

焼結の基礎—理論的背景から実際まで—

II. 焼結緻密化の速度論

吉田 英 弘*

2-1 焼結過程の三段階

1960年代以降、焼結プロセスにおける緻密化挙動の定量的評価や、物理モデルに基づく緻密化速度式の導出が盛んに行われてきた。通常良く用いられる焼結緻密化プロセス—ネック成長、開気孔の形成と縮小、および孤立した気孔の収縮という3つのステップ—の概念は、特に粒子状ガラスをモデル材とした粉末成形体の緻密化挙動の解析⁽¹⁾を通して獲得され、焼結緻密化への理解を深めることに大きく貢献した。粒子間空隙の幾何学的状況によって決まる緻密化過程の三段階は、およそ次のように分類されている。

(1) 初期段階

粉末成形体を加熱すると、粒子間接触点に物質移動が起こり、ネックが形成される(図2.1(a))。ネック部の成長と共にネック部面積が次第に増加していき、粒子間の空隙部が複数のネックに取り囲まれる。この段階までを焼結初期段階と呼ぶ。相対密度(焼結体密度の理論密度に対する比)は50~60%程度であり、成形体に対する収縮率は4~5%程度と小さい。この段階では、粒子間の空隙は成形体の表面から内部までほぼ繋がっており、開気孔(open pore)と呼ばれる。

(2) 中期段階

開気孔の体積がしだいに収縮し、相対密度は90~95%程度にまで上昇する。これは模式的には、図2.1(b)に示すように空隙が粒子の稜を通じて全て繋がっている開気孔状態から、多面体となった粒子の頂点部分に気孔が孤立して閉気孔(closed pore)となる状態(図2.1(c))までの段階であり、焼結の中期段階に位置づけられる。

(3) 後期段階

開気孔が閉気孔(closed pore)になった段階で(図2.1(c))、中期段階とは区別して後期段階とされる。すなわち、多面体

化した粒子の角の部分や粒内に気孔が残るだけとなり、相対密度は95%以上になる。閉気孔の収縮・消滅によって緻密化が完了する。焼結の中期から後期段階では粒界が移動し、

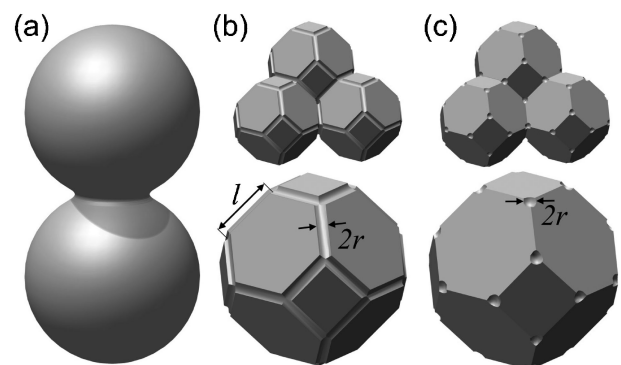


図2.1 焼結過程の(a)初期モデル(二等大球粒子)、(b)中期および(c)後期モデル。中期及び後期モデルでは粒子をケルビン14面体として描いている。

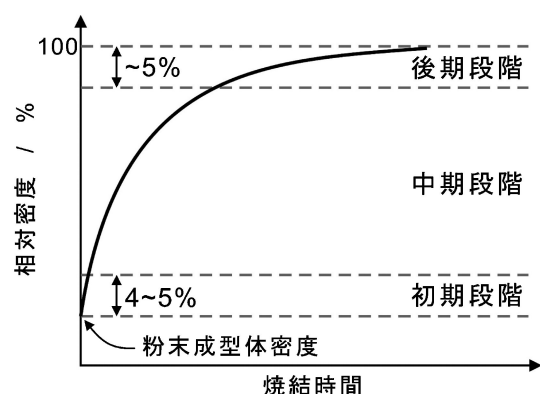


図2.2 温度一定での緻密化曲線の模式図。

* 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻；教授(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1) Fundamentals of Sintering: —Theory and Practice— II. Densification Kinetics; Hidehiro Yoshida (School of Engineering, Department of Materials Science, The University of Tokyo, Tokyo) Keywords: sintering, powder, ceramics, high temperature, diffusion, densification, polycrystal, grain boundary 2018年 8月23日受理[doi:10.2320/materia.58.677]

粒成長が起こる。

温度一定での焼結緻密化曲線の模式図を図2.2に示す。以下、本講義ノートでも焼結過程を初期・中期・後期の三段階に基づいて取り扱う。ただし、これらは物理モデルを構築するためのかなり単純化された粒子形状であり、現実との解離は否めない。近年では、3次元X線マイクロトモグラフィをはじめとする焼結体内部の微構造観察技術の進歩から、粒子の凝集状態や不均一な充填状態についてのミクロスコピックな知見を得ることができるようになりつつあり⁽²⁾、より現実的な幾何学形状に基づく焼結段階の再定義や、これに基づく焼結緻密化の連続体力学モデルの構築なども行われている⁽³⁾。

2.2 焼結における物質輸送

以下、固相焼結における物質輸送現象と速度論的解析について概略をまとめる。

2.2.1 高温で起こり得る物質移動

初期焼結において、粒子間のネック形成・成長に関する物質移動を模式的に表わすと図2.3のようになる。初期焼結でネック成長に寄与する物質移動のメカニズムとしては、次の6つが挙げられる。

- (1) 表面拡散 (surface diffusion)
- (2) 粒界拡散 (grain-boundary diffusion)
- (3) 体積拡散 (volume diffusion)
- (4) 蒸発・凝縮 (evaporation and condensation)
- (5) 粘性流動 (viscous flow)
- (6) 塑性流動 (plastic flow)

表面拡散、粒界拡散、体積拡散はそれぞれ粒子の自由表面、粒子間の粒界(界面)、粒子内を拡散経路とする物質移動であ

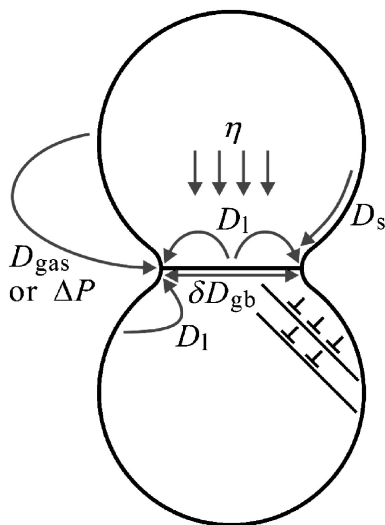


図2.3 粒子間のネック形成・成長において生じ得る物質移動。

り、特に表面拡散と粒界拡散は原料粉末の粒子径が微細になるほど重要になる。蒸発・凝縮は蒸気圧の大きい物質でしばしば問題になる。また粘性流動や塑性流動はガラスや高圧下の焼結で観察される。

上記の物質移動メカニズムについては、それぞれ(1)表面拡散係数(D_s)、(2)粒界幅 δ と粒界拡散係数 D_{gb} との積(δD_{gb})、(3)体積拡散係数(D_1)、(4)気相拡散係数(D_{gas})または蒸気圧差(ΔP)、(5)粘性係数(η)、(6)降伏応力ほか転位の運動によって特徴づけられる。成形体に大きな圧力を加えるホットプレスやHIPにおいては、塑性流動の効果を無視できない。だがそれ以外の焼結法では、緻密化には主に拡散による物質輸送が寄与すると考えられる。

2.2.2 焼結緻密化の駆動力

焼結緻密化は粒子間のネックの成長により粒子表面が粒界へと変化し、粒成長は粒の合体により粒子表面が減少するプロセスであると考えることが出来る。これを模式的に表わしたのが図2.4である。表面と粒界に係る粉末成形体の自由エネルギー変化 ΔG は

$$\Delta G = \gamma_s \Delta A_s + \gamma_{gb} \Delta A_{gb} \quad (1)$$

である。ここで γ_s 、 γ_{gb} と ΔA_s 、 ΔA_{gb} は表面(s)と粒界(gb)それぞれのエネルギー(γ)と面積変化(ΔA)である。粒子系全体の自由エネルギー G_{sys} は極小値をもち、そこで系は平衡に向かって変化(焼結)する。平衡状態と現在の自由エネルギー差、すなわち系の過剰なエネルギー ΔG_{sys} を持つとき、これが焼結の駆動力となる。一方、粒成長では系の総表面積が持つ過剰エネルギーが駆動力となる。これを速度論的に取り扱うには、物質(原子、イオンまたはそれらの空孔)輸送の駆動力を定式化する必要がある。焼結の分野では、以下に述べるように、界面が曲率をなすことに起因する固相内圧力、蒸気圧、空孔濃度の差(勾配)が物質輸送の原因であると考えられる⁽⁴⁾。そしてそれらの差が生じる起源は、表面張力の曲率依存性であるとされる。液体と同様に固体にも表面張力があり、それは表面積を減少する方向に働く。そこで表面張力お

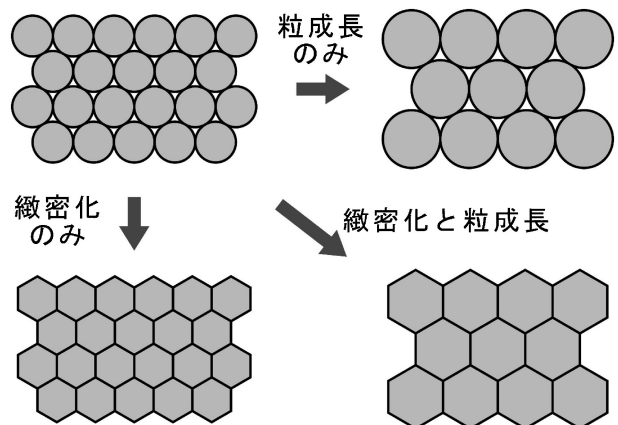


図2.4 表面と粒界に係る粉末成形体の自由エネルギー変化。

よび表面エネルギーが焼結の駆動力としてどのように作用するかを次の節で述べる。

2・3 焼結速度の理論式

2・3・1 表面エネルギーと表面張力

針金で作った枠にせっけん水の膜を張る場合を考える(図2.5)。せっけん水の膜を張って静置すると、せっけん水の膜は面積が最小となるように平面状になる。せっけん水の膜の一方から息を吹きかけて穏やかな圧力を加えると、膜が伸びて球面を形成する。息を吹きかけるのを止めると、伸びたせっけん水の膜は再び平面状に戻る。相の表面は相内部と比べて自由エネルギーが高い状態にあるとするのは自然であろう。単位面積当たりの(内部エネルギーと比べた時の)过剩エネルギーを表面エネルギー γ という。平らな表面に対して、表面が曲面をなすためには、さらに过剩なエネルギーを要することになる。したがって、定温定容の液膜において、微小表面積 dA を増大させるのに必要な可逆の仕事 dW は、表面張力 σ (単位長さ当たりの力)を用いて

$$dW = \sigma dA \quad (2)$$

と書ける。このとき表面エネルギーの微小増加 dG は

$$dG = \gamma dA \quad (3)$$

となる。これらを比較すると、液体では表面張力(N/m)と表面エネルギー(J/m²)が同じ値を持つことになる。

通常、界面の自由エネルギーと界面張力は同じ次元の下で数値的に等しいと拡大解釈される。また、固体表面には液体の場合と同様に表面張力が働くことと仮定すると、固体表面に曲率が存在すれば表面エネルギーに起因して圧力が生じることになる。このことが焼結緻密化を引き起こす物質輸送の駆動力に結び付けられる。

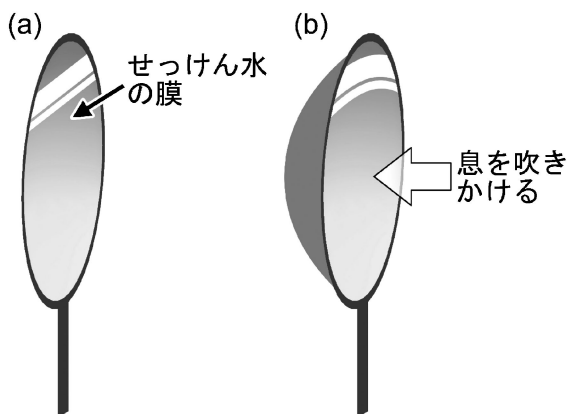


図2.5 (a)針金で作った枠にせっけん水の膜を張って静置すると、せっけん水の膜は面積が最小となるように平面状になる。(b)せっけん水の膜の一方から息を吹きかけて穏やかな圧力を加えると、膜が伸びて球面を形成する。息を吹きかけるのを止めると、伸びたせっけん水の膜は再び平面状に戻る。

2・3・2 曲率を持った界面の熱力学

曲率を持った界面によって隔てられた二つの相 α 、 β からなり、平衡状態にある系を考える。全体積 V 、温度 T 、化学ポテンシャル μ_i が一定であるとし、界面には単位面積あたりに表面張力(表面自由エネルギー) γ が作用しているとすれば、平衡状態を考えると、界面の極微小な変位による熱力学ポテンシャルの変化 $d\Phi$ はゼロである。これを記述すると

$$\begin{aligned} d\Phi &= d\Phi_\alpha + d\Phi_\beta + d\Phi_\sigma \\ &= -P_\alpha dV_\alpha - P_\beta dV_\beta + \gamma dA \\ &= -P_\alpha dV_\alpha + P_\beta dV_\alpha + \gamma dA = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)で2行目以降は、圧力(P_α 、 P_β)一定を仮定した。また $dV_\alpha = -dV_\beta$ を利用した。上式を整理して、

$$\begin{aligned} P_\alpha - P_\beta &= \gamma \frac{dA}{dV_\alpha} \\ &= 2\gamma K \end{aligned} \quad (5)$$

K は界面の平均曲率である。例えば、曲面を半径 R_0 の球面で近似したとすると、高次の微小量を無視すれば $dA/dV_\alpha = 2/R$ となる。この界面が、直交する二つの曲率半径 r_1 と r_2 を持つ曲面で表される場合(図2.6)には、

$$K = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (6)$$

よって一般的には

$$P_\alpha - P_\beta = \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \gamma \quad (7)$$

これはYoung-Laplaceの式として知られる。界面が球面であれば

$$P_\alpha - P_\beta = \frac{2}{r} \gamma \quad (8)$$

この式は、任意の曲率に対して γ に起因する圧力差を与える。以下で見ていくように、曲率半径の正負(向き)から、凹面に対しては引張り応力、凸面に対しては圧縮応力が働くこ

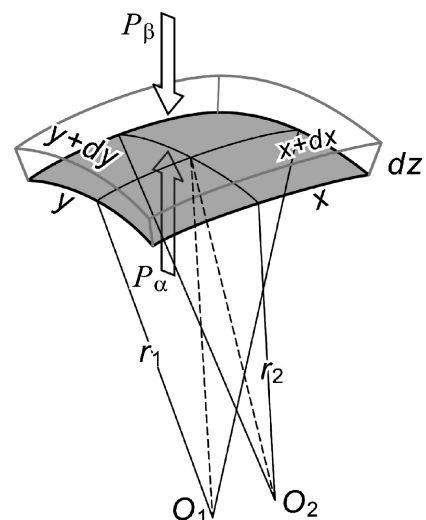


図2.6 曲率を持つ表面。一般的に二つの曲率半径で表現される。

となる。式(8)は全ての相に対して成り立つものであり、また2.2.2節で述べたように、界面が曲率をなすことに起因して固相または液相内の圧力、蒸気圧、空孔濃度の差を生じ、原子(空孔)拡散等による物質輸送を起こす(ひいては焼結緻密化の)駆動力となる。曲率を持つ凝縮相-気相界面での物質輸送について以下考える。

溶液中に存在する注目する物質の粒子(半径 r)を考え、この物質と溶液との界面張力を γ_i とする。粒子の内部圧力 P_α は、十分に粗大な粒子の内部圧力 P_β に対して、上式と同様に

$$P_\alpha - P_\beta = \frac{2}{r} \gamma_i \quad (9)$$

圧力変化に対するこの物質の化学ポテンシャル μ の変化は、物質のモル容積を Ω とすれば、等温下では

$$d\mu = \Omega dP \quad (10)$$

従って

$$\begin{aligned} \mu_\alpha - \mu_\beta &= \Omega (P_\alpha - P_\beta) \\ &= \frac{2\gamma_i \Omega}{r} \end{aligned} \quad (11)$$

粒子と平衡する溶液中の物質溶解度をモル分率で X_α とすると、熱力学から

$$RT \ln \left(\frac{X_\alpha}{X_\beta} \right) = \frac{2\gamma_i \Omega}{r} \quad (12)$$

平衡蒸気圧 P についても同様に、表面張力を σ とすれば

$$RT \ln \left(\frac{P_\alpha}{P_\beta} \right) = \frac{2\sigma \Omega}{r} \quad (13)$$

となる。

図2.7に曲率を持つ凝縮相(固相)-気相界面の模式図を示す。界面を挟んで固相と気相の局所的な平衡が保たれていれば、式(13)に従い、固相における凸部(曲率半径は正)での内圧は凹部(曲率半径は負)より高い。その圧力差に起因して、凸部での蒸気圧は凹部での蒸気圧よりも高い。また、逆に考えれば、固相凸部での原子空孔濃度は凹部よりも低いことになる。界面の曲率に由来する内圧や蒸気圧、空孔濃度の勾配が物質輸送の駆動力と考えられる。図2.7の場合であれば、白矢印方向に気相内の原子および固相内の原子空孔の移動が起こることになる。

2.3.3 無加圧焼結における初期～後期焼結の速度式

図2.8は二つの等大球粒子とそれを繋ぐネック部のモデルであり、(a)は緻密化していないモデル、(b)は緻密化しているモデルとなる。ただし図中で a は粒子半径、 x はネック半径、 r はネック部の曲率半径である。すなわち図2.8(a)では、2つの球状粒子間の距離は変わらず、粒子表面から粒子接点点に向けて物質が移動して(物質輸送の経路は表面拡散や気化・凝縮、体拡散が考えられる)ネック部が成長している。図2.8(b)では粒子内部での物質輸送(経路は粒界拡散、体拡散、粘性・塑性流動)によりネック部が成長すると共に粒子間距離が短くなり、緻密化が進行している。

図2.8(c)に示すように、ネック部には半径 a の球体形状に

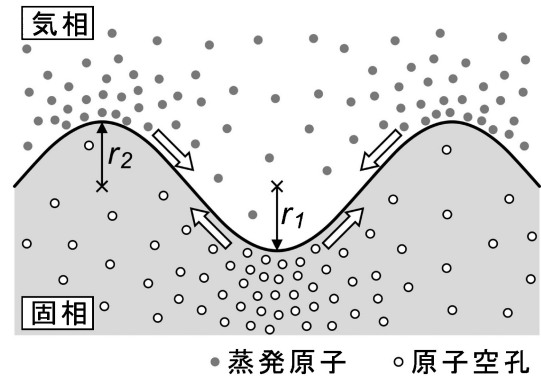


図2.7 曲率を持つ凝縮相(固相)-気相界面の模式図。

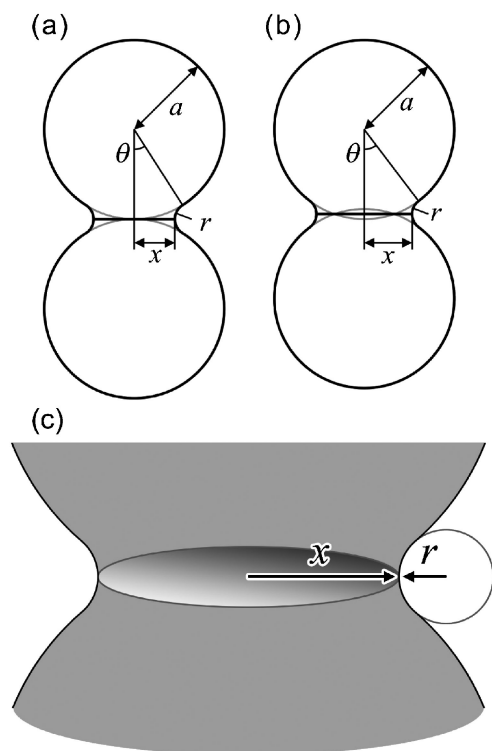


図2.8 二つの等大球粒子を繋ぐネック部のモデル。(a)は緻密化していないモデル、(b)は緻密化が進行しているモデル。ネック部の形状および曲率半径を(c)に示す。

加えて、曲率半径の曲面から構成されていることが分かる。粒子表面の圧力 P_a とネック部の圧力 P_r とでの圧力差 ΔP は、固体の表面エネルギーを γ_s とすると、曲率を持つ界面で生じる圧力を与える Young-Laplace の式(式(7)・(8))を利用して次のように書ける。

$$\begin{aligned} \Delta P &= P_a - P_r = \gamma_s \left(\frac{2}{a} + \frac{1}{r} - \frac{1}{x} \right) \\ &\cong \frac{\gamma_s}{r} \quad (a \gg x \gg r) \end{aligned} \quad (14)$$

つまり式(14)で与えられる圧力がネック部に加わることになる。粒子表面とネック部とでの空孔濃度の差 ΔC_v は、十

分に粗大な粒子表面における空孔濃度(平衡空孔濃度) $C_{v,\infty}$ に対して

$$\Delta C_v = C_{v,\infty} \frac{\Omega'}{RT} \frac{\gamma_s}{r} \quad (15)$$

と書くことができる。平衡空孔濃度は空孔形成エネルギーおよびエントロピーに依存した自由エネルギーに基づき、 $C_{v,\infty} = N \exp(-\varepsilon/RT)$ と記述される(ただし N は格子点の数、 ε は空孔形成エネルギー)⁽⁵⁾。式(14)に示すように、ネック部の曲率に起因してネック部に圧縮応力が加わるため、空孔形成エネルギーは $\Omega' \gamma_s / r$ だけ減少することになり、高次の微小量を無視すれば式(15)が得られる。蒸気圧の差 Δp は、十分に粗大な粒子表面での蒸気圧 p_∞ に対して

$$\Delta p = p_\infty \frac{\Omega}{RT} \frac{\gamma_s}{r} \quad (16)$$

ただし Ω' は原子空孔のモル体積、 Ω は固体内の原子のモル体積である。

Fick の第一法則に従って濃度勾配により物質が移動し、物質移動量とモデルの幾何学的条件から焼結による収縮率もしくは気孔率の時間変化が与えられる。前提となる諸条件の違いでさまざまな速度式が提案されているが、各物質移動(拡散)経路に対応する収縮率ないし気孔率の速度式はおおよ次のように与えられている。

(1) 初期焼結

収縮率 $\Delta l/l$ は粒子半径 a と時間 t の関数で表される。体拡散機構⁽⁶⁾

$$\frac{\Delta l}{l} = K_1 \left(\frac{D_1 \gamma_s \Omega}{kT} \right)^{2/5} \frac{1}{a^{6/5}} t^{2/5} \quad (17)$$

粒界拡散機構⁽⁷⁾

$$\frac{\Delta l}{l} = K_{gb} \left(\frac{\delta_{gb} D_{gb} \gamma_s \Omega}{kT} \right)^{1/3} \frac{1}{a^{4/3}} t^{1/3} \quad (18)$$

粘性流動機構⁽⁸⁾

$$\frac{\Delta l}{l} = K_v \frac{\gamma_s}{\eta} \frac{1}{a} t \quad (19)$$

ここで D_1 は体拡散係数、 $\delta_{gb} D_{gb}$ は粒界幅と粒界拡散係数の積、 γ_s は固体の表面張力、 Ω は固体内の原子体積、 K_1 、 K_{gb} 、 K_v は係数、 a は粒子半径、 η は粘性係数である。

(2) 中期・後期焼結⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾

焼結中の成形体の相対密度を ρ とすると、気孔率 P は $1-\rho$ で与えられる。中期・後期の焼結挙動を、気孔率と図2.1(b)における稜線の長さ l 、時間 t との関係で表わすと以下のようなになる。ただし t_i は気孔が消滅する時間である。

中期：粒界拡散機構

$$1-\rho = \left(\frac{2\delta_{gb} D_{gb} \gamma_s \Omega}{l^4 kT} \right)^{2/3} (t_i - t)^{2/3} \quad (20)$$

中期：体拡散機構

$$1-\rho = \frac{10 D_1 \gamma_s \Omega}{\beta kT} (t_i - t) \quad (21)$$

後期：体拡散機構

$$1-\rho = \frac{6\pi}{\sqrt{2}} \left(\frac{D_1 \gamma_s \Omega}{\beta kT} \right) (t_i - t) \quad (22)$$

後期：粒界拡散機構

$$1-\rho = \frac{12\delta_{gb} D_{gb} \gamma_s \Omega}{l^4 kT} (t_i - t) \quad (23)$$

機構としてはこのほかに表面拡散機構や気化・凝縮機構が考えられるが、これらはいずれもネック成長は進むものの、粉末成形体全体の焼結緻密化には寄与しないとされている。

上記の焼結速度式から導かれる、焼結速度を決定する因子とその依存性は次のようになる。

- (a) 粒径が小さいと焼結緻密化速度は速い。
- (b) 時間のべき乗に比例して緻密化がすすむ。
- (c) 表面張力が高いほど緻密化速度は速い。
- (d) 拡散係数が大きいほど緻密化速度は速い。

上記速度式で得られる知見は、焼結の議論の基本になっており、種々の物理量の計測に用いられることもある。また焼結を促進し高密度多結晶体を製造するための指針を与えており、例えば緻密化の促進のためには粒子径が細かいこと、拡散係数が大きいこと等が望ましいと言える。

2.4 加圧焼結における速度式

ホットプレスやHIPなどの加圧焼結においても、上述の粒界拡散および粒内拡散支配の緻密化メカニズムが無加圧焼結と同様に緻密化に寄与するが、加圧力は拡散の駆動力を増加させると考えられる。また加圧力が大きい場合には、拡散機構に加えて、塑性変形(plastic deformation)とクリープ変形(creep)の寄与を考慮する必要がある。

圧縮応力下での焼結緻密化の駆動力は、その圧力と粒子間の接触面積に依存する。ホットプレスの初期段階において、球形粒子が単純立方構造で充填している場合、接触面での有効圧縮応力 P_1^* はおよそ次のように記述される⁽¹²⁾。

$$P_1^* \approx \frac{4a^2}{\pi x^2} P_{\text{appl.}} + \frac{\gamma_s}{r} \quad (24)$$

ここで a は粒子半径、 x はネック半径、 r はネック表面の曲率半径、 $P_{\text{appl.}}$ は印加圧力である。一方、焼結最終段階では、有効圧縮応力 P_2^* は⁽¹²⁾、気孔が均一に分布している前提で次のように近似できる。

$$P_2^* \approx \frac{P_{\text{appl.}}}{\rho} + \frac{2\gamma_s}{r} \quad (25)$$

ここで ρ は焼結体の相対密度である。つまり、ホットプレスの焼結初期および最終段階のいずれにおいても、外部から圧力を印加することで本来の原子拡散移動の駆動力(式(16)に相当)が増加することを意味しており、これにより外部からの圧力は緻密化の加速に寄与することが分かる。

有効圧縮応力に関する同様の考察はHIPの場合にも適用される。上述のように、球形の気孔には表面エネルギーに起因する圧縮応力が働き、気孔内部のガス圧と拮抗している。例えば直径0.1 mmの気孔においては、圧縮応力は40 kPa(表面エネルギー $\gamma = 1 \text{ J/m}$ とした)となる。これに対してHIPでは、例えば100 MPaのガス圧の下で焼結を行う。こ

のガス圧は気孔の内部応力よりも遥かに大きい(気孔直径40 nmに相当)ため、気孔消滅に大きく貢献する⁽¹³⁾。Arztら⁽¹⁴⁾は粒子がランダム充填していると仮定し、粉末成形体の初期相対密度 ρ_0 、外部からの静水圧 P_{appl} としたとき、焼結初期段階($\rho_0 < \rho < 0.9$)における隣接粒子間の接触部の有効圧力 P_{eff} と、後期段階($0.9 < \rho < 1$)における気孔の有効内圧 P_{eff}^i をそれぞれ次のように得た。

$$P_{\text{eff}} = \frac{P_{\text{appl}}(1-\rho_0)}{\rho^2(\rho-\rho_0)} \quad (26)$$

$$P_{\text{eff}}^i = \frac{P_{\text{appl}}(1-\rho_c)\rho}{(1-\rho)\rho_c} \quad (27)$$

ただし ρ_c は気孔が閉気孔となった時点での相対密度である。これらをもとに各焼結機構における緻密化速度が算出されるが、例えばセラミックスの焼結における主要な緻密化過程である(粒界からの)拡散機構による、焼結初期および後期過程での緻密化速度は次のように求められる。

$$\dot{\rho} = \frac{43(1-\rho_0)^2(\delta_{\text{gb}}D_{\text{gb}}+rD_1)}{(\rho-\rho_0)^2kTa^3}\Omega P_{\text{appl}} \quad (28)$$

$$\dot{\rho} = \frac{54\Omega_a(\delta_{\text{gb}}D_{\text{gb}}+rD_1)}{kTa^3}5\sqrt{1-\rho}P_{\text{appl}} \quad (29)$$

ここで粒界の厚さ δ_{gb} 、 D_{gb} および D_1 は粒界および体拡散係数、 r および a はポアおよび結晶粒半径である。第1回の講義ノートに述べたように、HIPは焼結体内の残留空隙を極限まで除去することが可能であり、透明セラミックス多結晶体や高強度多結晶体の製造に極めて有効であるが、そのメカニズムは上述のように物質輸送の駆動力への加圧力の寄与と理解されている。

2.5 自由エネルギーからのアプローチ

ここまで見てきた焼結初期の速度式においては、ネックや空隙部の幾何学的形状と空隙濃度分布との関係性から拡散速度と結びつけられていた。実際、上述の速度式に基づいて焼結緻密化に関する膨大な実験結果が上手く説明されてきており、また焼結性向上のための指針として機能してきた。例えば難焼結性材料の焼結性を向上させるためには、粒子径をより微細にするか、十分な拡散を得るべく焼結温度を上げるか、雰囲気ガス圧の加圧により緻密化に寄与しない気化・凝縮機構を抑制するなどの手段が有効である。

一方で、冒頭に述べたように、焼結の熱力学的な駆動力は本来、全界面エネルギーの減少であり、緻密化と粒成長は表面の減少と界面(粒界)の増加を伴う。しかしながら従来の速度論的解析では、表面エネルギーのみが緻密化と関わっており、粒界エネルギーは考慮されていなかった。また、セラミック微結晶の焼結初期段階において、粒子間ネック部およびその近傍は特定の結晶格子面から形成され、ガラスや金属粒子の焼結モデルで前提となっていたネック形状(自由表面との曲率の違いで記述される)が必ずしも実現していないことが以前から指摘されている⁽¹⁵⁾。こうしたことから、セラミックスの焼結における粒界エネルギーの重要性が指摘される

ようになっている⁽¹⁶⁾。そこで焼結の進行に伴う表面及び粒界エネルギーの総和の減少を駆動力とした物質移動速度に基づき、緻密化速度式が導出された研究についてここで紹介する⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾。

粒径の異なる二つの粒子1, 2が粒界で接するモデルを考える。焼結は図2.9(a)のように、粒子体積は一定で表面が粒界に変化して粒界が拡張するプロセスであり、粒子1と2の中心間隔が狭まり緻密化が進行する。ただし従来理論のようにネック部の形成、すなわち図2.8(c)に示したような曲率を起因とする物質輸送の駆動力の生成は仮定しない。一方、粒成長は図2.9(b)のように粒界は一定で物質が小粒子から大粒子に移動して表面積が減少するプロセスである。両者は同時に起こり得るプロセスであり、もし前者が優先すれば緻密化がすすみ、後者が優先すると粒子は粗大化するものの緻密化はさほど進まずに多孔質体が形成される。

こうして得られる焼結と粒成長の速度式はかなり複雑であり、式の詳細は既報⁽¹⁹⁾に譲るが、ここで重要なパラメータとして表面エネルギー γ_s と粒界エネルギー γ_{gb} の比 $\alpha = \gamma_{\text{gb}}/\gamma_s$ が導入される。定性的には、表面エネルギーと粒界エネルギーの相対値が緻密化と粒成長のそれぞれの優位性を決める因子となる。すなわち、粒界エネルギーが表面エネルギーに比して十分低ければ、図2.9(a)のプロセスが進む駆動力となるが、粒界エネルギーの値が表面エネルギーに近い場合、表面から粒界に転じても自由エネルギーの利得は少なく、図2.9(b)のプロセスが優勢になるはずである。自由エネルギー理論の速度式に基づき、二粒子の焼結挙動の α 依存性を模式的に示したのが図2.10である⁽¹⁸⁾。図2.10では、半径比が1:2の二粒子について、温度 T における粒子径とネック部サイズの変化を規格化された焼結時間に対して模式的に表わしている。基本的には表面エネルギーを減少させるべく、大きい粒子がより大きく(粒成長)、小さい粒子がより小さくなる。が、粒界エネルギーが表面エネルギーと比べて低い(α が低い)ときには粒成長は顕著ではなく、粒界が拡大しながら粒子間距離は縮まっていく。逆に α が1に近いと、粒界

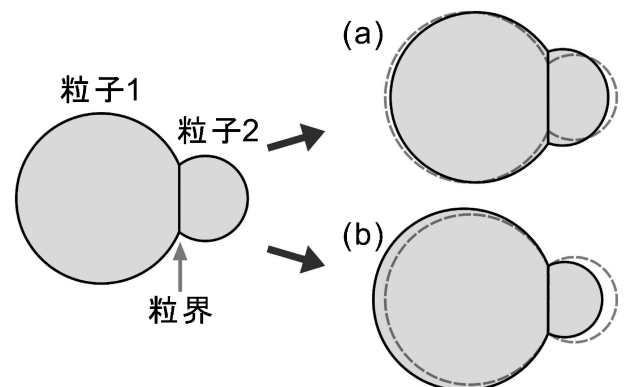


図2.9 二粒子系における(a)焼結緻密化と(b)粒成長のモデル⁽¹⁷⁾。焼結では粒子の体積が一定で粒界が拡大し、粒成長では粒界面積が一定で大きい粒子が粗大化する。

