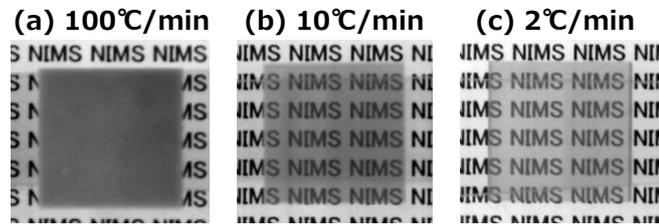


Fig. 3 Photos of polycrystalline MgAl₂O₄ spinels fabricated by the SPS processing at 1300°C for 20 min and at several heating rates of (a) 100 °C/min, (b) 50 °C/min and (c) 2 °C/min¹⁴⁾.

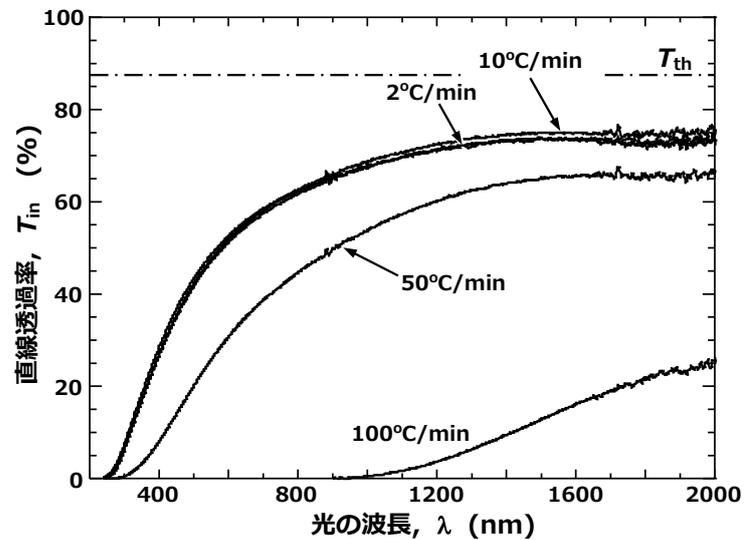


Fig. 4 In-line transmission, T_{in} , of the polycrystalline spinels fabricated by SPS processing at 1300°C for 20 min and at several heating rates of 2-100 °C/min¹⁴⁾.

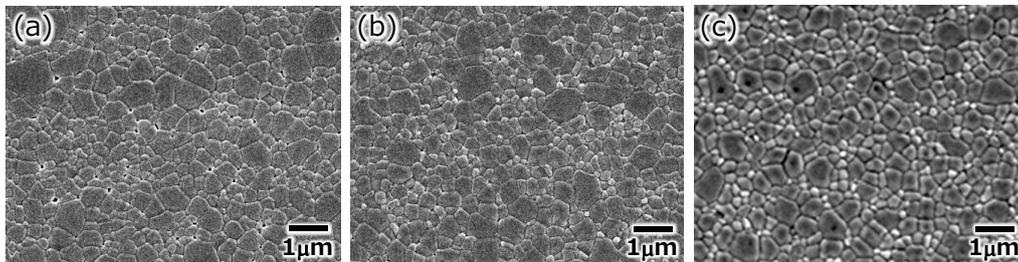


Fig. 5 SEM Images of the polycrystalline spinels fabricated by SPS processing at 1300°C for 20 min and at several heating rates of (a) 100 °C/min, (b) 10 °C/min and (c) 2 °C/min¹⁴.

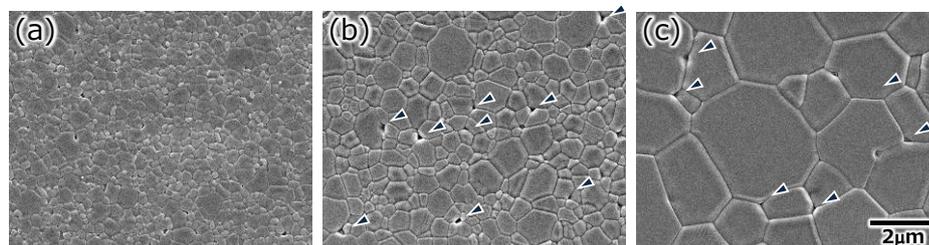


Fig. 6 SEM Images of the polycrystalline spinels fabricated by SPS processing at a slow heating rate of 10 °C/min and at several sintering temperatures of 1275-1300°C for 20 min; (a) 1275°C, (b) 1350 °C, and (c) 1500 °C¹⁵. The triangles show closed pores.

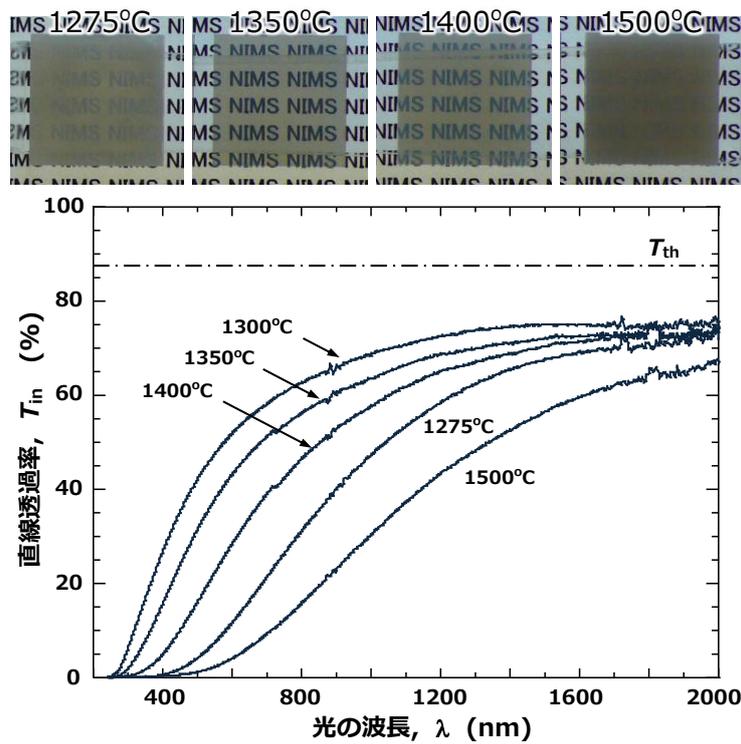


Fig. 7 Photos (upper) and in-line transmission, T_{in} (lower), of the polycrystalline spinels fabricated by SPS processing at a heating rate of 10 °C/min and at several sintering temperatures of 1275-1500°C for 20 min¹⁵⁾.

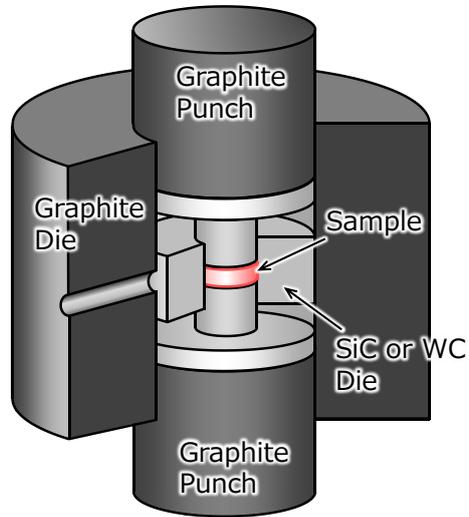


Fig. 8 Schematic explanation of high pressure die-in-die structure¹⁰⁾.

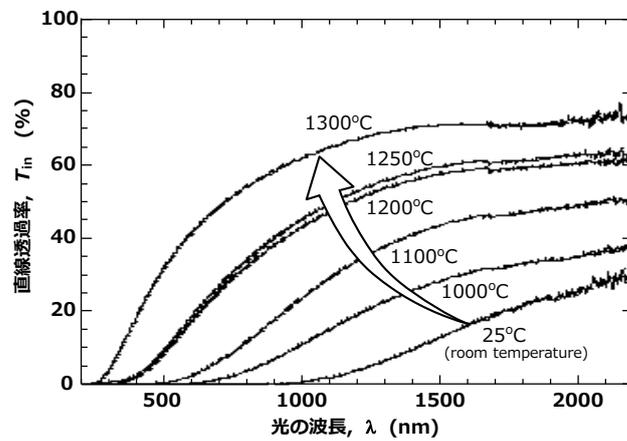


Fig. 9 In-line transmission, T_{in} , of the polycrystalline spinels fabricated by SPS processing at 1300°C for 20 min and at a high heating rate of 100 °C/min¹⁸⁾. The sintering load of 80 MPa was applied at temperatures of (a) 1000 °C, (b) 1200 °C and (c) 1300°C.