

# 焼結の基礎—理論的背景から実際まで—

## Ⅳ．通電支援焼結の展開

吉 田 英 弘\*

これまで見てきたように焼結に関する研究は、二粒子モデルに代表される単純な物理モデルでの等温拡散過程に基づく解析から、より現実的な部材形状・昇温過程・組織変化に対応するシミュレーション解析にまで至っている。一方、新たな焼結手法として通電支援焼結技術が近年格段に進歩・普及し、セラミックス材料に対する電場ないし電流印加による焼結緻密化の促進が見出されようになった。特に、通常の焼結技術では必ずしも製造が容易でなかった微細組織や機能を有する焼結体の創製が多数報告されるようになってきている。しかしながら、焼結緻密化やそれに関連する物質輸送現象における電場ないし電流印加の影響については必ずしも全容が明かされているとは言えず、そのメカニズムについても不明な点が多い。焼結における通電効果の解明については今後の基礎研究の進展が俟たれるが、一方で一部の通電支援焼結技術(例えばパルス通電加圧焼結, 1.2.3節参照)は既に工業的実用化に成功しており、さらなる発展が期待されている。本稿では、第一回で紹介した通電支援焼結のうち、パルス通電加圧焼結(spark plasma sintering, SPS または pulse electric current sintering, PECS)と電場支援焼結・フラッシュ焼結を中心に、その焼結技術の特徴とメカニズムを概観する。

### 4・1 パルス通電加圧焼結(SPS)

#### 4・1・1 焼結技術の概要と焼結パラメータ

図1.5に示した通り、SPS装置はホットプレス(hot pressing)と同様にチャンバーと加圧システムから構成されるが、加圧治具は同時に真空チャンバー内での電極としても機能する。SPSでは通常、グラファイト製のダイスおよびパンチに原料粉末を封入し、真空中で圧縮応力が印加される。同時に、直流パルス電流がパンチを通してパンチ・ダイスおよび

粉末成形体に印加される<sup>(1)–(3)</sup>。SPSでパンチを通して印加される電圧および電流の値は、当然ながら焼結しようとする材料のサイズや材料物性、焼結条件に依存するが、概ね4~20 V, 500 A~40 kAの範囲である。

SPSではチャンバー内全体ではなく、ダイスとパンチのみが加熱される。加熱すべき領域の熱容量も相対的に小さいため、加熱・冷却速度は通常50~100°C/min、さらに数百°C/minという高速昇温・降温も可能である。またグラファイト製のダイスおよびパンチを用いているため、2000°Cという超高温で焼結を実施することもできる。ただしSPS中の温度を精度良く制御することは必ずしも容易ではない。その要因は、焼結中のダイス内の温度計測の困難さに起因する。現況、SPSの温度制御は、放射温度計によるダイスまたはパンチの表面温度に基づいて行うことが一般的である。

SPSでは昇温と同時に一軸の機械的圧力を加えることにより、ホットプレスおよび熱間等方圧加圧焼結(hot isostatic pressing, HIP)と同様の原理(2.4節参照)で高密度化が促進される。圧縮応力は通常20~100 MPaの範囲だが、SiC製ダイス等を用いることで、数百MPa~1 GPaの超高压の印加も実現できるようになっている。近年では、高密度の焼結体を得る上で、印加圧力も高度に制御すべき重要な制御パラメータとなっている<sup>(4)</sup>。

#### 4・1・2 SPSによる緻密化のメカニズム

SPSにおける緻密化プロセスは、通常焼結と同様に三段階に分けて考察されることが多い<sup>(4)</sup>。焼結の初期段階は原料粉末の充填、中期段階は原子拡散に起因するネック形成と粒界すべり、後期段階は主に粒界を通しての閉気孔の除去である。焼結中に印加される圧縮応力は、この第一段階での粉末充填だけでなく、HIPと同様に緻密化に対しても大きく寄

\* 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— Ⅳ. Development of Electric Current-assisted Sintering Techniques; 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  
2019年11月11日受理[doi:10.2320/materia.59.37]

与するとされる。

SPSの緻密化挙動は、ホットプレスやHIPと同様の緻密化速度式に基づいて解析することが可能である。SPSにおける電場ないし電流の主な目的は通常、ジュール加熱であるとされる。焼結の初期段階では、原料粉末の電気伝導率が低いため、粉末成形体よりも先に(通常グラファイト製の)パンチとダイスの温度が上昇する<sup>(5)</sup>。成形体の温度は、ダイスとパンチの温度上昇によって加熱される。粉末成形体の温度上昇に伴い、成形体を流れる電流値(電気伝導率)が増加し、ジュール加熱による温度上昇によって焼結緻密化が進行すると考えられる<sup>(5)</sup>。

ここでSPSの高密度化プロセスの速度論的解析の例を挙げておく<sup>(6)</sup>。外部負荷の有無にかかわらず、焼結中の物質移動は、高温クリープ変形で発生する物質移動と類似している。定常状態のクリープひずみ $\epsilon$ は、次の構成方程式で記述される。

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \dot{\epsilon} = A \frac{\phi \mu b}{kT} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^n \quad (1)$$

ここで $\dot{\epsilon}$ はクリープ速度、 $t$ は時間、 $A$ は定数、 $\phi$ は拡散係数、 $\mu$ は剛性率、 $b$ はバーガースベクトル、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度、 $G$ は粒径、 $\sigma$ は巨視的な印加応力、 $p$ および $n$ はそれぞれ粒径指数と応力指数である。ホットプレスにおける緻密化速度式を基に、SPSの後期過程における相対密度 $D$ の時間変化は次のように書かれる。

$$\frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = \frac{B \phi \mu_{\text{eff}} b}{kT} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu_{\text{eff}}}\right)^n \quad (2)$$

ここで $B$ は定数、 $\sigma_{\text{eff}}$ は粉末成形体の相対密度を考慮した粒子接触部の有効応力(2.4節、HIPでの隣接粒子間の接触部の有効圧縮圧力(式(2.6))と同様)、 $\mu_{\text{eff}}$ は粉末成形体の相対密度を考慮した有効剛性率である。焼結中の粉末成形体の空隙率を考慮して、式(2)は次のように書きかえられる。

$$\frac{1}{\mu_{\text{eff}}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K \frac{\exp(-Q_d/RT)}{T} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu_{\text{eff}}}\right)^n \quad (3)$$

ここで $K = B \phi \mu_{\text{eff}} / k$ は定数( $\phi_0$ は拡散係数の前指数項)、 $Q_d$ は緻密化の律速過程の活性化エネルギーである。導出の詳細は文献を参照されたい。式(3)から、パラメータ $p$ 、 $n$ 、および $Q_d$ はSPSにおける粉末成形体の焼結緻密化のメカニズムによって決まる値であり、実験的に求めることができる。例えば、原子拡散によって緻密化が進行する場合、緻密化速度は有効圧縮応力に比例し、応力指数 $n=1$ となる。このとき、緻密化速度の活性化エネルギーは粒界拡散や体拡散といった律速する拡散経路の活性化エネルギーを反映した値となる。温度が上昇すると、塑性変形(べき乗則クリープ)が緻密化に寄与する可能性があり、このとき応力指数は3以上の値を取るとされる。

例えばBernard-Grangerら<sup>(6)</sup>によれば、3 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 安定化正方晶  $\text{ZrO}_2$ 多結晶体(3Y-TZP)において上述の解析を行った結果、焼結温度が比較的低い場合にはホットプレスと同様に拡散による緻密化機構が主体であり、また焼結温度域が $950^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ では応力指数2と見積もられ、界面反応律

速の粒界すべり( $\text{Zr}^{4+}$ または $\text{Y}^{3+}$ カチオンの体拡散が、粒界・粒子表面における点欠陥生成反応等により制限される)によって進行するとされた。さらに $1050^\circ\text{C} \sim 1125^\circ\text{C}$ の高温領域では、応力指数は2.9~4.8と大きくなり、転位の上昇運動が律速する高温塑性変形(転位クリープ)によって緻密化が進行するとされた。

以上のように、SPSの緻密化挙動は、ホットプレスやHIPと同様の緻密化速度式による解析が可能である。見方を変えれば、応力印加の効果を除くと、電場ないし電流印加による付加的な緻密化への効果は大きくはないと考えることもできる。実際、森田ら<sup>(7)</sup>は、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ の焼結における通電効果の有無を検討するため、同じ昇温および印加応力条件でホットプレス焼結とSPS焼結を実施し、その緻密化挙動を比較した。その結果、SPS、ホットプレスのいずれの緻密化曲線もほぼ重なることが分かった。この結果は、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ の焼結緻密化において通電はジュール加熱以外の付加的な効果は持たないことを示唆するように思われる。一方、著者らの研究によれば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ではむしろ有意な通電効果が認められており、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ のSPS中の粒成長が通常焼結比べて大幅に加速されていること、また電子エネルギー損失分光法(EELS)分析により、SPSによって得られた $\text{Y}_2\text{O}_3$ 緻密体は真空中または空気中で焼結された $\text{Y}_2\text{O}_3$ と比較して還元状態にあることが報告されている<sup>(8)</sup>。さらにホットプレスとSPSを比べてみると、図4.1に示すように $\text{Y}_2\text{O}_3$ ではホットプレスと比べてSPSの方がより速い緻密化速度および相対密度を得た。これらの結果は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ において通電はジュール加熱以外の緻密化促進効果を持つことを示唆している。すなわち、パルス通電加圧焼結における電場ないし電流の役割

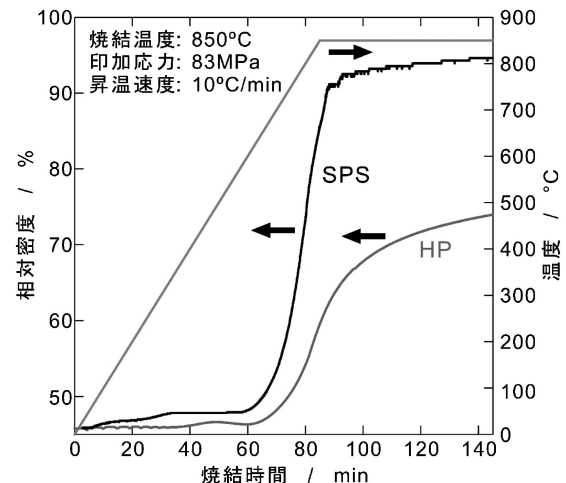


図4.1  $\text{Y}_2\text{O}_3$ における、パルス通電加圧焼結(SPS)とホットプレスとで焼結した場合の緻密化曲線の比較。SPS、ホットプレスともに焼結温度は $850^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、印加圧力 $83\text{MPa}$ とした。炉内温度(右縦軸)を併せて示す。SPSの方が、緻密化開始温度、緻密化速度、最終到達密度のいずれもホットプレスよりも上回る事が分かる。

は、材料の誘電率や伝導キャリア等によっても変化する可能性があり、今後のさらなる研究とメカニズムの解明が俟たれる。

#### 4・1・3 SPS における昇温速度の影響

SPS における急速昇温は、材料の焼結を促進する上で有利な点であるとされている<sup>(9)</sup>が、高速昇温が焼結体の最終密度の向上や組織の微細化に常に有効であるとは限らないことを示すデータも数多く示されている。SPS において、昇温速度が及ぼす焼結体の微細組織および材料特性への影響についてはまだ明らかになっていない点も多々あるが、今後の重要な研究課題の一つとして本稿に現況をまとめておく。

SPS における焼結条件と焼結体の微細組織との関係は、特に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多結晶において多数報告がなされている。例えば Shen らは<sup>(10)</sup>、SPS による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の焼結において、焼結温度や焼結温度保持時間、焼結温度までの昇温速度、圧縮応力、電流波形といった様々な焼結条件下での焼結緻密化や粒成長挙動への影響を系統的に調査した。Shen らによれば、昇温速度  $50\sim 350^\circ\text{C}/\text{min}$  では相対密度 99% 以上の緻密な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  焼結体が得られたが、それ以上の昇温速度では焼結体の最終密度はむしろ減少に転じるという、通常考えられている昇温速度の効果とは異なる結果が得られた(図4.2)。例えば昇温速度  $600^\circ\text{C}/\text{min}$  の場合、焼結温度  $1400^\circ\text{C}$  では相対密度は 99% から 90% まで減少していた。一方、昇温速度の増加と共に焼結体の平均粒径は(通常考えられている通り)減少していた。昇温速度の上昇は焼結中の粒成長の抑制には効果があるものの、焼結体の相対密度の向上には必ずしも反映されない模様である。

実際、緻密な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多結晶を得るにはむしろ低い昇温速度の方が有効であることが他の報告でも指摘されており、とりわけ微細結晶粒からなる透明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多結晶を得るのには、

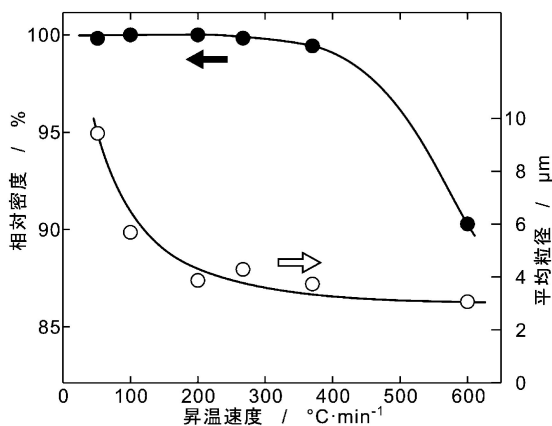


図4.2 様々な条件下でのSPSにより得られた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体における相対密度(左縦軸, 黒丸)および平均粒径(右縦軸, 白丸)の昇温速度依存性<sup>(10)</sup>。昇温速度  $50\sim 350^\circ\text{C}/\text{min}$  では相対密度99%以上の緻密な $\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体が得られたが、それ以上の昇温速度では焼結体の最終密度はむしろ減少に転じている。

昇温速度を低く抑えることが非常に有効であることが明らかとなっている。Kim らは、SPS での昇温速度について  $2\sim 100^\circ\text{C}/\text{min}$  の範囲で実験を行い、昇温速度を遅くするほど焼結体の平均粒径と残留気孔率を抑制すると共に、焼結体の光透過率を向上することを示した<sup>(11)</sup>。昇温速度低減の効果は、特に  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  以下で顕著であった。従来、多結晶体の透光性を低減させる主要因(光の散乱源)の一つとして粒界の存在が挙げられ、焼結体の粒成長を促進し単位体積当たりの粒界面積を減少させることが焼結体の透光性向上のための常套手段であった。Kim らの報告は、SPS の昇温速度低減により焼結体の粒成長抑制と透光性向上を両立させるという、二重の意味で従来の知見を覆す結果となっていることは非常に興味深い。

結晶粒の微細化および到達密度の向上を図る上で、SPS での昇温速度が遅い方がむしろ有効であることは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  だけでなく、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ <sup>(12)</sup> や  $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>(13)</sup> でも報告されている。SPS における昇温速度の低減が緻密化に有効であるという理由については明確にはなっていないが、Kim らは速やかな昇温を目的として比較的大きな電流を流した場合、材料内部の点欠陥生成が促進され、粒界ないし粒内の残留ポアとなって緻密化を妨げる可能性を指摘している<sup>(14)</sup>。

#### 4・2 電場支援焼結

電場支援焼結(electric field-assisted sintering technique; FAST)は、1.2.3節で述べたように、セラミックスの粉末成形体に、数  $\text{V}/\text{cm}$ ~数十  $\text{V}/\text{cm}$  の一定の電場を印加しながら昇温するという手法であり<sup>(15)</sup>、電場印加によって緻密化が促進される効果が幾つかのセラミックス材料において認められている。パルス通電加圧焼結とは違って無加圧焼結であり、また伝導体のダイス・パンチを用いず直接試料に電場を印加するため、材料の電気伝導率に従って限られた電流値しか流れないことから、電場の効果が支配的であると考えられる。

Ghosh らは、焼結鍛造により得られた 3Y-TZP に  $1300^\circ\text{C} \times 10\text{h}$  の熱処理を施す実験において、 $4\text{V}/\text{cm}$  の弱い直流電場を印加すると、電場無印加の場合と比べて熱処理後の平均粒径が 20% ほど低減することを報告した<sup>(16)</sup>。さらに  $20\text{V}/\text{cm}$  の直流電場下におかれた 3Y-TZP の粉末成形体を一定速度で昇温した場合、緻密化曲線が低温側にシフトすることが Yang らによって初めて示された<sup>(17)</sup>。

Yang らは、SiC 製治具に懸吊したドッグボーン形状の 3Y-TZP 粉末成形体に Pt 線電極を取り付け、大気炉内で昇温速度  $11^\circ\text{C}/\text{min}$  にて  $1500^\circ\text{C}$  まで昇温し、直流  $20\text{V}/\text{cm}$  の電場印加または無印加(通常は無加圧焼結)とで緻密化挙動を比較した。図4.3に、Yang らによる電場無印加および印加下での 3Y-TZP の緻密化曲線を示す<sup>(17)</sup>。直流電場の印加により、緻密化曲線が低温側に  $60^\circ\text{C}$  ほどシフトしていることが分かる。通電試料における電気伝導率は通常の TZP におけるイオン伝導率と一致しており、ジュール加熱による温度上

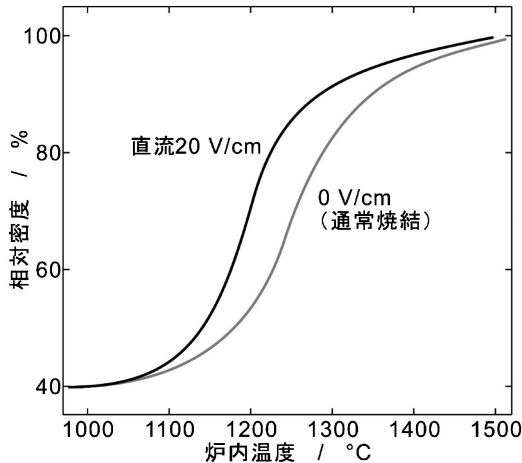


図4.3 20 V/cmの直流電場印加および無印加(すなわち通常の無加圧焼結)での3 mol%  $Y_2O_3$ 安定化正方形  $ZrO_2$ 多結晶体(3Y-TZP)の緻密化曲線<sup>(17)</sup>. 電場緻密化が昇温速度は11°C/minであった.

昇は10°C以下であると見積もられた. また, 電場印加下で得られた焼結体では, 通常の焼結体と比べて平均粒径が6割程度にまで微細になっていたという. このことから, 電場印加による焼結緻密化速度の上昇は, 粒成長の抑制に起因するとされた.

このように電場支援焼結は焼結緻密化をより低温で促進する効果があり, TZP以外にも  $Y_2O_3$ <sup>(18)</sup> や  $TiO_2$ <sup>(19)</sup>,  $BaTiO_3$ <sup>(20)</sup> 等で確認されている. ただし電場支援焼結に関しては, パルス通電加圧焼結や後述するフラッシュ焼結に比べて報告例は限られており, 現象の理解もまだ十分進んでいない. しかしながら, 電場支援焼結は微細組織および緻密化に対して興味深い効果をもたらすものであり, 今後の研究進展が望まれる.

### 4.3 フラッシュ焼結

#### 4.3.1 フラッシュ現象

フラッシュ焼結は Raj らの研究グループによって2010年に発表された焼結法である<sup>(21)</sup>. 彼らの最初の報告では3Y-TZPを対象としており, 例えば120 V/cmの直流電場を印加した場合, 大気中無加圧下850°Cにおいて緻密化が開始し, 僅か5秒で相対密度95%以上の緻密体を得られたとしている. 3Y-TZPの一般的な焼結条件が1400°C~1500°Cにおいて数時間要することを考えると, 直流電場の印加により焼結緻密化が低温・短時間で進むことが分かる. このような特長から, フラッシュ焼結は新たな省エネルギープロセスとして注目を集めた. Raj らの報告以降, フラッシュ焼結は種々のセラミックスで発現することが報告され, 現在では高純度  $Al_2O_3$ を除く主要な酸化物および,  $SiC$ <sup>(22)</sup>や  $Sb_2Te_3$ <sup>(23)</sup>など一部の非酸化物において, その焼結緻密化の低温・高速化が確認されている.

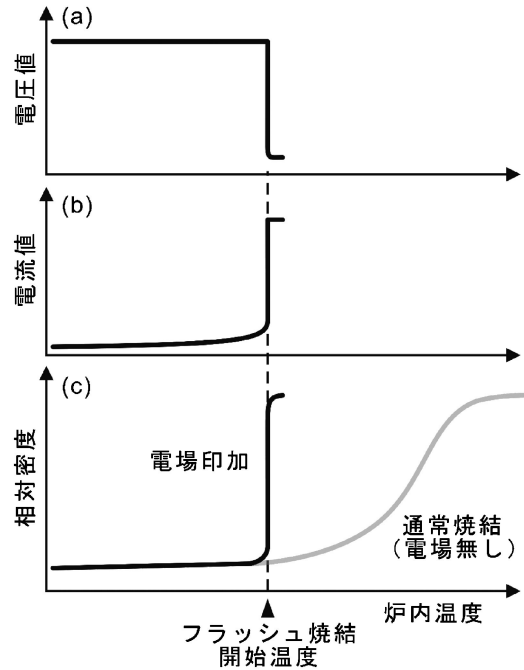


図4.4 セラミックス粉末成形体に一定の直流ないし交流電場を印加しながら, 一定の昇温速度で炉内温度を上昇させた場合の, 炉内温度に対する(a)電圧, (b)電流, および(c)相対密度(緻密化曲線)の模式図.

装置の構成としては, 通常の高温炉においてPt線を介して粉末成形体に通電するタイプ(図1.7), また熱膨張計に電極用のPt線を導入して試料への通電を可能としたタイプ<sup>(24)</sup>が使われている. フラッシュ焼結において, セラミックス粉末成形体に一定の直流ないし交流電場を印加しながら, 一定の昇温速度で炉内温度を上昇させた場合の, 炉内温度に対する(a)電圧, (b)電流, および(c)相対密度(緻密化曲線)をそれぞれ模式的に図4.4に示す. 一定電圧を粉末成形体に印加し炉内温度を一定速度で上昇させると, 試料の電気伝導率は温度上昇とともに増加し, 電流値は徐々に上昇する. あるしきい値を超えた電圧を印加している場合, 臨界温度に達すると試料を流れる電流値(電気伝導率)が通常温度依存性から逸脱して急激に上昇する. この強電場印加下での電気伝導率ないし電流値の急激な増加はflash eventと呼ばれることが多いが, 本稿ではフラッシュ現象と呼ぶことにする. このフラッシュ現象の開始と同時に, フラッシュ焼結が発生する. 粉末成形体に電力を供給する電源の出力には限界があるので, 通常, フラッシュ現象の開始と同時に, 電源の制御を電圧一定制御から電流一定制御に切り替える. すなわち, フラッシュ焼結開始後から電流値を一定値に保つ制御に切り替えるため, 印加電圧は初期値から低下する.

図4.5に, 著者らの報告した  $Y_2O_3$ における直流電場下でのフラッシュ焼結実験の結果を示す<sup>(18)</sup>. 図4.5(a)は各電場下での緻密化曲線, (b)は試料に投入された電力をプロットしている.  $Y_2O_3$ は難焼結性材料の一つであり, 一般的な焼結法で緻密体を得るためには, 1600°C以上の焼結温度で数

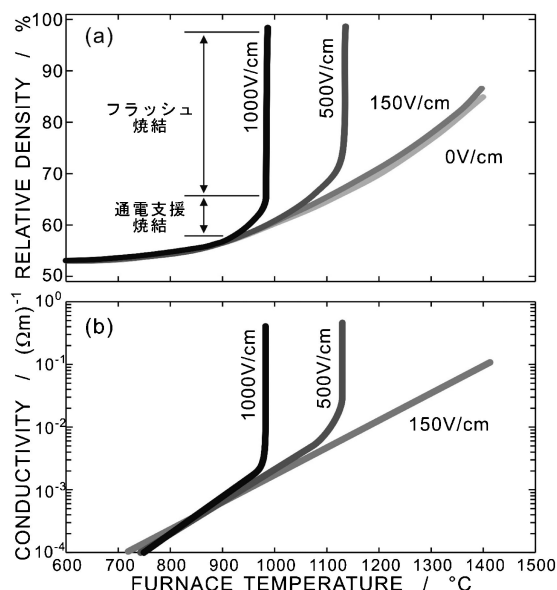


図4.5  $Y_2O_3$ における各直流電場下での(a)緻密化曲線および(b)試料に投入された電力と炉内温度に対してプロットした。昇温速度は $10^\circ C/min$ であった。500 V/cm, 1000 V/cmの電場印加により、徐々に緻密化が促進される電場支援焼結(FAST)が現れたのち、急激に緻密化が進むフラッシュ焼結が認められた。

時間保持をする必要がある。150 V/cmの直流電場を印加しても、緻密化挙動に目立った変化は認められない。これに対し、500もしくは1000 V/cmの直流電場の印加により緻密化が促進されており、徐々に緻密化が促進されるFASTの影響を示した後に、フラッシュ焼結が現れた。電場強度を増加するにしたがい、緻密化開始温度は低温側へと移動しており、例えば1000 V/cmの条件では約 $980^\circ C$ で約96%の最終密度が得られている。これは大気中、無加圧条件での通常焼結と比べても、 $600^\circ C$ 以上の焼結温度の低減と数時間以上の焼結時間短縮に繋がる。高電場印加下で、緻密化速度の増加と同時に、電力値も急激に増加しており、確かにフラッシュ現象が起きていることが確認できた。

#### 4・3・2 フラッシュ焼結のメカニズム

フラッシュ焼結においては、常に図4.4(b)に示したような電流ないし投入電力の上昇を伴うことから、急峻な緻密化速度の増加には試料への通電に起因するジュール熱が支配的に寄与していると結論する報告が多い。Toddらは、通電による温度と電気伝導率の上昇に関して有限要素法による解析を行い、フラッシュ現象が熱暴走、すなわちジュール熱による試料温度上昇とそれに伴う電気伝導率の増加との雪崩効果に起因するものと結論付けた<sup>(25)</sup>。実際、フラッシュ焼結中のジュール熱に起因して、試料温度が炉内温度から大きく逸脱して上昇する様子が、放射温度計による計測<sup>(18)</sup>やその場合X線回折法<sup>(26)</sup>により確かめられており、フラッシュ焼結のメカニズムとして熱暴走説を支持する報告が大半を占める。一

方、Rajは既報のTZPや $Al_2O_3$ -TZPコンポジットにおけるフラッシュ焼結のデータについて、熱収支に関する解析を行い、殆どのケースで熱暴走が起こりえないこと、すなわちフラッシュ焼結がジュール熱の効果だけでは説明できないと結論付けている<sup>(27)</sup>。ジュール加熱の寄与を巡り異なる見解が出てきていることの要因の一つは、フラッシュ焼結が極めて短時間の内に起こる非定常な現象であり、材料の局所的な温度や物質輸送を定量的に評価することが極めて困難であることにある。緻密化には特に粒子表面や粒界といった局所領域での物質輸送が主体的に関わっていることから、マクロな緻密化挙動からのみではフラッシュ現象の素過程を捉えることは困難であろう。そこで注目されるのが、フラッシュ焼結に付随して起こる、相変態をはじめとする特異な現象の発現である。

#### 4・3・3 フラッシュ焼結に伴う諸現象

上述のその場合X線回折実験では、フラッシュ焼結中の3Y-TZPの結晶構造変化が調べられた<sup>(26)</sup>。炉温 $1000^\circ C$ において100 V/cm ( $105 mA/mm^2$ )の直流電場を印加すると、この温度での安定相である正方晶に加えて、高温安定相である擬立方晶(pseudo-cubic phase)が現れた。この擬立方晶は電場を除去すると消失してしまう。このとき、試料に接触させたPt薄膜の格子定数から算出された試料温度は $1290^\circ C$ であった。一方、電場を印加しない3Y-TZPにおいては、 $1400^\circ C$ でも立方晶の出現は確認されなかった。すなわち、フラッシュ状態において生じた立方晶は、試料温度上昇の効果では説明できないことになる。

$ZrO_2$ の相変態挙動が関連する興味深い成果としては、この他にフラッシュ焼結による単斜晶 $ZrO_2$ 多結晶体の固相化<sup>(24)(28)</sup>が挙げられる。 $ZrO_2$ は本来、約 $1000^\circ C$ 以下で単斜相が安定であり、 $ZrO_2$ セラミックスの通常の焼結温度である $1400^\circ C$ 以上では正方晶や立方晶が安定相となる。安定化剤を含まない $ZrO_2$ を高温で緻密化させても、降温時に $1000^\circ C$ 近辺で起こる正方晶から単斜相への相変態は単位胞の体積膨張を伴うため、内部応力によって焼結体は破碎してしまう。これに対し、175 V/cmの直流電場を用いて $1350^\circ C$ でフラッシュ焼結させると、室温まで降温しても破壊させずに単斜晶 $ZrO_2$ 多結晶体を得ることができた。フラッシュ焼結後の無添加 $ZrO_2$ の微細組織からは、フラッシュ焼結に伴う酸素空孔濃度の上昇および強電場下での強制的な酸素イオン伝導が示唆されている。

さらに、Y-TZPや $Y_2O_3$ 、 $BaTiO_3$ 多結晶においても、フラッシュ焼結により緻密化させた材料は強還元状態になることが指摘されている。例えば、フラッシュ焼結により緻密化された $BaTiO_3$ 多結晶体において、粒内と比して粒界が還元状態に類似の電子状態になっていることが電子エネルギー損失分光法(EELS)により示された<sup>(29)</sup>。同様の結果は $Y_2O_3$ でも見出されている<sup>(18)</sup>。さらに、フラッシュ焼結により、Y-TZPにおける過剰酸素イオン空孔が安定化され、大気中にもかかわらず $ZrO_2$ が窒化されることが明らかとなった<sup>(30)</sup>。強電場下で非平衡状態での量を越えた濃度の酸素イオン空孔

が導入されたことを強く示唆する。この他、フラッシュ焼結によって二粒子粒界面に非平衡結晶相が析出するという報告も存在する。著者らは、BaTiO<sub>3</sub>のフラッシュ焼結において過剰な電流を流すと、電流が集中する箇所粒界面が析出することをTEMにより確認した<sup>(31)</sup>。結晶構造と化学組成を定量評価したところ、この粒界面はBaO-TiO<sub>2</sub>系平衡状態図上には存在しない非平衡もしくは準安定相であると結論付けられた。

最近、フラッシュ焼結により、添加元素に依らない蛍光体の作製が相次いで報告された<sup>(32)(33)</sup>。交流電場を用いたフラッシュ焼結により、無添加Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>緻密焼結体は紫外光(254 nm)下で411 nmにピークを持つ蛍光発光を示すことが分かった(図4.6)<sup>(32)</sup>。さらに1 mol%のSi<sup>4+</sup>を添加したY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のフラッシュ焼結体は、より強い蛍光発光を示した。ただし、蛍光発光および励起スペクトルにおけるピーク波長は、Si<sup>4+</sup>の有無に関わらず変化はなかった。同じ原料粉末を用い、通常の大気中無加圧焼結により作製された無添加Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および1 mol%Si<sup>4+</sup>添加Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>緻密多結晶体では蛍光発光を示さなかったことから、原料粉末に含まれる不純物が発光中心になっているとは考えられない。こうした結果から、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の蛍光発光は原料に含まれる不純物や添加したSi<sup>4+</sup>自体ではなく、フラッシュ焼結および電場下でのSi<sup>4+</sup>添加によってバンドギャップ内に導入された、何らかの欠陥準位の生成に起因することが示唆された。また、3Y-TZPを交流電場の印加によりフラッシュ焼結した場合も、245 nmの紫外光の下で青色の蛍光を発することが明らかになった<sup>(33)</sup>。TZPにおいても、通常の焼結によって緻密化された焼結体では蛍光発光は得られず、電場ないし電流の働きによって蛍光特性が

得られたと考えられる。さらに、フラッシュ焼結の持続時間を長くすると、蛍光発光の強度が増した。こうした蛍光発光は、やはりY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合と同様、フラッシュ焼結のプロセスにおいて導入された何らかの欠陥準位に起因すると考えられる。

以上述べたように、フラッシュ現象を経ることで平衡状態では起こりえない原子欠陥の導入や非平衡または準安定相の生成が報告されるようになった。これらの事実、フラッシュ焼結においてはジュール加熱だけでなく強電場下での非平衡な点欠陥構造や物質輸送が実現することを示唆しており、これをフラッシュ現象ならびにフラッシュ焼結の起源と結びつけることは突飛な発想ではないであろう。例えばフラッシュ現象の発生条件と、点欠陥濃度や電気伝導度の急激な上昇との関連性などに興味を持たれる。現況、フラッシュ焼結により均一・高密度の焼結体を得るための手法は必ずしも確立していないが、印加する強電場として交流電場を用いることで、より簡便に均一且つ高密度の焼結体を得られるという報告が現れ始めている。著者らの報告でも、交流電場の利用が均一な焼結体の組織形成に有効であることが示されている<sup>(32)(33)</sup>。確かに直流電場よりも交流電場を印加する方が、焼結体において均一な微細組織を得ることが容易であることは想像に難くない。併せて、例えばフラッシュ焼結によってのみ実現しうる材料特性発現が可能になれば、フラッシュ焼結技術への関心は今後さらに高まるであろう。

#### 4・4 通電支援焼結の今後の展望

SPSは製造できる部材サイズの制約など問題点が指摘されながらも、SPSでしか実現が困難な材料—例えばハインダーレスWC系超硬材料など—を中心に、既に実用化が始まっている。これは従来からの焼結理論・経験に加えて、SPS実験装置の普及や数多くの基礎研究など産学の長年の努力が積み重なって到達し得たものであろう。フラッシュ焼結については最初の報告から約10年が経過したが、4.3.3で見たように、未だに新たな現象や微細構造の発現が報告されており、学術的にも工業的にもまだまだ萌芽段階であると考えられる。FASTやフラッシュ焼結においても、SPSと同様に焼結体の均質化や大型化など問題は山積しているが、焼結技術・装置の開発・向上だけでなく緻密化機構の解明、さらにSPSと同様にフラッシュ焼結でしか実現しない材料の製造技術の確立などが進めば、一層の学問展開が進むであろう。

焼結は長い年月をかけて基礎理論が構築され、とりわけセラミックスの基本的な製造技術として広く普及しているが、通電支援焼結をはじめ未だに新たな学術的萌芽が見出され続けており、学術的のみならず工業的にも解明すべき点は多い。今後の当該分野のさらなる発展を祈念して、本講義ノートの締めくくりとしたい。

最後になったが、本講義ノートの執筆にあたり、目 義雄博士、平賀啓二郎博士、金炳男博士、森田孝治博士(物質・

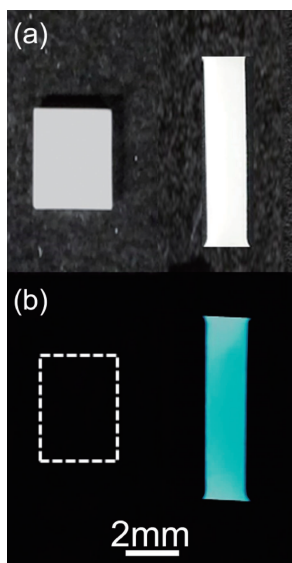


図4.6 大気中での通常の無加圧焼結(左)およびフラッシュ焼結(右)により得られたY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>緻密体の(a)自然光および(b)紫外光(254 nm)下での試料外観写真<sup>(32)</sup>。フラッシュ焼結体は青白い蛍光発光を示したが、通常焼結体では蛍光発光は認められなかった。(オンラインカラー)



材料研究機構), 曾我公平教授(東京理科大学), 山本剛久教授(名古屋大学), Rishi Raj 教授(Colorado University Boulder)らとの共同研究により得られた多くの知見が礎となった。また, 本稿で紹介したフラッシュ焼結に関する知見の一部は, 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)」の支援によって得られた。この場を借りて謝意を表する。

(完)

## 文 献

- (1) M. Tokita: J. Soc. Powder Tech. Japan, **30**(1993), 790.  
 (2) N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondoh, M. Kawahara and M. Tokita: J. Ceram. Soc. Japan, **103**(1995), 740.  
 (3) D. S. Perera, M. Tokita and S. Moricca: J. Eur. Ceram. Soc., **18**(1998), 401.  
 (4) L. Q. An, A. Ito and T. Goto: J. Eur. Ceram. Soc., **31**(2011), 1597.  
 (5) U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay and Z. A. Munir: Mater. Sci. Eng. A, **394**(2005), 139.  
 (6) G. Bernard-Granger and C. Guizard: Acta Mater., **55**(2007), 3493.  
 (7) 森田孝治: まてりあ, **53**(2014), 3-10.  
 (8) H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Yamanaka, K. Soga and T. Yamamoto: J. Am. Ceram. Soc., **94**(2011), 3301.  
 (9) M. Tokita: Ceramics Japan, **49**(2014), 91. (in Japanese)  
 (10) Z. J. Shen, M. Johnson, Z. Zhao and M. Nygren: J. Am. Ceram. Soc., **85**(2002), 1921.  
 (11) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita and H. Yoshida: Scr. Mater., **57**(2007), 607.  
 (12) K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga and H. Yoshida: Scr. Mater., **58**(2008), 1114-1117.  
 (13) H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, M. Kodo, K. Soga and T. Yamamoto: J. Am. Ceram. Soc., **91**(2008), 1707-1710.  
 (14) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, T. Miyazaki and Y. Kagawa: Acta Mater., **57**(2009), 1319.  
 (15) R. Raj, M. Cologna and J. S. C. Francis: J. Am. Ceram. Soc., **94**(2011), 1941-1965.  
 (16) S. Ghosh, A. H. Chokshi, P. Lee and R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., **92**(2009), 1856-1859.  
 (17) D. Yang, R. Raj and H. Conrad: J. Am. Ceram. Soc., **93**(2010), 2935-2937.  
 (18) H. Yoshida, Y. Sakka, T. Yamamoto, J.-M. Lebrun and R. Raj: J. Eur. Ceram. Soc., **34**(2014), 991-1000.  
 (19) S. K. Jha and R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., **97**(2014), 527-534.  
 (20) J.-C. M'Peko, J. S. C. Francis and R. Raj: J. Eur. Ceram. Soc., **34**(2014), 3655-3660.  
 (21) M. Cologna, B. Rashkova and R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., **93**(2010), 3556-3559.  
 (22) E. Zapata-Solvas, S. Bonilla, P. R. Wilshaw and R. I. Todd: J. Eur. Ceram. Soc., **33**(2013), 2811-2816.  
 (23) M. Mikami, Y. Kinemuchi, K. Kubo, N. Uchiyama, H. Miyazaki and Y. Nishino: J. Appl. Phys., **124**(2018), 105104.  
 (24) N. Morisaki, H. Yoshida, T. Tokunaga, K. Sasaki and T. Yamamoto: J. Am. Ceram. Soc., **100**(2017), 3851-3857.  
 (25) R. I. Todd, E. Zapata-Solvas, R. S. Bonilla, T. Sneddon and P. R. Wilshaw: J. Eur. Ceram. Soc., **35**(2015), 1865-1877.  
 (26) J. M. Lebrun, T. G. Morrissey, J. S. C. Francis, K. C. Seymour, W. M. Kriven and R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., **98**(2015), 1493-1497.  
 (27) R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., **99**(2016), 3226-3232.  
 (28) 山本剛久, 吉田英弘: まてりあ, **57**(2018), 373-380.  
 (29) Y. Nakagawa, H. Yoshida, A. Uehashi, T. Tokunaga, K. Sasaki and T. Yamamoto: J. Am. Ceram. Soc., **100**(2017), 3843-3850.  
 (30) N. Morisaki, H. Yoshida, K. Matsui, T. Tokunaga, K. Sasaki and T. Yamamoto: Appl. Phys. Lett., **109**(2016), 083104.  
 (31) H. Yoshida, A. Uehashi, T. Tokunaga, K. Sasaki and T. Yamamoto: J. Ceram. Soc. Japan, **124**(2016), 388-392.  
 (32) K. Nambu, H. Hayasaka, T. Yamamoto and H. Yoshida: Appl. Phys. Express, **12**(2019), 075504.  
 (33) Y. Yamashita, T. Kurachi, T. Tokunaga, H. Yoshida and T. Yamamoto: J. Ceram. Soc. Japan, **127**(2019), 849-851.



吉田英弘

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 1997年 東京大学大学院工学系研究科修士課程修了  
 2001年 博士号取得(論文博士(工学), 東京大学)  
 1999年~2004年 東京大学大学院新領域創成科学研究科・助手  
 2004年~2019年 物質・材料研究機構・研究員  
 2019年~現職  
 専門分野: セラミック材料学  
 ©構造・機能セラミックの微細組織制御と特性向上に関する研究に従事。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★