

第3章 焼結・焼成工程（セラミックスの固相/液相焼結方法）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

大熊 学

コメントの追加 [翔亀1]: 本書内での表記統一のため、削除いたしました

1 固相焼結

1.1 焼結の基礎

焼結は、約1万年前にさかのぼる非常に古い技術のひとつであるが、科学的な観点から体系的に研究が始まったのは1940年代以降である。焼結とは、粉末を熱エネルギーによって固める一般的な方法であり、セラミックスだけでなく、金属、ガラス、高分子、複合材料など、さまざまな材料の製造に利用されている。特に「固相焼結」とは、多数の微小な結晶粒子の成形体に熱を加えて、粒子間結合の形成、緻密化、粒成長などの微構造を変化させるプロセスのことである。焼結中には、膨大な数の粒子が高温下で表面張力によって形を変えていく。このときの物質移動の速度（動力学）は、非晶質材料では粘性流動、結晶質材料では拡散機構によって支配される。焼結は、全体の界面エネルギーを減少させる方向に進行するため、単位体積当たりの表面積（比表面積）は焼結時間とともに減少していく。それと同時に、全体の気孔体積も減少するため、焼結は「相対密度（ ρ ）」を状態変数とした緻密化プロセスとして表現される。焼結が進行すると、 ρ は時間とともに増加し、最終的には最大値の100%に近づく。

1.2 3つの焼結段階

1961年、R. L. Cobleは図1に示すように粒子-気孔構造の進展を模式的に示し、焼結プロセスを3段階に分類した¹⁾。初期焼結、中期焼結、終期焼結の特徴に関して、詳しく述べる。

コメントの追加 [翔亀2]: 弊社書式に則り、本文にて初出の図表番号を太字に変更いたしました

※挿入位置

(a) 初期段階 (b) 中期段階 (c) 終期段階

図1 Cobleによる焼結段階を区別するための単純幾何学モデル¹⁾

1.2.1 初期段階 (Initial stage)

初期段階では、隣接する粒子間に接触部（ネック）が形成・成長し、相対密度 ρ はおおよそ50%から60%程度まで上昇する。この段階において、結晶質粉末では物質移動メカニズムとして、格子拡散、粒界拡散、表面拡散、気相輸送が挙げられる。一方、ガラスなどの粘性材料では、J.Frenkelによって提案された「粘性流動メカニズム」が適用される。

図2に示すように、粒子間での物質移動は界面の曲率差に起因して複数のメカニズムが並行して作用する²⁾が、支配的な機構は粒子半径 a 、ネック半径（接触半径） c 、温度 T 、および時間 t に依存する³⁾。これらの中には、緻密化および体積収縮に寄与する機構と、寄与しない機構が存在する。

※挿入位置

図2 焼結初期段階における物質輸送経路²⁾

粒子間距離の縮小には、粘性流動による体積的な流れ、または粒界拡散によって粒界からネックへ物質が移動する必要がある。これに対し、粒子表面からネックへの物質移動によりネックが成長しても、粒子間距離の収縮には寄与しない。従って、結晶質粉末においては、粒界が緻密化および収縮のための物質供給源として重要である。また、格子拡散によって粒界からネックへ原子が移動する場合、粒界は気孔消滅の場ともなる。

格子拡散による収縮速度は、以下の式で表される⁴⁾。

$$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{D_l \gamma_s V_m}{RT a^3} \right)^{1/2} t^{1/2}$$

(1)

ここで、 D_l は格子拡散係数、 γ_s は固体表面エネルギー、 V_m はモル体積、 R は気体定数である。

粒界拡散が支配的な場合、収縮速度は以下の式で表される⁵⁾。

$$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{3D_b \delta_b \gamma_s V_m}{4RT a^4} \right)^{1/3} t^{1/3}$$

コメントの追加 [翔竜3]: 制作の都合上、数式周りのレイアウトが崩れてしまっておりますが、2校時には正しく配置されます。なにとぞご了承ください

コメントの追加 [翔竜4]: 式番号の書式も、本書統一の表記に変更いたしました

(2)

ここで、 D_b は粒界拡散係数、 δ_b は粒界の拡散厚さである。このメカニズムでは、ネックに移動した物質の再分配過程が必要となり、この再分配が遅い場合にはネック成長が律速される⁶⁾可能性がある。

粘性流動メカニズムが適用できる場合（ニュートン流体と仮定）、収縮速度は次式で与えられる⁶⁾。

$$\frac{\Delta l}{l} \approx \frac{\gamma_s}{\mu a} t$$

(3)

ここで、 μ は粘度である。

1.2.2 中期段階（Intermediate stage）

中期段階では、気孔構造が粒界の三重点に沿って形成される円筒状の連結したチャネルへと進展する（図1(b)）。この段階では、格子拡散と粒界拡散が主要な物質移動メカニズムである⁷⁾。格子拡散による緻密化速度は以下の式で表される⁷⁾。

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{336D_l\gamma_sV_m}{RTG^3}$$

(4)

ここで、 G は粒径を表す。ただし、焼結中に粒成長が進行するため、一定ではない点に留意すべきである。

1.2.3 終期段階（Final stage）

終期段階では、連結した気孔チャネルがピンチオフによって孤立した閉気孔へと変化し、相対密度 ρ が約90%に到達した時点から始まる。この段階では、粒成長や組織の粗大化が顕著に進行する^{8,9)}。古典的な焼結理論では、各段階に対して幾何学的モデルを仮定して密度変化速度を予測しており^{1,9)}、最終段階における緻密化速度は以下で表される²⁾。

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{288D_l\gamma_s V_m}{RTG^3}$$

(5)

この式は、緻密化速度が粒径の3乗に反比例することを示しており、初期段階におけるネック成長や体積収縮の粒子径依存性と整合的である。

1.3 巨視的な焼結の連続体力学

連続体力学は、異方的多孔質材料の焼結中に生じる巨視的な寸法変化の予測や、内部応力の解析に有効な手法である。マイクロ構造が等方的（方向によらず性質が同じ）である場合、焼結中の巨視的な変形は次の構成方程式で表される¹⁰⁻¹²⁾。

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{\Sigma'_{ij}}{2G} + \delta_{ij} \frac{(\Sigma_m - \Sigma^s)}{3K}$$

(6)

ここで、 $\dot{\epsilon}_{ij}$ は巨視的ひずみ速度、 Σ'_{ij} および Σ_m は、それぞれ巨視的応力の偏差成分と静水圧成分、 Σ^s は焼結応力（緻密化の熱力学的駆動力）、 G と K はそれぞれせん断粘性率および体積粘性率である。なお、焼結応力においては、圧力が正であれば圧縮であるという連続体力学の符号慣習¹³⁾と逆になるため、符号の取り扱いに注意が必要である。焼結による緻密化速度は、巨視的ひずみ速度テンソルのトレース（全ひずみの合計）で与えられる。外部

応力や内部応力が存在しない自由焼結の条件では、真のひずみ速度 $\dot{\rho} / \rho = \frac{-\Sigma^s}{3K}$ は焼結応力に比例する。

$$\dot{\epsilon}_f = \frac{-\Sigma^s}{3K}$$

(7)

ここで、 Σ 、 G 、 K は定数ではなく、相対密度 ρ に依存する。これらの物性は、粉体の性質、成形法、粒子の充填状態、焼結温度、粒成長などのさまざまな因子に影響される。

連続体モデルは、応力を加えた焼結（加圧焼結）、例えばホットプレス、通電加圧焼結、熱間等方圧加圧などにおいて、加えた応力の効果を解析するのに実用的である。また、拘束焼結において収縮速度の差から生じる内部応力を予測する上でも有効である。ミクロスケールでは、拘束焼結中に生じるミクロな応力により、気孔や亀裂が発生する^{10, 14)}。

例えば、基板上に形成された薄膜の焼結では、薄膜内部に引張応力が発生する。この応力は、焼結応力 Σ によって生じる自由焼結ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_f$ に比例する。

ここで、焼結応力は収縮の駆動力である一方で、拘束条件下では、薄膜中に内部応力 Σ^{film} を生じさせて収縮を抑制する。この内部応力は次式で与えられる¹⁰⁾：

$$\Sigma^{film} = \frac{E}{1-\nu} \dot{\epsilon}_f \quad (8)$$

ここで、 E は一軸粘性率、 ν は粘性ポアソン比である。この内部応力は拘束焼結中の収縮を抑制し、亀裂や剥離、界面剥離を誘発する。これは、低温同時焼成セラミックス（LTCC）や固体酸化物形燃料電池（SOFC）の共焼成において問題となることがある。

焼結における連続体力学的パラメータ、すなわち焼結応力 Σ 、せん断粘性率 G 、体積粘性率 K は、成形体の相対密度 ρ に依存するため定数ではない。これらの焼結パラメータは、特定のミクロ構造を持つ試料に一定の応力を加え、そのときのひずみ速度を測定する焼結鍛造によって実験的に求めることができる¹⁵⁾。

図3には、焼結中のアルミナ粉末の一軸粘性率と焼結応力を、焼結鍛造試験により求めた結果が示されている。この実験結果から、一軸粘性率は相対密度の増加とともに増加し（図3(a)）、焼結応力も相対密度に応じて変化する（図3(b)）ことがわかる。

※挿入位置

図3 焼結鍛造によって実験的に測定したアルミナの(a)一軸粘性率 (a)、(b)焼結応力 (b)

15)

特に、圧力ろ過成形された成形体では、焼結応力が相対密度の増加とともに増加し、30 MPaを超える非常に高い値になる。この値は、ホットプレスや通電加圧焼結で見られる応力とほぼ同程度である。一方で、乾式プレス成形された成形体では、焼結応力は小さく、緻密化に伴っても大きくは変化しない。この結果は非常に重要である。なぜなら、焼結応

力が粉末の成形方法に依存することを示しているからである。すなわち、焼結には出発粉体が最も重要であるということがわかる。さらに、粉体成形法にはプレス成形、テープ成形、スリップキャストリング、射出成形、押し出し成形など、さまざまな方法があり、これらの方法によって、粉末の充填状態は等方的にも異方的にもなり得る。そして、焼結中の巨視的な焼結応力や粘性率は、この粉末の充填状態（パッキング）に依存する。従って、巨視的な収縮挙動は、焼結応力と粘性率によって決定される。つまり、最適な粉末成形処理によって焼結応力を高めることは、無加圧焼結の中核技術といえる。結局のところ、焼結応力や体積粘性率のような巨視的なパラメータとミクロなパラメータとの関係性を明らかにすることが非常に重要である。

2 液相焼結

固相焼結では、焼結の進行が固体中での原子や気孔の拡散によって制御されるため、十分な緻密化を達成するには、高温下である程度高い自己拡散係数が必要とされる。しかし、炭化ケイ素（SiC）や窒化ケイ素（Si₃N₄）などの材料は、表面エネルギーが高いため焼結の駆動力自体は大きいものの、強い共有結合性を有するため自己拡散が極めて遅く、固相焼結のみでは高密度化が困難である¹⁶⁾。このような「難焼結材料」には、液相を導入することで緻密化を促進する液相焼結が有効である。液相焼結とは、焼結の一過程において粒子間に液相が生成され、その液相が粒子の再配列や物質移動を促進することで、比較的低温かつ短時間で高い緻密度を実現できる手法である。微細構造制御や低温焼結の観点からも注目されており、Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃系¹⁷⁾、ZrC-Ni系、WC-Co系など、多様な機能性セラミックスの製造に活用されている。

図4には、混合粉体からなる成形体が液相焼結により緻密化する際の微構造変化を模式的に示す¹⁸⁾。液相焼結では、いくつかの段階を経て緻密化が進行し、各段階で観察される微構造変化は固相焼結とは異なる特徴を示す。これは、液相がたんに固相粒子間の空隙を埋めるだけでなく、粒子形状そのものに著しい変化を与えるためである。

※挿入位置

図4 液相焼結中の微構造変化¹⁸⁾

初期段階では、添加剤とマトリックス成分との反応により液相が生成され、粒子表面を濡らしながら粒子間に浸入する。このとき毛細管力が作用し、粒子が再配置されることで

緻密化が促進される。例えば、液体の曲面（曲率半径 R_1 、 R_2 ）による圧力差 ΔP は以下で表される¹⁹⁾。

$$\Delta P = \gamma_{LV} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

(9)

ここで、 γ_{LV} は液相と気相の界面エネルギーを示す。2つの固相面の間に液体が存在する場合（図5）、 $R_2 \rightarrow \infty$ かつ $d = 2R_1 \cos \theta$ （ θ は接触角）とおけるため、次式が得られる¹⁹⁾。

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{d}$$

(10)

接触角 θ が 90° 未満であれば ΔP は正となり、粒子間に引力が働く。粒子間の摩擦が小さい場合には、粒子はより高い配位数を持つように再配置される。この再配置は、粒子が小さく摩擦が少ないほど顕著である。また、濡れ性が良好（接触角が小さい）で、 γ_{LV} が大きいほど、毛細管力が強く働き、緻密化が促進される。

この再配置に支配される初期焼結挙動に対しては、以下のような経験式が知られている

¹⁹⁾ ¹⁹⁾

$$\frac{\Delta l}{l} \propto t^{1+y}$$

(11)

ここで、 $\Delta l/l$ は収縮率、 $1+y$ は1.1～1.3程度の定数である。粒子再配置によって得られる緻密構造は、液相が成形体内の空隙を効率的に充填することで実現される。ただし、再配列のみで高密度を得るには、液相の体積分率が全体の約35%程度必要とされ¹⁹⁾、それ以下では十分な緻密化は困難である。

※挿入位置

図5 固相間に挟まれた液相モデル

中期段階では、固相が液相中に溶解し、移動して他部位に析出する「溶解析出」機構が支配的となる。この過程で、空隙が徐々に埋まり、粒子表面は平滑化され、微細粒子は溶

解して緻密化が進行する。粒子の溶解度は粒径に依存し、Thomson-Freundlich式により次のように表される~~÷。~~

$$\ln\left(\frac{C_s}{C_B}\right) = \frac{2\gamma M}{RT\rho a}$$

(12)

ここで、 C_s は粒子の溶解度、 C_B は平面における溶解度、 γ は表面エネルギー、 M はモル質量、 R は気体定数、 T は温度、 a は粒子半径である。粒径が小さいほど溶解度は高くなる傾向を示す。また、液相が粒子間に存在することにより毛細管力が作用し、接触点に局所的な圧縮応力が発生する。これにより化学ポテンシャルが上昇し、固相は液相により溶解しやすくなる。結果として接触部が平坦化され、接触面積が拡大される。さらに、温度上昇により固相の粒界を介した拡散も進行し、緻密化が進展する。溶解析出による緻密化挙動は、律速要因により以下の2つに分類される¹⁹⁾。

●界面反応律速（固相の溶解および析出反応が律速）~~÷~~

$$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{4K_r\Omega\gamma_{LV}C}{a^2kT}\right)^{1/2}t^{1/2}$$

(13)

ここで、 K_r は反応速度定数、 Ω は1原子あたりの体積、 γ_{LV} は液相と気相の界面エネルギー、 C は液中に溶けた固相成分の濃度、 k はボルツマン定数、 t は時間を表す。

●拡散律速（液相中の物質移動速度が律速）：

$$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{12\delta\Omega\gamma_{LV}DC}{a^4kT}\right)^{1/3}t^{1/3}$$

(14)

ここで、 δ は粒子間に存在する液相の厚み、 D は液相中での固体成分の拡散係数を表す。液相焼結における収縮挙動は、時間や粒径に依存する点では固相焼結の場合の~~式~~
~~(4.1)(4.2)1式、2式~~と類似するが、律速要因の違いによってその依存性（時間の指数）が異なる。いずれの律速過程においても、溶解度は焼結の進行に不可欠な要素である。また、液相の粘性が低い場合には拡散係数が大きくなり、物質移動が促進されるため、緻密化も進行しやすくなる。

終期段階では、粒成長や粒子形状の緩和が顕著となり、微細粒子が消失して大粒子が成長する「オストワルド成長」が支配的となる。液相焼結により得られたセラミックスには、粒界に第二相が析出し、特有の微細構造を示すことが多い。高温における粒子と液相の分布状態は、液相の体積分率、および固相-固相界面エネルギー γ_{SS} と固相-液相界面エネルギー γ_{SL} とのバランス（図6(a)）に依存し、ヤングの式~~→~~

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SL} \cos(\phi/2) \quad (15)$$

によって決定される二面角 ϕ に依存して変化する（図6(b)）¹⁸⁾。 ϕ が小さい場合（液相が多い）場合には液相が連続相として広がりやすく、 ϕ が大きい場合（液相が少ない）場合には液相が分離し、冷却後に第二相粒子として析出する傾向が強い。焼結過程で形成される第二相（結晶またはガラス相）は、最終的なセラミックスの機械的、熱的、化学的、電気的特性に大きな影響を及ぼす。従って、焼結に用いる液相の選定およびその制御は極めて重要である。

※挿入位置

図6 (a)：表面エネルギーと二面角の関係を示すベクトル平衡図、(b)：液相量および二面角に応じた液相形状および連続性の変化¹⁸⁾

3 結言

焼結とは、粉末を高温で加熱することにより、緻密な固体を得るプロセスであり、その機構は焼結中に発現する相の状態によって大きく異なる。固相焼結は、焼結の全過程が固相のまま進行するものであり、粒子間の接触点における表面エネルギーの低減が主たる駆動力となる。この過程においては、原子の自己拡散や粒界拡散が生じ、時間の経過とともに気孔の消失や粒成長が進行する。しかし、自己拡散係数が極めて低い共有結合性材料では、固相焼結のみで高密度化を達成することは困難である。このような難焼結材料の緻密化を実現する手法として有効なのが液相焼結である。液相焼結においては、焼結中に一時的に形成される液相が、粒子間の再配置や物質移動を促進し、比較的低温かつ短時間での緻密化を可能にする。初期段階では、毛細管力による粒子の再配置が支配的であり、中期段階では、固相の溶解・析出を伴う拡散現象が主要なメカニズムとなる。終期段階では、粒成長や液相の再分布によって微細構造が決定され、第二相の析出が最終的な材料特性に

影響を及ぼす。特に、液相の量や濡れ性、粘性、さらには界面エネルギーのバランスは、焼結挙動および得られるセラミックスの構造や性能に強く影響する。固相焼結と液相焼結は、いずれも粒子間の空隙を除去し緻密化を達成するという共通の目的を有する一方で、その駆動力、支配的な物理機構、形成される構造、さらに適用可能な材料系において大きな違いがある。従って、対象とする材料の特性や、目的とする微構造・機能に応じて、最適な焼結手法を選択・設計することが、セラミックスの高性能化および高信頼性化にとって不可欠である。なお、液相焼結については、多々見純一氏による Si_3N_4 系を題材とした解説記事²⁰⁾、Randall M. German 著²¹⁾『Liquid Phase Sintering²²⁾』およびその邦訳²³⁾『液相焼結²⁴⁾』において、詳細に論じられている。

引用・参考文献

- 1) R. L. Coble: Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models, *Journal of Applied Physics*, **32** (5), p.787–792 (1961).
- 2) S. L. Kang: “Sintering – Densification, grain growth and microstructure”, Elsevier, p.39–62 (2005).
- 3) F. B. Swinkels, M. F. Ashby: A second report on sintering diagrams, *Acta Metallurgica*, **29** (2), p.259–281 (1981).
- 4) E. H. Exner, P. Bross: Material transport rate and stress distribution during grain boundary diffusion driven by surface tension, *Acta Metallurgica*, **27** (6), p.1007–1012 (1979).
- 5) R. L. Coble: A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials, *Journal of Applied Physics*, **34** (6), p.1679–1682 (1963).
- 6) J. Frenkel: Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension, *Journal of Physics of the USSR*, **9**, p.385–391 (1945).
- 7) R. L. Coble: Intermediate-stage sintering: Modification and correction of a lattice-diffusion model, *Journal of Applied Physics*, **36** (7), p.2327 (1965).
- 8) R. D. German: Coarsening in sintering: Grain shape distribution, grain size distribution, and grain growth kinetics in solid-pore systems, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **35** (4), p.263–305 (2010).
- 9) I.-W. Chen, X.-H. Wang: Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, *Nature*, **404**, p.168–171 (2000).

コメントの追加 [翔竜5]: 以下の引用文献一覧につきまして、本書統一の書式に変更いたしました。ご確認をお願いいたします。

- 10) R. K. Bordia, G. W. Scherer: On constrained sintering – I. Constitutive model for a sintering body, *Acta Metallurgica*, **36** (9), p.2393–2397 (1988).
- 11) R. M. McMeeking, L. T. Kuhn: A diffusional creep law for powder compacts, *Acta Metallurgica et Materialia*, **40** (5), p.961–969 (1992).
- 12) H. Riedel, H. Zipse, J. Svoboda: Equilibrium pore surfaces, sintering stresses and constitutive equations for the intermediate and late stages of sintering – II. Diffusional densification and creep, *Acta Metallurgica et Materialia*, **42** (2), p.445–452 (1994).
- 13) G. W. Scherer: Sintering with rigid inclusions, *Journal of the American Ceramic Society*, **79** (10), p.719–725 (1987).
- 14) D. J. Green, O. Guillon, J. Rodel: Constrained sintering: A delicate balance of scales, *Journal of the European Ceramic Society*, **28** (7), p.1451–1466 (2008).
- 15) O. Guillon, J. Rodel, R. K. Bordia: Effect of green-state processing on the sintering stress and viscosity of alumina compacts, *Journal of the American Ceramic Society*, **90** (5), p.1637–1640 (2007).
- 16) K. Kijima and S. Shirasaki: Nitrogen self - diffusion in silicon nitride, *J. Chem. Phys.*, **65** (7), p.2668–2671 (1976).
- 17) T. Yahagi, D. Kawai, T. Takahashi, M. Iijima, J. Tatami: Electrical resistivity of Si₃N₄ ceramics with Yb₂O₃ additive, *Journal of the American Ceramic Society*, **105** (3), p.2046–2057 (2022).
- 18) R. M. German, P. Suri, S. J. Park: Review: liquid phase sintering, *Journal of Materials Science*, **44**, p.1–39 (2009).
- 19) W. D. Kingery: Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory, *Journal of Applied Physics*, **30** (3), p.301–306 (1959).
- 20) 多々見純一：「焼結（2）：事例1—液相焼結によるセラミックスの緻密化：Si₃N₄系セラミックスを例として—」、セラミックス、**58**（12）、p.827–832（2023）。
- 21) R. M. German: “Liquid Phase Sintering”, Springer (1986).
- 22) R. M. German 著、守吉佑介、笹本 忠、植松敬三、伊熊泰郎、丸山俊夫 共訳：『液相焼結』、内田老鶴圃（1992）。