解説

フラッシュ焼結によるセラミックスの緻密化～電界下の物質輸送の素過程～

山本 剛久^{1*}, 小林 哲朗¹, 吉田 英弘²¹名古屋大学大学院工学研究科材料デザイン工学専攻, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町.²国立研究開発法人 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 外場制御焼結グループ, 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1.**Densification of Ceramics by Flash Sintering**
～Elementary Processes of Mass Transport under Electric Fields～Takahisa YAMAMOTO^{1*}, Testuro KOBAYASHI¹ and Hidehiro YOSHIDA²¹Dept. Materials Design Innovation Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-8603, Japan.²1-2-1 Sengen Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan.

Received July 16, 2018; Revised July 26, 2018; Accepted July 29, 2018

ABSTRACT

Recently, a flash sintering method, which is one of field assisted sintering technique (FAST), has been developed. In the flash sintering method, lower sintering temperature and shorter sintering time can be realized using a flash event showing a spike of specimen electric current at a critical furnace temperature. The flash sintering method has been applied to many kinds of ceramics so far, its usefulness is being clarified. Improvement of techniques and theoretical analysis for the flash sintering method will be progressed. And it can be considered that the flash sintering method will be spreading as a new sintering one, as in spark plasma sintering (SPS) method, in near future. In this paper, we summarize the outline of the flash sintering method including control parameters and the recent researches on the elementary processes related to large-scale mass transfer occurring under application of electric fields.

KEY WORDS

sintering, flash sintering, FAST, zirconia, barium titanate

1 はじめに

難焼結性セラミックスの緻密化や緻密化速度の向上などを目的として、しばしば電界が用いられる。その代表的な手法の一つが、パルス通電加圧焼結またはプラズマ放電焼結 (SPS) 法である。SPS 法とは、外部応力とともに大電流のパルス波を印加しながら焼結を行う方法であり、これまでに十分な密度を有する緻密体を得られなかったセラミックスについての焼結が実現されたり、透光性セラミックスの作製にも成功してきた。このように焼結工程での緻密化速度を向上させる目的で圧粉体に電界を印加しながら焼結を行う方法は、包括的に通電焼結法 (Field assisted sintering technique; FAST) と呼称される。最近、この通電焼結法において新たな手法が開発された。この方法は、従来よりもやや高い電界を圧粉体に印加しながら焼結を行うものであり、フラッシュ焼結法と呼称さ

れている。電界を印加しながら昇温させていくと、ある温度において圧粉体を流れる電流が急峻に増加し、この瞬間に焼結工程が終了する。従来よりもより低温で、かつ、ごく短時間で焼結工程が終了することから、大きな注目を集め、これまでに多数の実施例が報告されてきた。ところが、このフラッシュ焼結法には、単に電界を印加して焼結を簡単に終了させること以外にも、興味深い物理現象が含まれている。本稿では、この点に注目してこれまでの報告例を解説したい。

2 フラッシュ焼結法の概要

フラッシュ焼結法は、電界を印加しながら昇温すること、瞬時に、かつ、より低温においてセラミック圧粉体の緻密体を得る方法である。この焼結法は、2010年にコロラド大学の Raj らの研究グループによって報告されたのが最初であり¹⁾、その後、欧米では急速に研究グループが増えていった。すでに、この焼結法を主たる話題とした国際会議

* Corresponding author, E-mail: yamamoto.takahisa@material.nagoya-u.ac.jp

“Electric Field Assisted Sintering and Related Phenomena Far from Equilibrium”が、2016年にポルトガルのトマール市で開催されている。このフラッシュ焼結法は、電界を印加するという点において通電焼結法（Field Assisted Sintering Technique, FAST）の一つとして捉えることはできる。しかしながら、FASTでは得られない緻密化速度や、圧粉体を流れる電流値が特徴的な挙動を示すという点において、従来のFASTとは一線を画するものである。Fig. 1は、フラッシュ焼結過程における試料電流や緻密化挙動などの基本的な特徴を示した模式図である。圧粉体に電極を付して一定電界を印加しながら昇温させていくと、電界条件等が適切であれば、ある炉温において突然試料電流が増加する現象が現れる。この現象はフラッシュ現象（以下フラッシュと略す）と呼ばれ、この焼結法を特徴づけている現象として認識されている。圧粉体は、このフラッシュの発現とともに急激に緻密化し、短時間で焼結工程が終了する。印加電界の条件によっては、フラッシュが発現する直前において、緩やかに試料電流が増加する温度域が現れることもある（Fig. 1中にブロック矢印Aで示した領域）。この温度域での緻密化挙動は、従来の通電焼結時に生じる緻密化挙動と似ているため、しばしばFAST領域と呼称される²⁾。フラッシュ温度は印加電界と関係し、印加電界が増加するとフラッシュ温度は低下する。FAST領域は、この印加電界の増加とともに減少する、すなわち、緻密化がより急峻に進行する傾向となる。フラッシュ焼結における圧粉

Fig. 1 A schematic drawing showing various parameters related to flash sintering. Furnace temperature is generally kept just after the occurrence of a flash event. A control mode of a power supply is switched from a voltage control mode (V.C.) to a current control one (C.C.) after the flash event. The block arrow A shows FAST regime before the flash event, and B shows the voltage reduction behavior during an isothermal flash sintering regime.

体への電界印加には、一般的な安定化電源が用いられることが多い。フラッシュが生じるまでの昇温過程では、一定電圧印加の電圧制御モードであり、電気炉の温度が上昇し、やがて、フラッシュ温度に達すると、予め安定化電源で設定しておいた制限電流値まで試料電流が急峻に増加する。そして、制限電流値に到達した後は、安定化電源が電流制御モードへと切り替わり、一定電流値のもと緻密化が進行することとなる。多くの場合にはフラッシュという意味合いも含め、フラッシュの発生後、長くても数分程度で電圧の印加は解除され、試料は室温まで放冷される。後述するが、このフラッシュ状態を維持すると、試料電流を一定に制御している状態にもかかわらず、印加電圧が大きく減少していく現象が現れる（Fig. 1中にブロック矢印Bで示す領域）。この事実は、フラッシュ中に試料の電気伝導度が増加することを示唆している。このことから、圧粉体への投入電力量は、フラッシュが発生した直後が最大であり、その後は大きく低下することとなる。ここで述べた各種パラメータの挙動やフラッシュ焼結の実施方法、緻密化曲線の計測法、種々のセラミックでの実施例などについては、これまでにいくつかの解説やレビューが報告されている。参照いただきたい³⁻⁶⁾。

3 フラッシュ現象の発現機構

フラッシュ焼結で得られる大きな緻密化速度は、フラッシュ時に投入されるジュール加熱と関係することについては特に異論はないであろう。興味深いことに、この時に必要とされる電力は非常に狭い範囲内に収まるのである。種々のセラミックにおいて、これまでに報告されているフラッシュ条件の電界は10 V/cm～1000 V/cm、炉内温度は300～1300°Cのように広い範囲に分布する。ところが、この時に消費される電力は、セラミックの種類によらず10～50 mW/mm²の範囲に収まるのである⁷⁾。この事実から、フラッシュ焼結にはジュール熱が大きく影響していることは間違いないと判断されている。しかしながら、最終的に得られる大規模な物質拡散量が、このジュール加熱に起因する試料の実温度上昇の効果のみで議論できるのか否かについては、未だ議論の余地が残されている。この点について最初に検討を行ったのはRajである。彼は、黒体放射に基づく放熱とジュール加熱とのバランスをもとに見積もりを行った試料の実温度と、その時の物質拡散量との関係を議論している⁸⁾。ジュール加熱により炉温 T_0 よりも増加する試料温度 ΔT は、単純な黒体放射を考慮すると、

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{W}{4A_s\sigma T_0^4} \quad (1)$$

の関係式から見積ることができる。ここで、 W は電力、 A_s は試料の全表面積、 σ はステファン-ボルツマン定数である。次にフラッシュ焼結中の緻密化速度から、その速度を得るための試料温度の見積もりを行った。一般的な緻密化速度は、

$$\dot{\rho} = \frac{Af(\rho)}{Td^4} \exp\left(\frac{-Q_B}{RT}\right) \quad (2)$$

のように表される。ここで、 T は焼結温度（絶対温度）、 $f(\rho)$ は密度の関数、 d は粒径、 Q_B は粒界拡散活性化エネルギー、

R はボルツマン定数をそれぞれ表す. また, A は次の式で表される.

$$A = \frac{C\gamma V^{2/3}}{R} \quad (3)$$

C は定数, γ は表面エネルギー, V は 1 mol あたりの体積を示す. フラッシュ焼結と通常焼結での緻密化速度を比較するために, それぞれの密度が同じである場合を考慮して $f(\rho)$ の寄与を無視すると,

$$\ln\left(\frac{\rho_E}{\rho_0}\right) = -\frac{Q_B}{R}\left(\frac{1}{T_E} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (4)$$

の関係式が得られる. ここで, ρ_E はフラッシュ焼結時の焼結速度, ρ_0 は通常焼結時の焼結速度, T_E はフラッシュ焼結時の試料温度, T_0 は通常焼結時の温度 (炉温) をそれぞれ示す. 彼らはこの式を利用して, フラッシュ焼結時に得られる緻密化速度と同じ速度を, 通常焼結で得るために必要な試料温度を見積もった. その結果, ここで見積もられた温度は, 黒体放射を考慮して求めた試料の推定温度よりも相当高くなることを見出している. 換言すると, フラッシュ焼結時に生じる大規模な物質拡散量は, ジュール加熱だけの効果では得ることができない, ということである. その後, Todd らはより精密な熱量解析を行い, フラッシュが誘引される理由について論じている⁹⁾. 彼らは試料をいくつかの層状領域に区分し, それぞれでの熱量移動を考慮したモデルからフラッシュ焼結時の試料の実温度と物質移動との関係を議論した. ここではその詳細を省略するが, 彼らは Raj らの報告とは異なり, フラッシュ現象の発現や, その後の緻密化は単なる試料の熱暴走で議論しようとの結論を提示している. 多くの酸化物系セラミックの場合には, 試料温度が増加すると電気伝導度が増加する. この効果による熱暴走であると結論付けたのである. この Todd らの報告以降, 彼らの解釈と符合するデータがいくつか提出されている^{10,11)}. しかしながら, 一方では, 電界印加によって生じる特徴的な現象についても種々報告されており, フラッシュの発生が単純な熱暴走によるものか否かについては, 未だ決着がついていないのが現状である.

以上を踏まえてさらに, Raj らのグループは以下に述べるような興味深い解析を行った. 熱的なバランスを考慮したフラッシュ発現に関するクライテリオンである⁷⁾. 式展開に関しての詳細は原論文を参照いただくとして, ここではそのエッセンスを説明したい. フラッシュ中における試料温度の変化は, 投入される電力と黒体放射, および, その放射に伴う電力損失の差を考慮し, 以下の関係式が得られる.

$$\rho_w C_p V_s \frac{dT}{dt} \leq P_w V_s - A_s \varepsilon \sigma (T^4 - T_F^{*4}) \quad (5)$$

ここで, ρ_w は試料密度, C_p は熱容量, P_w は試料で消費される電力密度, V_s は試料体積, A_s は試料表面積, ε は熱放射率, T_F^* は試料電流がフラッシュ状態へ遷移開始する時の炉温 (フラッシュ温度直前の炉温) である. この関係式は, 放射以外の伝導, 対流などの熱損失については考慮されていない点に注意が必要である. ここで, 試料温度 T を T_F^* に対

して規格化した $\theta = \frac{T}{T_F^*}$, また, 経過時間 t を試料の熱拡散率の時定数 t_d に関して規格化した $\tau = \frac{t}{t_d}$ を用いて,

$$S \frac{d\theta}{d\tau} \leq R^* e^{\alpha(1-\frac{1}{\theta})} - (\theta^4 - 1) \quad (6)$$

の関係式が導かれる. t_d は, (拡散距離, ℓ)² を $6D_k t_d$ で除した値として与えられる. D_k は拡散係数である. ここで, S および R^* はそれぞれ以下ようになる.

$$S = \frac{6\kappa(V_s/A_s)}{\ell^2 \varepsilon \sigma T_F^{*3}} \quad (7)$$

$$R^* = \frac{(V_s/A_s)}{\varepsilon \sigma T_F^{*4}} P_w^* \quad (8)$$

ここで, P_w^* はフラッシュに移行する時の電力密度である. (6) 式の右辺は, ジュール加熱と放射とのバランスを意味しており, この式が正の値の時には試料は加熱され, 負の場合には冷却されることに対応する. (6) 式の右辺項を, 規格化温度 θ に対してプロットした一例が Fig. 2 である. Fig. 2 において, (6) 式の左辺項である $S \frac{d\theta}{d\tau}$ は, このプロットの線上で最大値となる. また, プロット横軸左端は $\theta = 1$ であり, 試料温度がフラッシュ遷移直前の温度と一致しているときに対応する. このプロットの形状は, セラミックの種々の物性値に依存して変化する. 例えば, 線①の条件では, 試料温度がフラッシュ遷移直前の温度から上昇していくにつれて (θ の値が増加), 試料に投入される熱量は一旦極小値をとったのちに増大していく. このとき $S \frac{d\theta}{d\tau}$ は, $S \frac{d\theta}{d\tau} > 0$ の範囲において変化している. これはフラッシュにおいて, 試料が熱暴走を起こしていることに対応する (θ の値に制限が生じない). これに対して線②では, 負の領域で最小値をとった後に, 再び正の領域に入り増大していく. ところが, $S \frac{d\theta}{d\tau}$ が負であることは, 黒体放射損失が, 試料に印加される電力よりも大きいことを意味している. これは現実的には起こり得

Fig. 2 Plots of a balance between Joule heat and black body radiation (Eq. 6) as a function of sample temperature θ normalized by T_F^* . The arrow A shows an equilibrium θ against Joule heat and black body radiation. These plots are schematically replotted from Fig. 5 in Ref. 7.

ない。すなわち、試料温度はフラッシュへの遷移直前の温度から上昇しても、図中矢印Aで示した温度条件において熱的に平衡となり、熱暴走状態には決して移行しないのである。換言すると、線②の条件では、熱暴走でフラッシュが生じているわけではないということとなる。Rajらの報告には、この関係式を描くための種々のパラメータが、3YSZおよび8YSZについて記載されている。そのパラメータを用いると、3YSZでは①のプロット形状となる。すなわち、3YSZでは熱暴走がフラッシュを誘起していることとなるのである。この結果は、上述したToddらが議論した3YSZに関する熱暴走での議論と符合する。しかしながら、多くのセラミックでは、線②に示すようなプロット形状となる。単純な熱暴走でフラッシュが発現するわけではないのである。

このようなフラッシュに関わる詳細な機構を議論するためには、フラッシュ中の試料温度の正確な計測が重要となる。しかしながら、一般にフラッシュが生じているときの試料の実温度を測定することは困難である。熱電対を接触させたとしても、試料の温度上昇が急峻であるため、計測された温度が必ずしも試料の実温度をとらえられているとは限らないであろう。これに対してRajらはユニークな手法を用いて試料の実温度の測定を行っている。試料上に塗布したPtの格子定数変化をXRDで計測し、その値から試料の実温度を見積もったのである⁷⁾。この方法を用いて以下のような実験を報告している。フラッシュが生じる以下の温度である800°Cにおいて試料に電場を印加した際の電力密度および試料温度推移をFig. 3に示す。電圧の印加開始とともに試料温度はジュール熱によって上昇し、ある時間経過すると定常値に達する。これはFig. 2中に矢印Aで示したような熱的な平衡状態が現れることと一致している。一方、その状態を維持しているとFig. 3に示されているように、その約200秒後にフラッシュが発生するのである。この結果は、フラッシュがジュール加熱だけで生じるわけではないことを明瞭に示唆する結果である^{7,12)}。

Fig. 3 A plot of power density as a function of actual sample temperature obtained by in-situ XRD measurement. Note that a flash event occurs after keeping an equilibrium state predicted by Eq. 6. This plot was schematically replotted from Fig. 9 in Ref. 7.

4 印加電界とフラッシュ温度との相関

フラッシュ焼結法が初めて報告されて以降、実施例の蓄積が進んできた。この結果、種々のセラミックで生じる統計的なデータをもとに議論することも可能となりつつある。Dongらは、フラッシュ焼結時の印加電圧とフラッシュ温度の関係を整理した¹³⁾。彼らは、Rajらと同様に、熱量バランスから下記の関係式を用いてフラッシュ時の試料温度変化と電気伝導度の変化を考察している。

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{C} \left[\frac{V^2}{R_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} - \varepsilon \sigma S (T^4 - T_f^4) \right] \quad (9)$$

ここで、 $\frac{dT}{dt}$ は時間あたりの試料の温度変化、 C は熱容量、 V は印加電圧、 R_0 は定数、 E_a は活性化エネルギー、 T_f は炉温をそれぞれ示す。式展開についての詳細は省略するが、最終的に(9)式から下記の関係式が得られる。

$$\ln\left(\frac{E^2}{T_{on}^4}\right) = \frac{E_a}{k_B T_{on}} + \ln\left(\frac{\varepsilon \sigma S d^2 R_0}{\beta}\right) \quad (10)$$

ここで、 T_{on} はフラッシュ温度、 d は試料長さ、 E は電界、 β は定数である。この関係式から、電界の二乗をフラッシュ温度の四乗の値で除したものの対数（左辺）を、フラッシュ温度の逆数 $\frac{1}{T_{on}}$ に対してプロットすると、両者は一次関数の関係になる。過去報告された結果を、プロットしたものがFig. 4である。Fig. 4のプロットから、種々のセラミックに関して(10)式に示す関係が大よそ成り立つことが確認できる。また、図のプロットの傾きは、(10)式に示す電気伝導度の活性化エネルギーに相当する。この傾きと、各物質のバンドギャップエネルギーの値がほぼ一致することも興味深い¹³⁾。ただし、イオン伝導が支配的であるセラミックにおいても同様な傾向にあることについては議論の余地がある。

このようにフラッシュ焼結法の実施例が増加し、その統計

Fig. 4 Relationships between $\ln\left(\frac{E^2}{T_{on}^4}\right)$ and flash temperature. Each slope indicates $\frac{E_a}{k_B}$. This plot was schematically replotted from Fig. 2 in Ref. 13. Group A is showing data including Co_2MnO_4 , LSCF and so on, and a group B 3YSZ, Y_2O_3 , 3YSZ/ Al_2O_3 , BaTiO₃ and so on. The details are shown in Ref. 13.

的な解釈が可能になりつつある一方、この統計的な取り扱いの範疇から逸脱するデータも存在する。例えば、純粋なアルミナ (Al_2O_3) ではフラッシュが発生しない¹⁴⁾。ところが、この純粋な Al_2O_3 に少量の酸化マグネシウム (MgO) を添加すると、他のセラミックと同様にフラッシュが発生し緻密化が大きく促進されるのである。これは、フラッシュと密接に関係する電気伝導度の印加電圧や温度依存性が、極僅かな点欠陥形成に強く影響されることを示唆する結果として興味深い。また、単結晶と多結晶とではフラッシュ温度が変化することも報告されている。8YSZ 立方晶ジルコニア単結晶は、同じ組成の粉末よりもフラッシュ温度が低温である¹⁵⁾。ZnO 単結晶では、粉末よりもフラッシュ温度が高温となる¹⁶⁾。すでに述べたが、フラッシュが発生する直前の温度において保持を行うと、一定時間の経過後にフラッシュが発生する。この現象も含めて、結晶粒界もしくはその近傍での電界印加による点欠陥形成挙動が、フラッシュ発生に関与するのではないかということが指摘されてもいる¹⁷⁾。フラッシュの発生は、おそらく印加された電界によって誘起される点欠陥形成が深く関与しているのであろうと著者らも考えている。

5 電界印加が物質移動に及ぼす効果について

多くのセラミックでは、フラッシュ中に投入する電力量で最終到達密度がおおよそ決定される。この投入電力量は、フラッシュが発生し電源が電流制御モードへと移行した時の制限電流値に依存する。ところが、 BaTiO_3 などの一部のセラミックでは、この制限電流値を臨界値以上に大きくすると、フラッシュ時に試料内部において放電が生じることが報告されている¹⁸⁻²⁰⁾。この放電は電界印加時に生じる強還元状態と関係する。 BaTiO_3 の場合には、強還元によって生じる酸素空孔が伝導キャリアを放出するため、フラッシュ時に抵抗値が局所的に大きく減少する。このことが放電と関係している。このような酸素空孔の形成量は、制限電流値と密接に関係することから、放電を抑制させて効率よく緻密化を促進させることを目的として、電流制御フラッシュ焼結法 (Current Controlled Consolidation, CCC) を考案した²¹⁾。Fig. 5 はその実施例である。この手法は、図中に示すように、フラッシュが生じる直前の温度における電流値を維持しながら、その温度で保持して焼結を行う。すなわち、保持する温度 (電気炉の温度)、試料電流値、印加電界の三つのパラメータで、緻密化曲線が規定されることとなる。100 V/cm の条件で通常のフラッシュ処理を行うと、試料中には大規模な放電が生じてしまうが、同じ電界を印加した CCC 法では放電が認められず、均質な組織を有した焼結体を得ることができる²⁰⁾。ここに示した結果は、従来型の FAST と同様な方法ではあるものの、印加する電界に関する指針が大きく異なる。ところで、Fig. 5 に示した保持温度 1070°C における通常焼結と CCC 法との相対密度を比較してみると、約 60% から約 72% へと CCC 法の方が向上していることが分かる。この相対密度の違いは、CCC 法での通電効果に起因している。CCC 法では、放電を避けるために試料電流値を大きく制限しているが、通

Fig. 5 Plots of shrinkage behaviors of BaTiO_3 green compacts by current controlled consolidation (CCC) method as a function of time. The process parameters of CCC are electric fields, limited currents and soaking temperatures. The respective sintering conditions by CCC are 75 V/cm, 82 mA, 1120°C, 100 V/cm, 75 mA, 1070°C, and 125 V/cm, 65 mA, 1030°C. Green compacts are heated to respective temperatures with 300°C/h, and after that, are soaked for 3 h. As for CCC at 100 V/cm, specimen current is also plotted with the blue line with blue circles in the figure. The arrow A indicates the limited current during CCC at 100 V/cm. The current is kept at 75 mA as indicated by the arrow A after the temperature reaches 1070°C.

Fig. 6 Plots of shrinkage behaviors of BaTiO_3 green compacts by current controlled consolidation (CCC) and conventional sintering as a function of time. BaTiO_3 green compacts are heated with 300°C/h up to the respective sintering temperature and then are soaked for 3 h.

電による試料温度の増加は生じているはずである。そこで、これまで述べてきたジュール加熱と放熱との関係からこの温度を見積もり、その温度において通常焼結を行った。その時の緻密化曲線を Fig. 6 に示す。Fig. 6 は、100 V/cm、制限電流値 75 mA の条件で見積もられた試料温度である約 1130°C において、通常焼結処理を行った結果である。緻密化に伴う物質移動量が、単なるジュール加熱量で決定されるのであれば、CCC 法での緻密化は、Fig. 6 に示す 1130°C で保持した通常焼結時の緻密化とおおよそ同程度となるはずである。と

ところが、Fig. 6 に示すように、CCC 法での緻密化曲線は相対密度が大きく向上している。

同様に結晶粒成長の計測から電界印加効果を調べた例も報告されている²²⁾。その報告の一部を Fig. 7 に示す。Fig. 7 は、アルミナ-ジルコニア複合セラミックスの通常焼結、および、フラッシュ焼結時の結晶粒成長速度を比較した結果である。Fig. 7 では、結晶粒成長速度を一般的な速度式である、

$$G = At^n \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (11)$$

を用いてプロットを行っている。ここで、 G は結晶粒径、 A は拡散に関わる定数、 n は時間係数、である。同じ試料温度での比較を行うために、フラッシュ焼結時の試料温度を熱量バランスから見積もり、その温度において熱処理を行った時の結晶粒成長速度も Fig. 7 にプロットしている。図から分かるように、通常熱処理およびフラッシュ熱処理ともにアレニウスプロットの傾きが同じである。このことから、結晶粒成長に関わる律速種には変化がないことが確認できる。一方、結晶粒成長速度は、フラッシュ熱処理時、すなわち、電界を印加している状態では約 10 倍速いことが分かる。拡散に関わる活性化エネルギーが変化していないことから、この結晶粒成長速度の増加は、電界印加による点欠陥量の増加が関与しているのではないかと結論付けられている。

このようにフラッシュ焼結法が報告されて以降、フラッシュ焼結で実現される短時間、かつ、より低温での大規模物質移動に関し、試料温度の正確な見積もりとその温度から推定される拡散量の妥当性をもとに議論されてきた。しかしながら、この議論には多くの仮定が含まれており、フラッシュ中の試料温度を正確に決定することは困難であろう。一方、後述するように、電界を印加することで結晶粒界面が強還元状態になったり、それに伴う大気中での窒化が生じたり、また、電界印加状態を維持することでのフラッシュ

Fig. 7 Alenius plots of grain growth rates of Al_2O_3 and Y_2O_3 -doped ZrO_2 composites during conventionally and flash annealing. This plot was schematically replotted from Fig. 8 in Ref. 22.

状態への遷移過程、非平衡相の出現、など種々の特徴的な現象も報告されている。これらを鑑みると、フラッシュ焼結で生じる大規模な物質移動には、電界印加の効果（単なるジュール加熱ではなく）が強く関与しているのではないかと考えるのが妥当であろう。次項では電界印加で生じる特徴的な現象について紹介したい。

6 電界印加による強還元状態の出現

フラッシュ焼結では直流電界が用いられてきた。この理由は、フラッシュ時に生じる急峻な電流値の増加が制御しやすいことと関係している。ところが、直流電界を印加すると焼結中に強還元状態が生じ、例えば、ジルコニア系セラミックでは、特徴的な黒色化が生じる²³⁾。Fig. 8 は、その黒色化の一例を示している。筆者らは、この黒色化領域のことを Heat Core と呼称している。この Heat Core は、直流電界印加によって生じる酸素イオンの強制拡散に起因する過剰酸素空孔による。多くの酸化物セラミックでは、過剰酸素空孔によって伝導キャリアが生じるため電気伝導度が増加する。すなわち、この Heat Core 部が優先的な電流経路として作用するのである。このような過剰酸素空孔量のおおよその値を見積もるために、モデル材料として 1 mol% Y_2O_3 を添加したジルコニアを用いて強還元状態を作り出した。 Y_2O_3 の添加量をこの値としたのは、正方晶の軸比から過剰酸素空孔量を見積もることが容易であることによる。Fig. 9 は、相対密度、試料電流の印加電界依存性、および、各条件で処理を行った試料の外観写真を示している。いずれの曲線も昇温過程と等温保持過程を含んでいるので、横軸は経過時間で示している。Fig. 9 (a) において、0 V/cm として表記してある緻密化曲線は、通常焼結時のものである。通常焼結時には約 1200°C から緻密化が生じ、温度上昇ともになだらかに増加し、1400°C において 1 h 保持後は約 98% の相対密度に達している。一方、電界を印加すると、印加電界が増加するに従って緻密化速度が増加し、50 V/cm では急峻に立ち上がっていることが確認できる。一方、70 V/cm 印加時には、試料電流値が制限電流値である 300 mA に到達した時点で電極に用いた Pt 線が溶断した。この溶断は、負極側で生じる過剰酸素空孔による試料抵抗値の不均一な変化に起因する。Fig. 9 (c) および (d) には、50 V/cm において 1 h および 10 h 保持を行った焼

Fig. 8 A photograph showing a heat core formed inside a flashed YSZ compact.

Fig. 9 (a) shrinkages and (b) current behaviors of 1 mol% Y_2O_3 -doped ZrO_2 flashed at 20 V/cm, 50 V/cm and 70 V/cm, respectively. Sintering processes are changed from heating to soaking at the process time indicated with dots on respective shrinkage lines in (a). Side views are shown in (c) 50 V/cm for 1 h and (d) 50 V/cm for 10 h.

結体の外観を示している。図から分かるように、線状の黒色模様が負極側から正極方向に向けて生じている事が分かる。これは Fig. 8 に示した Heat Core が試料側面にまで現れている状態に対応している。フラッシュ状態を維持することにより、過剰酸素空孔が形成され、その領域が時間とともに正極方向へ拡大しているのである。過剰酸素空孔の形成は伝導キャリアを生成する。このため、黒色が著しい負極近傍は抵抗値が低く、正極近傍は抵抗値が相対的に増加する。この抵抗値の分布により、印加された電界は、フラッシュ状態が維持されるにつれて正極側へ集中することとなる。この集中のために、70 V/cm 印加試料では正極側の電極線の溶断が生じたものと考えられる。Heat Core の様子は、このような試料の断面部を見るとよく理解できる。Fig. 10 (b) および (c) は、50 V/cm で 1 h 保持した試料の負極及び正極近傍の断面組織をそれぞれ示している。負極側では、試料内部が黒色化していることが確認できる。これに対して、正極側では非常に薄い黒色化は認められるものの、その度合いは負極側と比較して格段に小さい。いずれの断面においても、試料表面部およびそのごく近傍の領域では、黒色化が生じていないことが分かる。この効果についての理由は定かではないが、印加される電界の分布と関係があるのではないかと考えている。一方、Fig. 10 (a) には、通常焼結体、および、Fig. 10 (b) および (c) に示した各断面部から得られた XRD プロファイルを示している。通常焼結体では ZrO_2 - Y_2O_3 系状態図から予想されるように、ほぼ単斜晶で構成されていることが確認できる。こ

Fig. 10 (a) XRD profiles obtained from cross sections of conventionally sintered and flashed compacts, and photographs of cross sections near (b) cathode and (c) anode.

Fig. 11 A plot of c/a ratios of a tetragonal phase against doped amount of rare earth oxides²⁴⁾. The red asterisk shows c/a ratio estimated from the area near a cathode as shown in Fig. 10.

れに対して、フラッシュ状態を維持した試料の負極側では、単斜晶のピーク強度が大きく減少し、正方晶に相当するピークが明瞭に現れていることが分かる。過剰酸素空孔によって、ジルコニア中の結晶相が変化したのである。ジルコニア系セラミックスにおけるこのような正方晶もしくは立方晶の安定性は、結晶構造中に含まれる酸素イオン空孔量と関係することが明らかにされている。例えばジルコニアの高温相を安定化させる酸化物は、 Y_2O_3 などのように 3 価の希土類陽イオンを含む。これは、3 価の陽イオンが固溶することでジルコニアの結晶構造中に酸素空孔が形成されるためである。このような高温相の安定化効果は、正方晶の軸比にも反映される。固溶に伴う酸素空孔量の増加とともに、正方晶の軸比が 1 へと変化し、最終的には立方晶へと変化する。すなわち、正方晶の軸比の変化を調べることで、結晶構造中に含まれる酸素空孔量を見積もることができる。これまでに、3 価の希土類陽イオンの添加量と正方晶の軸比との関係が調べられてきた²⁴⁾。Fig. 11 は、その報告からプロットを行った図である。希土類イオンの添加量が増加するに従って、正方晶の軸比が 1 に近づき約 7 mol% 添加では立方晶となることが示

されている。このプロット上へ、Fig. 10 (a) に示した負極における正方晶の軸比をプロットすると図に示すような位置になる。この軸比が得られる添加量はおおよそ 3 mol% となる。測定に用いた試料の Y_2O_3 添加量は 1 mol% であることを考慮すると、フラッシュ状態を維持することによって生じる過剰酸素空孔量は、約 2 mol% 程度であると見積もることができる。通常では含まれることのない 2 mol% 程度の酸素空孔の存在によって、フラッシュ条件によっては大気中において窒化が生じる。この現象についてはすでに関連する解説等に記載しているので参照いただきたい^{4,5,23,25)}。

7 おわりに

圧粉体に電極を付して電界を印加するだけで大きな緻密化速度が得られるフラッシュ焼結法は、外部から応力を印加するホットプレス法や HIP 法などと比較して、非常に簡便な焼結手法である。フラッシュ焼結法は、この簡便さが最大の特徴ともいえるであろう。応力印加とともに大電流を投入するプラズマ放電焼結 (SPS) 法がかつてそうであったように、今後、このフラッシュ焼結法に関する技術的な蓄積や理論的な解釈が大きく進展し、その手法が広がっていくことを期待している。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た。ここに謝意を表したい。

文 献

- 1) M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., **93** (2010) 3556-3559.
- 2) H. Yoshida, Y. Sakka, T. Yamamoto, J. M. Lebrun, R. Raj: J. Euro. Ceram. Soc., **34** (2014) 991-1000.
- 3) C. E. J. Dancer: Mater. Res. Express, **3** (2016) 102001.
- 4) 山本剛久, 吉田英弘: まてりあ, **57** (2018) 373-380.
- 5) 吉田英弘, 山本剛久: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **64** (2017) 523-531.
- 6) S. Jha, K. Terauds, J. M. Lebrun and R. Raj: J. Ceram. Soc. Jpn., **124** (2016) 283-288.
- 7) R. Raj: J. Am. Ceram. Soc., **99** (2016) 3226-3232.
- 8) R. Raj: J. Euro. Ceram. Soc., **32** (2012) 2293-2301.
- 9) R. I. Todd, E. Zapata-Solvas, R. S. Bonilla, T. Sneddon, P. R. Wilshaw: J. Eur. Ceram. Soc., **35** (2015) 1865-1877.
- 10) Y. Y. Zhang, J. I. Jung, J. Luo: Acta Mater., **94** (2015) 87-100.
- 11) E. Bichaud, J. M. Chaix, C. Carry, M. Kleitz, M. C. Steil: J. Eur. Ceram. Soc., **35** (2015) 2587-2592.
- 12) K. S. Naika, V. M. Sglavo, R. Raj: J. Euro. Ceram. Soc., **34** (2014) 4063-67.
- 13) Y. Dong, I.-Wei Chen: J. Am. Ceram. Soc., **98** (2015) 3624-3627.
- 14) M. Cologna, J. S. C. Francis, R. Raj: J. Eur. Ceram. Soc., **31** (2011) 2827-2837.
- 15) D. Yadav, R. Raj: Scripta Materialia, **134** (2017) 123-127.
- 16) C. Schmerbach, J. Gonzalez-Julian, R. Roder, C. Ronning, O. Guillon: J. Am. Ceram. Soc., **97** (2014) 1728-35.
- 17) J. Narayan: Scripta Mater., **69** (2013) 107-111.
- 18) J. C. M'Peko, J. F. C. Francis, R. Raj: J. Eur. Ceram. Soc., **34** (2014) 3655-3660.
- 19) A. Uehashi, H. Yoshida, T. Tokunaga, K. Sasaki, T. Yamamoto: J. Ceram. Soc. Jpn., **123** (2015) 465-468.
- 20) H. Yoshida, A. Uehashi, T. Tokunaga, K. Sasaki, T. Yamamoto: J. Ceram. Soc. Jpn., **124** (2016) 388-392.
- 21) Y. Nakagawa, H. Yoshida, A. Uehashi, T. Tokunaga, K. Sasaki and T. Yamamoto: J. Am. Ceram. Soc., **100** (2017) 3843-3850.
- 22) K. S. Naik, V. M. Sglavo, R. Raj: J. Euro. Ceram. Soc., **34** (2014) 2435-2442.
- 23) N. Morisaki, H. Yoshida, K. Matsui, T. Tokunaga, K. Sasaki, T. Yamamoto: Appl. Phys. Lett., **109** (2016) 083104.
- 24) N. Shibata, J. Katamura, A. Kuwabara, Y. Ikuhara, T. Sakuma: Mater. Sci. Eng., A., **312** (2001) 90-98.
- 25) N. Morisaki, H. Yoshida, T. Kobayashi, T. Tokunaga, T. Yamamoto: J. Am. Ceram. Soc., **101** (2018) 3282-3287.