

TMA によるセラミックスの初期焼結機構の解析

Analysis of Sintering Mechanism by TMA

池上 隆康

1. はじめに

セラミックスは硬くて脆く、金属で行われているような圧延加工や切削加工が難しいため、予め粉末を所定の形状に成形したのち、焼成により焼き固める方法で製造している。これは、固体状態であっても、融点(K)の0.5~0.8倍まで加熱すると、空位の移動(原子は空位と逆方向に動く)で物質移動が生じて粒子間が強固固着することを利用して

セラミックスの実用的に重要な性質は、材料固有の性質と同時に、材料の製造プロセスに支配される微細組織にも強く依存することが知られている。このため、微細組織の制御は学問的興味ばかりでなく、実用的にも重要で、多くの研究¹⁻³⁾が重ねられてきた。実際の微細組織は焼結過程で非常に変化し、単一のモデルで記述することが困難であるので、それらの研究では、初期、中期、後期の3段階に分けてモデル化している。初期段階はネックが急激に成長する段階で、収縮量としては0から4~5%までである。中期段階は、緻密化によって気孔の形状が粒子の稜に沿った円筒状に変化した後の段階であり、すでにネックが十分に成長しているので粒成長が始まる。後期段階は、円筒状気孔が括れ、粒子の角に分割した後の段階である。

もちろん、各段階の焼結現象について種々のことが調べられてきたが、ここでは、主にこれまで圧倒的に研究されてきた初期段階の焼結機構に対する、TMAを用いた解析法について紹介したい。

2. 焼結機構

圧粉体を焼結すると、原子の移動により、粒子の接触点(ネック)の成長、緻密化、粒成長等の種々の現象が起こる。Fig. 1に示したように、通常、焼結は、

これらの現象の中で、ネック面への、その周囲からの原子の拡散で起きる現象を指しており、原子の拡散機構(経路)で特徴づけられている。原子が粒界を出発点として粒子の正規の結晶格子点(経路b)を通る体積拡散、粒界の易拡散層(経路g)を通る粒界拡散、粒内から直接ネック表面(経路f)へ流動的に拡散する粘性流動または塑性流動、粒子表面原子が表面の易拡散層(経路s)を通る表面拡散、蒸気相(経路v)を通過して進む蒸発-凝縮の各機構に分類できる。これらの機構の中で、後の2つは粒子表面からネック表面への原子の移動であるので、ネックは成長するが粒子の中心間距離の収縮、すなわち緻密化は進行しない。これに対し、前の3つはネックの成長ばかりでなく、緻密化も進行する。TMAは成形体の寸法変化を測定するものであるので、収縮を伴わない表面拡散機構や蒸発-凝縮機構による焼結を直接的に捉えることはできない。

通常の粉末には、粒度分布があるので、圧粉体内では大きさの異なる粒子が接触する。この場合、粒界は小さい粒子の中心からみて凸面となっているので、小さい粒子に圧縮力が作用する。ネックが十分に成長している中期以降になると、この圧縮力を開放するように、原子は小さい粒子から隣の大きい粒子へと拡散(経路l)してくる。最終的には小さい粒子は消失し平均粒径が増大する。これを粒成長という。

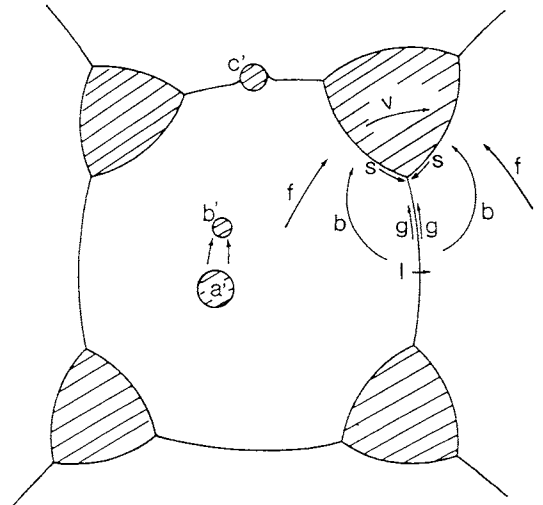


Fig. 1 物質移動経路。矢印の方向に原子は動く。a', b', c'は粒内または粒界の気孔。

等温焼結による線収縮率の変化, $\Delta L/L$, は一般に

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^m = K_1 \frac{\gamma Dt}{r^n} \quad (1)$$

で整理できる。 L は圧粉体の厚さ, ΔL は収縮量, t は焼結時間, K_1 は粒子の形状因子を含む定数, γ は表面エネルギー, D は拡散係数, r は粒子の半径, m や n は焼結機構で定まる定数である。

等速昇温焼結による $\Delta L/L$ は, (1)式の ΔL や t を極微小時間, dt , での収縮量, dL , に置き換えた後, 焼結温度が T_1 から T_2 間で積分して得られる。すなわち,

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^m = \frac{K_1 R \gamma D_0}{a E r^n} \left[T_2^2 \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right) - T_1^2 \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) \right] \quad (2)$$

ここで, a は昇温速度, E は拡散の活性化エネルギー, R はガス常数, D_0 は温度が無限大のときの D である。 T_1 を実質上緻密化が始まる少し前の温度にすると, 同式の右辺第2項は無視できる。

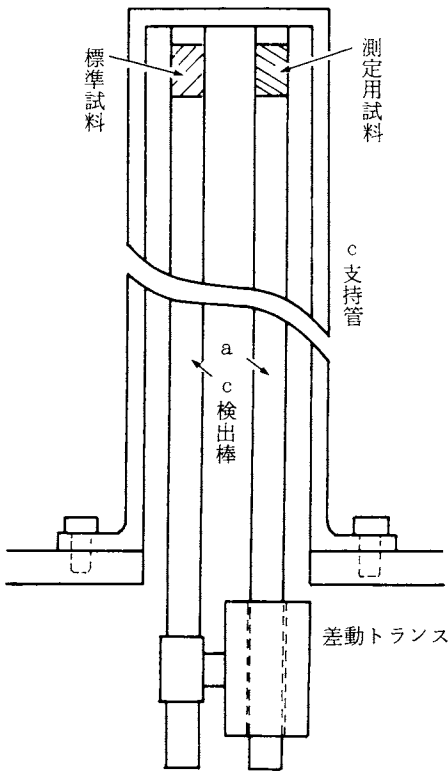


Fig. 2 差動式 TMA 検出部の模式図

3. 実験装置および測定

Fig. 2 に圧粉体試料をセットした TMA の熱膨張・収縮検出部を示す。温度が変化すると, 試料ばかりでなく, 検出棒, a, や支持管, b, の長さも変化する。検出棒と支持管は同じ材質で製造されていると, 従来はそれらの長さ変化は相殺され, 試料のみの熱膨張・収縮が検出されるとしていた。しかし, 実際は, 支持管と検出棒の温度分布を同じにすることはたいへん難しく, 相殺の程度が不十分であった。そこで, Fig. 2 のように支持管の中に, 一端に差動トランスを取り付けた差動用の検出棒, c, を挿入した TMA が開発された。その結果, $1 \mu\text{m}$ 以内の精度で熱膨張・収縮量を測定できるようになった。

4. 測定データ

(1)式や(2)式の中には温度に依存する定数が含まれている。変数が増えるほど理論的取扱が複雑になるので, 問題を単純化するため, 一般に等温焼結に対する速度式が導かれてきた。しかし, t の1 m 乗則からわかるように, 焼結による収縮率の変化は焼結時間の早い段階で急速に進み, 時間の経過とともに少なくなるので, 焼結現象を明確に捉えるには, 焼結の早い段階からの測定が必要である。電気や熱膨張計等に熱慣性があるため, 実際には等温状態になるまでに緻密化がかな

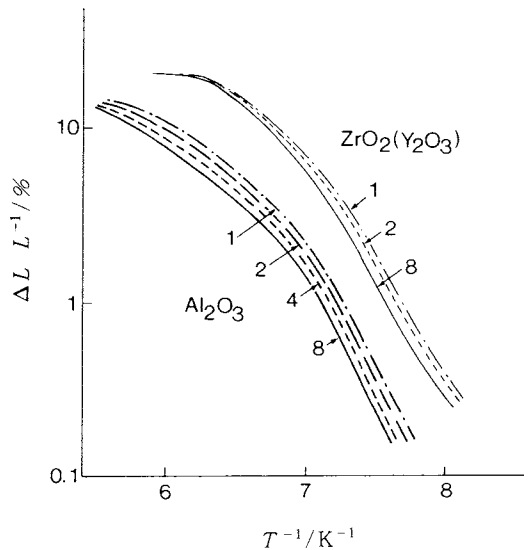


Fig. 3 等速昇温による緻密化曲線 各線の数字は昇温速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) を表す。

り進行していることや、またそのような状況をできるだけ早く達成するための急速な昇温は圧粉体に大きな温度分布を生じるなどの問題点がある。一方、等速昇温法による解析では、等温用に誘導した速度式を等速昇温用に変形する必要があり、この際、拡散経数以外は温度に依存しないという、解析を単純化するために設定した仮定が問題となる。しかし、昇温速度が比較的遅くてよく、温度分布を狭くできる等の点で実験的には優れた方法といえよう。特に、TMAを用いた昇温法では、ごく初期の緻密化を正確に測定できる利点がある。

Fig. 3は高純度 Al_2O_3 と Y_2O_3 添加 ZrO_2 を用いて等速昇温法により得た緻密化曲線を示す。当然、昇温速度が早くなるほど緻密化曲線は高温側にずれている。 Al_2O_3 の曲線は平行移動的にずれているが、2つの領域からなっている。低温領域では曲線の傾きは急で、

高温領域は緩い。このことは、(2)式から計算できるように、低温領域の活性化エネルギーは大きく、高温領域は逆に小さいことを意味する。これに対し、 Y_2O_3 添加 ZrO_2 は焼結温度が高くなる(中期段階以降である)かと、曲線間の間隔は狭くなっている。これは、温度が高くなるほど活性化エネルギーが大きくなることを意味する。これは偏析した Y_2O_3 が粒内に固溶し、粒界の拡散係数が小さくなったためと考えられる。

文 献

- 1 G. C. Kuczynski *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.* **185** 169-78 (1949).
- 2 W. D. Kingery, and M. Berg, *J. Appl. Phys.* **26** 1205-12 (1955).
- 3 R. L. Coble, *J. Appl. Phys.* **32** 787-92 (1961).
- 4 T. Ikegami, *J. J. Ceram. Soc.* **96** 1037-39 (1988).

国際会議のお知らせ

International Confederation for Thermal Analysis

10th Congress

24-28 August 1992

Hatfield Polytechnic, Hatfield, England

Hatfield という町は London 郊外で電車、自動車で30分程度

Final Circular and Call for Papers

Key Dates:

One-page abstract	31/12/91
Notification of acceptance	31/03/92
Camera-ready abstract and payment	01/06/92
Manuscript	24/08/92

All communications to: Mrs. Paula Edwards, Congress Co-ordinator,

Hatfield Polytechnic, College Lane,

Hatfield, AL10 9AB, Herts., UK

Tel: 0044707 279566 or(0707)279566 in UK

Fax: 0044707 279738 or(0707)279738 in UK

2nd Circular および Registration form が事務局にありますので、ご希望の方は62円切手を貼付した封筒(送付先住所・氏名記入のこと)を同封の上、日本熱測定学会事務局(〒113 文京区湯島2-16-13斎藤ビル)まで。