粉末成形の基礎と素材製造プロセス

5. 粉末成形と新しい電磁支援焼結プロセス†

巻 野 勇喜雄*

Basics of Powder Compaction and Material Processing

V : Powder Forming and New Electromagnetically

— Assisted Processing for Sintering

by

Yukio MAKINO*

Key words : Pulsed high current, SPS, Millimeter-wave, Enhanced densification, Nanostructure, Preferential orientation, Microwave effect, Enhanced mass transfer

1 緒 言

最近、粉体の焼結体作製法としてパルス通電あるいはミリ波帯電磁波を用いた新しい焼結プロセスが注目されている。^{1), 2)}パルス通電を用いたプロセスは、放電プラズマ焼結 (SPS) 法が最も普及しており、パルス通電加圧焼結 (PECS) 法、プラズマ活性化焼結 (PAS) 法も同じカテゴリーに入る。通常、型材に直接通電して粉体を焼結するので成形体を用意する必要はない。また、黒鉛型を型材に使用する場合は、100℃から3000℃近くまでの広範な温度域に適用できる。このように、パルス通電を用いた焼結プロセスでは成形と焼結を同時に実現できる。^{3)~6)}

一方、ミリ波帯電磁波焼結法ではスリップキャスト法により作製された成形体を用いることが多く、アプリケーションと称する反応炉において電磁波加熱して焼結体を作製する。ミリ波による加熱は本質的には家庭用電子レンジと全く同じ手法であるが、電磁波として2.45GHzのセンチ波の代わりに28GHz（あるいは24GHz）のミリ波を使用する。ミリ波と物質の相互作用はセンチ波のそれとはかなり相違し、セラミックスなどの低誘電損物質を安定に高温焼成できる。^{7), 8)}

したがって、本解説では素材製造プロセスに焦点を絞って上記の新しい電磁支援焼結プロセスについて概略する。

2 パルス通電プロセス

パルス通電プロセスは低温迅速焼結が可能であると共に、成形プロセスを省略あるいは簡略化できるために、近年数多くの材料合成に応用されている。本プロセスは1960年代の井上らによる放電焼結研究から始まる。⁹⁾初期のパルス電流は500A程度であったが、その後数千アンペア流すようになり、また当初加圧力は小さい方が焼結に効果的と考えられていたが、現在のSPSプロセスでは30000Aパルス状大電流の投入が可能となり、焼結プレス推力500トンまで加圧できる。放電プ

ラズマ (SPS) システムの歴史的概要と技術については参考文献⁴⁾および⁵⁾を参照されたい。以下、本解説では現在最も普及しているSPSプロセスをベースにして記述し、材料合成を中心に紹介する。

2・1 SPS プロセシングの原理・装置^{4), 5)}

SPS プロセシングは、試料粉体を焼結型に充填し、数 Torr の低真空下で加圧しながらパルス状電流を印可して焼結体を作製する。通常、印可する電流は平均出力で500～30000アンペアで、その電圧は4～20ボルト程度である。当初の考えでは、通電初期において粉末粒子間に発生する放電プラズマによる高エネルギー密度場とジュール熱が拡散を増速し、その結果として被焼結粉末の低温緻密化が進行すると解釈された。しかしながら、放電プラズマの発生は、粉末の電気伝導度や粉体の性状などによって大きく影響を受けるために、対象材料やプロセス条件によってはその効果が疑問視された。したがって、これまでにパルス通電による放電プラズマの発生とその焼結に対する効果を明らかにするために、数多くの研究が行われている。⁹⁾これらの研究結果は材料特性と密接に関係するので、次項において説明する。

SPS 装置は一軸加圧機構を有する焼結機、水冷真空チャンバー、雰囲気制御系、真空排気系、特殊DCパルス焼結電源、位置・変化率・温度計測制御系、圧力制御系などが構成されている。油圧式／モータ式サーボ制御機構を用い、低荷重制御性を高くすることによって多孔質体焼結や固相拡散接合が可能な装置も市販されている。焼結は、通常必要量の被加工粉体を充填したダイ・パンチ型セットを準備し、これをチャンバー内の焼結ステージ上にセットした後、パンチ電極で挟み、加圧下でパルス通電して遂行される。数分内で室温から1000℃～2400℃への高速昇温することが可能である。SPS装置の概略を図1に示す。

† 原稿受理 平成20年7月8日 Received July 8, 2008 ©2009 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 大阪大学接合科学研究所 〒576-0047 茨木市美穂が丘, Joining and Welding Res. Inst., Osaka Univ., Mihogaoka, Ibaraki, 576-0047

図1 SPS 焼結装置の基本構成図

2・2 SPS プロセッシングにおける焼結機構

現在のところ、SPS を含むパルス通電焼結機構は明らかにされているとはいえないが、2・1 節で少し触れたように、様々なアプローチがされている。^{10), 11)}パルス通電焼結機構の解明を試みる場合、多くの場合アルミナを用いて研究されている。SPS 法により焼結したアルミナでは高い曲げ強度を示し、その理由として均質で微細な組織の実現によると指摘されている。¹²⁾しかしながら、プラズマ支援焼結 (PAS) 法で焼結したアルミナにおいて緻密化の不均質進行が指摘されている。¹³⁾このようなアルミナにおける不均質な緻密化は、試料内にほとんど電流が流れず、ジュール加熱されるグラファイト型からの熱移動により加熱されることによると指摘されている。筆者らは電流の直接測定実験を行い、SPS 焼結中のアルミナ試料内部ではほとんど電流が流れないという結果を得ている。したがって、確かにセラミックスのような絶縁体粉末では、通電による直接加熱の可能性は高くないと言える。

しかしながら、パルス通電効果が認められるという研究結果も数多く認められる。例えば、Oh らによると、¹⁴⁾同じ条件 (1200℃, 30 分, 5.5MPa) でアルミナを焼結した場合、PECS (SPS と同一と考えてよい) 法による焼結体は 95%TD (TD: 理論密度) まで緻密化されるが、HP 法による焼結体では 70%TD 程度にしか緻密化されない。しかも PECS 法では 950℃という低温で粒子間にネckingが生じることが観察されている。このことはパルス通電場は焼結の初期段階の緻密化に効果があることを示唆している。

これに対して、直流場に起因する粒界拡散の促進によって緻密化が促進されるという解釈もされている。しかしながら、直流場が焼結温度全域において緻密化、すなわち粒界拡散を促進すると考えると、Munir らが指摘しているように、¹⁵⁾焼結温度全域で粒成長が促進されなければならない。しかし、十分に緻密化するまでの温度域ではほとんど粒成長が認められないので、この温度域では直流場の効果は小さいと考えなければならない。前述したように、筆者らの焼結中のアルミナ試料内電流の直接測

定では、100 μ A 程度 (1000℃付近で) とほとんど流れないので、¹⁶⁾アルミナのような絶縁性粉体では直流場効果は殆どないことが支持される。

以上の考え方をアルミナ緻密化曲線に対して図示すると、図2のように描ける。直流場の効果の確証を得るためには、粒成長が抑制された状態で緻密化が進行する温度域における試料内電流を直接計測し、その効果を明らかにすることが望まれる。¹⁷⁾

2・3 パルス通電プロセッシングによる材料合成

パルス通電プロセッシングによって多岐にわたる材料が合成されている。本解説では、紙面の関係上いくつかの代表的なセラミックス材料の合成を中心に記載する。

筆者らはパルス通電場の効果を材料特性から検討するために、SPS 法を用いてナノ粉末のアナターゼの固化・焼結挙動を調べて来た。筆者らのこれまでの研究結果によると、^{18), 19)}平均粒径 9nm のナノ粉末のアナターゼは、850℃～900℃で SPS 焼結することで、ルチルに変態することなく、90%TD 以上に緻密化できる。また、この焼結体では (004) 面と (105) 面が著しく配向することが明らかとなった。この優先配向性は結晶面の c 軸に対するなす角が増加すると共に顕著となり、90°あるいはそれに近い結晶面に対して明瞭に認められる。また、この優先配向性は 700℃程度の焼結温度からルチル相が出現するまで観察されるが、焼結時間にはほとんど依存しない。その原因はパルス大電流通電によるものと推察されるが、詳しいことは分かっていない。詳細は原論文あるいは解説を参考されたい。^{17)～19)}

つぎに、SPS プロセスの低温迅速焼結特性を活かしたナノ構造アルミナ焼結体の作製について述べる。このような焼結体の作製では、当然ながらナノ粉末を使用しなければならないが、 α -アルミナでは、ほとんどの場合、粒径が 100nm (0.1 μ m)～150nm (0.15 μ m) のナノ粉末が用

図2 アルミナの緻密化挙動に基づいたパルス通電焼結機構の解釈^{10), 17)}

いられている。これらのナノ粉末 α -アルミナを $1150^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ で焼結することによって、 300nm 程度のナノ構造アルミナ焼結体が合成できることが報告されている。²⁰⁾ しかしながら、焼結条件の中で昇温速度の選択に関しては相反する結果が指摘されている。すなわち、昇温速度は数 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と遅い方が粒成長の抑制に適切であるという結果²¹⁾と、逆に数 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と高速焼結する方がナノ構造アルミナ稠密体を作製できるという結果が報告されている。²²⁾ このような粒成長に対する相反する結果は、粒成長が昇温速度と圧力に対して 2 価関数的に依存する可能性のあることを示唆している。筆者らの結果では、²²⁾ $100^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ という高速焼結でナノ構造アルミナ焼結体の作製に成功している。また、このような方法で透過率が $50\% \sim 65\%$ を超える透光性ナノ構造アルミナが作製できることも報告されている。²²⁾

SPS プロセシングの材料合成への適用は広く、(Ba, Sr) TiO_3 誘電体、²³⁾ 高導電性 Li イオン固体電解質、²⁴⁾ Nd-Fe-B 系磁性体、^{25), 26)} カーボンナノチューブ、²⁷⁾ ナノ構造をもつチタン炭窒化物、²⁸⁾ WC-10Co、²⁹⁾ Ti (C, N) ベースサーメット、³⁰⁾ TiC/C ナノコンポジット³¹⁾ など数多くの試みが認められる。

磁性材料への適用では、Yue らが Nd-Fe-B 系磁石 (Dy と Al を含む) を SPS 法により作製して耐食性の高い焼結体を得ている。²⁵⁾ この高い耐食性は、SPS 法により作製された Nd-Fe-B 系磁石では $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の結晶が均質かつ微細 (約 $6\mu\text{m}$) で、しかも Nd 高濃度相が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の粒界に沿って形成されずに 3 重点に集積した構造によると説明されている。HRTEM の結果では熱間変形させると $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が平板状 (厚さ 80nm 、長さ $200\text{nm} \sim 500\text{nm}$) となって配向し、Nd 濃縮相が粒界から三重点に集積されることが指摘されている。

SPS 法をカーボン系材料に適用する研究も数多く認められる。例えば、SPS 法によってカーボンナノチューブ (CNT) をダイヤモンドに変換する試みがなされている。Zhang ら²⁷⁾ は SPS 法を用いて 1500°C 、 80MPa 、無触媒の条件で CNT がダイヤモンドに変換され、 300nm から $10\mu\text{m}$ の粒径をもつ十分に結晶化したダイヤモンドが得られることを示している。また、直流パルスによる放電プラズマが低圧でダイヤモンド (とくに中間相であるカーボンナノオニオン) の形成に重要な役割を果たすことが示唆されている。CNT を金属に複合化することにより強化するプロセスにも SPS を応用する例も認められる。たとえば、Kim らは通常の粉末焼結法では期待するほど金属を CNT で強化できないことを踏まえて、SPS 法により CNT/Cu (5vol% あるいは 10vol% CNT) 複合体を作製してその機械的性質を調べている。³²⁾ その結果、密度は 98%TD $\sim$ 99%TD と緻密化の向上に成功し、また母金属の 2 倍程度降伏応力の向上などの結果を得ているが、顕著な機械的性質 (降伏応力、ヤング率など) は得られていない。その主原因は CNT 均質分布にあると結論している。水内らは SPS 法を用いてダイヤモンドと金属から高熱伝導複合体を作製している。Cu/ダイヤモンド複合

体では $650\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ の高熱伝導率を、³³⁾ ダイヤモンド分散型 Al 基複合体では $400\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ の高熱伝導率³⁴⁾ を実現している。これらの高熱伝導率は、SPS プロセシングにおける低温迅速焼結特性によって界面での熱伝導特性を阻害する要因 (化合物形成の抑制、界面接触不良など) が抑制されるためと考えられている。

高熱伝導材料セラミックスとして期待されている AlN を SPS 法により合成することも試みられているが、筆者の知る限り $200\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ を超える焼結体は実現していない。周知のように、高熱伝導性 AlN 焼結体の作製では助剤の選択と微細構造の制御が重要で、これらの要求条件とプロセス特性の整合性を検討する必要があると推察される。詳細については後述するミリ波加熱プロセシングの項における AlN 焼結体の合成に関する記述および文献 8) を参照されたい。

3 ミリ波加熱プロセシング

3・1 ミリ波加熱の特徴

緒言で触れたように、ミリ波加熱プロセシングは新しい環境低負荷型焼結プロセスとして注目されている。ミリ波は波長が 1mm から 10mm (周波数が $300\text{GHz} \sim 30\text{GHz}$) の電磁波の呼称で、マイクロ波の一種である。通信手段や電子レンジに使用されているセンチ波と区別する場合に用いられる。 $30\text{GHz} \sim 20\text{GHz}$ のマイクロ波を準ミリ波と呼ぶ場合もある。したがって、ミリ波加熱はマイクロ波加熱とほぼ同一視してよいが、電磁波の周波数が高くなることによる大きな相違がある。

マイクロ波加熱の一般的特徴として (1) 内部加熱、(2) 誘電損率に依存する選択加熱が可能、(3) マイクロ波効果などをあげることができる。³⁵⁾ 前述したように、現在工業用に使用されているマイクロ波は、 0.915GHz と 2.45GHz のセンチ波帯電磁波で、殆ど低温乾燥あるいは反応促進プロセスとして用いられている。その理由はセンチ波では波長が長いので均一加熱をするためには大きなアプリケーション (反応処理炉) を必要とすることにある。³⁶⁾ また、誘電損率の低い物質 (例えば、セラミックス) を加熱する場合、その誘電損率の温度依存性が大きいことによる不均一な過熱 (これを熱暴走 (thermal runaway) という) が生じ、安定に高温まで加熱できないことによる。例えば、ジルコニアを 2.45GHz マイクロ波で加熱すると熱暴走により試料内に温度差が生じて良好に焼結できないが、 28GHz マイクロ波 (すなわち、ミリ波) で加熱すると熱暴走することなく良好な焼結体を得られる。³⁷⁾ このように、ミリ波とセンチ波を区別する大きな理由は物質と異なる相互作用を示すことにある。このことが熱暴走の抑制、顕著な緻密化の促進、焼結温度の低減などをもたらす。⁷⁾

センチ波帯マイクロ波からミリ波帯マイクロ波にすることによって改善される加熱の特徴としては

- (1) 大容積の物質をより均質に加熱できる、
- (2) 大出力が投入できる、
- (3) 波長が短くなるためにアプリケーションを小型化できる、

- (4) 誘電損率の温度依存性が小さくなるために、局所的加熱（熱暴走）が抑制できる、
 (5) 周波数が高くなることにより高周波交番電場による非熱的効果がより強く作用する、

などがあげられる。⁷⁾

3・2 ミリ波加熱の機構と装置

マイクロ波と物質の相互作用において重要な因子は物質の誘電損率である。誘電損率はイオン伝導、電気双極子およびフォノンに関係する。これらは物質の個々の状態、すなわち、焼結する粒子中の結晶欠陥、粒表面の空間電荷層の状態、不純物などに大きく依存する。とくに、センチ波との相互作用はこれらの状態に大きく依存する。異なる不純物濃度を有する NaCl 単結晶における誘電損率とマイクロ波周波数の関係を種々の温度で調べた結果によると、³⁸⁾高い周波数（15.5GHz 程度以上）では誘電損率の温度依存性に対する結晶欠陥の影響が抑制される。すなわち、高温の誘電損率は高い周波数の電磁波ほど結晶欠陥に影響されない。したがって、この結果はマイクロ波の周波数の高くなるほど結晶欠陥に影響されずに安定に加熱できること支持している。このように、ミリ波加熱では様々な結晶の不完全性に影響され難く、高温加熱プロセスに適していることが容易に理解される。ミリ波加熱に関係する重要なエネルギー吸収は非熱的効果と称され、多重フォノンとの相互作用と高周波電場に起因する電流の非線形整流作用による。とくに、後者は空間電荷層と関係し、この空間電荷層における電場が誘起する振動電場による駆動力（動重力と呼ばれる）が発生し、質量移動を増速すると解釈されている。誘電損率をイオン伝導、電気双極子およびフォノンに分割して理論的に考察できるが、ここでは紙面の都合で割愛する。詳細は筆者らによる解説を参照されたい。⁸⁾また、非熱的効果については、Semenov らが詳しく研究しているので、彼等の報告を参照されたい。^{39), 40)}

現在のところ、日本では2社、ロシアでは1社が実用装置を市販している。高出力ジャイロトロンがロシアで開発され、1980年代から米国で市販されるようになって、セラミックス焼結などに使用可能なミリ波加熱の実用装置として製造された。日本製のミリ波加熱装置には、周波数が28GHzで出力が3kWあるいは10kWの連続発信型のものと、24GHzで3kWの連続発信型のものがある。出力10kWの28GHzミリ波加熱装置では真空（0.01Torr）から高圧（7600Torr）まで使用可能なアプリケーションを備えている。出力3kWの24GHzミリ波加熱装置は高精度の出力制御可能なコンパクトタイプである。ロシア製のミリ波加熱装置としては周波数が24GHzで3kWあるいは10kWの連続発信型のものが市販されている。

3・3 ミリ波加熱プロセスによる材料合成

ミリ波加熱の特徴によって焼結体に様々な機能を付与できることが期待されるので、これまでに様々な材料の合成が試みられている。先ず、ミリ波加熱は低温迅速焼結を可能にすることから、超微細粒バルク体セラミックスの合成に最適プロセスであることが容易に期待される。

したがって、これまでにアルミナのミリ波焼結は数多く試みられている。^{41)~43)}また、ミリ波の吸収能の相違を検討するために、アルミナ/ジルコニア複合体のミリ波焼結も認められる。^{44), 45)}これまでのアルミナのミリ波焼結に関する結果から、緻密化温度が100℃~400℃低減することが認められている。筆者らのグループによる結果では、約250℃の緻密化温度の低減を認めている。⁴⁶⁾また、これらのミリ波焼結アルミナでは平均で800MPa、最高で約1GPa（焼結温度が1300℃の場合）という高い曲げ強度を得ている。これらの値は電気炉焼結アルミナの値と比較して200MPa~400MPa以上高い曲げ強度値である。図3にミリ波焼結アルミナの曲げ強度と焼結温度の関係を示す。⁴⁶⁾このように、ミリ波加熱により低温で高強度セラミックスを低温で合成できる。

つぎに、ミリ波焼結アルミナの高い曲げ強度の原因を検討するために、密度、結晶子径および粒径を測定したが、表1に示されるように殆ど有意な差異は認められていない。⁴⁶⁾そこで、透過電顕観察により微細組織をさらに詳しく調べた。その結果、60分の焼結条件では、電気炉焼結アルミナでは径の大きい気孔が存在するが、ミリ波焼結アルミナではより微細な気孔が存在することが明らかとなった。^{47), 48)}図4にミリ波加熱および電気炉加熱による焼結体における気孔径分布を示す。これらの結果から電気炉焼結体では双峰分布し、径の大きい気孔が存在するが、ミリ波焼結体ではこの大きい気孔は観察されな

図3 ミリ波焼結アルミナの曲げ強度と焼結温度の関係（比較として電気炉焼結アルミナの結果も併記されている。）

表1 アルミナ焼結体の密度、結晶子径および粒径（アルキメデス法、XRD および SEM 観察による。）

	実験条件	密度	結晶子径	粒径
ミリ波焼結	1250℃, 60min	97.4%TD	58.6nm	2.85μm
電気炉焼結	1500℃ 60min	98.0%TD	56.6nm	2.34μm

(a) ミリ波加熱, 1250°C

(b) 電気炉加熱, 1500°C

図4 ミリ波加熱および電気炉加熱により作製したアルミナ焼結体における粒径分布 (図(a)および図(b)とも、縦軸は頻度 (個数)、横軸は面積を示す。)

い、ミリ波焼結において形成される気孔の径が小さいことは電磁場の効果によると考えられる。気孔径と曲げ強度の関係を調べると、曲げ強度は気孔径の $-1/2$ 乗に比例することが認められているが、ミリ波焼結体と電気炉焼結体の曲げ強度は同一直線上にプロットされず、これらの関係の間には約300MPaの差があり、ミリ波焼結アルミナの高強度発現に対して気孔径以外の因子があることが示唆される。⁴⁷⁾ その一つとして粒界構造が考えられるが、現在のところ高分解能TEM観察の結果から粒界構造の相違は認められていない。以上のように、未解明な要因があるものの、ミリ波加熱では微細な気孔が形成されることによりアルミナ焼結体の曲げ強度が向上される。

アルミナ単体のミリ波焼結と比較すると、アルミナ/ジルコニア複合体のミリ波焼結はそれほど多く研究されていない。その中で、2.45GHzセンチ波焼結と28GHzミリ波焼結を比較しているKimreyらの報告は注目に値する。⁴⁴⁾ 彼等の研究結果によると、2.45GHzセンチ波焼結では電気炉焼結と比較して緻密化温度が0°C (10%YSZ) ~ 約200°C (30%YSZ) 低減される。そして、28GHzミリ波焼結では、2.45GHzセンチ波焼結と比較して、緻密化温度がさらに250°C程度も低減される。この顕著な緻密化温度の低減はジルコニア (彼等の実験ではYSZ) の高いミリ波吸収能によるものと考えられ、低温緻密化に対する周波数効果を示す結果といえる。筆者らの研究結果では、⁴⁵⁾ アルミナにYSZを添加した場合、中期段階の焼結

がミリ波によって促進されることが示されている。また、YSZの添加量が多くなると (5mass% から 10mass%)、Kimreyらの結果とは少し異なり、焼結性が低下することが認められている。さらに、ミリ波焼結体におけるアルミナの結晶子径が抑制される傾向が認められている。

続いて、ミリ波加熱の機能性セラミックスの合成例として窒化アルミニウム (AlN) の焼結を取り上げる。AlNは高い熱伝導性とシリコンに近い熱膨張率を有することから、半導体デバイス用ヒートシンク基板として期待されている。⁴⁹⁾ ここでは、ミリ波加熱によって高熱伝導性窒化アルミニウム (AlN) を迅速合成した筆者らの結果を以下に示す。

AlNは難焼結性物質であるために、高熱伝導率をもつ多結晶焼結体の作製が困難である。多結晶焼結体のAlNにおいては最高約270W/(m・K)の熱伝導率が得られているが、⁵⁰⁾ このような高熱伝導率を示すAlN焼結体を合成するには1900°C、100hrという高温長時間を要し、また、実用材料として満足できる200W/(m・K)を超える熱伝導率を達成する場合においても20hr程度の焼結時間を要する。したがって、高熱伝導性AlNを広範に実用化するためには、焼結の低温迅速化が望まれている。

筆者らはAlNのミリ波焼結における希土類酸化物の助剤効果を検討し、AlN焼結の低温迅速緻密化にイッテルピア (Yb₂O₃) が有効であることを見出した。^{51)~53)} また、イッテルピアの優れた助剤特性がその優れたミリ波吸収特性によることも実験的に示した。⁵⁴⁾ 図5に示すように、窒素中でミリ波焼結したイッテルピア添加AlNに対しては60min以下の焼結時間で180W/(m・K)程度の熱伝導率が容易に達成される。さらに、1%H₂~3%H₂を含む窒素雰囲気中でミリ波焼結することによってイッテルピア添加AlNの熱伝導率は低温短時間 (1700°C、2~3hr) で格段に改善され、210W/(m・K)まで向上させることができる。^{8), 53)} このように、ミリ波加熱においては、ミリ波加熱に適したイッテルピア助剤と弱還元性雰囲気との協同

図5 ミリ波加熱により作製したAlN (助剤Yb₂O₃) の熱伝導率と焼結時間の関係

効果を利用することによって AlN 焼結体に高熱伝導特性を迅速に付与することができる。

しかしながら、Yb₂O₃ 添加 AlN の高熱伝導率を低温短時間で達成できることは、イッテルビア助剤と弱還元性雰囲気との協同効果のみによって説明できない。周知のように、AlN の熱伝導率の低下は不純物酸素と粒間酸化物相によるので、ミリ波加熱においては酸素を増速拡散させる駆動力と粒間酸化物膜厚の低減をもたらす付加的効果があると考えられる。水素添加による雰囲気中の酸素分圧の低下は不純物酸素量や粒間酸化物膜厚の低減には効果はあるが、動力学的に大きな効果を持つのはミリ波帯電磁場による動重力や電磁圧力であると考えられる。最近の筆者らの結果では、粒間酸化物相の形態が水素添加の有無によって著しく影響され、この形態変化が熱伝導率に大きく関係することが指摘されている。⁵⁵⁾

以上に示したように、低温短時間のミリ波加熱により高熱伝導率の AlN 焼結体を合成できることから、ミリ波加熱は機能性セラミックスの迅速合成に広く適用できることが期待される。ごく最近に、筆者らの結果に基づいて AlN ヒートシンク材の実用化プロジェクトが推進され、複雑形状の AlN ヒートシンク材の製造にミリ波加熱プロセスが有効であることが示されつつある。

4 ま と め

新しい素材製造プロセスとしてパルス大電流あるいはミリ波帯電磁波を用いた焼結プロセスについて簡単に解説した。パルス通電プロセスは成形体を作製する必要がなく、粉体焼結を非常に簡便に、しかも低温迅速化する方法である。このプロセスにおいて問題となることは複雑形状をもつ焼結体の作製である。しかしながら、材料の種類（セラミックス、金属、場合によっては有機物も可能）に制限されないことは大きな利点であり、傾斜材料合成への適用はその典型である。⁵⁶⁾これに対して、ミリ波帯電磁波プロセスは、成形体を従来の方法で作製する必要があるが、試料形状の選択には殆ど問題はない。迅速性は、パルス通電プロセスに比較して、材料の種類によっては若干問題があるものの、機能性発現に対して大きな効果を発揮するプロセスである。また、薄膜のポストアニール法としても魅力あるプロセスである。⁵⁷⁾本解説で記述したアルミナと窒化アルミニウムの合成例に示されるように、これら 2 つの新しいプロセスを比較すると、低温緻密化および結晶粒の微細化（力学的特性の発現）という観点では同様の効果を示しているが、機能性発現（本解説では AlN の熱伝導特性）という観点から見ると、パルス通電場と焼結機構および材料特性の関係を明らかにする研究が望まれる。今世紀の環境低負荷型の材料プロセスとしては非常に期待できる方法であるので、今後これらのプロセスによる焼結現象の素過程を基礎的観点から研究し、その結果を踏まえた新材料創成を推進することが望まれる。最後に、本講座が電磁支援プロセスによる新材料創成への関心を高める機会となれば幸甚である。

参 考 文 献

- 1) Y. Makino and M. Tokita, "Structural designing and tailoring of nano/micro-structure in electromagnetically-assisted materials processing", Intl. Conf. on Advanced Processing for Novel Functional Materials, January, pp.23-25 (2008) Dresden, Germany.
- 2) Y. Makino, T. Yoshioka, H. Saito, S. Sano, J. Akedo and S. Miyake, "Intelligent materials synthesis based on millimeter-wave heating and SPS methods", Material Science Forum, Vols.539-543, pp.3219-3224 (2007).
- 3) R. S. Dohedoe, G. D. West and M. H. Lewis, "Spark plasma sintering of ceramics", Bulletin of ECerS, Vol.1, pp.19-24 (2003).
- 4) M. Tokita, "Innovative sintering process—Spark plasma sintering (SPS)", Materials Integration, Vol.19, pp.19-24 (2006).
- 5) M. Tokita, "Development of hardware and software for spark plasma sintering (SPS)", Journal of High Temperature Society, Vol.31, pp.215-224 (2005).
- 6) M. Omori and T. Hirai, "Houden purazuma shisutemu (SPS) no gaiyou", Journal of Materials Science and Technology, Vol.40, No.4, pp.2-6 (2003).
- 7) Y. Makino and S. Miyake, "Characteristics of millimeter-wave heating and synthesis of high-quality ceramics", Journal of High Temperature Society, Vol.29, pp.3-12 (2003).
- 8) Y. Makino, "Characteristics of millimeter-wave heating and smart materials synthesis", ISIJ International, Vol.47, pp.539-544 (2007).
- 9) W. Chen, U. Anselmi-Tanburini, J. E. Garay, J. R. Groza and Z. A. Munir, "Fundamental investigations on spark plasma sintering/synthesis process, I. Effect of dc pulsing on reactivity", Material Science and Engineering, A394, pp.132-138 (2005).
- 10) Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao and M. Nygren, "Spark plasma sintering of alumina", Journal of the American Ceramic Society, Vol.85, pp.1921-1927 (2002).
- 11) L. A. Stanciu, V. Y. Kodash and J. R. Groza, "Effect of heating rate on densification and grain growth during field-assisted sintering of α -alumina and MoSi₂ powders", Metallurgical and Materials Transaction, Vol.32A, pp.2633-2638 (2001).
- 12) L. Gao, J. S. Hong, H. Miyamoto and S. D. D. L. Torre, "Bending strength and microstructure of Al₂O₃ ceramics densified by spark plasma sintering", Journal of the European Ceramic Society, Vol.20, pp.2149-2152 (2000).
- 13) S. W. Wang, L. D. Chen, T. Hirai and Y. S. Kang, "Microstructure inhomogeneity in Al₂O₃ sintered bodies formed during the plasma-activated sintering process", Journal of Materials Science Letters, Vol.18, pp.1119-1121 (1999).
- 14) S.-T. Oh, K. Tajima and M. Ando, "Strengthening of porous alumina by pulsed electric current sintering and nanocomposite processing", Journal of the American Ceramic Society, Vol.83, pp.1314-1316 (2000).
- 15) Z. A. Munir and H. Schmalzried, "The effect of external

- fields on mass-transport and defect-related phenomena", *Journal of Materials Synthesis and processing*, Vol.1, pp.3-16 (1993).
- 16) Y. Makino, "Parusu daidenryuu niyoru shoukatsu puroseshu no tokusei", *New Ceramics*, Vol.10, No.10, pp.39-42 (1997).
 - 17) Y. Makino, "Synthesis of nano-structured materials with pulsed high current heating", *Journal of High Temperature Society*, Vol.31, pp.202-208 (2005).
 - 18) Y. Makino, T. Mori, H. Eguchi, H. Saito, B. Kyoh and S. Miyake, "Preferentially oriented anatase nano-powder densified by pulsed high current heating", *Journal of Materials Science Letters*, Vol.22, pp.403-405 (2003).
 - 19) Y. Makino, T. Mori, H. Eguchi, T. Yoshioka, H. Saito, B. Kyoh and S. Miyake, "Dense nano-structured and preferentially-oriented anatase synthesized by pulsed high current heating", *Journal of the Japan Society Powder and Powder Metallurgy*, Vol.52, pp.805-811 (2005).
 - 20) Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi and S. Kanzaki, "Effects of heating rate and particle size on pulsed electric current sintering of alumina", *Scripta Materialia*, Vol.48, pp.1631-1636 (2003).
 - 21) B. N. Kim, K. Hiraga, K. Morita and H. Yoshida, "Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.29, pp.323-327 (2009).
 - 22) Y. Makino, M. Sakaguchi, J. Terada and K. Akamatsu, "Consolidation of ultrafine alumina powders with SPS methods", *Journal of the Japan Society Powder and Powder Metallurgy*, Vol.54, pp.219-225 (2007).
 - 23) B. Li, X. Wang, M. Cai, L. Hao and L. Li, "Densification of uniformly small-grained BaTiO₃ using spark-plasma-sintering", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.82, pp.173-180 (2003).
 - 24) X. Xu, Z. Wen, X. Yang and L. Chen, "Dense nanostructured solid electrolyte with high Li-ion conductivity by spark plasma sintering technique", *Materials Research Bulletin*, Vol.43, pp.2334-2341 (2008).
 - 25) M. Yue, J. X. Zhang, W. Q. Liu and G. P. Wang, "Chemical stability and microstructure of Nd-Fe-B magnet prepared by spark plasma sintering", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.271, pp.364-368 (2004).
 - 26) M. Yue, M. Tian, J. X. Zhang, D. T. Zhang, P. L. Niu and F. Yang, "Microstructure and magnetic properties of anisotropic Nb-Fe-B magnets produced by spark plasma sintering technique", *Materials Science and Engineering*, Vol.B131, pp.18-21 (2006).
 - 27) F. Zhang, J. Shen, J. Sun, Y. Q. Zhu, G. Wang and G. McCartney, "Conversion of carbon nanotubes to diamond by spark plasma sintering", *Carbon*, Vol.43, pp.1254-1258 (2005).
 - 28) P. Angerer, L. G. Yu, K. A. Khor, G. Korb and I. Zalite, "Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured titanium carbonitride powders", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.25, pp.1919-1927 (2005).
 - 29) S. I. Cha, S. H. Hong and B. K. Kim, "Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders", *Materials Science and Engineering*, Vol.A351, pp.31-38 (2003).
 - 30) Y. Zheng, S. Wang, M. You, H. Tan and W. Xiong, "Fabrication of nanocomposite Ti (C,N)-based cermet by spark plasma sintering", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.92, pp.64-70 (2005).
 - 31) J. L. Li, L. J. Wang, G. Z. Bai and W. Jiang, "Microstructure and mechanical properties of in situ produced TiC/C nanocomposite by spark plasma sintering", *Scripta Materialia*, Vol.52, pp.867-871 (2005).
 - 32) K. T. Kim, S. I. Cha, S. H. Hong and S. H. Hong, "Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites", *Materials Science and Engineering*, Vol.A430, pp.27-33 (2006).
 - 33) K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, S. Yamada, M. Sugioka, M. Itami, M. Kawahara and Y. Makino, "Consolidation and thermal conductivity of diamond particle dispersed copper matrix composites produced by spark plasma sintering (SPS)", *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol.71, pp.1066-1069 (2007).
 - 34) K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, S. Yamada, M. Sugioka, M. Itami, M. Kawahara and Y. Makino, "Thermal conductivity of diamond particle dispersed aluminum matrix composites produced in solid-liquid co-existent state by SPS", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol.55, pp.96-100 (2008).
 - 35) W. H. Sutton, "Microwave processing of ceramics—An overview", *Microwave Processing of Materials III Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol.269, pp.3-20 (1992).
 - 36) T. Saji, "Mechanism of microwave sintering, and millimeter-waves sintering", *New Ceramics*, Vol.8, No.5, pp.21-30 (1995).
 - 37) M. L. Janney, C. I. Calhoun and H. D. Kimrey, "Microwave sintering of solid oxide fuel cell materials : I, Zirconia-8%Ytria", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.75, pp.341-346 (1992).
 - 38) B. Meng, B. D. B. Klein, J. H. Booske and R. F. Cooper, "Microwave absorption in insulating dielectric ionic crystals including the roles of point defects", *Physical Review*, Vol.B53, pp.12777-12785 (1996).
 - 39) Y. V. Bykov, K. I. Rybakov and V. E. Semenov, "High-temperature microwave processing of materials", *Journal of Physics D : Applied Physics*, Vol.34, pp.R55-R75 (2001).
 - 40) V. E. Semenov and K. I. Rybakov, "Enhanced mass and charge transfer in solids exposed to microwave fields", *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*, Ed. by M. Willert-Porada, pp.472-481 (2006) Springer.
 - 41) M. A. Janney and H. D. Kimrey, "Diffusion-controlled process in microwave-fired oxide ceramics", *Materials Research Society, Symp. Proc.*, Vol.189, pp.215-217 (1991).

- 42) R. W. Bruce, A. W. Fliflet, R. P. Fischer, D. Lewis, III, B. A. bender, G.-M. Chow, R. J. Rayne, L. K. Kurihara and P. E. Schoen, "Millimeter-wave processing of alumina compacts", *Ceramic Transactions*, Vol.80, pp.287-294 (1997).
- 43) S. Sano, Y. Makino, S. Miyake, Yu. V. Bykov, A. G. Ereemeev and S. V. Egorov, "30 and 83GHz millimeter-wave sintering of alumina", *Journal of Materials Science Letters*, Vol.19, pp.2247-2250 (2000).
- 44) H. D. Kimrey, J. O. Kiggans, M. A. Janney and R. L. Beatty, "Microwave sintering of zirconia-toughened alumina composites", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol.189, p.243 (1991).
- 45) Y. Makino, S. Miyake, S. Sano and B. Kyoh, "Densification behavior and crystallite growth in alumina-YSZ composites sintered by millimeter-wave heating", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol.52, pp.243-246 (2005).
- 46) Y. Makino, S. Miyake, S. Sano, H. Saito, B. Kyoh, H. Kuwahara and A. Yoshikawa, "Millimeter-wave sintering of high pure alumina -Microstructure and mechanical properties-", *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*, ed. by M. Willert-Porada, pp.570-576 (2006) Springer.
- 47) H. Nakano and Y. Makino, "Microstructural analysis of high-strength alumina by millimeter-wave sintering", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol.54, pp.549-555 (2007).
- 48) H. Nakano, H. Nakano, Y. Makino and S. Sano, "Microstructure of alumina produced by millimeter-wave heating", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.457, pp.485-489 (2008).
- 49) W. Werdecker and F. Aldinger, "Aluminum nitride-An alternative ceramic substrate for high power applications in microcircuits", *IEEE, CHMT-7*, pp.399-404 (1984).
- 50) K. Watari, T. Tsugoshi and T. Nagaoka, "Evaluation of some properties in high thermal conductivity aluminum nitride", *Proc. 18th Intl. Japan-Korea Seminar on Ceramics*, Kagoshima, Japan, pp.98-101 (2002).
- 51) T. Yoshioka, Y. Makino and S. Miyake, "Low temperature sintering aluminum nitride with millimeter-wave sintering", *Journal of Materials Science*, Vol.38, pp.101-106 (2003).
- 52) T. Yoshioka, Y. Makino and S. Miyake, "Optimization of content of Yb_2O_3 sintering aid in millimeter-wave sintering of AlN", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol.51, pp.48-53 (2004).
- 53) T. Yoshioka, Y. Makino, S. Miyake and H. Mori, "Properties and microstructure of aluminum nitride sintered by millimeter-wave heating", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.408-412, pp.563-567 (2006).
- 54) T. Yoshioka, Y. Makino and S. Miyake, "Comparison of additives in aluminum nitride sintered by millimeter-wave heating", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol.49, pp.905-909 (2002).
- 55) Y. Makino, T. Yoshioka, H. Nakano, T. Ueno and S. Miyake, "Roles of rare earth oxide additives in millimeter-wave sintering of AlN", *Journal of Rare Earths*, Vol.26, pp.141-145 (2008).
- 56) For example, K. Ichikawa, T. Murakami, S. Miyamoto, Y. Nakayama and M. Tokita, "Tensile properties of nanostructured FGMs produced by spark plasma sintering", *Materials Science Forum*, Vols.423-425, pp.283-286 (2003).
- 57) Y. Makino and S. Miyake, "Post millimeter-wave heating effect on structural change of aerosol deposited PZT films", *Materials Intergration*, Vol.20, No.12, pp.16-21 (2007).