

(713) セラミックスの焼結

依頼講演

東京大学生産技術研究所 林 宏爾

1. はじめに 焼結（または焼成）とは、粉末が、主成分の融点以下の温度で加熱されるとき、より緻密で強度の大きい固体となる現象である。セラミックスの製造において焼結の工程はもとより最も重要なものとなるが、焼結現象については焼結体の特性は、焼結条件（温度、時間、雰囲気、圧力）のみによって決められるのではなく、焼結条件と粉末特性（組成、粒度、粒度分布など）および圧粉体特性（相対密度、粉末充填の均一性）などとの相互作用で決められる。焼結中に起こる現象は、(1)緻密化（空隙量の減少）の他に、(2)結晶粒成長、ならびに(3)成分分布の変化（固溶、化合物形成など）がある。これらは互いに独立して起こるものではなく相互に影響し合う。また、焼結方式には固相焼結、液相存在下の焼結（液相焼結）、加圧焼結（ホットプレス）などがあり、上記の(1)～(3)の現象は各焼結方式ごとに一般に異なる。

2. 固相焼結 固相焼結の過程は、通常、初期、中期および後期の3段階に分けて論じられるが、中期と後期の緻密化（物質移動）の機構は体積拡散と粒界拡散である。緻密化または空隙径減少の速度は一般に微粉末、高温・長時間焼結となるほど大となる。後期段階の初めにおいては、空隙は粒界上に位置し一般に収縮するが、(1)粒界と空隙表面間の二面角と（空隙径）／（粒界）比との相互関係、および(2)空隙径の減少速度と粒成長速度との大小関係いかんによっては逆に成長する空隙も生じる。粒成長に対して空隙は抑制作用を持ち、Zenerの関係式（ $\text{粒径} \propto \text{空隙径} / \text{空隙率}$ ）が成立つ。しかし、空隙径の増大などによりこの抑制作用が弱まると、粒界は空隙から離脱して移動し、この式とは無関係に結晶粒度が大となる（粒界密度が減少）。それと共に空隙の収縮は著しく停滞する。2成分以上の系において固溶体化反応が起こる場合は、カーケンドール効果に基づいて空隙が新たに生成することもある。

3. 液相存在下の焼結 本焼結法は、固相焼結では十分に緻密化できない場合または特性の向上を計ろうとする場合に用いられる方法の1つである。添加物によって少量の液相を生じさせるが、緻密化が促進される条件は、液相が固相粒子と濡れる（接触角と二面角が小さい）ことと固相が液相にある程度溶解することである。緻密化の機構は、液相流動に伴う粒子の再配列、溶解・析出などである。緻密化速度または焼結体密度は、微粉末、長時間焼結となるほど、また高温焼結、高焼結助剤量となるほど大となる傾向にあるが、例外もある。例えば Si_3N_4 粉などのように高温で分解が起こる場合や液相組成が焼結助剤量によって変化する場合などである。 Si_3N_4 粉の分解を抑えるためには、焼結雰囲気の窒素ガスの圧力を高めることが有効であり、またそうすることによって焼結温度を高め焼結助剤量を減少させることが可能となる。粉末の充填が不均一の場合は、液相存在下の焼結といえども空隙が残りやすい。粒成長は、固相焼結の場合と異なり、粒子の合体またはオストワルド成長機構によって起こる。

4. 加圧焼結 この方法は、上記の2種の焼結法によって緻密化出来ない場合に用いられる。加圧力は、ホットプレス方式では10～30MPa程度、HIP（熱間等方圧プレス）では5～300MPa、超高压焼結では4～7GPaである。緻密化の機構は、粒子の再配列、拡散クリープ、塑性流動などである。加圧力が大となると共に、緻密化に必要な焼結温度は低くなる。そして、微粉末となるほど一般に緻密化しやすいが、 SiC 粉などでは、あまりにも微粉となると、粉末表面の酸化物量が増えるため、かえって緻密化しにくくなることもある。

当日は、以上の詳細の他、焼結によって実際に物を作る時の注意事項、新しい焼結法、主なセラミックスの焼結法などについても概説する予定である。