

加熱を伴わないバルクセラミックスの焼結

高橋拓実（機械・材料技術部材料物性グループ）

1. はじめに

バルクセラミックスの焼結は、1000 °C を超える高温焼成プロセスに依存して発展してきた。しかし、高温条件下では機能発現に必要な構造状態（微細構造や界面、結晶相、組成など）の保持が困難になる場合が多く、次世代機能材料創製の制約条件となっている。

焼結は、粒子接触部に形成される化学ポテンシャル差 ($\Delta\mu$) を駆動力とする物質移動現象である。したがって、低温あるいは非熱的条件での焼結を実現するためには、熱に依存せず $\Delta\mu$ を形成・維持し、物質移動を駆動する原理を理解することが必要である。

これまで、粒子と溶媒の混合物を数百 °C の加温と数百 MPa の一軸加圧によって促進し、低温で緻密な複合構造を形成する焼結技術（Cold Sintering）などが提案されているが、非熱的条件での高緻密化は達成されていない^{1,2}。加温の必要性は、加圧力不足に起因すると考えられる。また、特性を低下させる欠陥（気孔やき裂など）の形成を回避し、均一に緻密化を進行させるためには、等方的な加圧と、物質拡散を駆動する十分な圧力を内部に伝達する粒子集合構造制御が有効である。さらに、本来必要な機能を発現する粒子の消費を低減し、反応生成物の形成を必要最低限に留めるためには、粒子集合構造に基づく溶媒量の最適化と固液界面状態の制御が必要である。

本研究では、MgO をモデル材料とし、水を導入した成形体に対して、加温を伴わない 1 GPa の冷間静水圧加圧（CIP）を適用して緻密なバルク体を作製した。本研究の目的は、高緻密化の支配因子を明らかにするため、原料粉末の混合条件、成形体の相対密度、および CIP 圧力が緻密化挙動に及ぼす影響を系統的に解明することである。

2. 実験方法および結果

図 1 は、本実験で行った非熱的緻密化プロセスの概要である。まず、凝集体を解砕・除去した原料粉末を任意の方法で成形する（以降、この段階の試料を「UP 体」と表記する）。次に、成形体中の粒子集合構造の均質性と充填性の向上を目的とした CIP を行う（以降、この段階の試料を「P-CIP 体」と表記する）。ここまでの成形工程である。続く緻密化工程では、成形体に溶媒を導入してから再度、CIP を行う。静水圧下では粒子の再配列と溶媒への圧力溶解が生じ、粒子間の空隙に反応生成物が生じて緻密化する（以降、この段階の試料を「RS-CIP 体」と表記する）。溶媒の導入方法は様々な工夫が考えられるが、本研究では P-CIP 体の毛細管力を利用して水を含浸させる簡便な方法を採用した。

図 2 は、原料として用いた二種類の MgO 粉末の粒子形

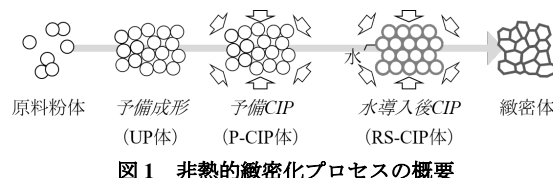


図 1 非熱的緻密化プロセスの概要

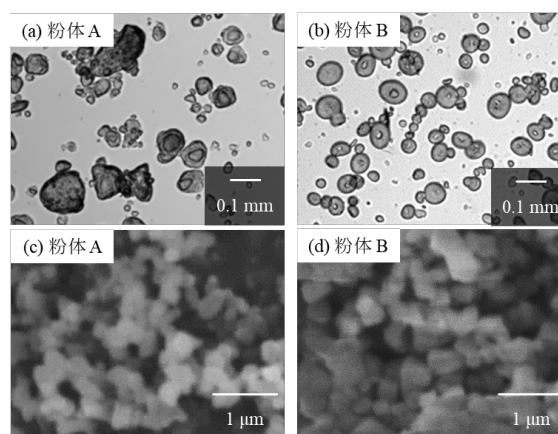


図 2 (a)(b)浸液透光法, (c)(d)走査型電子顕微鏡で観察した MgO 原料粉末の粒子形態

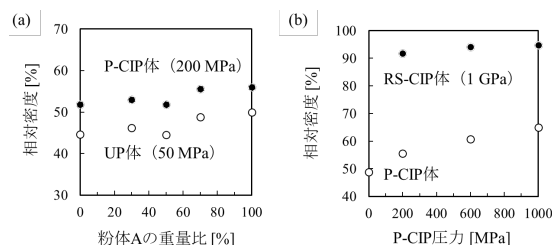


図 3 (a)粉体 A の重量比と UP 体・P-CIP 体の相対密度, (b)P-CIP 圧力と RS-CIP 体の相対密度の関係

態である。屈折率が MgO に近い液体を含浸し、背面から光を照射して透過観察する浸液透光法により、粉体 A は数 μm ～数百 μm 級の不定形の凝集体、粉体 B は数十 μm 級の球形顆粒で構成されることがわかった。さらに走査型電子顕微鏡（SEM）では、粉体 A と B の一次粒子径が同等（それぞれ 0.57, 0.54 μm ）であることがわかった。これらの粉末を遊星混合し、UP 体、P-CIP 体、RS-CIP 体を作製した。

図 3(a)は、粉体 A の重量比と UP 体・P-CIP 体の相対密度の関係である。UP 体と P-CIP 体の相対密度は、粉体 A の混合比が 70%以上の時に最も高くなった。粉体 A を 100%とした場合も同等の相対密度であったが、RS-CIP 後に割れが生じたため、粉体 A の最適な重量比は 70%とした。図 3(b)は、粉体 A を 70%として作製した P-CIP の圧

力と P-CIP 体・RS-CIP 体の相対密度との関係である。P-CIP 体の相対密度は P-CIP の圧力が高いほど高くなり、1000 MPa (1 GPa) では 65%まで向上した。各 P-CIP 体に水を添加し、1 GPa, 60 min 保持の条件で CIP を行った RS-CIP 体の相対密度は、P-CIP 体が高密度であるほど高くなり、最高で 95%に達した。ここで、RS-CIP 体の相対密度は、添加した水が 100%反応して $Mg(OH)_2$ が生成と仮定した場合の計算密度を理論密度として算出した。

図 4 は、(a) RS-CIP 体と、(b) P-CIP 後に水を添加せず 1 GPa で 60 min 保持の条件で作製した再 CIP 体の破面構造である。RS-CIP 体の破面で観察される MgO 粒子にはファセットが現れており、緻密な微構造を形成していることが明らかとなった。また、粒子径は、図 2 の原料粉体から大きく変化していなかった。一方、水添加なしの再 CIP 体の破面は RS-CIP 体と大きく異なり、原料粉体と同じ形態の MgO 粒子の充填構造が観察され、MgO 粒子間の接合は認められなかった。これは、1 GPa の加圧により MgO 粒子が塑性変形しなかったことを示しており、既報と一致する³。また、P-CIP 体に水を添加し、加圧せずに 60 min 放置した後の破面の観察でも、図 4(b)と同じ結果であった。

図 5 は、RS-CIP 体の XRD パターンである。P-CIP 体までは MgO に由来するピークのみであったが、RS-CIP 後は $Mg(OH)_2$ に起因するピークが現れた。一方、水を添加せずに 1000 MPa で 60 min 保持して加圧した再 CIP 体、水を添加して加圧せずに 60 min 放置した CIP 体は、いずれも $Mg(OH)_2$ に起因するピークは現れなかった。以上の結果から、水の添加と加圧の両方を行うことが MgO の水和反応を促進することが明らかとなった。

図 6(a)は約 0.4 mm まで薄片化し、背面から白色光を照射して撮影した RS-CIP 体の外観である。全体的に透光性はあるものの、数百 μm 級の不均質領域が形成している様子が観察された。図 6(b)は、近赤外線顕微鏡で透過観察した RS-CIP 体の内部構造である。透過観察では、気孔やき裂は光散乱源となるため、これらが存在する領域では透過光強度が低下する。一方、輝度の高い領域は相対的に緻密であることを示している。したがって、観察される輝度コントラストは構造不均質を反映している。図 6(b)では、数百 μm 級の輝度の高い領域が観察された。これは、粉体 A で観察された凝集体の大きさに相当することから、凝集体が密な構造であったことを示唆された(図 2(a))。すなわち、非熱的緻密化では粒子集合構造を強く反映した複合構造が形成されることが明らかとなった。

図 7 は、RS-CIP 体の TEM-EDX 分析結果である。数百 nm の MgO 粒子(高輝度領域)の間には、針状または板状の粒子(低輝度領域)が形成されていた。MgO の水和反応で生じる $Mg(OH)_2$ 粒子の形態は細長い形状であることが報告されている⁴。さらに酸素マッピング像では MgO 粒子間に酸素がより多く分布している様子が観察された。本結果より、静水圧場下で MgO の水和反応が促進され、MgO 粒子間に $Mg(OH)_2$ 粒子が針状または板状の粒子として生成し、MgO 粒子の空隙を充填して緻密な微構造を形成することが明らかとなった。

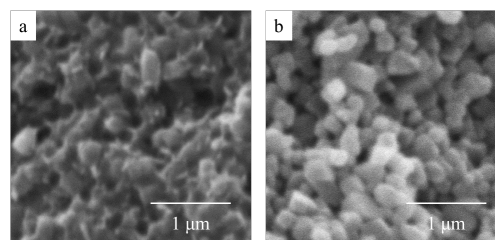


図 4 (a)RS-CIP 体と(b)水添加なし再 CIP 体の破面構造

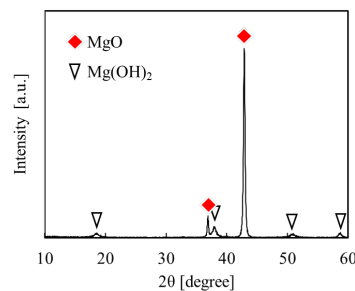


図 5 RS-CIP 体の XRD パターン

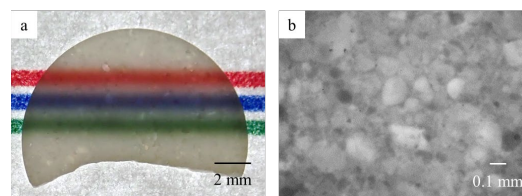


図 6 RS-CIP 体の(a)外観と(b)内部構造

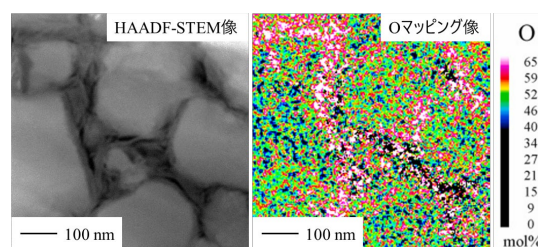


図 7 RS-CIP 体の HAADF-STEM 像と O マッピング像

3. 考察および今後の展開

本研究により、加熱を伴わない条件下でも固液界面反応が顕著に進行し、粒子間および空隙に反応生成物が形成され、緻密な複合構造を形成できることが明らかとなった。これらの結果は、粒子集合構造・固液界面状態・溶媒環境の連成により、 $\Delta\mu$ 場が形成され、非熱的物質移動が誘起されることを示唆している。

今後は、構造(粒子集合構造と固液界面状態)が局所 $\Delta\mu$ の空間分布の形成にどのように関与しているのかを明らかにしていく。

【参考文献】

1. J. Guo, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 11457-11461 (2016)
2. A. Galotta, et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 41, 1-17 (2021)
3. H. Kamiya, et al., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 19, 220-229 (1992)
4. J. J. Thomas, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 97, 275 - 282 (2014)