

セラミックスにおける 強電界ナノダイナミクス

吉田英弘^{*} 増田紘士²⁾ 森田孝治^{**} 山本剛久^{***}

1. はじめに

セラミックス材料における組織配向や焼結緻密化、塑性変形といった物質輸送現象もしくは動的挙動において、外部から印加される電磁場の影響が少なからず存在することは以前から知られていた。近年、電場の働きを利用した焼結、特にフラッシュ焼結のような拡散物質輸送の劇的な加速が見いだされるに至り、強電場を利用したセラミックスプロセスに高い関心が寄せられるようになった。我々のグループでは、フラッシュ焼結を端緒として強電場下における物質輸送現象についての研究を進めてきた。その結果、強電場下でのセラミックスの特異な物質輸送の背後には、粒界・界面等の局所領域における動的挙動の励起現象を考える必要があるとの結論に至った。そこで我々は、ナノスケール動的挙動の理解と力学特性発現機構の解明に関する研究プロジェクトの一環として、強電界ナノダイナミクスの概念を提唱し、セラミックスにおける新たなマクロ力学応答を発現させるための学理構築を目指す研究に着手した。2020年初頭からの感染症の影響は研究活動を大幅に制限し、ご紹介できる研究成果も十分に揃っていないとは言い難い状況であるものの、本研究を提案した経緯を解説することには一定の意義があると考え、本稿の筆を執った次第である。

2. 電場ないし電流によるセラミックス焼結の促進効果

(1) 電場支援焼結

セラミックスの焼結緻密化の分野では、従来の常圧焼結や加圧焼結に加え、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・普及した⁽¹⁾。セラミックスの粉末成形体に対し電場ないし電流を印加することにより、焼結緻密化はより低温・高速で起こる傾向にある。特に、パルス通電加圧焼結 (spark plasma sintering, SPS または pulse electric current sintering, PECS) では、未だに焼結緻密化のメカニズムについて不明な点が多いものの、通常の焼結技術では必ずしも製造が容易でなかった難焼結性材料の緻密化や透明体の創製が多数報告されるようになっている。

SPS では電気伝導性材料 (多くはグラファイト製) ダイスとパンチを介して粉末成形体が通電加熱され、昇温と同時に一軸の機械的圧力を加えるが、これに対して、粉末成形体に加圧せず、単に電場を直接印加することで焼結性を高める手法が電場支援焼結 (electric field-assisted sintering technique; FAST) と呼ばれるものである。これは SPS における圧縮応力を廃したものとみなすこともできよう。例えば 20 V/cm の直流電場下におかれた 3 mol% Y_2O_3 安定化正方晶 ZrO_2 多結晶体 (3 mol% Y_2O_3 -stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystal; 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 60°C ほどシフトすることが Yang らによって示されている⁽²⁾。この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ている。TZP 以外にも Y_2O_3 ⁽³⁾ や TiO_2 ⁽⁴⁾、 $BaTiO_3$ ⁽⁵⁾ 等で電場支援焼結が確認されている。この印加電場強度をさらに上昇させると、より劇的に緻密化が促進されるという現象が、次節で述べるフラッシュ焼結である。

(2) フラッシュ焼結

(a) フラッシュ焼結の概要

FAST で用いられるよりも高い電場をセラミックス粉末

* 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻; 1) 教授 2) 助教 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 工学部 4 号館)

** 物質・材料研究機構機能性材料研究拠点; 主席研究員

*** 名古屋大学大学院工学研究科材料デザイン工学専攻; 教授

Strong Field-induced Nanodynamics in Ceramics; Hidehiro Yoshida*, Hiroshi Masuda*, Koji Morita** and Takahisa Yamamoto***
(*Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo. **National Institute for Materials Science, Tsukuba. ***Department of Materials Design Innovation Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: ceramics, high temperature, diffusion, flash sintering, grain boundary

2020年10月8日受理 [doi:10.2320/materia.60.19]

成形体に印加し、これを昇温すると、ある臨界温度で急激な緻密化が始まり、5秒～60秒で緻密化が完了するという現象が Raj らのグループによって2010年に報告され、Raj らはこれをフラッシュ焼結と呼んだ⁽⁶⁾。例えば3Y-TZPにおいて、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%の緻密体を得られたとされている。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ている。現在では主要な酸化物および一部の非酸化物において、その焼結の低温化・高速化が確認されている。

フラッシュ焼結の特徴として、低温・高速緻密化ならびに、材料の電気伝導率の急激な上昇が挙げられる。図1に、3Y-TZP粉末成形体に一定の直流電場を印加しながら昇温速度10°C/min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示す(本図は文献(6)のデータを基に、筆者が改変したものである)。40 V/cmの直流電圧を印加した場合、炉内および試料温度の上昇と共に試料の電気伝導率がわずかに上昇し、併せて緻密化が促進される。これは上述のFASTに相当する。さらに120 V/cmの電場下で、臨界温度(850°C程度)に達すると、試料を流れる電流値(電気伝導率)が急激に上昇し、これと共に相対密度の急峻な増加が起こる。この強電場印加下での電気伝導率ないし電流値の急増はしばしば flash event と呼ばれており、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。もちろんこの電流・電圧制御は一例であり、例えば電流のより高度な制御による焼結性のさらなる向上なども研究されている。

(b) 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、図1(b)に示したような電流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。つまりフラッシュ焼結が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、すなわち熱暴走に起因するという考え方である⁽⁷⁾。一方、熱移動速度論的解析から、多くのフラッシュ焼結条件で熱暴走が起こりえないこと、すなわちフラッシュ焼結の現象がジュール熱の効果だけでは説明できないと結論付ける報告も存在しており⁽⁸⁾、未だ結論に至っていない。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。

例えばフラッシュ焼結中の3Y-TZPのその場X線回折実験⁽⁹⁾では、炉温1000°Cにおいて100 V/cm(105 mA/mm²)の直流電場を印加すると(通電の結果、試料温度は1290°Cにまで上昇する)、この試料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。一方、電場を印加しない3Y-TZPにおいては、1400°Cまで上昇させても立方晶の出現は確認されなかった。すなわち、フラッシュ現象に伴って生じた立方晶は、試料温度上昇の効果では説明できないことになる。またY₂O₃⁽³⁾やBaTiO₃⁽¹⁰⁾多結晶においては、フラッシュ焼結により緻密化させた材料が還元状態になることが電子エネルギー損失分光法(EELS)により示され、さらにフラッシュ現象下での電流条件によっては3Y-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ZrO₂が窒化されることが報告されている⁽¹¹⁾。

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。これらの事実は、フラッシュ焼結においてはジュール熱だけでなく強電場下での非平衡な点欠陥の生成、またそれに伴う物質輸送の促進が実現することを示唆している。

3. フラッシュ現象下での力学応答

(1) フラッシュ現象

フラッシュ焼結においては低温・高速緻密化現象に注目が集まりがちであるが、留意すべき点は、緻密多結晶体や単結

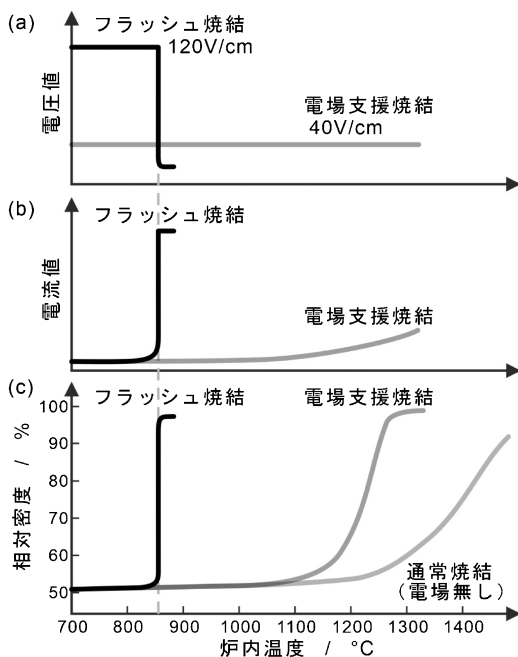


図1 文献(6)の結果を基に、模式的に描いた3Y-TZPにおけるFASTおよびフラッシュ焼結挙動。昇温速度10°C/minにおいて一定の直流電圧を印加した場合の(a)印加電圧、(b)試料を流れる電流および(c)緻密化曲線。

晶材料であってもフラッシュ現象が起こるといふ実験事実⁽¹²⁾⁽¹³⁾である。バルク材料に対して高電場を印加すると、臨界温度以上で材料の電気伝導率が急激に上昇することがZnOや8 mol%Y₂O₃安定化立方晶ZrO₂において報告されている。我々のグループでも3Y-TZP緻密体に対しフラッシュ現象の発現を確かめる実験を行った。大気中で焼結した3Y-TZP緻密体(平均粒径0.4 μm)を角柱状に研削加工して試験片とし、大気中、炉内温度800°Cにおいて直流電圧を印加した場合の電場強度と試料を流れる電流密度の時間変化を図2(a)に示す⁽¹⁴⁾。強電場を印加した直後から電流値が増加していき、20秒ほどで電源から供給する最大電流まで達しており(図中矢印)、フラッシュ現象が起きたことが確認された。設定された電流値に達したところで電圧制御から電流制御に切り替わるため、フラッシュ現象の発現後に電圧は低下している。この条件ではフラッシュ現象への遷移時間は約20秒で、その後は電流値・電圧値共にほぼ安定して持続していることが分かる。図2(b)には炉内温度800°Cまたは1000°Cにおける、印加電場強度に対するフラッシュ現象発

現への遷移時間をプロットした。電場強度が高いほど、また炉内温度が高いほどフラッシュ現象の発現までの遷移時間は短くなっており、核生成・成長モデルを想起させる挙動になっている。

こうして改めてフラッシュ現象について振り返ると、フラッシュ現象とは臨界電場・臨界温度において励起される電荷キャリア密度の上昇および原子拡散の加速とみなすことができると考えられる。電場が印加される材料が粉末成形体であれば、通常の焼結と同じく表面エネルギーと粒界エネルギーとの差を主な駆動力として焼結緻密化が進行する。焼結とは、それを担う物質輸送が何であれ粒界現象であり、速度論的には粒界拡散や表面拡散係数、空孔濃度や空孔形成エネルギー、また粒界・界面・表面エネルギーといった材料パラメーターによって決定される。強電場(ないし強電場下での電流)が、これらのパラメーターに対して影響を及ぼしていることは十分考えられることであろう。

(2) フラッシュ現象下でのセラミックスの塑性流動

ところで、セラミックスの焼結緻密化以外の高温における原子拡散現象として、高温変形または超塑性変形が挙げられよう。高強度構造セラミックス多結晶体においては、室温における転位の活動が限られているため塑性変形もごく僅かであるが、ある程度以上の高温であれば原子(イオン)拡散が十分促進されるため、拡散による物質輸送に起因した塑性変形が起こり得る。特に1 μmオーダー以下の微細結晶粒を有する構造セラミックス多結晶体は、粒界すべりを主体とした塑性流動を示すようになり、超塑性を発現する場合もあることが知られている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。セラミックスにおける粒界すべりのメカニズムについても結論に至っていないが、少なくとも律速過程は原子拡散であることは受け入れられていると考えて良いだろう。であれば、原子拡散が何らかの作用によって促進されることがあれば、粒界すべりに伴う多重点での応力集中はより速やかに緩和されるため、粒界すべり自体もより加速されることが期待される⁽¹⁷⁾。こうした背景から、フラッシュ現象を利用して拡散を促進させることができれば、例えば3Y-TZPにおける超塑性温度の低減および変形速度の加速が図られるものと我々は予想した。

そこで我々のグループでは、平均粒径0.4 μmの3Y-TZP緻密体を通常の大気中無加圧焼結により作製し、これに対してフラッシュ現象を起こさせながら高温機械試験を行うことで、炉内温度1000°C以下での高速塑性変形を目指した。図3(a)にフラッシュ現象下での引張試験の模式図を、また図3(b)に通常の(電場を印加しない)引張試験と、直流電場を印加してフラッシュ現象を起こした状態で引張試験を実施した場合の応力-ひずみ曲線をそれぞれ示す⁽¹⁴⁾。1000°C・1×10⁻³ s⁻¹の条件における通常(電場無印加)の高温引張試験では、3Y-TZPは200 MPa以上の変形応力を示して殆ど塑性変形を示さずに破断してしまう。一方、直流電場印加によりフラッシュ現象を起こした状態での引張り試験では、ひずみ速度2×10⁻³ s⁻¹、1000°Cの炉内温度でも20 MPa以下の

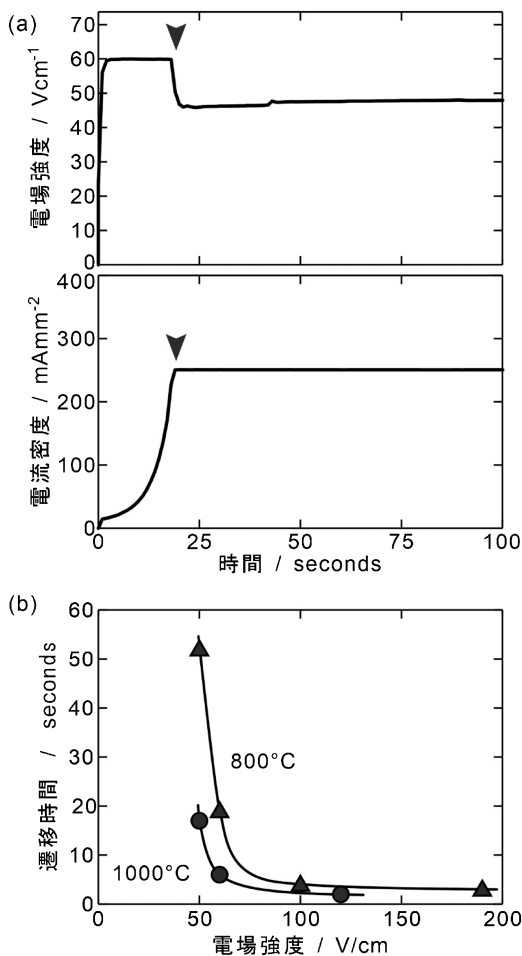


図2 (a) 3Y-TZP 緻密体(平均粒径0.4 μm)に対して、炉内温度800°Cにおいて直流電圧を印加した場合の電圧値と試料を流れる電流の時間変化。(b) 炉内温度800°Cまたは1000°Cにおける、3Y-TZP 緻密体での印加電場強度とフラッシュ現象発現までの遷移時間の関係。

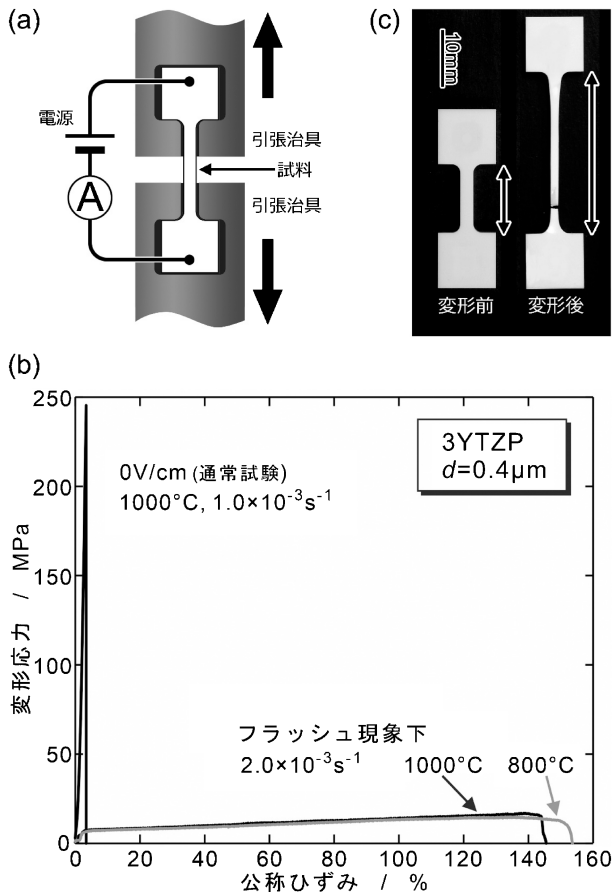


図3 (a) 通電引張試験の模式図および、(b) 平均粒径 $0.4\ \mu\text{m}$ の3Y-TZP緻密焼結体を試料とした通常の(電場を印加しない)引張試験と、同じ試料に対してフラッシュ現象下での引張試験を実施した場合の応力-ひずみ曲線を示す。初期ひずみ速度は $1.0 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ ないし $2.0 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ 、炉内温度は 1000°C ないし 800°C 。(c) $2.0 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ 、 1000°C でフラッシュ現象を起こした状態で引張試験を行った場合の破断後の試料外観写真。

変形応力で塑性変形が進行し、140%以上の破断伸び(公称ひずみ)を示すという、超塑性的な変形挙動が認められた。さらに炉内温度 800°C でも公称ひずみ150%以上の塑性変形を示した。図3(c)には、上述の 1000°C においてフラッシュ現象を起こしながら変形させた試料の外観写真も併せて示しているが、試験片のゲージ部がほぼ均一に変形していることが分かる。すなわち、フラッシュ現象の利用によって、従来よりも数百倍低い炉内温度と数十倍のひずみ速度であっても3Y-TZPの塑性流動が可能であることが初めて示された。

ここで、類似の現象として電気塑性(Electroplasticity)に関する既往研究について目を向けるべきであろう。構造セラミックスにおける高温変形、特に超塑性変形挙動に対する通電効果については、Conradらのグループが精力的に調査してきた⁽¹⁸⁾。例えば、初期ひずみ速度 $1.3 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ 、温度 $1450^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ における3Y-TZP(平均粒径 $0.4\ \mu\text{m}$)の引張変形挙動に及ぼす直流電場効果が調べられた。炉内温度 1450°C において、SiC製治具を介して $1\ \text{kV/cm}$ の電場が印加された場合、変形応力は約50~60%に、また破断伸び値

は約230%から約260%に上昇していた。彼らの実験では電場はSiC製治具を介して印加されているため、試料に印加された具体的な電場強度は不明であるが、電気回路から考えて恐らく試料に流れる電流は極力制限されていたものと推測される。すなわち、ここで見られた高温変形に及ぼす通電効果は、電場印加に起因するものと考えて良いだろう。Conradらは解析の結果、電場印加は点欠陥生成エネルギー低減ならびに動的粒成長抑制の効果があり、特にY-TZPの超塑性における変形応力の低下および延性の向上は後者が主要因であると結論づけている。この電場効果の起源に関する議論からは、FASTとの関連性が強く連想される。

一方、我々の実験では、フラッシュ現象下での3Y-TZPの破断延性には、フラッシュ現象時の制御電流値に強く依存していることも分かってきた⁽¹⁹⁾。フラッシュ現象下で電流値はほぼ任意の値を設定することができるが、強電流下では粒成長がかなり顕著となり、特にフラッシュ現象下での変形後には粒成長速度は非常に加速される。この粒成長促進効果はジュール熱に起因する試料温度の上昇だけでは説明できず⁽¹⁴⁾、フラッシュ現象下で原子拡散が促進されているという考察にも合致している。炉内温度を低温にしつつ、構造セラミックスの塑性変形を高速で実現することは実用的にも注目される一方で、ジュール熱を無視できないほどに電流を流すと電場ないし電流の及ぼす物質輸送への効果は解析し難くなる問題が生じる。そこで我々はフラッシュ現象下での3Y-TZPの三点曲げ試験に着手した。

(3) 強電界ナノダイナミクスへ

本節で示すように、曲げ試験であれば塑性変形を生じるための電流値を比較的抑制でき、ジュール熱を抑えつつ変形挙動を確認することが可能となる。図4(a)に、通電下での三点曲げ試験の様子を模式的に示す。引張試験と同じく平均粒径 $0.4\ \mu\text{m}$ の3Y-TZP緻密焼結体を作製し、この角柱状試験片に対し、長手方向に直流電場を印加してフラッシュ現象を起こしながら三点曲げ試験を実施した。その結果、試験片は亀裂などを生じずに低い応力で塑性変形を生じた。図4(b)にフラッシュ現象下での三点曲げ試験における荷重変位曲線の一例を示す。ここで示すデータは、炉内温度 1000°C において、フラッシュ現象下で電流密度 $67\ \text{mA/mm}^2$ で保持しながら変位速度 $1.7\ \text{mm/min}$ で三点曲げ試験を実施したときの応力と荷重変位曲線となる。このとき、通電によって試料温度は 1245°C まで上昇したことを放射温度計ならびに消費電力からの算出により確認している。図4(b)に示すように、ほぼ一定の荷重を示しながら塑性変形が進行し、 $2\ \text{mm}$ 変位させた後も破断しなかった。フラッシュ現象下での三点曲げ試験後の試料外観写真を図4(c)に示すが、1分程度でここまで曲げることが可能であった。併せて、通電せずに炉内温度 1245°C で三点曲げ試験実施した場合の結果も図4(b)に示す。試料温度が同じであるにも関わらず、通電が無い状態では明らかに高い荷重を示して短時間で破壊している。 1245°C という温度は、試料の焼結温度(1400°C)よりもかな

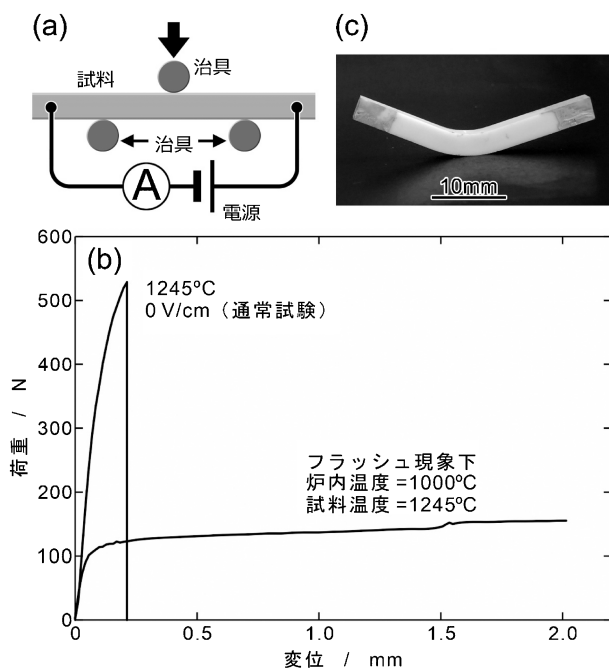


図4 (a) 通電下での三点曲げ試験の模式図。スパン長は16 mmとした。(b) 平均粒径0.4 μm の3Y-TZP 緻密焼結体を試料とした通常の(電場を印加しない)三点曲げ試験と、直流電場を印加したフラッシュ現象下(炉内温度1000°C)での三点曲げ試験の荷重-変位曲線をそれぞれ示す。通常試験では、通電下三点曲げ実験での試料温度と合うように炉内温度を1245°Cとした。変位速度は1.7 mm/minとした。写真はフラッシュ現象下での三点曲げ試験後の試料外観である。

り低く、本来であれば拡散による物質輸送も限定的であることから塑性流動もごく限られている。実際、変形後の試料の微細組織を観察すると、通常の曲げ試験およびフラッシュ現象下での曲げ試験後のいずれも、粒成長は殆ど観察されなかった。しかしながらフラッシュ現象下では明らかに塑性流動が促進されていた。

この通電下三点曲げ試験の結果から、フラッシュ現象下では微細結晶粒3Y-TZP 緻密体の高温塑性流動に関わる物質輸送が、強電場ないし強電場下での電流によって著しく励起されるということが明らかとなった。すなわち、強電場下で、局所領域における特異な動的挙動が励起され、マクロな力学応答に反映するという、学術的のみならず実用的にも非常に興味深い現象である。

上述の如く、粒界すべりをはじめとする微細粒セラミックス緻密体の塑性流動は粒界現象であり、古典的には粒界拡散や粒界エネルギーが深く関与する現象である。実際、粒界にごく僅かなドーパントが偏析するだけで、その粒界すべりや粒界拡散クリープによる塑性流動が劇的に変化することを我々は示してきており⁽¹⁶⁾、粒界のごく局所領域での物質輸送現象への作用がマクロな力学特性に大きな影響を及ぼすことは、セラミックスにおいては特に顕著である。

そこで我々は、強電場による粒界・界面等のナノ領域における動的挙動の励起現象を「強電界ナノダイナミクス」と名

付け、この学理を構築するという研究提案に至った。本稿で紹介した実験事実は、強電界ナノダイナミクスがジュール熱とは別の電場ないし電流が及ぼす効果に起因するものであることを示している。セラミックスにおいて加工性の重畳や強電界下での亀裂の修復といった、新たなマクロ力学応答を発現させ得ることが期待され、またこうした理論的指針の獲得を目指す研究への展開を想定している。

4. 今後の展望

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、2.(2)(b)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、学術的にもまだまだ萌芽段階であると考えられる。我々の取り組みもまだその緒に就いたばかりであり、基礎基盤研究を積み重ね、変形機構とそこにおける電界および電流の役割についての理解を深めることで、当該分野の学問展開および工業的応用への道が拓けるであろう。2.(1)で触れたSPSにおいて、関係者各位による長年の地道な基礎研究・開発を経て、近年の実用化へと結実した事実⁽²⁰⁾は実に教訓的である。

セラミックスの力学特性に関しては、長い年月をかけて基礎理論が構築され、すでに一定の完成を見た古典的分野とみなされがちであるが、通電下での力学応答をはじめ未だに新たな学術的萌芽が見出され続けている。我々は、セラミックスにおける強電界ナノダイナミクスを突破口として、新たな力学体系の構築と構造材料の開発に繋げるべくさらに研究を遂行する所存である。読者諸氏には本取り組みについて今後共ご指導をお願い申し上げたい。

最後になったが、本稿の執筆にあたり、目義雄博士、平賀啓二郎博士、金炳男博士(物質・材料研究機構)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、JST・A-STEP (AS282I004e) およびCRESTナノ力学(JPMJCR1996)の支援によって得られた。この場を借りて謝意を表する。

文 献

- (1) 吉田英弘：まてりあ, **58**(2019), 570-575.
- (2) D. Yang, R. Raj and H. Conrad: J. Am. Ceram. Soc., **93**(2010), 2935-2937.
- (3) H. Yoshida, Y. Sakka, T. Yamamoto, J.-M. Lebrun and R. Raj: J. Eur. Ceram. Soc., **34**(2014), 991-1000.
- (4) S. K. Jha and R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., **97**(2014), 527-534.
- (5) J.-C. M'Peko, J. S. C. Francis and R. Raj: J. Eur. Ceram. Soc., **34**(2014), 3655-3660.
- (6) M. Cologna, B. Rashkova and R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., **93**(2010), 3556-3559.
- (7) R. I. Todd, E. Zapata-Solvas, R. S. Bonilla, T. Sneddon and P. R. Wilshaw: J. Eur. Ceram. Soc., **35**(2015), 1865-1877.
- (8) R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., **99**(2016), 3226-3232.
- (9) 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.

