収縮速度測定による固体材料の焼結機構の検討

梅 垣 高 士* 金 澤 孝 文**

1. はじめに

焼結技術は、粉末冶金の分野ではじまり、後にセラミックスに应用されるようになってきた。セラミックスの原料の多くは、高融点粉体であるので、焼結が容易に出来なければ、たとえ優れた固体材料になることがわかっていても、工業的な利用は不可能である。

ところで、結晶構造がそれほど複雑でない物質で、焼結の機構が明らかになれば、固体中での物質移動の様子がわかる。焼結現象を手がかりに、固体中での原子の動きを推察することも可能となる。もちろん、今日では、原子の拡散の様子が知りたければ、種々の分析機器が利用できる。しかし、固体試料の収縮の測定に用いられる熱膨張計も、操作が比較的簡単で、装置として、それほど高価なものではないので、無機固体材料の焼結の研究にしばしば応用されている。

本稿では、熱膨張計が使用可能な場合の、セラミックスに代表される固体材料の焼結について、機構の検討、実験装置などの概略について解説する。

2. 焼結の熱力学的考察

焼結現象とは、融点以下で粉末の粒子どうしが結合して密度が増加し、強度を持った固体になることである。粉体粒子は、最初、点接触であった部分が成長して、けい部あるいはネックと呼ばれるようになり、試料全体は次第に収縮して、空隙や気孔の割合が減少し、最終的には、粉体の結晶の密度に近くなる。このような焼結現象に対する熱力学的考察について述べる。

2つの異なった相が接して存在するとき、2つの相を分けるのが界面であり、相自体の内部とは常に異なった

様相を呈しており、単位長さ当りの界面張力が作用している。したがって、界面の面積を増すためには、仕事をしなければならない。その仕事は、

$$dw = \sigma dA \quad (1)$$

で表わされる。ここで、 σ, A は、それぞれ、界面張力、界面の面積である。式(1)より界面の面積変化による自由エネルギー変化は

$$dG = \sigma dA \quad (2)$$

界面の面積が減少すれば、式(2)にしたがい界面の自由エネルギーは減少する。粉末の集合体の場合、固相中での物質移動速度が遅いこと、界面張力が結晶面によって異なること、などから、液体の場合と比較して、幾何学的形状の変化過程は単純ではないとしても、粉末集合体全体としては、気相-固相との界面すなわち表面の面積が減少する方向と自由エネルギーの減少する方向とが一致する。

つぎに、ある1つの物質で、球形の表面を持つときと平らな表面を持つときとの自由エネルギー差を考察してみる。上記の自由エネルギーのモル当りの差を ΔG 、モル体積を V とし、半径 r の粒子中に n モルの物質が含まれているとする。球形の粒子表面より dn モル蒸発して、平らな表面上に凝縮すると考えると、式(2)を用いて、

$$dG = (\Delta G) dn = \sigma dA \quad (3)$$

ところで、 $nV = (4/3)\pi r^3$ 、 $A = 4\pi r^2$ よりそれぞれ、 $dn = (4\pi r^2/V) dr$ 、 $dA = 8\pi r dr$ であるから、

$$\Delta G = 2\sigma V/r \quad (4)$$

すなわち、球形の表面のときの方が、式(4)に相当する分だけ、自由エネルギーを過剰に持っていることになる。一般の曲面では、ある点の主曲率半径を r_1, r_2 とすると、次式で与えられる r' が、式(4)の r の代りに使われる。

$$1/r' = (1/r_1) + (1/r_2) \quad (5)$$

ところで、平らな面上における蒸気圧を P_0 、球形粒子表面上での蒸気圧を P とすると、おのおの場合の化学ポテンシャルは、 $\mu = \mu_0^* + RT \ln P$ 、 $\mu_0 = \mu_0^* + RT \ln P_0$

* 東京都立大学助教授；工学部工業化学教室

** 東京都立大学教授；工学部工業化学教室

Discussion about Sintering Mechanism for Solid Materials Studied by Measurement of Shrinkage Rate; Takao Umegaki, Takafumi Kanazawa (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan Univ., Tokyo)

Keywords: ceramics, sintering mechanism, shrinkage rate, diffusion, thermodynamics of sintering, measurement of shrinkage

1984年12月20日受理

であるので、化学ポテンシャルの差すなわち式(4)の ΔG は

$$\Delta G = \mu - \mu_0 = RT \ln [P/P_0] = 2\sigma V/r \quad (6)$$

となる。 $\Delta P = P - P_0$ とおけば、 $P/P_0 = (P_0 + \Delta P)/P_0 = 1 + \Delta P/P_0$ より、 $\Delta P/P_0$ が小さいとき、 $\ln[P/P_0] \doteq \Delta P/P_0$ だから、式(6)より $2\sigma V/r = RT \times (\Delta P/P_0)$ であるので、

$$\Delta P = P_0 \left(\frac{2\sigma V}{rRT} \right) \quad (7)$$

ここで、 R は気体定数である。式(7)は、球状表面における蒸気圧と平らな表面における蒸気圧の差を示しており、正の小さな曲率半径を持つ表面ほど蒸気圧が大きくなる。式(4)で表わされる関係は、溶解度、空孔濃度、応力などについて、平らな表面の場合と球状の表面の場合との差を求めるのに適用される。

式(4)を適用して考察すると、自由エネルギー減少の方向は、小さな粒子は集合して大きくなる方向であり、また、物質移動が凸部から凹部へおこる方向である。したがって図1にみられるように、けい部へ物質移動が起こって成長し、焼結が進行することになる。

これまでの議論では、粒界形成に要するエネルギーが無視されていた。しかし、固体粉末の粒子どうしが接して、結合していく過程である焼結では、粒界における界面エネルギーを考慮する必要がある。図2に示すような場合、粒界のエネルギー σ_{gb} と表面エネルギー σ_{sv} との関係は、

$$2\sigma_{sv} \cos \frac{\theta}{2} = \sigma_{gb} \quad (8)$$

$\theta = 60^\circ$ であると、 $\sigma_{gb} = \sqrt{3}\sigma_{sv}$ で、気孔の大きさが変

図1 けい部成長のモデル。

図2 焼結体内の気孔における表面エネルギーと粒界のエネルギーとの関係 ($\theta = 60^\circ$ のとき)。

化しても、粒界の生成によるエネルギー増と気孔表面の減少によるエネルギー減とで相殺されてしまう。したがって、このような場合、熱力学的に見れば、気孔は縮小も拡大もしないことになる。 $\sqrt{3}\sigma_{sv} > \sigma_{gb}$ となってはじめて、気孔が縮小し、焼結が進行する。このように、焼結がある程度進んだ段階では、粒界のエネルギーも重要な役割を果たすことになる。

3. 焼結機構と収縮速度

焼結の過程は、初期、中期、終期の3段階に分けて検討されている。図1のように、粉体粒子が接合して、接合部分が少し太くなって、けい部とよばれる部分が若干成長した段階を初期とよぶ。ここまでは、粉体試料の線収縮率は4~5%で、焼結完了時の密度を100%とした場合、5~60%程度の密度であり、粒成長はそれほど顕著ではない。中期では、粒成長も起こり、相対密度は60%から95%程度となり、収縮率も20%に達する。この段階で、密度の増加が最も大きく、気孔が網状から次第に小さくなってゆく。終期では、相対密度は95%となり、気孔は焼結体内部に孤立して残存している程度であり、収縮はあまり大きくない。

焼結初期の機構については、粉末粒子を球と仮定し、収縮速度測定から、粒子の幾何学的変化と物質移動とを関連づけて、速度論的に解析されてきた。そして、物質移動の形式から、気相を経由する機構すなわち蒸発・凝縮機構、固相での原子の拡散を伴う拡散機構、応力緩和の方向に変形(流動)することによって原子が移動する流動機構の3つに分類できる。ここでは、熱膨張計による収縮速度の測定が可能な焼結の初期の機構を中心に解説する。

固相中での拡散を含む焼結機構を検討する場合、原子そのものの移動を取り扱う代りに、固相内の空孔の流れを追うことが多い。そして、焼結初期では、空孔の流れの駆動力としては、けい部表面直下の空孔濃度と平らな表面での空孔濃度との差である。ところで、Kelvin式を用いて、前節において式(7)を導いたときと全く同様にすれば、上述の空孔の濃度差が求まり、式(9)のようになる。

$$\Delta C = C_n - C_0 = C_0 (2\sigma_{sv}v/RT r_n) \quad (9)$$

ここで、 v は空孔の体積、 σ_{sv} は表面張力、 r_n は、図1におけるけい部の半径、 C_n はけい部直下の空孔濃度、 C_0 は平らな表面直下の部分の空孔の濃度である。

Kuczynski⁽¹⁾⁽²⁾は、式(9)を用いて、けい部の体積 V の変化速度を求めた。

$$dV/dt = D_v A (\Delta C/r_n) v \quad (10)$$

ここで、 D_v は空孔の拡散係数、 A は流束が通過する面積とした。Kuczynskiは、 C_0 として、通常の平衡時の

空孔濃度 $C_0 = \exp(-E_f/RT)$ を採用した。一般には、

$$x^m/r^n = L(T)t \quad (11)$$

で表わされ、 m, n の値は焼結の機構によって異なっており、表 1 のようになることを見出した。 $L(T)$ は温度に依存性のある定数、 t は時間である。

表 1 けい部成長速度式の指数。

焼 結 機 構	m	n
粘性流動	2	1
体積拡散	5	2
表面拡散	7	3
蒸発-凝縮	3	1

Kingery と Berg⁽³⁾ も、けい部表面を空孔源、粒子と粒子の間に存在する粒界が吸いこみ口すなわち原子のわき出し口とするモデルを考えて、焼結速度式を導いている。図 1 で、 x はけい部半径、 r_n はけい部の軸方向の曲率半径、 $2y$ は、粒子中心間の距離の減少値とする。けい部の曲率の中心と粒子の円の中心をむすび、粒子中心間をむすぶ直線上に、けい部の曲率の中心から垂線をおろして直角三角形をえがけば、 $(r+r_n)^2 = (x+r_n)^2 + (r-y)^2$ である。そこで、 x/r が小さいとき、すなわちけい部が余り太くなっていないときは、 $x \ll r$ であって、 $y \approx r_n$ 、 $y^2 \approx 0$ とすると、

$$r_n \approx x^2/(4r-2x) \approx x^2/4r \quad (12)$$

ところで、けい部の表面積、けい部の体積は、それぞれ

$$A \approx 2\pi x \times \pi r_n = \pi^2 x^3/2r \quad (13)$$

$$V \approx \pi x^2 \times 2r_n = \pi x^4/2r \quad (14)$$

であらわされる。けい部の円周単位長さ当り、単位時間当りに流れる空孔の流束は、円柱状のモデルを想定すると、

$$J = 4D_v \Delta C \quad (15)$$

ここでは ΔC は、式 (9) で表わされるものと同じであり、Kingery ら⁽³⁾ の表現によれば、

$$\Delta C = \sigma \delta^3 C_0 / kT \rho \quad (16)$$

σ は表面張力、 δ^3 は空孔の体積、 k はボルツマン定数、 ρ はけい部の曲率半径である。原子の体積自己拡散係数を D^* とすれば、 $D_v = D^*/\delta^3 C_0$ 。したがって、

$$dV/dt = J(2\pi x) \delta^3 \quad (17)$$

であるので、式 (15)、(16)、(17) を組み合わせると、けい部の成長速度は式 (18) のようになる。

$$x^5/r^2 \approx 40\sigma\delta^3 D^* t / kT \quad (18)$$

ところで収縮速度式は、 $\Delta L/L_0 = x^2/2r^2$ であるので、式 (18) より

$$\Delta L/L_0 = (20\sigma\delta^3 D^* / \sqrt{2} r^3 kT)^{2/5} t^{2/5} \quad (19)$$

したがって、体積拡散機構で、図 1 に示すよう幾何学的関係にある場合は、収縮速度は時間の $2/5$ 乗に比例することになる。Kingery ら⁽³⁾ は、金属銅の 100 μm 程度の粉末を用いて実験を行い、図 3 のような結果を得、式 (19) に良く一致することを認めた。また、放射性的トレ

図 3 銅粉末集合体の収縮速度。

ーサーによって測定した銅の拡散係数と焼結実験から求めた値とが一致した。したがって、Kingery らの想定した焼結機構のモデルが正しいことが証明された。

一部に液相を生成するか、粉体の一部が流動することにより、焼結が進行する流動機構については、Frenkel⁽⁴⁾ および Kingery ら⁽³⁾ の報告がある。流動に伴い、けい部を満たす体積分だけ、粒子は小さくなり球形は保たれながら、焼結が進行するとした。そのとき、収縮速度式は

$$\Delta L/L_0 = (3\sigma/4\eta r) t \quad (20)$$

η は粘性係数、それ以外の記号は式 (19) と同じである。Kingery ら⁽³⁾ は、ガラス球の焼結実験を行い、粘性流動機構を確めている。この場合の焼結の駆動力は、凹部、凸部での面にかかる応力差であって、その差は、やはり Kelvin 式より求められる。

蒸発・凝縮機構では、粒子どうしの中心距離は変化しないので、収縮速度を測定することは意味がない。けい部の成長を x/r と時間との関係から研究される。無機化合物の中でも、蒸気圧の高いもの (たとえば NaCl, ZnO) では、気相を経由する物質移動が起こるものの、体積拡散機構による焼結が多い。

焼結機構が検討されている材料としては、 Al_2O_3 ⁽⁵⁾、 BeO ⁽⁶⁾、 Fe_2O_3 ⁽⁵⁾ などがあり、体積拡散機構が確められている。また、2 つ以上の機構で物質移動が起こるとしたモデルを想定して、NiO, Al_2O_3 , MgO などについて、体積拡散の外に、粒界拡散、表面拡散をも伴った焼結が進行することを見出している⁽⁷⁾。

以上述べた範囲では、等温での収縮速度測定の結果を解析している例が多い。等温下での実験では、実験開始当初、熱的平衡が得られないことや所定温度になる前に徐々に焼結が始まってしまうことなどの問題点もある。そこで、等速昇温条件下での収縮曲線が測定されて、その解析から焼結機構が検討された例が見られる⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。守吉、小松⁽⁹⁾ は、温度と時間との関係を $T = A + Bt$ (T は温度、 t は時間、 A, B は定数) として、

$$\log \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^{1/m} = \log \log \left(\frac{A+Bt}{A} \right) = \log K - \left\{ \frac{E}{R(A+Bt)} \right\} \quad (21)$$

のような関係式から、焼結の活性化エネルギーを求め、 ZnO 、 NiO 、 Fe_2O_3 などの焼結に関して、いずれも既往の文献値と一致することを認めた。

粉体粒子の間で液相が生成するのは、人為的に低融点成分を添加する場合と、粒子自身が融解して液相が生成する場合とがある。いずれにしても、その液相中の物質移動によって、焼結が進行することになる。この場合、固相中の原子の拡散とは関係なく、生成した液相中での溶解成分の拡散が律速か、溶解反応自体が律速となる。収縮速度 $\Delta L/L_0$ は $t^{1/2}$ あるいは $t^{1/3}$ に比例する⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

圧粉体を加熱すると、加熱初期に急激な収縮がみられることがある。これは、各粒子が相互に位置を変えて、安定な充填へと変化するため、焼結ではなく、けい部の成長も認められない。この粒子の再配列による収縮の速度 $\Delta L/L_0$ は $t^{1.3\sim 1.4}$ に比例することが確かめられている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

この外、焼結促進剤の探索や焼結条件の検討に、等温収縮曲線あるいは等速昇温曲線が利用されている⁽¹³⁾。

著者ら⁽¹⁴⁾は、 MgO の焼結に及ぼすリン酸塩の影響をしらべるため、リン酸塩添加マグネシア圧粉体の等速昇温条件下での熱収縮を測定し、図 4 のような曲線を得た。 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を添加した場合、添加量が多いといった膨張した後、急激に収縮することがわかった。そして、この膨張は、 MgO と $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ とからの $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ の生成に対応することが明らかとなった。

このように、熱膨張計を用いて、収縮速度を測定すると、焼結機構以外についても、固体の反応に関する有用な情報が得られる。

なお、焼結機構に関しては、さらに詳細な解説がいくつかある^{(15)~(18)}。

図 4 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加 MgO 圧粉体の熱収縮。

4. 収縮測定の装置

実験としては、何らかの方法で長さの変化を測定する

ことになる。多くの場合、熱膨張計が使用されており、等温条件下あるいは等速昇温条件下のいずれの場合でも実験できる。熱膨張測定の方式にはいくつかあり、市販されている一般的な装置は、図 5 に示すような押棒式のものである。測定試料を押棒の一端でささえ、試料の長さの変化に応じた押棒の動きを検知できるようになっている。図 5 の場合は、押棒の他の一端が差動変圧器のコアとなっており、そのコアの位置の変化から試料の長さの変化を測定できる。押棒式は、連続かつ自動的な測定が可能であり、装置としても、比較的簡単であるので広く使用されている。ただし、焼結機構の検討の際、液相が生成するときや流動を伴う機構が考えられる場合、試料を保持するために、圧力がかかっていることを考慮する必要がある。押棒式の熱膨張計を使用して、熱膨張率の測定を行う際の注意すべき点について、岸⁽¹⁹⁾がまとめており、熱収縮を測定する場合にも参考となる。試料温度と試料の長さを測定するだけなのであるから、試料温度の調節、装置の較正を一層慎重に行なわなければ、実験結果の信頼性がなくなる。また、押棒や試料を保持している部分の材質にも十分注意を払い、場合によっては、試料表面と接触している装置の表面部分との間で化学反応が起こらないよう、配慮することも必要となる。なお、収縮の測定方法としては、カセットメーターを使用して長さの変化を直接読みとる方法や光干渉を利用する方法も行なわれている。

図 5 押棒式膨張計のブロック図(真空理工製 DL-1500 型)。

5. む す び

セラミックスに関連する固体粉末の焼結および熱変化について、収縮速度測定結果から解析可能な問題を解説した。拡散係数の決定のために、焼結実験を行うとき、拡散機構あるいは物質移動の経路が明らかになっても、拡散種を決定できない場合もあり、また、いくつかの異なった機構が同時に進行することもあり、何らかの適当な補助的情報を必要とすることもある。しかし、金属粉末などのように、焼結のモデルから得られた拡散係数が、アイソトープによる実験結果からのものと一致して

いるものもある。したがって、適当な物質の系を選択し、注意深く実験を行えば、長さの変化を測定するだけで、固相中の原子の動きを知ることも可能であることが明らかになった。

文 献

- (1) G.C.Kuczynski : Trans.Am. Inst. Mim. Met. Eng., **185** (1949), 169.
- (2) G.C.Kuczynski : J. Appl. Phys., **21** (1950), 632.
- (3) W. D. Kingery and M. Berg : J. Appl. Phys., **26** (1955), 1205.
- (4) J. Frenkel : J. Phys. (USSR), **9** (1945), 385.
- (5) R. L. Coble : J. Amer. Ceram. Soc., **41** (1958), 55.
- (6) E. A. Aitken : J. Amer. Ceram. Soc., **43** (1960), 627.
- (7) D. L. Johnson and T. M. Clarke : Acta Met., **12** (1964), 1173.
- (8) 守吉佑介, 小松和蔵 : 窯業協会誌, **81** (1973), 102.
- (9) 守吉佑介, 小松和蔵 : 窯業協会誌, **79** (1971), 370.
- (10) I. B. Cutler : J. Amer. Ceram. Soc., **52** (1969), 14.
- (11) W. D. Kingery : J. Appl. Phys., **30** (1959), 301.
- (12) W. D. Kingery and M. D. Narasimhan : J. Appl. Phys., **30** (1959), 307.
- (13) 科学技術庁無機材質研究所 : 酸化マグネシウムに関する研究, 科学技術庁無機材質研究所研究報告書第 11 号, (1979), 19.
- (14) 梅垣高士, 山崎 隆, 金沢孝文 : 石膏と石灰, No. 179 (1982), 169.
- (15) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann : *Introduction to Ceramics*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, (1976), 448.
- (16) 日本化学会編 (小松和蔵, 下平高次郎) : 固体の関与する無機反応, 東大出版会, (1975), 237.
- (17) 笹木和雄 : 電子材料, No. 6, (1968), 104.
- (18) J. E. Burke and J. H. Rosolowski : *Reactivity of Solid*, Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 4, Ed. by N. B. Hannay, Plenum Press, New York, (1976), 621.
- (19) 真空理工(株)編 : 熱分析実験技術入門, 科学技術社, (1979), 201.

<新 刊 案 内>

金 属 基 複 合 材 料 を 知 る 事 典

日本複合材料学会 編

本書は「複合材料を知る事典, アグネ(1982)」の姉妹編として書かれたものであり, 金属基の複合材料に関する事典の体裁をなしている。金属基複合材料の専門家である国内の大学, 研究所, 企業の研究者 30 名による共著であり, 全 6 章からなっている。

第 1 章は総論であり, 金属基複合材料の種類と特性がまとめて示されている。

第 2 章は本書の主要部分を占めており, 次のような内容が各論的に述べられている。

- 繊維の製法と特性
- 表面処理法 (蒸着, メッキ, 溶射など)
- 複合材料の製造法 (拡散接合法, 塑性加工法, 粉末冶金法, 鋳造法など)
- 複合材料の実例 (C/Al, B/Al, B/Ti, SiC/Al など)

どの繊維強化複合材料, 一方向凝固合金, 分散強化合金, サーメットなど)

- 複合材料の二次加工と二次接合

第 3 章では機能性複合材料の実例として, 6 種類の新しい複合材料が紹介されている。

第 4 章は, 複合材料の応用と題してスペースシャトルおよび航空機の構造材料の実例が述べられている。

第 5 章は複合材料に関連の深い学会, 研究機関に関する資料であり, 第 6 章では“我が社の自慢”と題して 16 社が手がけている新しい材料および装置の紹介がなされている。

本書は, 金属基複合材料に関する肩のこらない読物であり, 最近注目されている材料の実例を知るうえで参考となる書物である。

(T.S.)

[11.5×17.5 cm 261頁 1984年 1,700円 (株)アグネ]