# 酸化物系セラミックのフラッシュ焼結と 今後の進展

# 山本剛久\*吉田英弘\*\*

#### 1. フラッシュ焼結の概要

セラミック圧粉成型体に電極を設置し, 電圧を印加した状 態で昇温していくと、ある炉温において圧粉体を流れる電流 (以下, 試料電流)が急峻に増加する現象が現れる. この試料 電流が急峻に増加する現象は、フラッシュ現象と呼称され、 近年注目されているフラッシュ焼結法を特徴づける現象とし て認識されている. 圧粉体は, このフラッシュ現象の発現と ともに急激に緻密化し、極短時間で焼結工程が終了すること となる.フラッシュ焼結法は、米国コロラド大学の Raj ら の研究グループによって2010年に公表された新しい焼結法 である<sup>(1)</sup>. この報告ではジルコニア系セラミック(3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 ZrO<sub>2</sub>,以降 3YSZ) への適用例が掲載されてい た.彼らの結果によると、無加圧下850℃において僅か数秒 という短い時間で、相対密度95%以上の緻密体が得られて いる.3YSZの一般的な焼結条件が1400℃程度において数時 間要することを考慮すると,彼らの結果が如何に驚異的であ るかが理解できよう.その後,この焼結法は種々のセラミッ クへ積極的に展開され、現在ではアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を除く多 くの主要な酸化物セラミックにおいて、その有効性が確認さ れている<sup>(2)-(6)</sup>.図1は,吉田らによって報告されたイット リア(Y2O3)セラミックに関するフラッシュ焼結の実施例で ある<sup>(7)</sup>.図1(a)は、圧粉体の線収縮率(緻密化挙動)の印加 電界依存性を、図1(b)はその時の試料電流をそれぞれ示し ている. Y2O3 は難焼結性セラミックの一つであり, 一般的 な焼結法では1500℃において数時間保持を行っても十分な 緻密体を得ることができない. ところが, 電界を印加するこ とによってその緻密化挙動が劇的に変化するのである.図1

(a)に示すように、印加電界が増加するにしたがって、緻密 化開始温度が低温側へと遷移するとともに、その速度がより 急峻に変化していく様子が分かる.例えば、1000 V/cmの 条件では約980℃で19%程度の線収縮率が得られており、最 終到達相対密度は少なくとも99%以上であることが TEM (Transmission Electron Microscopy,透過型電子顕微鏡法)



<sup>\*</sup> 名古屋大学大学院材料デザイン工学専攻;教授(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

Keywords: *flash sintering, filed assisted sintering technique; FAST, zirconia, nitride, barium titanate(IV)* 2018年4月16日受理[doi:10.2320/materia.57.373]

<sup>\*\*</sup> 国立研究開発法人 物質 · 材料研究機構;主任研究員

Flash Sintering of Oxide Ceramics and the Future Developments; Takahisa Yamamoto<sup>\*</sup> and Hidehiro Yoshida<sup>\*\*</sup>(\*Department of Materials Design Innovation Engineering, Nagoya University, Nagoya. \*\*Field–Assisted Sintering Group, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

を用いた組織観察によって確認されている. 大気中かつ無加 圧下において僅か980℃程度でY2O3セラミックの高密度焼 結体が得られることは、焼結に関するこれまでの常識を覆す ものであろう.一方,図1(b)に示すように,このような緻 密化速度が急峻に増加する温度は、試料電流が急峻に増加す るフラッシュ温度と一致していることが興味深い. この緻密 化速度の印加電界依存性は, Raj らの研究グループによって 最初に報告された 3YSZ<sup>(1)</sup>や他の酸化物セラミックの実施 例(6)とも整合しており、図1に示した結果はフラッシュ焼 結法における一般的な傾向と考えてよい.図1に示したよ うな急峻な緻密化速度の増加は、常にフラッシュ現象を伴う ことから、緻密化速度の増加は圧粉体へ投入される電力、す なわち、ジュール加熱によるところが大きいものと考えられ ている. Todd らは、この観点に立って詳細な熱量解析を行 い、ジュール加熱効果と緻密化速度との関係を理論的に議論 している<sup>(8)</sup>.その解析を支持する幾つかの研究例も報告され ているものの<sup>(9)-(11)</sup>,このような熱量解析は熱放射率をどう 設定するかに強く依存するため、解析精度としての曖昧さに 疑問が残る.対して Raj らは, Todd らが実施した解析手法 には及ばないものの、同様な熱量解析を行い、緻密化が単な るジュール加熱効果では説明のできない速度となることを指 摘している<sup>(12)</sup>.フラッシュ現象とともに瞬間的に生じる短 時間での大規模な物質移動については、未だ議論するべき内 容が多く残されているのが現状である.

Rajらの報告以降,如何に短時間,かつ,より低温で焼結 を完了させうるかに注力された研究が数多く報告されてき た<sup>(6)</sup>.この一連の研究の中で、緻密化速度の増加だけではな く、電界印加によって生じるいくつかの興味深い現象も見出 されている. 例えば, Lebrun らは 3YSZ のフラッシュ焼結 中に生じる結晶構造変化を,X線を用いたその場計測から 調べている<sup>(13)</sup>.彼らは、炉温1000℃において100 V/cmの 電界を印加すると、この温度で本来安定である正方晶に加え て、疑立方晶が現れること、さらには、電界の除去とともに その疑立方晶が消失することを見出している. 電界印加によ るジュール加熱を加味した試料の実温度は1290℃±18℃で ある事が確認されており、この温度は、3YSZにおける正方 晶から立方晶(高温相)への相変態温度である1400℃よりも 十分低い. すなわち, 電界印加によって生じる疑立方晶の出 現は、ジュール加熱による試料温度の上昇を考慮しても説明 できない現象なのである.また、フラッシュ現象は、多くの 酸化物で認められる負の抵抗温度依存性に起因した単なる熱 暴走と当初考えられていた<sup>(8)</sup>.ところが、数多くの実施例が 報告されるに従って、電界印加に関わる熱暴走以外の要因が フラッシュ現象を誘発している可能性が考えられ始めてい る. 例えば、純粋な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ではフラッシュ現象が発現しない が、微量のMgOを添加するとフラッシュ現象が生じ、他の 酸化物系セラミックと同様に急峻な緻密化が生じる<sup>(14)</sup>.ま た,予め焼結を行った試料に電界を印加すると,同じ物質の 単結晶よりもフラッシュ温度が低下する(15). これらの結果 は、点欠陥生成挙動の変化がフラッシュ現象、および、緻密

化挙動と密接に関係することを示唆している,と筆者らは考 えている.酸化物セラミックの多くは僅かな不純物の固溶や 点欠陥の形成エネルギー差に起因する空間電荷層の形成によ って,その電気特性が大きく変化するからである.この観点 から,フラッシュ現象を維持することで電界印加効果をより 鮮明化させることに着目した.その結果,フラッシュ焼結, もしくは,電界を印加することの重要な点は,過剰の酸素空 孔の形成にあるとの考えに至ったのである.フラッシュ焼結 法が開発されて以降種々のセラミックスへの適用例が多数報 告されてきたが,いずれも緻密化挙動に注目した解析が多 く,微細組織,特に電子状態解析についてはほとんど報告が なされてこなかった.筆者らは,このフラッシュ焼結時に生 じる特異な現象に注目し,幾つかの興味深い知見を得てき た.次項以降においてそれらについて説明していく.

# 2. フラッシュ焼結時における線収縮率の計測

フラッシュ焼結法を開発した Rai らのグループやそれを 追随する研究グループでは、多少の形状の違いはあるもの の,基本的には図2(a)に示すように、電極部を両端に付し た細い直方体(Dog bone)形状の試料を用いている<sup>(1)</sup>.この 形状の圧粉体を電気炉内に吊るした状態で電界を印加し、一 定電圧のもと炉温を上昇させ、その時の緻密化挙動を炉体下 部に設置した CCD カメラで記録し、その画像から長さを計 測することで線収縮率を見積もっている.この手法に対して 筆者らは、より精密に線収縮率を測定することを目的とし て、フラッシュ焼結に対応するよう示差熱膨張計を改造して 使用している<sup>(16)</sup>.図2(b)に線収縮率測定部を示す.示差熱 膨張計では標準試料と被測定試料の両者を計測できるように 検出ロッドが二本設置され、その位置変化を差動トランスを 用いて検出している. 焼結プロセスのような収縮量が大きい 場合には、試料部のみの計測で十分であるため、標準試料側 の検出ロッドを撤去し、電極線などのスペースとして確保し た. 線収縮率は、予め標準試料を用いて計測しておいた構成 データで補正を行っている. この手法であれば, 急激な緻密 化時もその場データとして取得することが可能となる. これ までに用いられてきた Dog bone 形状の利点は,図2(a)に



示す細い形状部の緻密化速度を計測できる点にある.後述す るように電極近傍は電界効果による組織の不均一化が生じる. Dog bone 形状だと,これを見かけ上除外できることが有利 な点ではある.しかしながら,フラッシュ焼結法を実用的に 考えるのであれば,一般的な直方体形状の成型体を用いるべ きであり,筆者らはこの点に注目して図2(b)のような計測 系を用いたのである.ところが,この断面積がより大きい試 料形状を用いたことで,これまでに見出されることのなかっ た電界印加特有の現象を顕著に見出すことへとつながった.

## 3. 電界印加によって生じる大気中窒化現象

フラッシュ状態を維持すると焼結体中に特徴的な黒色化が 生じることが見出された<sup>(16)</sup>.その一例を図3に示す.図3 は 3YSZ 圧粉体を、印加電界 50 V/cm、制限電流 630 mA の条件で昇温し、フラッシュ現象が生じたのちにその状態を 1時間保持した時に得られた試料の外観を示している.図3 から分かるように、焼結体内部には明瞭な黒色化が生じてい ることが確認できる.この黒色化領域は、負電極側を起点と して正極側へ円錐状に拡大していることが、断面組織の解析 から確認できている.フラッシュという本来の意味合いか ら、その状態を維持するということはこれまでなされてこな かった. その状態を維持することでフラッシュ焼結時に生じ ている現象をより顕著に露わにすることができたのである. 筆者らは、この黒色化領域を Heat Core と呼称している. この Heat Core は、フラッシュ焼結時に試料電流が優先的 に流れた領域と考えられ、この領域が加熱源となり圧粉体の 緻密化を担う高温状態を作り出しているものと考えている. この領域外の部分は、主に Heat Core で発生するジュール 熱によって緻密化が進行するのである. Heat Core は、ちょ うど、ロウソクの芯の部分に相当する. ところで、Heat Core 部で認められる黒色化は、結晶中に過剰酸素空孔が形 成されたことを意味している<sup>(17)(18)</sup>. 電界印加(この場合に は直流電界)に伴う酸素イオンの強制的な拡散によって結晶 格子内に過剰な酸素空孔が形成された結果、黒色化が生じて いるのである.この電界印加に起因する過剰酸素空孔の生成 については, ここに示したジルコニア系酸化物以外にも Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(7)</sup> やチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)<sup>(19)</sup>においても見出さ れている. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や BaTiO<sub>3</sub> セラミックではフラッシュ状態 を必ずしも維持していない場合においても、結晶粒界部の還 元が STEM-EELS(Scanning Transmission Electron Micro-



図3 3YSZ フラッシュ焼結後の試料(a) 端面,およ び,(b) 側面.図(b)において左側が負極であ る.(オンラインカラー)

scope Electron Energy Loss Spectroscopy, 走査透過型電子 顕微鏡電子線エネルギー損失分光法)による電子状態計測か ら明らかにされている. 過剰酸素空孔の形成は,多くの酸化 物セラミックにおいて電気伝導キャリアの増加をもたらす. この効果はフラッシュ現象の発現やその温度,さらには,緻 密化と関係する物質移動量と密接に関係するはずである. 上 述した Todd らの解析では,フラッシュ現象の発現は単なる 熱的な暴走の結果として取り扱われているが,この議論は電 界印加で生じる現象を簡潔に表現しすぎているのではないで あろうか. この意味において, Raj が主張する熱暴走以外の 要因の存在について,さらに調べていく必要があるものと考 えられる.

一方,この過剰酸素空孔の形成,つまり,強制的な還元状 態によってジルコニア系セラミック内部に窒化が生じること が明らかとなった<sup>(16)</sup>. 図4(a)は制限電流 300 mA,印加電 界を15~150 V/cm に変化させたときの YSZ(ZrO<sub>2</sub>-5.26 mass%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.252 mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TZ-PX172, Tosoh Corporation, Japan)の緻密化曲線を示している.いずれの曲線も フラッシュが生じた時点で1時間の保持を行った.例えば, 150 V/cm のデータでは図中矢印 A の時点でフラッシュが生 じている.また,図中に示した破線のデータは電界を印加し ていない通常焼結時の緻密化曲線である.通常焼結では約 1000℃程度から緻密化が生じ,1300℃程度において相対密 度がほぼ100%に達していることが分かる(ここでは,微量 の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が添加された易焼結性ジルコニア粉末を用いた).



 図4 YSZ(TZ-PX172)フラッシュ焼結時における相対 密度の印加電界依存性と試料の断面組織<sup>(16)</sup>
(a)相対密度の印加電界依存性,および,(b)15 V/cm,(c)50 V/cm,(d)150 V/cmを印加したフ ラッシュ焼結後の試料断面組織.いずれも制限 電流は300 mA.図中に示した矢印AおよびB については本文中で説明.(オンラインカラー)

これに対して電界を印加した場合には、いずれの電界におい ても緻密化開始温度が大きく低下し,150 V/cmでは約 730℃まで低下する.図に示した例ではフラッシュ現象時の 到達電流値を 300 mA に制限しているので、最終到達密度は 150 V/cmで70%程度であることにご注意いただきたい.15 V/cm および 0 V/cm の緻密化曲線を比較すると電界印加の 効果が理解できる.図中矢印Bで示すように1160℃程度ま では同様な緻密化挙動を示しているが、それ以降は15V/ cm 印加の緻密化速度の方が増加していることが分かる.そ して, 矢印 A で示す温度においてフラッシュが生じてい る. このフラッシュが生じるまでに緻密化速度が増加してい る領域は、いわゆる従来の電場支援焼結(Field Assisted Sintering Technique; FAST)の領域に相当する. フラッシュが 発現する前にしばしば現れるこのような緩やかな緻密化速度 の増加現象は、 $Y_2O_3$ においても報告されている<sup>(7)</sup>.図4(b) ~(d)には、それぞれの印加電界において得られた焼結体の 断面光学顕微鏡組織を示している.いずれの条件においても Heat Core が形成されていることが分かる. このような黒色 化領域では強還元作用が生じていることは上述した通りであ る. さらに制限電流を増加させると、この黒色化した領域の 中に酸窒化物が形成される.図5は、50V/cmの印加電界 に対して制限電流値を 500 mA まで増加させたときに得られ た試料の断面組織, TEM 高分解能像および EEL スペクト ルをそれぞれ示している. 断面組織に示すように黒色化領域 に金色に着色した領域が現れていることが分かる.図5(c) に示すように、この領域は粒径が20nm程度の結晶質であ ること,NaCl型構造である窒化ジルコニウムの電子線回折 図形とほぼ一致していること、図5(d)に示すように明瞭に N が検出されていることから,酸素を僅かに含む酸窒化ジ ルコニウムであることが確認できる.ジルコニアの窒化に関 する研究例は過去にも報告されており、その手法としてアン モニアガス雰囲気中での高温熱処理法が報告されてい る<sup>(19)</sup>. 高温時に生じるアンモニアガスの分解で生じた水素 による強還元下での窒化作用である.これに対して、図5

で示した例は、大気中、無加圧下において通電のみによって 酸化物が窒化できることを明瞭に示している点において興味 深い.

#### 4. 無添加ジルコニア焼結体

安定化材が添加されていない無添加 ZrO2 は、温度低下と ともに立方晶(>2300℃),正方晶(1170℃-2300℃),単斜晶 (<1170℃)と相変態が生じることはよく知られている<sup>(20)</sup>. この正方晶から単斜晶への相変態時には大きな体積膨張が生 じるため、焼結温度域からの冷却時に焼結体が破壊し、バル ク形状の無添加 ZrO2 焼結体を室温で得ることはできない. 構造用セラミックとして使用されている部分安定化 ZrO2 は、安定化材といわれる Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの酸化物を添加して、高 温相である正方晶を部分的に室温まで安定化させてい る<sup>(20)</sup>.これに対して、フラッシュ焼結法を適用するとバル ク形状の単斜晶 ZrO2 焼結体を室温において得ることができ る<sup>(21)</sup>. 図6は、制限電流値300mAのもと、印加電界を 150 V/cm~200 V/cm に変化させたときに得られる緻密化 曲線を示している. 150 V/cm では1300℃までの温度範囲に おいて明瞭なフラッシュ現象は認められず,ほぼ FAST 効 果のみである.これに対して 175 V/cm では図中矢印 A で 示す炉温においてフラッシュが生じ相対密度が急峻に増加し ていることが確認できる.一方,200 V/cm では Pt 線の溶 断が生じてしまい昇温途中で電界印加が失敗している. この 溶断は、試料中に生じる酸素空孔量の不均一な分布に起因す る抵抗値変化と関係している. 図6には,175 V/cmの条件 においてフラッシュ焼結を行った焼結体の冷却後の試料外観 を示している. 焼結体の外周部には僅かにクラックが認めら れるものの,バルク形状を維持していることが確認できる. 図7は、175 V/cmにおいて5 minの保持を行った焼結体の 微細組織を示している.図7(a)は、焼結体の破面において 粒界破壊が生じている結晶粒をピックアップし、その表面を



電子線損失エネルギー, E/ eV

 図5 印加電界 50 V/cm,制限電流 500 mA の条件で フラッシュ処理を行った YSZ (TZ-PX172) 焼結 体の微細組織と EEL スペクトル<sup>(16)</sup>. (a) 断面組 織,(b) 拡大組織,(c) HRTEM 像,および, (d) EEL スペクトル.(オンラインカラー)



 図6 純粋な ZrO<sub>2</sub>におけるフラッシュ焼結時の緻密化 挙動.印加電界は150 V/cm~200 V/cmであ り,制限電流はいずれも300 mA.175 V/cmで はフラッシュ現象が生じてから3h保持を行って いる.写真はこの試料の外観.(オンラインカラー)

撮影した SEM 組織である.図中矢印で示すように結晶粒界 面に第二相が形成されていることが分かる. このような結晶 粒界を含むように FIB 加工によって TEM 薄片化させて微 細組織を観察したものが図7(b)および(c)である.図7(b) の TEM 明視野像には単斜晶への相変態時に生じる双晶が多 数認められる. この像において白いコントラストで認められ ている結晶粒界部を拡大した HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy, 高分解能透過型電子顕 微鏡法)像が図7(c)である.結晶粒界に沿ってアモルファス 層が形成されており、アモルファス層内の結晶粒近傍には僅 かに格子縞が確認されている.図7に示した個所以外にも このようなアモルファス層は形成されており、その厚みは粒 界ごとに異なっていた.図8は結晶粒内と厚さの異なるアモ ルファス層から得られた EEL スペクトル中の酸素 K-edge ELNES(Energy Loss Near Edge Structure, エネルギー損失 吸収端微細構造)をそれぞれ示している.アモルファス部分 では明らかに結晶粒内とは異なる微細構造が得られている. 結晶粒内の微細構造は単斜晶ジルコニアで得られる微細構造 と一致しており、その特徴はZrイオンの4配位および3配 位位置に配位する二種類の0イオンに起因する二つのピー

クから構成される<sup>(22)(23)</sup>.一方,アモルファス層ではそのピ ーク分離が不明瞭になるとともに、厚みが増加している個所 では分離が認められなくなる.この分離は、Zrイオンに対 するOイオンの配位数と関係し、その配位数が減少、つま り酸素空孔が含まれると結晶粒界で認められた二つのピーク の分離が不明瞭になる(24)(25).すなわち、電界印加で生じる 強制還元状態により徐々に過剰酸素空孔が形成され、その結 果アモルファス化が生じたものと考えられる.この事実は, 図7(c)で認められたように結晶粒に近いアモルファス領域 においては、僅かに格子縞が確認されていることとも符合す る.図6に示したように焼結温度からの冷却過程で生じる 正方晶―単斜晶相変態点を通過してもバルク形状を維持でき ていたのは、このアモルファス層が相変態に起因する大きな 体積膨張を緩和した結果であるものと考えられる. さらに酸 素イオン伝導が関与した興味深い現象も得られている. 図9 は、175 V/cm において 5 min および 3h 保持を行った焼結 体の XRD 回折ピーク強度比を示している.図に示す強度比 は、電界印加方向に対して45°傾いた面から得られた回折強



図7 フラッシュ焼結を行った ZrO<sub>2</sub> 焼結体の微細組 織.フラッシュ条件は 175 V/cm-5 min.,制限 電流は 300 mA. (a) 結晶粒界表面 SEM 像,(b) TEM 明視野像,(c) 粒界近傍の HRTEM 像.







 図 9 純粋な ZrO<sub>2</sub>のフラッシュ焼結時に生じる結晶粒の配向.強度比は,電界印加方向45°の面での XRD 強度に対する垂直面での XRD 強度比で示している<sup>(21)</sup>.

度に対する垂直面での強度の比で示している.フラッシュ保 持時間が5minではこの比はおおよそ1であり,結晶粒に は配向が認められない.ところが,保持時間を長くすると明 瞭に配向し,例えば{002}の回折ピーク強度比が増加してい ることが確認できる.この結晶方向はジルコニアの優先的な 酸素伝導方向と一致しているのである<sup>(26)(27)</sup>.この事実から も電界印加によって誘起される酸素イオンの強制的な伝導機 構がフラッシュ焼結の緻密化と密接に関係することが分かる.

## 5. フラッシュ現象時の強還元作用が最終到達密度に 及ぼす影響

フラッシュ焼結は電界を印加することが肝要であるが、こ の電界印加によってある種のセラミックでは焼結中に放電が 生じてしまう.この典型的な例が BaTiO<sub>3</sub> である<sup>(4)(28)</sup>.図 10は放電が生じた焼結体の組織の一例である. 放電痕の内部 表面には図10(b)に示すような共晶組織がしばしば形成され る. BaTiO<sub>3</sub>は, BaOとTiO<sub>2</sub>が1:1の組成比化合物であ り、その**TiO**2 過剰組成側には共晶反応が存在する<sup>(29)</sup>.図 10(b)で示した典型的な共晶組織は,放電によってTiO2 過 剰側へ組成が変化していることを示唆している.この放電痕 近傍の結晶粒界の TEM 明視野像が図10(c) である. 図中 A で示した結晶粒界部に第二相が形成されていることが確認で きる. このような結晶粒界で認められる第二相は図10(d)お よび(e)に示すように HAADF(High Angle Annular Dark Field, 高角環状暗視野)-STEM 像において常に低いコント ラストで観察される. このコントラストの低下は, 第二相の Ba/Ti比が Ti 過剰比である事を示している.事実, EEL 計

測によって結晶粒界部がTi過剰であることが確認されている<sup>(30)</sup>.また,この第二相の形成は結晶粒界の整合性と関係することも見出されている.図10(c)に示すように結晶粒界Bには第二相が形成されていない<sup>(30)</sup>.この結晶粒界Bは整合性の高い小角粒界であることが確認されており,このことは,フラッシュ中に作用する電界が優先的に整合性の低い粒界に作用していることを示唆している.また,電界が作用すると過剰酸素空孔が生じることについてはすでに述べた通りである.図10(c)に示すような粒界第二相の形成は,この過剰酸素空孔の形成と深く関係しているものと考えている.

このような放電を抑制する目的で、フラッシュ温度よりも 極僅か低温において、その時の試料電流および炉温を一定保 持する焼結法を適用した結果が図11である(31). 図中の各級 密化曲線において、●で示した時点までが昇温工程、それ以 降は一定温度での保持工程である. この手法を我々は、Current Controlled Consolidation (電流制御緻密化)法と呼んで いる.この方法では焼結条件を表すパラメーターは、印加電 界,保持温度,制限電流の3種となる.図中の破線は電界 を印加していない通常焼結時の緻密化曲線であり、約800℃ から緻密化が生じ、1300℃において最終相対密度に到達し ている.これに対して電界を印加した状態では,緻密化挙動 はフラッシュ焼結とは異なり非常になだらかに変化してはい るものの、いずれも緻密化開始温度が低温側へ遷移するこ と、時間の経過とともに緻密化が効果的に進行していること が分かる.例えば、75 V/cm の条件では、1120℃において 通常焼結とほぼ同じ程度の相対密度が得られている.図11に 示した結果は試験的なデータであり、今後、試料電流、制限 電流値をより適切に調整することで、低温、かつ、放電等の 生じない均一な組織の緻密体が得られるものと考えている.



図10 BaTiO<sub>3</sub>のフラッシュ焼結時に生じた放電組織.
(a) 放電痕 SEM 像, (b) 放電痕内壁表面組織,
(c) 放電痕から離れた箇所の TEM 明視野像,
(d) および(e) 結晶粒界近傍の HAADF-STEM 像<sup>(30)</sup>.



図11 BaTiO<sub>3</sub>の Current Controlled Consolidation 焼結時の相対密度変化. A は通常焼結, B は 75 V/cm, 1120℃, 87 mA, B は 100 V/cm, 1070℃, 72 mA, C は 125 V/cm, 1030℃, 62 mA, D は 150 V/cm, 1000℃, 52 mA, F は 200 V/cm, 910℃, 46 mA. 横軸は焼結を開始してからの時間で表示していることに注意. 昇温速度は 5℃/min. であり, 各データ線図において実線の時点で一定温度保持に移行している<sup>(31)</sup>.



図12 BaTiO<sub>3</sub>の焼結時における相対密度変化. 実線は 100 V/cmの電界を印加した状態で昇温,破線は 電界を印加していない通常焼結時,○は図中矢 印で示す温度まで100 V/cmの電界を印加して 昇温し,その後,電界を除去して昇温. いずれ も5℃/minの昇温速度で昇温し,1300℃に達し た時点で一定温度において3h保持<sup>(31)</sup>.

これまでに述べてきたように電界を印加することは結晶粒 界,もしくは,結晶粒内部を強還元状態に変化させる.この 時に生じる過剰酸素空孔が最終的な到達密度にどのような影 響を与えるかを調べた結果が図12である. 図中の破線は通常 焼結時の緻密化曲線であり実線は100 V/cmの電界を印加し た状態のまま最終温度まで昇温させたときに得られる緻密化 曲線である. ここで注目して頂きたいのは, 電界を印加した 状態のまま昇温を行うと、初期から中期にかけては緻密化速 度が加速されるものの、その後、その速度は緩やかに減少に 転じ、最終的には通常焼結時に得られる到達密度に達してい ない点である.これまで、このような効果については議論さ れることはなかった. そこで, 図中矢印で示す時点において 電界を除去し、そのまま昇温を継続したところ、○で示す緻 密化曲線が得られた.この緻密化曲線の挙動を観てみると, 電界を除去した以降は徐々に通常焼結時の緻密化挙動に漸近 し、最終的にはその曲線と一致することが分かる.この結果 が示唆することは、過剰酸素空孔は最終的には緻密化を阻害 する要因となりうるということである.これは、多くの酸化 物系セラミックスの緻密化が、陽イオンの拡散律速で進行す ることを考えるとよく理解できる<sup>(32)(33)</sup>. 電界印加によって 生じる過剰酸素空孔の増加は、陽イオン空孔量の低下をもた らす. 焼結工程の中期前後までは電界印加によるジュール熱 の効果が甚大であり、その影響は無視できる程度であるが、 最終的な到達密度は結局制限されてしまうということとなる.

# 酸化物系セラミックのフラッシュ焼結における酸素イオン強制伝導効果の除去

前項までは主に電界印加に伴う過剰酸素空孔形成について 述べてきた.フラッシュ焼結の組織不安定性や最終到達密度 の劣化など,あまり芳しくないデータを紹介してきたが,印



図13 交流電界を用いて行った 3YSZ フラッシュ焼結 体.(a) 試料外観および(b) 断面組織.(オンライ ンカラー)

加する電界波形を変えることでその様相は一変する. ほとん どのフラッシュ焼結では直流電界が用いられてきた. これ は,高電圧領域で急峻に変化する電流を制御することが簡便 であることによる. ところが,直流電界の場合には,イオン 伝導の効果が甚大となり例えば過剰酸素空孔の形成を促す結 果,不均一組織の形成や放電など,この方法を実用化させる うえで障害となる要因が多数生じる可能性についてはこれま で述べてきたとおりである. これに対して,きわめて単純な ことであるが,交流電界を用いるとその様子が一変する. 図 13はその一例である. 十分な緻密度,均一な組織を有する 3YSZ が得られていることが分かる. 今後,ここに示した交 流波形以外にも種々の電界印加方法が開発されていくものと 思われる.

#### 7. おわりに

フラッシュ焼結法に関して,電界印加に起因する幾つかの 現象に関して最近の研究を紹介させていただいた.この焼結 手法は,外部からの応力印加などを必要とする大掛かりな設 備を準備する必要がなく,端的に表現すると,電極を付けて 電界を印加するだけという非常に簡便な手法である点を強調 したい.開発されて以降まだ間もないため,焼結技法そのも のの改良や緻密化機構のより詳細な解明など,今後の進展が 大きく期待できる.

最後になったが、本研究は、研究成果最適展開支援プログ ラム(産業ニーズ対応タイプ)「フラッシュ焼結の学理構築と 革新的焼結技術への展開(AS282I004e)」の支援の下に実施 されている.ここに謝意を表したい.

#### 文 献

- M. Cologna, B. Rashkova and R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., 93 (2010), 3556–3559.
- (2) A. L. G. Prettea, M. Cologna, V. Sglavoa and R. Raj: J. Power Sources, 196 (2011) 2061–2065.
- (3) A. Karakuscu, M. Cologna, D. Yarotski, J. Won, J. S. C. Francis, R. Raj and B. P. Uberuaga: J. Am. Cram. Soc., 95 (2012), 2531–2536.
- (4) J. C. M'Peko, J. F. C. Francis and R. Raj: J. Eur. Cram. Soc., 34(2014), 3655–3600.

- (5) H. Yoshida, P. Biswas, R. Johnson and M. K. Mohan: J. Am. Ceram. Soc., 100 (2017), 554-562.
- (6) C. E. J. Dancer: Mater. Res. Express: 3(2016), 102001.
- (7) H. Yoshida, Y. Sakka, T. Yamamoto, J. M. Lebrun and R. Raj: J. Eur. Cram. Soc., 34(2014), 991-1000.
- (8) R. I. Todd, E. Zapata-Solvas, R. S. Bonilla, T. Sneddon and P. R. Wilshaw: J. Eur. Ceram. Soc., 35(2015), 1865-1877.
- (9) Y. Y. Zhang, J. I. Jung and J. Luo: Acta Mater., 94(2015), 87-100.
- (10) E. Bichaud, J. M. Chaix, C. Carry, M. Kleitz and M. C. Steil: J. Eur. Ceram. Soc., 35(2015), 2587-2592.
- (11) J. G. P. da Silva, H. A. Al-Qureshi, F. Keil and R. Janssen: J. Eur. Ceram. Soc., 36(2016), 1261-1267.
- (12) R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., 99 (2016), 3226-3232.
- (13) J. M. Lebrun, T. G. Morrissey, J. S. C. Francis and K. C. Seymour: J. Am. Ceram. Soc., 98(2015), 1493-1497.
- (14) M. Cologna, J. S. C. Francis and R. Raj: J. Eur. Cram. Soc., 31 (2011), 2827-2837.
- (15) Y. Zhang, J. I. Jung and J. Luo: Acta Mater., 94(2015), 87-100.
- (16) N. Morisaki, H. Yoshida, K. Matsui, T. Tokunaga, K. Sasaki and T. Yamamoto: Appl. Phys. Lett., 109 (2016), 083104.
- (17) 神田 肇,佐伯 淳,篠崎和夫,水谷惟恭:日本セラミック ス協会学術論文誌, 99(1991), 83-88.
- (18) 神田 肇, 佐伯 淳, 篠崎和夫, 水谷惟恭: J. Ceram. Soc. Jpn., 101 (1993), 184-189.
- (19) R. Marchand, Y. Laurent, J. Guyader, P. L'Haridon and P. Verdier: J. Eur. Ceram. Soc. 8(1991), 197-213.
- (20) J. R. Kelly and I. Denry: Dental Mater., 24(2008), 289-298.
- (21) N. Morisaki, H. Yoshida, T. Tokunaga K. Sasaki and T. Yamamoto: J Am Ceram Soc., 100(2017), 3851-3857.
- (22) X. Huifang and S. Xuemin: Mater. Res. Bull., 34(1999), 527-531.
- (23) I. M. Rossa, W. M. Rainfortha, A. J. Scott, A. P. Brown, R. Brydson and D. W. McC: J. Eur. Ceram. Soc., 24 (2004), 2023-2029.
- (24) V. Mauchamp, T. Epicier and J. C. L. Bosse: Phys. Rev. B, 77 (2008), 235122.

- (25) L. K. Dash, N. Vast, P. Baranek, M. C. Cheynet and L. Reining: Phys. Rev. B, 70(2004), 245116.
- (26) A. Eichler: Phys. Rev. B, 64(2001), 174103.
- (27) D. K. Smith and H. W. Newkirk: Acta Cryst., 18(1965), 983-991.
- (28) A. Uehashi, H. Yoshida, T. Tokunaga, K. Sasaki and T. Yamamoto: J. Ceram. Soc. Jpn., 123(2015), 465-468.
- (29) K. W. Kirby and B. A. Wechsler: J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991), 1641-1647.
- (30) H. Yoshida, A. Uehashi, T. Tokunaga, K. Sasaki and T. Yamamoto: J. Ceram. Soc. Jpn., 124(2016), 388-392.
- (31) Y. Nakagawa, H. Yoshida, A. Uehashi, T. Tokunaga, K. Sasaki and T. Yamamoto: J. Am. Ceram. Soc., 100(2017), 3843 - 3850
- (32) K. Matsui, H. Yoshida and Y. Ikuhara: Acta Mater., 56(2008), 1315-1325.
- (33) K. Matsui, T. Yamakawa, M. Uehara, N. Enomoto and J. Hojo: J. Am. Ceram. Soc., 91 (2008), 1888-1897.

#### \*\*\*\*\* 山本剛久

- 1989年 東京大学大学院工学系研究科修士課程修了
- 1997年 博士(工学)取得
- 2011年6月-現職
- 専門分野:セラミック材料学
- ◎セラミック材料の組織・機能制御や、結晶粒界・界面の原子構造・電子状 態制御・解析に関する研究に従事.

#### \*



山本剛久

最近の研究