

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560675

研究課題名（和文）パルス通電焼結における高速焼結機構の解明と高度化に向けた技術構築

研究課題名（英文）Understanding of the high-speed sintering mechanisms and improvement of the technical construction in the pulsed-current-sintering (PCS) processing

研究代表者

森田 孝治 (MORITA KOJI)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主幹研究員

研究者番号：20354186

研究成果の概要（和文）：スピネル（ $MgAl_2O_4$ ）をモデル材として、パルス通電焼結（PCS）法の技術構築に向けた焼結機構の解明と焼結因子の影響について検討した。緻密化は、種々の焼結因子（昇温速度、焼結温度、保持時間、荷重条件 etc）に極めて敏感であり、これらの最適制御により効果的に微細で高緻密な材料を創製できることを見出した。例えば、高温で荷重を付加すると、たとえ高速昇温でも緻密な材料の創製が可能となり、処理時間の短縮が可能となる。

研究成果の概要（英文）：In order to achieve an advanced pulsed-current-sintering (PCS) technique, this work was performed to understand the sintering mechanisms and to clarify the effect of the sintering parameters, such as heating rate, sintering temperature, dwelling time, loading schedule and so on, on PCS processing of $MgAl_2O_4$ spinel. It is found that the sintering behavior changes sensitively with the parameters and dense fine-grained ceramics can be fabricated by carefully optimizing the parameters. Loading at high temperatures, for example, can attain high density spinel even at a high heating rate of $100^\circ C/min$, and hence, can save the total processing time.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：パルス通電焼結、構造用セラミックス、スピネル、透光性

1. 研究開始当初の背景

焼結は、粉末プロセスにとって基礎的であると同時に、材料特性を左右する重要な要素技術である。難焼結材のセラミックスの焼結には、HIPやHP法等の加圧焼結法が用いられるが、高温・長時間の焼結プロセスが必要となる。これに対し、パルス通電焼結（Pulsed-Current-Sintering：PCS）法は低温・短時間

焼結が可能であるため、微細・緻密な高機能ナノセラミックス創製に向けた高速焼結技術として期待され、国内・外で急速に研究が推進されている。（過去5年で国際誌に1900報以上が発表）

PCSプロセスの高度化および実用化を図る上では、焼結機構の解明に立脚した技術構築が不可欠である。しかし、PCS法に関する既

存研究では、プロセスの特徴である高速昇温 ($\geq 100^\circ\text{C}/\text{min}$) を利用した短時間での材料創製やその組織・特性評価に特化したものが殆どである。したがって、セラミックスに関しては、焼結機構およびパルス通電が焼結機構に及ぼす影響に関しては研究未着手であり、PCSプロセスの技術構築に向け大きな課題である。

2. 研究の目的

PCS法は、HIP法やHP法に代わる次世代高速焼結法として期待されているが、その焼結原理・機構、特に焼結に対するパルス通電の影響については不明な点が多い。PCSプロセスの実用化を図る上では、焼結機構の解明に立脚した技術構築が不可欠であることから、酸化物セラミックスを対象に①PCS法の焼結原理やパルス通電がセラミックスの焼結機構に及ぼす影響を解明し、②高機能性（力学・光学・電磁気）ナノセラミックス多結晶体の創製に向けたPCSプロセスの最適化・高度化指針の確立を目指す。

そこで本研究では、スピネル (MgAl_2O_4) をモデル材として、1) 焼結原理・機構の解明、2) 焼結機構に対するパルス通電の影響および3) ナノ構造制御指針の抽出、以上3項目を相互に連鎖させ、効果的に最終目的『PCS法を用いた焼結プロセスの高度化・最適化』の実現を目指す。

3. 研究の方法

本実験では、大明化学社製の高純度 MgAl_2O_4 スピネル粉末 (TSP-15: 純度 $>99.97\%$) を用いた。

焼結機構の解明には、まず原料粉末をグラファイト製モールドに封入した後、約 80MPa の一軸応力のもと、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、温度 $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ で PCS を実施した。目的の焼結温度到達後の変位量から系全体の熱膨張に起因した変位量を差引き、これを基に、粉末自体の収縮量を算出し、粉末の焼結速度 $\dot{\rho}_t$ を求め焼結挙動を評価した。

荷重条件の影響に関しては、昇温速度 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 、焼結温度 $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ で PCS 処理を実施した。荷重条件の影響を検討するため、PCS 中の通電を確保するため、まず最低荷重 (5MPa) を負荷した条件で昇温を開始し、目的温度 $1000\text{--}1400^\circ\text{C}$ に到達した時に約 80MPa の一軸応力を急速付加し、焼結挙動と透光性に対する負荷応

力温度の影響について検討した。

また、パルス通電の影響に関する調査は、PCS と高温圧縮試験機を用いたホットプレス (HP) 法の結果を比較することにより検討した。比較条件は、約 80MPa の一軸応力のもと、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、温度 $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ で実施した。この際、PCS と HP 試験に用いたグラファイトモールド中に R タイプの熱電対を挿入し、粉末サンプル自体の温度を直接計測し、同一の温度条件で実施した。

更に、得られたサンプルの焼結組織は走査および透過電子顕微鏡 (SEM、TEM)、光学特性は直線透過率 (T_{in}) 計測により評価した。

4. 研究成果

(1) 高速焼結機構の解明

図1は 1175°C で焼結したスピネルの $\dot{\rho}_t$ と実効応力 (σ_{eff}) の相関である。ここで、実効応力 σ_{eff} は、任意の時間における相対密度 ρ_t に依存して変化し、負荷応力 σ_{app} 、初期密度 ρ_0 および ρ_t の関数として次式で評価できる。

$$\sigma_{\text{eff}} = (1 - \rho_0) / (\rho_t^2 (\rho_t - \rho_0)) \sigma_{\text{app}} \quad (1)$$

上式より分かるように、低密度では σ_{eff} が大きくなるのが分かる。これは、粉末間の接触面積が小さいために、接触点近傍で大きな応力集中が発生することを意味する。密度が上昇すると、 σ_{eff} は徐々に σ_{app} に漸近する。

その結果、焼結速度 $\dot{\rho}_t$ は、相対密度 ρ_t に強く依存し、異なる応力状態で焼結が進行することになる。焼結初期の $\rho_t < 73\%$ では、 σ_{eff} の低下 (すなわち、焼結の進行) に伴い、 $\dot{\rho}_t$ が急激に減少する領域、 $\rho_t = 73\text{--}85\%$ で徐々にその速度を減らす領域を示すことが分かった。 $\dot{\rho}_t$ - σ_{eff} の相関から求めた応力指数 n は、 σ_{eff} の低下に伴い $n > 4$ から連続的に減少し、徐々

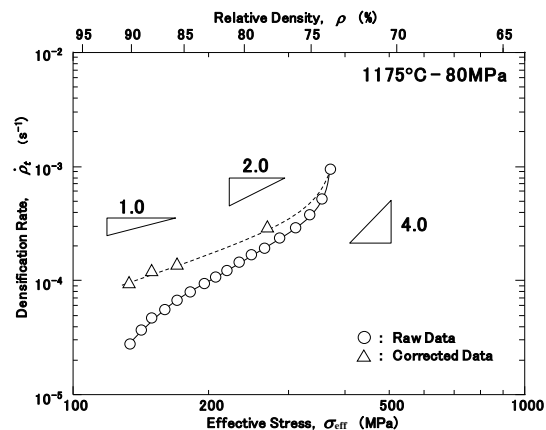


図1焼結中の粒子径サイズの影響を考慮する前(O)と後(Δ)の焼結速度 $\dot{\rho}_t$ と実行応力 σ_{eff} の相関。

に $n \approx 1$ に近づく傾向を示した。

図2は焼結中の内部組織のTEM観察の結果を示したものである。図2より明らかな様に、下部組織は焼結挙動同様、密度に強く依存することが分かった。焼結初期では多くの粒内転位組織が観察される(図2(a))のに対し、高密度領域では、転位組織が明らかに減少する(図2(b))ことが分かった。

以上の焼結挙動および組織観察の結果より、スピネルの焼結は、 $\rho_t < 73\%$ の焼結初期($n > 4$)では粉末の接触点近傍では大きな σ_{eff} が発生するため、転位活動が活発となるため塑性変形が支配的な領域、 $\rho_t = 73-85\%$ の中期($n \approx 1$)では σ_{eff} が小さくなるために拡散機構が支配的な焼結機構になると結論することができる。

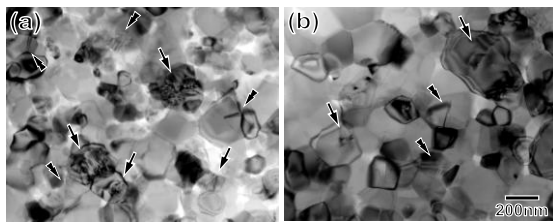


図2 (a)低密度と(b)高密度域の内部組織のTEM像: 転位(矢印)や積層欠陥(2重三角)が観察される。

(2) 荷重負荷条件の影響

PCS法では、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度で低速昇温すると透光性を発現する程緻密なスピネルの焼結が実現できた。しかし、低速昇温では、PCS法の最大のメリットである、高速昇温により得られる短時間プロセスを活用しきれていない。そこで、荷重条件の最適化を行い、高速昇温を利用できるPCS法の模索を行った。

図3は、 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ の高速で昇温し、温度が $1000-1300^\circ\text{C}$ に達した際に荷重 80MPa を負荷した場合のスピネルの外観写真である。写真から明らかなように、その光学特性は、荷重負荷開始温度に強く依存し、負荷温度の増加とともに改善されることが分かる。ただし、 1400°C で荷重を負荷し、焼結すると、着色が顕著となり、光学特性は低下傾向になりことが分かった。

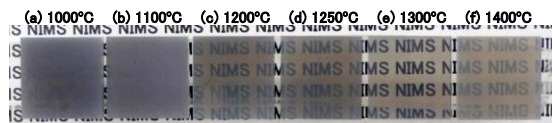


図3 種々の温度で荷重 80MPa を急速負荷した場合のスピネルの外観写真: 昇温速度 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 、焼結温度 1300°C 、焼結時間 20min で統一。

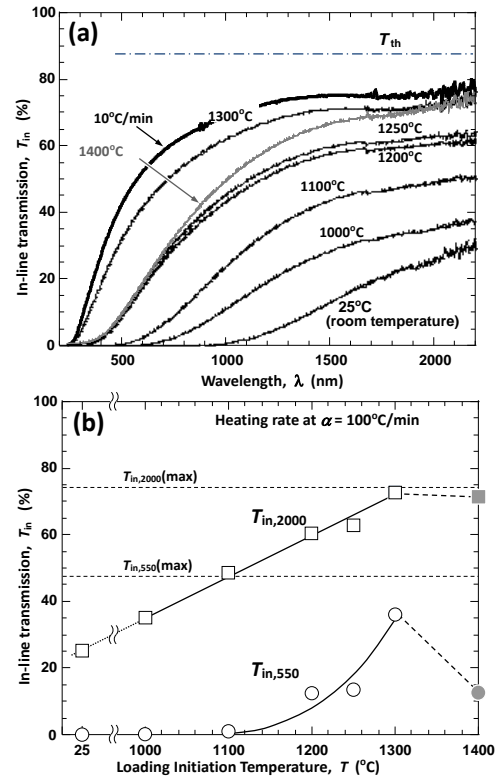


図4 種々の温度で荷重 80MPa を急速負荷したサンプルの(a)直線透過率 T_{in} と波長 λ の相関と(b)可視($\lambda = 550\text{nm}$)および赤外域($\lambda = 2000\text{nm}$)で評価した直線透過率($T_{in,550}$ と $T_{in,2000}$)の荷重負荷依存性。

図4(a)は、図3に示したスピネルの直線透過率(T_{in})を光の波長(λ)に対してプロットしたものである。可視から赤外域に亘る広い波長域において、 T_{in} は応力付加温度に強く依存し、負荷温度の上昇とともに改善されることが分かる。荷重開始温度と可視および赤外光 $\lambda = 550\text{nm}$ と 2000nm での直線透過率($T_{in,550}$ と $T_{in,2000}$)の相関を図4(b)にプロットした。破線は、比較のため低速昇温で得られた $T_{in,550}$ と $T_{in,2000}$ の最高値を示したものである。 $T_{in,550}$ の値は、低速昇温で得られた最高値に比べると劣るものの、荷重開始温度を増加させると、 $T_{in,550}$ と $T_{in,2000}$ いずれの値も改善されることが分かった。

図5のSEM像は、荷重負荷温度と組織の相関を示したものである。結晶粒径は負荷温度に依存することなくほぼ一定の値であるにもかかわらず、残留欠陥(気孔)は負荷温度に強く依存し、高温で負荷する程小さくなる傾向が認められた。図6は、実測した残留気孔密度を荷重負荷温度に対してプロットしたものであり、温度とともに減少することが確認できた。

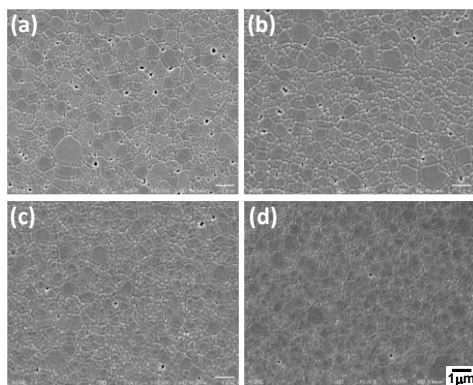


図5 種々の温度で焼結荷重80MPaを急速負荷したサンプルのSEM像: 負荷温度(a)1000°C、(b)1100°C、(c)1200°Cと(d)1300°C.

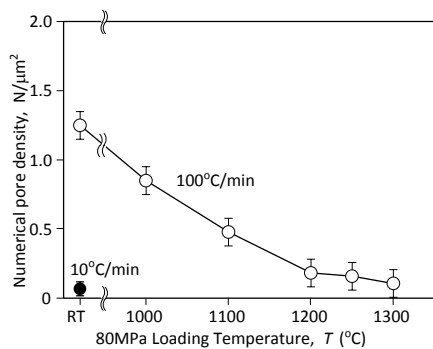


図6 種々の温度で荷重負荷した場合の残留気孔密度 N と負荷温度 T の相関: ●は低速昇温した場合の残留気孔密度.

1300°Cで荷重負荷した場合、その値は最高の透光性が得られた低速昇温のそれと同程度まで低減されていることが分かる。気孔は、光の大きな散乱源となることが知られている。透光性(図4)と残留気孔(図6)の荷重負荷温度依存は、互いに良い相関を示すことから、荷重負荷温度に依存した残留気孔密度が、図4にみられる透光性の要因であると考えられる。

欠陥生成が荷重負荷温度に依存する理由は、上記1)項で得られた加圧焼結機構に関する知見を合わせて検討すると、焼結中の粉末同士が互いに接触する微小領域における焼結挙動と密接に起因していると推察できる。

低温条件から負荷すると、たとえ低温でも粉末間の接触面積が小さいため、接触点近傍では大きな応力が発生し、局所領域のみで変形(焼結)が進行する。そのため、閉気孔がふさがれて大きな閉気孔の形成が促進されると考えられる。その結果、粉末間に強固なインターロックが形成され、それ以後の焼結の進行を阻害すると考えられる。一方、高温で荷重を付加すると、粉末間の接触点以外の領

域でも応力負荷に依存し、均一に変形(焼結)が進行するために、閉気孔の形成が抑制されるものと予想される。

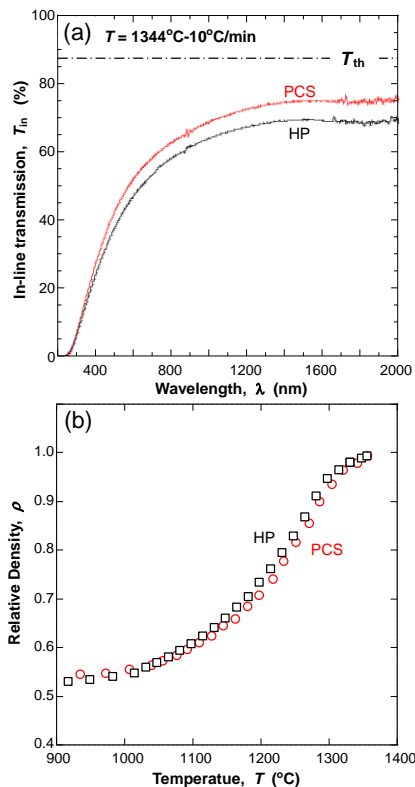


図7 PCS法とHP法で焼結したスピネルの(a)直線透過率 T_{in} と(b)焼結挙動の比較.

(3) パルス通電の影響

同じ温度・昇温速度・応力状態におけるHP焼結とPCS焼結法におけるスピネルの焼結挙動および緻密化(透光性)を比較することにより、焼結に及ぼすパルス通電効果について検討した。

図7は、HPとPCS焼結法により得られた透光性と焼結挙動の結果を示したものである。比較の結果、HPとPCS法いずれの場合もほぼ同じ焼結挙動および透光性が得られることが確認された。透光性では、若干PCS法により得られたスピネルの方が勝っているが、透光性は欠陥に極めて敏感であることを考えると、密度自体は無視できる程小さいと考えられる。また、焼結挙動は、HPとPCS焼結法いずれの場合も、同じ挙動を示すことから、焼結機構にも相違は無いと推察できる。

このことから、スピネルのような絶縁体の場合は、従来想定されていたような

パルス通電の効果は無いか、あったとしても非常に小さく、無視できる程度で、既存の HP 焼結と同じ緻密化機構で焼結が進行すると結論できる。

スピネル (MgAl_2O_4) に対する PCS 法を用いた焼結原理について研究を行った結果、以下の結論を得た。

PCS を用いた加圧焼結では、焼結中の密度に関連した実効応力 σ_{eff} の変化に依存し、焼結が進行する。低密度では、 σ_{eff} が大きくなるため、転位活動が活発となり、塑性変形が支配的な焼結が起こる。密度の上昇に伴い、 σ_{eff} は徐々に減少するために、高密度域では、拡散機構が支配的な焼結が進行する。その結果、残留欠陥 (ポア) フリーな緻密体を創製するには、焼結機構に基づき荷重条件を最適化した焼結手法が必要であり、最適焼結温度に達したときに、荷重を付加することが有効であるとの結論に至った。PCS 法では、焼結中のパルス電流が焼結機構に影響を及ぼすことが考えられてきたが、少なくとも絶縁性のスピネルでは、通電効果は発現していないと結論できた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

- ① K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, Y. Sakka and K. Hiraga, “Development of high-strain-rate superplastic oxide ceramics based on flow mechanism”, *Mat. Sci. Forum*, 735 (2013), 9-14, 査読有
- ② K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, H. Zhang, K. Hiraga and Y. Sakka, “Effect of Loading Schedule on Densification of MgAl_2O_4 Spinel during Spark Plasma Sintering (SPS) Processing”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32 (2012) 2303-2309. 査読有
- ③ H. Zhang, B.-N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, J. Lim, K. Hiraga, “Optical Properties and Microstructure of Nanocrystalline Cubic Zirconia Prepared by High-Pressure Spark Plasma Sintering”, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**[9] (2011) 2981-2986. 査読有
- ④ B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida and H. Zhang, “Diffusive model of pore shrinkage in final-stage sintering under hydrostatic pressure”, *Acta Mater.* **59**[10] (2011) 4079-4087. 査読有
- ⑤ H. Zhang, Z. Li, B.-N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka and J. Blendell, “Highly Infrared Transparent Nanometric Tetragonal Zirconia Prepared by High-Pressure Spark Plasma Sintering”, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**[9] (2011) 2739-2741. 査読有
- ⑥ H. Zhang, B.-N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka and J. Ballato, “Fabrication of Transparent Yttria by High-Pressure Spark Plasma Sintering” *J. Am. Ceram. Soc.* **94**[10] (2011) 3206-3210. 査読有
- ⑦ B.-N. Kim, K. Morita, J.-H. Lim, K. Hiraga, H. Yoshida, “Effects of Preheating of Powder Before Spark Plasma Sintering of Transparent MgAl_2O_4 Spinel”, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**[8] (2010) 2158-2160. 査読有
- ⑧ B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida and Y. Kagawa, “Light scattering in MgO-doped alumina fabricated by spark plasma sintering”, *Acta Mater.* **58**[13] (2010) 4527-4535. 査読有
- ⑨ K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida and K. Hiraga, “Densification behavior of a fine-grained MgAl_2O_4 spinel during spark plasma sintering (SPS)”, *Scripta Mater.* **63**[6] (2010) 565-568. 査読有
- ⑩ H. B. Zhang, B.-N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, J.-H. Lim and K. Hiraga, “Optimization of high-pressure sintering of transparent zirconia with nano-sized grains”, *J. Alloy. Compd.* **508**[1] (2010) 196-199. 査読有
- ⑪ K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, “Spark-Plasma-Sintering (SPS) Processing of High Strength Transparent MgAl_2O_4 Spinel Polycrystals”, *PACRIM8 2009 Meeting*, *Ceram. Trans.*, **212** (2010) 19-29. 査読有

- ⑫ K. Morita, K. Hiraga, B.-N. Kim, H. Yoshida, “High-Strain-Rate Superplastic Flow Mechanism in ZrO₂-30vol% Spinel Two-Phase Composite”, *Key Eng. Mat.*, **433** (2010) 333-338. 査読有
- ⑬ K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, “Densification Behavior in Spark-Plasma-Sintering of MgAl₂O₄ Spinel”, *Mat. Sci. Forum*, **654-656** (2010) 1986-1989. 査読有
- [学会発表] (計 26 件)
- ① 【Invited】 K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, Z. Zhang, Y. Sakka, K. Hiraga, “Fabrication of Transparent MgAl₂O₄ Spinel using Pulsed-Current-Sintering (PCS) Processing” Seminar in KIMS, Changwon Korea, May 27th 2013.
- ② 【招待講演】 森田孝治、ジルコニアセラミックスの超塑性変形と高速化に関する研究、日本金属学会 2013 春期大会、東京理科大学、2013 年 3 月 27 日。
- ③ K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka, “Spark- Plasma-Sintering of Transparent MgAl₂O₄ Spinel”, 29th K-J Ceramics Seminar, Daegu Korea 2012/11/21-24.
- ④ 【Invited】 K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, Y. Sakka and K. Hiraga, “Development of high-strain-rate superplastic oxide ceramics based on flow mechanism”, ICSAM2012, Albi Francs, July 4th, 2012.
- ⑤ K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, Z. Zhang, Y. Sakka, K. Hiraga, “Spark-plasma-sintering (SPS) processing for the synthesis of transparent MgAl₂O₄ spinel”, CMCee2012, Dresden Germany, May 21th, 2012.
- ⑥ 【Invited】 K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, H. Zhang, K. Hiraga, Y. Sakka, “Transparent Materials Obtained by SPS Densification”, 2nd Int. Workshop on Spark Plasma Sintering, Capbreton France, 2011/10/20-21.
- ⑦ B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, H. Zhang, “Diffusive Model of Pore Shrinkage in Final-Stage Sintering”, Sintering 2011, Jeju Korea, 2011/08/28 - 09/01.
- ⑧ 【Invited】 K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka, “Fabrication of

high-strength transparent MgAl₂O₄ by optimizing spark-plasma-sintering (SPS) conditions”, International workshop on Field Assisted Sintering Technology, Pen State Univ. US, 2011/08/24-25.

- ⑨ B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, H. Zhang, “Grain-boundary-diffusion model of final-stage sintering under hydrostatic pressure”, 12th Conf. of the European Ceramic Society, Stockholm Sweden, 2011/06/19-23.
- ⑩ 金炳男, 平賀啓二郎, 森田孝治, 吉田英弘, 張海斌, “加圧下最終焼結段階における緻密化挙動の粒界拡散モデル”, 日本セラミックス協会年会, 静岡大学, 2011/03/16-18.
- ⑪ K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, H. Zhang, K. Hiraga, Y. Sakka, “Microstructural Evolution of MgAl₂O₄ Spinel ceramics during Spark-Plasma-Sintering (SPS) Process”, European Symp. Current developments in TEM, Freiberg Germany, 2011/03/10-11.
- ⑫ B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, H. Zhang, J. Lim, “放電プラズマ焼結法により作成した MgO 添加透明アルミナ”, 27th K-J Ceramics Seminar, Kurashiki Japan, 2010/11/24-26.
- ⑬ K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, “Optimum Spark-Plasma-Sintering (SPS) Condition for Attaining Transparent MgAl₂O₄ Spinel Polycrystal”, Darmstadt Germany, MSE2010, 2010/08/24-26.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森田 孝治 (MORITA KOJI)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主幹研究員
研究者番号：20354186

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者

金 炳男 (KIM BYUNG-NAM)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主席研究員
研究者番号：50254149

目 義雄 (SAKKA YOSHIO)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・ユニット長
研究者番号：00354217