

第26回 焼成（脱脂・焼結）

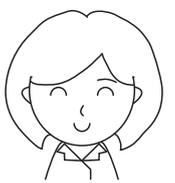
国立研究開発法人 物質・材料研究機構 大熊 学
Gaku OKUMA

セラミックスは、陶器やレンガ、さらには電子部品など、私たちの身の回りにある材料です。これらは、無機材料を粉にして高温で固めたものです。たとえば、陶器は粘土からできているセラミックスです。セラミックスの作り方は、まず原料となる鉱物や化学的に作られた粉末を細かく砕き、水や添加剤と混ぜて形を整えます。成形されたものは「成形体」と呼ばれ、これを非常に高い温度（通常1000℃以上）で焼き固めます。この高温で焼く工程を「焼成」といいます。焼成はセラミックスに限らず、金属材料にも用いられる技術です。特に、複雑な形状や特定の物性を必要とする部品の製造においては、欠かせないプロセスです。

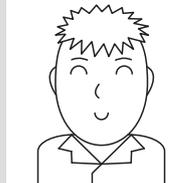
セラミックスや金属部材の製造における根幹的な工程である焼成プロセス、特に「脱脂」と「焼結」について説明していただきます。

（「粉体技術」編集委員会 「現場で使える粉体入門講座」編集グループ）

登場人物



コナ子先生
学生に大人気の
とても優しい先生



コナト
好奇心旺盛な学生

1. 焼成（脱脂・焼結）って何？



「焼成」という言葉は聞き慣れないかもしれませんが、セラミックスという言葉は聞いたことがありますよね？セラミックスはどこで使われていて、どうやって作られているか知っていますか？



身の回りのセラミックスといえば、お茶碗や陶器などの「焼き物」が思い浮かびます。昔、粘土を手でこねて形を作り、乾燥させてから窯で焼いて作ったことがあります。



その通りですね。お茶碗や陶器は、まさに身の回りのセラミックスの代表例です。今コナト君が言った「窯で焼く工程」、これが「焼成」と呼ばれるものです。それから、焼く前の状態を「成形体」と呼びます。



焼成って聞くと少し難しく感じましたが、簡単に言うと成形体を焼き固めるプロセスのことなんですね。



そうです。成形体はとても脆くて、少し触るだけで形が崩れてしまいますが、焼いた後は硬くて丈夫になりますよね。



はい、焼く前は手で簡単に割れてしまうほど脆く、表面のデコボコを整えるのも簡単でしたが、一度焼いた後は硬くて、バリを削るのが大変だった覚えがあります。



そうですね、セラミックスは硬くて加工が難しいため、焼く前にしっかりと成形しておく必要があります。工業的に複雑な形状の部品を大量生産する場合には、乾式プレス(図-1(a))や鑄込み成形(図-1(b))といった技術が使われます。成形体には、水分やバインダー(粉体を固めて形を作りやすくするための「のり」のような役割をする有機物)が含まれていることが多いので、まず「脱脂」という比較的低温でこれらを飛ばします(図-2①)。この脱脂の過程では、原料粒子間の距離が近づき、成形体が収縮します。脱脂は温度をゆっくり上げて行い、成形体の表面と内部の温度差や収縮差が生じないように注意する必要があります。

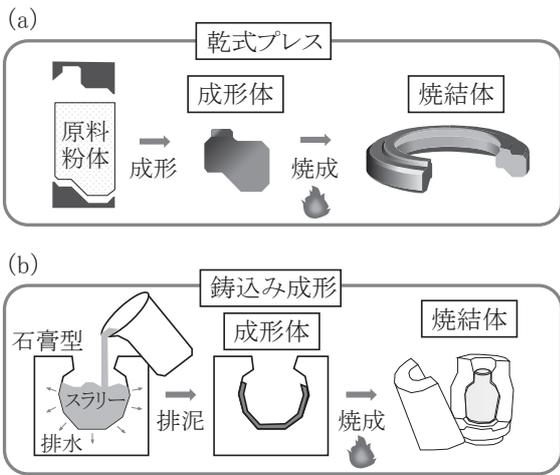


図-1 乾式プレス(a)と鑄込み成形(b)によるセラミックスの製造プロセス

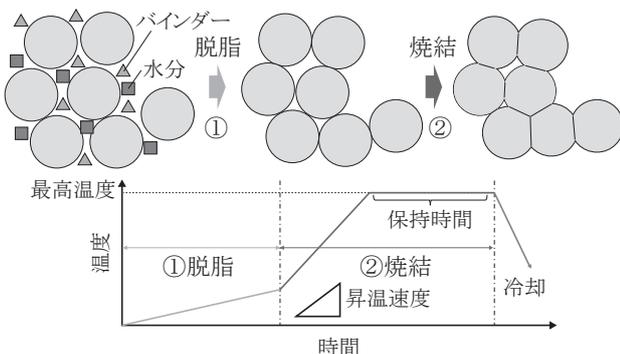


図-2 焼成プロセス(脱脂・焼結)の模式図



ふむふむ。脱脂では低温で温度をゆっくり上げることが重要なですね。



次に、高温で「焼結」して焼き固めます(図-2②)。最終製品の寸法精度や強度といった特性は、焼結の昇温速度、最高温度、保持時間によって決まるため、非常に重要なプロセスになります。



焼成には脱脂と焼結の2つの工程があるんですね。もし、脱脂をしないでいきなり高温で焼結するとどうなるんですか？



良い質問ですね。脱脂の工程を省いてしまうと、成形体に残ったバインダーや潤滑剤が高温で分解し、ガスが発生します。このガスが内部に閉じ込められると、気泡や空隙ができて、最終製品に欠陥が残ることがあります。そのせいで、製品の強度が低下しやすくなるのです。さらに、バインダーが残ったままだと、焼結中の収縮が不均一になって、所望の形状が得られないという問題もありますよ。



脱脂はとても大事な工程なんですね。高温で焼けば、すべての気泡が消えると思っていました。ちなみに、脱脂と焼結プロセスで製品内部の欠陥を完全に排除することはできるんですか？



残念ながら、大気圧下の常圧焼結で欠陥を完全にゼロにするのは非常に難しいのです。だからこそ、セラミックスはどうしても脆いという特徴があります。コナト君も、陶器のお茶碗を割ってしまったことがあるでしょう？それは内部にあった大きな欠陥が原因の一つになります。



なるほど。大きな欠陥についての対策は何かありますか？



はい、脱脂や焼結の昇温速度、温度、保持時間を調整することで、欠陥の大きさをできるだけ小さくして、製品の強度や信頼性を高めることは可能です。

2. さまざまな焼結方法



ここまで紹介したのは一般的な焼結方法で、常圧焼結（コンベンショナル焼結）と呼ばれています。他にもいくつか先端的な焼結手法を表-1で紹介しますね。



焼結にはいろいろな方法があるのですね。常圧焼結に関しては、メリットとデメリットが分かりました。高温炉で成形体を加熱するために、装置が比較的単純でコストが低いのですが、焼結後は内部に気孔や不均一が残ってしまうということですよ。他の焼結方法のメリットやデメリットも教えていただけますか？



常圧焼結に関しては、大体わかってきたようですね。あとは、常圧焼結の特徴として事前の成形工程で複雑な形状が可能で、寸法や形状にあまり制約がないことも挙げられます。これは、一軸方向の圧力を使用するホットプレスや放電プラズマ焼結にはないメリットです。



さまざまな形状が製造可能というのは大きなメリットですね。



そうですね。一方で、加圧焼結や放電プラズマ焼結では、表-1にまとめたように、緻密な焼結体を作製できるという大きな利点があります。特に、放電プラズマ焼結では短時間で焼結が可能になり、焼結中の粒成長を抑制できるという特長があります。「粒成長」という言葉は初めて聞いたでしょうか？



はい、粒成長という言葉通りに解釈すると、焼結中に粒が成長していくということですよね。



その通りです。補足すると、焼結中に粒子同士が動きやすくなり、境界部分（粒界）が徐々に消えていくと、いくつかの小さな粒子がくっついて大きな粒にまとまっていく現象を粒成長と呼んでいます。時間が経つにつれて、小さな粒が大きな粒に吸収され、全体的に粒が大きくなります。

表-1 さまざまな焼結方法

常圧焼結 (コンベンショナル焼結)		通常の大気圧下で焼結を行うプロセスです。材料を成形した後、加熱炉で1000°C以上の高温で焼結します。この方法は、セラミックスや金属材料の大量生産に使われ、コスト面でのメリットがあります。ただし、気孔や欠陥が残る可能性があります。
加圧焼結	ホットプレス焼結	一方向に圧力を加えながら高温で焼結する方法です。圧力がかかる方向に材料が緻密化します。金属粉末やセラミックスの部品製造に使用されます。
	熱間等方圧加圧焼結 (Hot Isostatic Pressing, HIP)	高温・高圧環境下で行う焼結法で、材料全体に等方的に圧力をかけるため、非常に高密度の材料が得られます。HIPは欠陥を大幅に低減させ、強度や耐久性を向上させることができ、航空宇宙部品や高性能セラミックスなどにも利用されます。
放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering, SPS)		成形体にパルス電流と一軸方向の圧力を同時に使用することで焼結を行う特殊な一軸加圧焼結法です。SPSは急速に加熱できるため、短時間での焼結が可能で、従来の焼結法に比べて材料の粒成長を抑制できます。そのため、高密度で均一な微細構造を持つ材料を製造するのに適しています。SPSは、セラミックス、金属、複合材料など、幅広い材料に適用されます。特に、ナノ粒子を用いた材料や、特殊な構造を必要とする先端材料の製造に適しています。
マイクロ波焼結		マイクロ波エネルギーを使って材料を直接加熱する焼結法です。マイクロ波は材料の内部に直接エネルギーを供給するため、加熱効率が高く、エネルギー消費を抑えながら短時間で焼結できる特徴があります。また、急速な加熱により、粒成長を抑えたまま焼結が可能です。
フラッシュ焼結		比較的新しい焼結技術で、セラミックス材料を非常に短時間で焼結できる方法です。主に電場を材料に直接かけることで、従来の焼結方法に比べて劇的に速く焼結が進むことが特徴です。この方法は、従来の焼結に必要な高温と長時間を大幅に短縮することが可能です。



粒成長が起こると、どのような問題があるのですか？



粒の大きさは材料の性質に大きな影響を与えています。例えば、粒が小さいほど材料は強く硬い性質を持ちますが、粒が大きくなると粒界の数が減少し、材料は割れやすく（脆く）になってしまうという問題があります。



焼結体の強度向上のためには緻密化だけでなく、焼結中の粒の大きさなどの微細組織制御も重要なのですね。最後に、最先端のフラッシュ焼結についてももう少し詳しく教えていただけますか。



はい。フラッシュ焼結というのは、成形体に電場を印加した状態で加熱を行い、ある温度で急速に緻密化が完了する焼結プロセスのことです。2010年にColognaらが市販のイトリア安定化ジルコニア粉体を850℃でわずか5秒間で緻密化させたことがこの技術の始まりとされています。本来、ジルコニア原料粉体の緻密化（相対密度99%以上）には常圧焼結で1400℃で2時間以上の焼成が必要なので、フラッシュ焼結がいかに低温かつ短時間で緻密化が可能な画期的な技術であるかが分かりますね。



そんなに低温・短時間の処理が可能なのですか!?



フラッシュ焼結のメカニズムも基礎研究によって解明が進んでいるところで、こうした新しい焼結技術が普及することで、産業や環境に与える可能性は非常に大きいとされています。

3. おわりに



今日はセラミックスの製造プロセスを中心に焼成について学習できました。強度や信頼性の向上には、成形体を作製した後の「脱脂」という工程や、さまざまな焼結プロセスがあることが分かりました。また、空隙や欠陥を消失させる緻密化に加え、焼結中の粒成長の抑制という微視組織制御も、製品部材の特性向上に重要であることを理解しました。



そうですね。脱脂や焼結には、温度、昇温速度、保持時間といったさまざまなパラメーターがあります。これまでは勘と経験に頼った方法でさまざまな製品部材が製造されてきましたが、これらを最適化することで、高強度・高信頼性を実現することが可能です。そのためには、試行錯誤だけでなく、微視組織の変化を予測するマルチスケールモデリングやシミュレーションの開発が重要になってきます。



本分野での今後の研究やDX技術の導入が重要になりますね。



本稿では焼成に焦点を当てましたが、焼成前の成形体の構造も非常に重要です。特に常圧焼結では、焼成中に微細気孔は消失しますが、成形体の段階で生じた大きな空隙や欠陥は焼結によって取り除くことが難しいです。また、成形体内部に密度ムラがあると、焼結中の収縮が不均一になり、最終製品の内部に粗大欠陥が残ってしまう原因となります。ですので、粉体成形から脱脂・焼結までの全体的なプロセスを注意深く検討する必要があります。

