

放電プラズマ焼結 (SPS) 法を用いた セラミックスの焼結鍛造精密塑性加工に関する研究

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 森田孝治

(平成 20 年度一般研究開発助成 AF-2008016)

キーワード：放電プラズマ焼結、セラミックス、焼結機構、高温変形

1. 研究の目的と背景

粉末の焼結と加工・成形を同時に完了する焼結鍛造法は、良好な寸法精度とこれに伴う機械加工の簡略化が可能な優れた塑性加工技術として広く実用化されている。特に、難加工性で機械加工に伴う表面損傷に極めて敏感なセラミックスにとって、焼結鍛造法は最も有効な塑性加工・成形技術の 1 つであると考えられる。

加圧焼結法の中で、放電プラズマ焼結 (Spark-Plasma-Sintering : SPS) 法¹⁾⁻³⁾は、HIP やホットプレス法に替わる次世代高速焼結法として期待されている。SPS 法の最大の特徴は、毎分 100 程度もしくはそれ以上の高速昇温が可能であり、焼結に要するプロセス時間を大幅に短縮できる点であり、焼結鍛造にも有用であると思われる。近年、我々のグループでは、昇温速度の最適化を図る⁴⁾ことにより、既存手法より低温・短時間で効果的に透光性と高強度を重畳した高機能構造用セラミックスの創性に成功した⁴⁾⁻⁹⁾。この昇温速度制御 SPS 法を難焼結セラミックスの焼結鍛造プロセスに応用できれば、既存の構造用セラミックス部材に替わる次世代高機能セラミックスの創製が期待でき、先端産業に与える波及効果は非常に大きいと予想される。

低コスト・高効率な新規 SPS 焼結鍛造プロセスの実現には、緻密化と機能発現機構の解明に立脚した原料設計・合成から加工・成形プロセスに至る系統的な研究が必要である。しかし、SPS 法の緻密化過程は、外場 (パルス通電) と深く関連すると考えられ種々のモデルが提案されているが、今だ

不明な点が多い。そこで本研究では、 $MgAl_2O_4$ スピネルをモデル材とし昇温速度制御 SPS 法を用いた焼結鍛造プロセスの高度化・最適化に向け、高速焼結機構の解明を目的に実施した。

2. 実験方法

高純度 $MgAl_2O_4$ スピネル粉末 (大明化学 : TSP-15) を、高純度グラファイト製モールドに装填し、約 80MPa の一軸応力のもと、昇温速度 10 /min、温度 1150-1200、保持時間 20min-5hr で放電プラズマ焼結 (SPS) を行った¹⁰⁾⁻¹³⁾。目的の焼結温度に到達後のパンチの変位量 (L) の計測をもとに、任意の時間 t における相対密度 (ρ_t) での焼結速度 ($\dot{\rho}_t$) を式(1)の関係¹⁴⁾⁻¹⁷⁾より求めた。

$$\dot{\rho}_t = (1/\rho_t)(d\rho_t/dt) = -(1/L)(dL/dt) \quad (1)$$

Fig.1 は、例として 1300 -20min で焼結した際の焼結挙動と焼結体の写真を示したものである^{8),11)-13)}。ここで、変位量 (L) には、グラファイトモールドや装置のピストン等含めたシステム全体の熱膨張に起因した変位も含まれるため、同じ温度履歴で熱膨張のみを計測するためのダミー試験を実施し、変位量 (L) からこれを差引くことにより、サンプルの正味の収縮挙動 ρ_t を評価した。

また、加圧焼結中の焼結速度 $\dot{\rho}_t$ は、クリープ変形のひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) と同様、応力指数 (n)、結晶粒径 (d)、粒径指数 (p)、活性化エネルギー (Q)、気体定数 (R)、絶対温度 (T) そして変形定数 (A) を用いて式(2)のように評価出来る¹⁴⁾⁻¹⁷⁾。

$$\dot{\rho}_t = A\sigma_{\text{eff}}^n d^{-p} \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

ここで、 $\dot{\rho}_t$ は密度 ρ_t に依存して変化する実効応力であり、負荷応力 (σ_{app}) と初期密度 (ρ_0) を用い、相対密度 (ρ_t) の関数として式(3)で表される¹⁸⁾⁻¹⁹⁾。

$$\dot{\rho}_t = (1 - \rho_0) / (\rho_t^2 (\rho_t - \rho_0)) \sigma_{app} \quad (3)$$

得られたサンプルの焼結中の組織変化を評価するため、目的の密度に到達後、荷重を負荷した状態で加熱用のパルス電源を切ることにより急冷し、組織の凍結を行った¹¹⁾。組織は、走査および透過電子顕微鏡 (SEM、TEM) を用いて評価した。

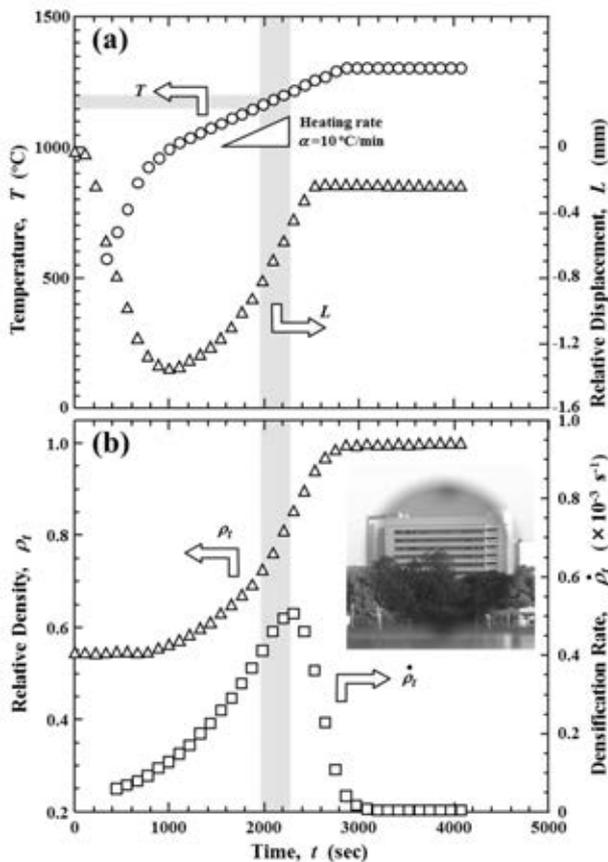


Fig. 1 An example of densification behavior at 1300°C and at the heating rate of $\alpha = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ for a 20min soak. (a) Temperature T and relative displacement L and (b) relative density ρ_t and densification rate $\dot{\rho}_t$ curves are plotted as a function of the SPS processing time, t ^{8), 11)-13)}

3. 結果および考察

3.1 焼結挙動

Fig.2 は、温度 1150-1200 で焼結したスピネルの焼結速度 ($\dot{\rho}_t$) と実効応力 (σ_{eff}) の相関を両対数プロットしたものである¹²⁾。比較のため相対密度 (ρ_t) も示した (Fig.2 の横軸 - 上部)。焼結速度 $\dot{\rho}_t$

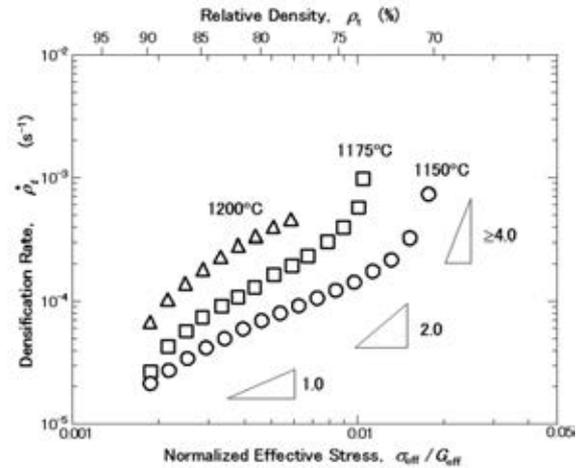


Fig. 2 Densification rate ($\dot{\rho}_t$) vs. normalized effective stress (σ_{eff}/G_{eff}) obtained at $T = 1150-1200^\circ\text{C}$.¹²⁾

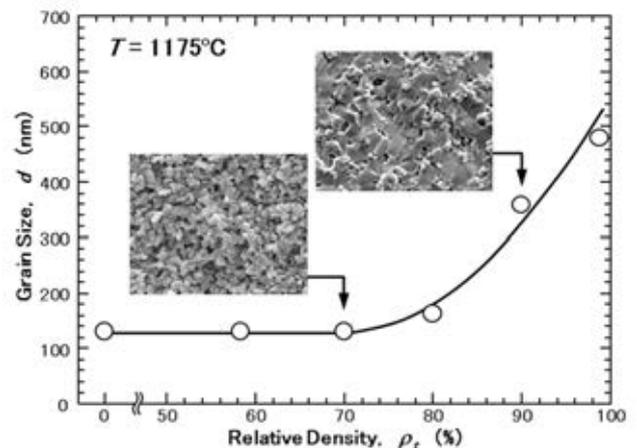


Fig. 3 Grain size versus relative density. SEM images show typical microstructures at $\rho_t = 74\%$ and 93% ¹⁰⁾⁻¹³⁾.

は、焼結初期の $\rho_t < 73\%$ で $\dot{\rho}_t$ の低下 (焼結の進行) に伴い急激に減少する領域、 $\rho_t = 73-85\%$ で徐々にその速度を減らす領域、 $\rho_t > 85\%$ で再び減少傾向を示す領域を示した。個々の密度で試験を中断したサンプルについて SEM 観察した結果、各領域はそれぞれ粉末間のネック形成・成長、開口ポアおよび閉口ポアが収縮することにより焼結が進行する、それぞれ焼結初期、中期および焼結後期と定義される領域に対応していると考えられる (Fig. 3¹¹⁾⁻¹³⁾ 参照)。

$\dot{\rho}_t - \sigma_{eff}$ の相関から n 値を評価する場合、同じ結晶サイズで評価する必要があるが、焼結中には粒成長に伴う結晶粒の粗大化が起こることが知られている。Fig. 3 は、1175 における密度と粒成長の関係の一例を示したものである¹¹⁾⁻¹³⁾。特に、 $\rho_t > 80\%$ の焼結後期には、残留欠陥 (ポア) による

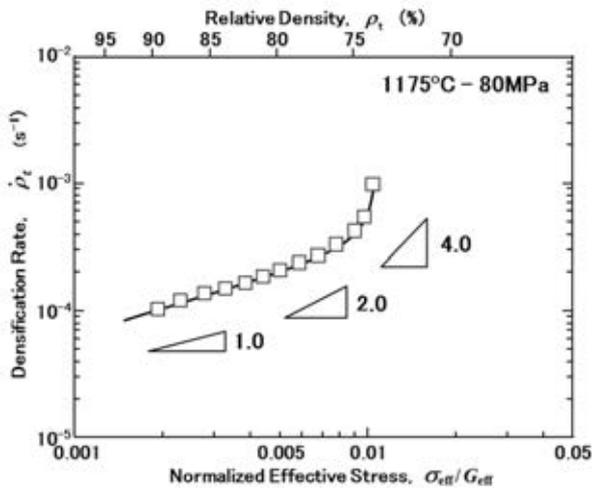


Fig. 4 Corrected densification rate $\dot{\rho}_t$ plotted as a function of the normalized effective stress $(\sigma_{eff}/G_{eff})^{10-13}$. The data was corrected using Eq. (2) with $p = 2.0^{15}$.

ピン止め効果が小さくなるため、粒成長が顕著になることが分かる。

Fig. 4 は、Fig. 3 の結果をもとに式(2)を用いて粒成長の効果を補正した $\dot{\rho}_t - \sigma_{eff}$ の相関を示したものである¹¹⁾⁻¹³⁾。ここで、補正には粒径指数 $p = 2.0$ を用いた¹⁵⁾。補正後の $\dot{\rho}_t - \sigma_{eff}$ の相関から求めた n 値は、 σ_{eff} の低下に伴い $n > 4$ から連続的に減少し、焼結中・後期で徐々に $n \approx 1$ に近づく、べき乗則クリープ同様の傾向を示した。

3・2 焼結組織

焼結機構を議論する際には、内部組織と合わせて議論する必要がある。そこで、粒径測定同様、個々の密度で試験を中断したサンプルについて TEM 観察を行い、下部組織の評価を行った。

まず、Fig. 5 は焼結中の結晶粒界構造の高分解能電子顕微鏡観察 (HRTEM) 結果の一例を示したものである。いずれの焼結密度においても、スピネル粒は非晶質等の第 2 相を介することなく、粒子同士が直接接合していることが確認できた。

Fig. 6 は、内部組織の TEM 明視野像を示したものである¹⁰⁾⁻¹³⁾。観察の結果、焼結初期では転位と積層欠陥に起因すると思われる歪コントラストが多くの子粒内で確認される (Fig.6(a))。一方、焼結後期ではこれらコントラストは限られた粒子のみで僅かに確認される程度であった (Fig.6(b))。ま

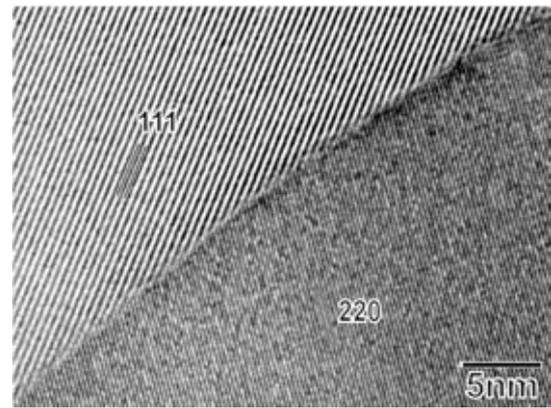


Fig. 5 HRTEM image of spinel SPSed up to 74% at 1175°C^{10),12),13)}.

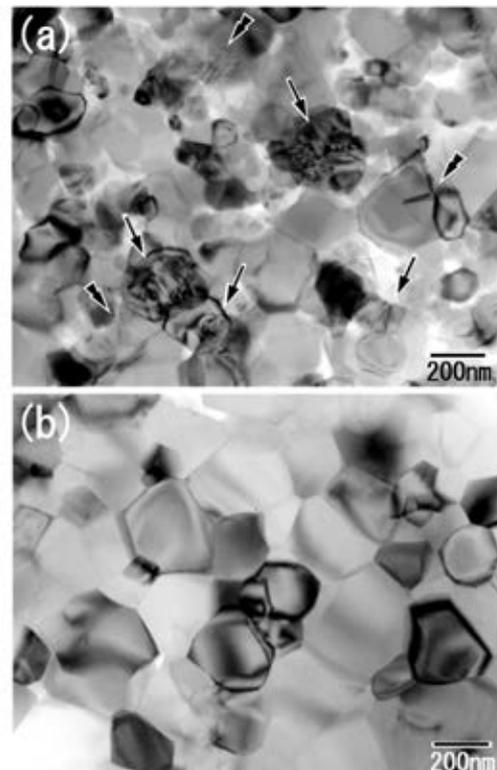


Fig. 6 Typical bright field TEM images of spinel SPSed at 1175°C up to (a) 80% and (b) 98%. Strain contrasts caused by dislocations (arrows) and stacking faults (triangles) are observed within the grains¹⁰⁾⁻¹³⁾.

た、これらの欠陥組織は、出発材では観察されなかったことから、焼結中に形成されたものと考えられる。

これら下部組織について、TEM 暗視野法を用いてさらに詳細に観察した¹⁰⁾⁻¹³⁾。Fig. 7 はその一例を示したもので、同じ結晶粒を異なる結像条件で観察したもので、(b)と(c)は、それぞれ転位と積層欠陥のみが明るいコントラストとして確認できる^{20),21)}。一連の観察から、積層欠陥は転位から広がっており、転位の活動により形成されたと結論で

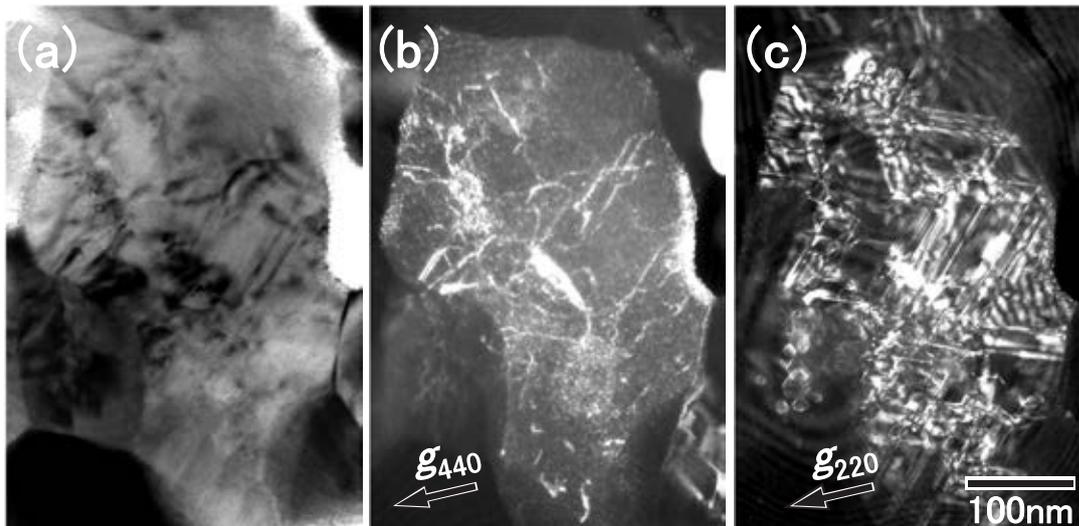


Fig. 7 (a) Bright field and (b)(c) dark field TEM images of spinel SPSed at 1175°C up to $\rho_t = 74\%$ ¹⁰⁾⁻¹³⁾.

きる。つまり部分転位の一方が優先的に活動することで、粒子内部の部分転位間に積層欠陥が形成されたものと推察できる。

3・3 焼結機構

$\dot{\rho}_t - \text{eff}$ の相関から求めた応力指数 n は、 eff の低下（密度の増加）に伴い $n > 4$ から連続的に減少し、徐々に $n \approx 1$ に近づく傾向を示した。また、内部組織の TEM 観察の結果、焼結初期では多くの粒内転位組織が観察された。

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 $t < 73\%$ の焼結初期 ($n > 4$) では塑性変形、 $t = 73-85\%$ の中・後期 ($n \approx 1$) では拡散機構が支配的な焼結機構であると考えられる。

また、Fig. 2 の $\dot{\rho}_t - \text{eff}$ の相関において $t = 78\%$ 付近で活性化エネルギー (Q) を求めると、 $Q=550\text{kJ/mol}$ 程度となった。粒成長の影響で多少の誤差はあると思われるが、この値は報告されている酸素の格子拡散の値 $450-500\text{kJ/mol}$ ¹⁵⁾ と比較的良い一致を示す。このことから、 $t = 73-85\%$ の中・後期 ($n \approx 1$) では、格子拡散律速の機構であると考えられる。

3・4 既存データとの比較

Fig. 8 は、スピネルについて、今回得られたデータと既存の SPS と HP のデータを比較したもので

ある ¹⁰⁾⁻¹³⁾。今回得られたデータは、既存の HP ¹⁵⁾ の収縮速度に比べ 1 桁から 2 桁程度大きいものの、収縮挙動に関しては、いずれも焼結の進行に伴い応力指数が初期の $n > 4$ から中・後期の $n \approx 1$ へと遷移する傾向を示すことが分かる。一方、今回のデータは、既存の SPS ¹⁴⁾ のそれとほぼ一致している。このことは、SPS と HP いずれの方法においても、焼結機構は同じであるが、何らかの理由で SPS 特有のパルス通電が、律速機構である酸素の格子拡散を促進していることを示唆しているものと思われる。パルス通電の効果に関しては、今後さらに検討を進める予定である。

4 . 結論

以上の焼結挙動および組織変化の結果より、スピネルの焼結は、 $t < 73\%$ の焼結初期では大きな応力指数 ($n > 4$) を示すことから塑性変形、 $t = 73-85\%$ の中・後期 ($n \approx 1$) では格子拡散クリープがそれぞれ支配的な焼結機構であると考えられる。HP と SPS で焼結したスピネルの収縮速度を比較した結果、SPS の焼結速度が HP のそれに比べ 1 桁から 2 桁程度大きいことが分かった。さらに検討の必要はあるが、何らかの理由で SPS 特有のパルス通電が、律速機構である酸素の格子拡散を促進しているものと予想される。

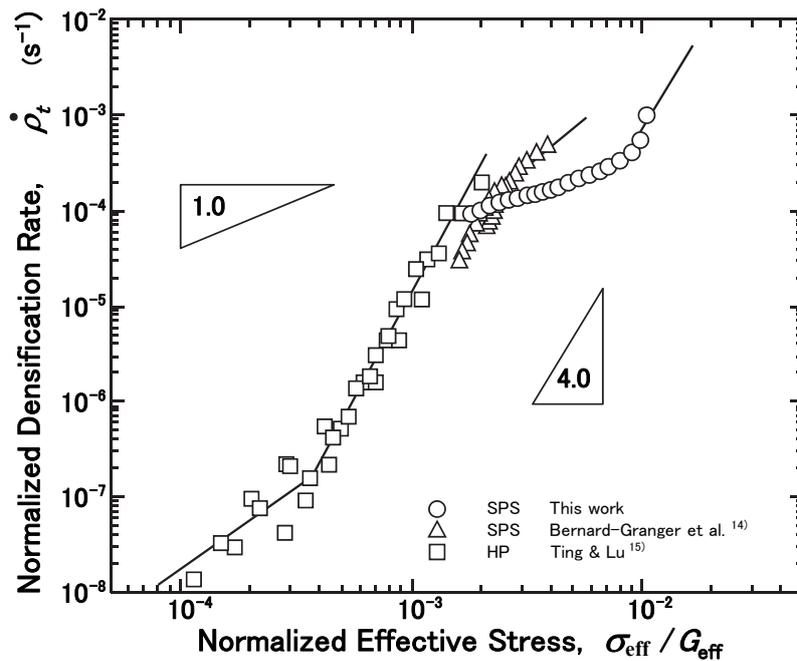


Fig. 8 This data compared to those for spinel examined by SPS¹⁴⁾ and hot-pressing¹⁵⁾. The data were normalized for 1222°C and $d = 130\text{nm}$ using Eq. (2) with $Q = 500\text{ kJ/mol}$ and $p = 2.0$ ¹⁵⁾.

謝辞

この度、当該研究の円滑な遂行に当たり、財団法人天田金属加工機械技術振興財団より、多大な研究開発助成を賜りました。ここに特記し、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 763.
- 2) R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, *Mat. Sci. Eng. R* 63 (2009) 127.
- 3) S. Grasso, Y. Sakka and G. Maizza, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 (2009) 053001.
- 4) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, and H. Yoshida, *Scripta Mater.* **57**, 607 (2007).
- 5) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, and H. Yoshida, *J. Euro. Ceram. Soc.* **29**, 323 (2009).
- 6) B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, T. Miyazaki, and Y. Kagawa, *Acta Mater.* **57**, 1319 (2009).
- 7) K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga and H. Yoshida, *Scripta Mater.* **58**, 1114 (2008).
- 8) K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, and H. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1208.

- 9) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, *J. Mater. Res.*, 24 (2009) 2863.
- 10) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida and K. Hiraga, *Ceramic Trans.*, 212 (2010) 19.
- 11) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida and K. Hiraga, *Scripta Mater.*, 63 (2010) 565.
- 12) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida and K. Hiraga, *Mat. Sci. Forum*, 654 (2010) 1986.
- 13) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga and Y. Sakka, *Adv. Sci. Tech.*, 63 (2010) 62.
- 14) G. Bernard-Granger, N. Benameur, A. Addad, M. Nygren, C. Guizard, S. Deville, *J. Mater. Res.*, 24 (2009) 2011.
- 15) C. -J. Ting, H. -Y. Lu, *Acta Mater.*, 47 (1999) 817.
- 16) R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, 41 (1970) 4798.
- 17) M. N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, Taylor & Francis Group, CRC Press, 2008.
- 18) A. S. Helle, K. E. Easterling, M. F. Ashby, *Acta Mater.*, 33 (1985) 2163.
- 19) D. C. C. Lam, F. F. Lange, A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1999) 2113.
- 20) T. E. Mitchell, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3305.
- 21) M. H. Lewis, *Phil. Mag.* 14 (1966) 1003.
- 22) K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Z. Haibin and Y. Sakka, to be submitted (2011).