

パルス通電焼結法を用いた材料加工技術の開発

- 電極挿入によるパルス通電焼結時の内部測定 -

材料環境部

川上雄士 円城寺隆志 玉井富士夫

佐賀大学理工学部

大津康徳 三沢達也 鹿谷 昇

短時間・低温度焼結が可能なパルス通電焼結法(以下PCSという)は、その焼結メカニズムが未だ解明されていない点を多く持っている。本研究は、PCSの焼結中のその場(in situ)測定を行うことにより、基礎的なデータを取得し、焼結メカニズムを解明することを目的として行った。2本の白金電極と熱電対を装備した特別な焼結型を用いてその場観察を行った。実験には不導体(Al_2O_3)、半導体(ZnO系)、良導体(WC)を用いて、それぞれの材料の焼結時の内部温度、電気的特性の測定を行った。焼結時の温度測定では、型表面の温度に比べ粉末内部の温度は Al_2O_3 で100K高く、ZnO系では150K高いことがわかった。焼結中の電気特性の調査から粉末内部の抵抗変化を測定し、それぞれの材料で抵抗変化特性が異なることがわかった。

1. はじめに

近年粉末冶金法の新しい焼結方法として開発されたパルス通電焼結法(以下PCSという)は、通常焼結法に比べ低い温度かつ短時間で焼結が可能である。例えば、アルミナ(Al_2O_3)の焼結においては1473Kで10分間の処理により緻密な焼結体を得ることができる。この特長を生かして、材料の研究開発に携わる多くの大学、研究機関、民間企業で活発なPCSに関する研究が行われている。しかしながら、PCSの焼結機構に関する基礎的なメカニズムに関しては未だ不明な点が多く残っている。それらの例として迅速、低温焼結を可能とする理由が解明されていない点、さらにPCS焼結のコントロールに用いられている黒鉛型の表面温度と焼結時の粉末内部温度の差異が明確にされていない点などが上げられる。また、PCS焼結時に粉末内部でプラズマが発生するとも言われているが、プラズマの発生に関して明確な証拠を提示した例は無い。これらの疑問点に関して明らかにしようとする研究はこれまでもいくつか行われてきた¹⁾²⁾³⁾。本研究においては、PCS焼結のメカニズムと迅速、低温焼結の理由を明確にするためにPCS焼結時の粉末内部での挙動、特に電気的挙動と粉末内部温度に関する基礎データを取得することを目的として研究を行った。

2. 実験方法

PCS焼結の基礎的なデータを取得するために、次に示す3種類の原材料を用いて実験を行った。電気良導体材料として超合金(WC):純度99.9%,粉末粒径 $4.67\mu m$ 、電気不導体材料としてアルミナ(Al_2O_3):純度99.9%,粉末粒径 $0.36\mu m$ 、電気半導体材料として酸化亜鉛系熱電変換材料($100ZnO-2TiO_2-2Al_2O_3-2CoO$):ZnOの純度99.9%,粉末粒径 $1\mu m$ を用いた。これらの粉末を内径30mmの黒鉛製の型にそれぞれ30gを詰めて、SPSシテックス製のPCS装置SPS-3.20MK-を用い、加圧力30MPa, 10Pa以下の真空雰囲気にて焼結を行った。焼結条件は、粉末原材料によって異なり、それぞれ WC:1673K, Al_2O_3 :1473K, ZnO系:1423Kの温度で、10minの保持にて焼結を行った。ZnO系粉末については、PCS焼結との比較を行うために、通常の大気雰囲気電気炉にて焼結を行った。PCS焼結中の粉末内部での電気的挙動、内部温度を調査するために、図1に示すような電気回路を持った特別な黒鉛型を準備した。型の左右から内部の電気情報を得るために白金電極を間隔が20mmとなるようにそれぞれ5mmずつ挿入した。同じように粉末内部温度測定のためにR(Pt)タイプの熱電対を粉末内部に5mm入るようにセットした。これら電極と熱電対は絶縁のために焼結粉末と反応を起こさないジルコニア保護管を用いて黒鉛型に挿入した。Pt電極間の電圧 V_1 を測定することで、粉末内部の電圧を測定し、抵抗を挟んだ電圧 V_2 を測

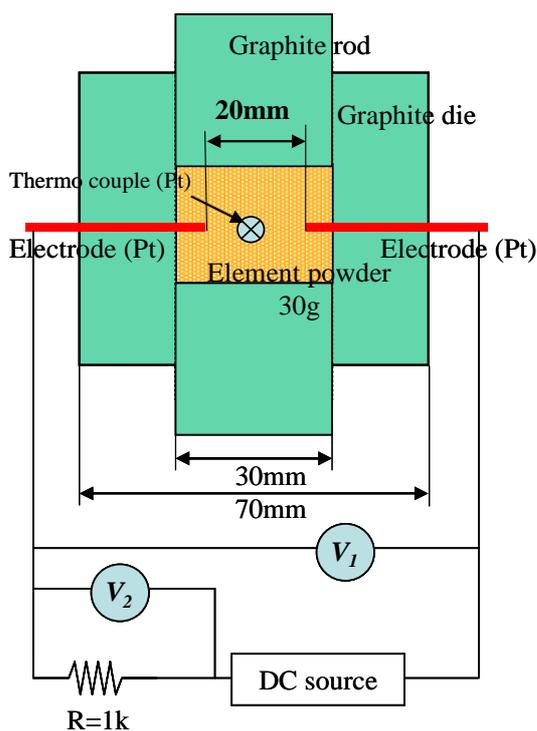


図1 粉末内部測定用特殊黒鉛型の模式図と回路図

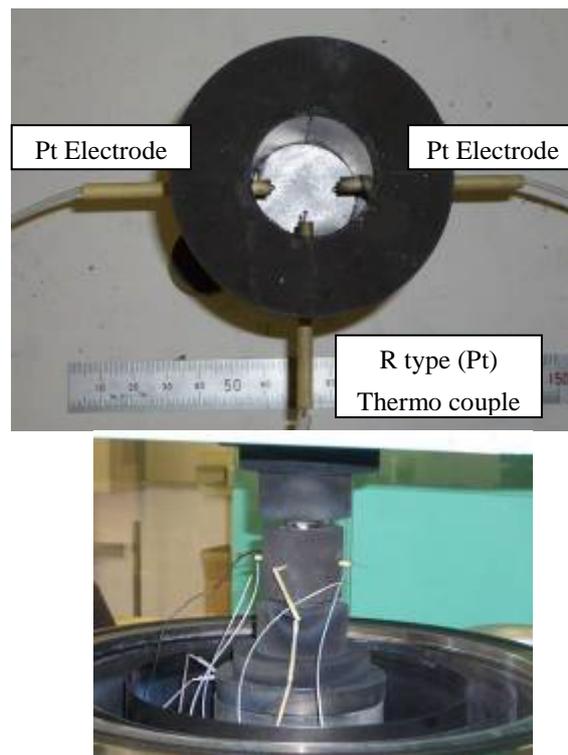


図2 実際の測定の様子

定することで粉末内部の電流を測定した。得られた電圧，電流値から粉末内部の抵抗を計算した。実際の実験に用いられた黒鉛型と焼結実験の様子を図2に示す。焼結時の温度は Al_2O_3 ， ZnO 系は黒鉛型表面から5mm挿入されたK熱電対によって，WCは黒鉛型表面温度を赤外線放射温度計によって測定し，焼結の制御に用いた。また，装置に付属するアナリスユニットによってPCS焼結時のPCS電流/電圧，加圧力，変位，寸法変化率及び真空度を記録した。

3. 結果および考察

3.1 WC：電気良導体

図3にWCのPCS焼結時の抵抗変化の様子を示す。WCは粉末の状態から電気の良導体であるため，最初から抵抗値が低い状態を示しており，焼結温度が上昇しても抵抗値はほとんど変化していない。焼結が終了し，冷却が始まると抵抗値が急激に増し 10^2 オーダーの抵抗値となった。抵抗値が急激に増す理由については明らかになっていない。WCのPCS焼結時の粉末内部温度はR熱電対によって測定を試みたが，焼結中に熱電対先端が焼損し測定ができなかった。

3.2 Al_2O_3 ：電気不導体

図4に Al_2O_3 のPCS焼結時の抵抗変化の様子を示す。粉末/室温の状態から 10^6 以上の高い抵抗値を示しているが，加熱が進むに従って700K以上の温度域で抵抗値が減少を始めた。焼結設定温度(1473K)に達し，温度保持が始まると抵抗値の変化も収まり，温度保持が終了し，冷却が始まると再び抵抗値が上昇する。

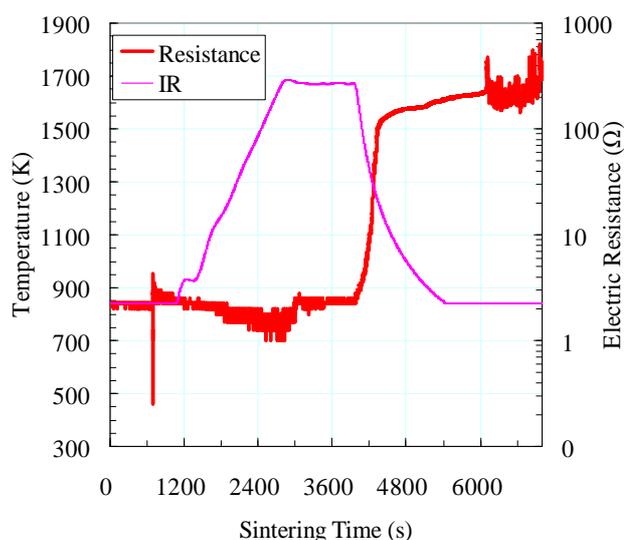


図3 WCのPCS焼結時の抵抗変化

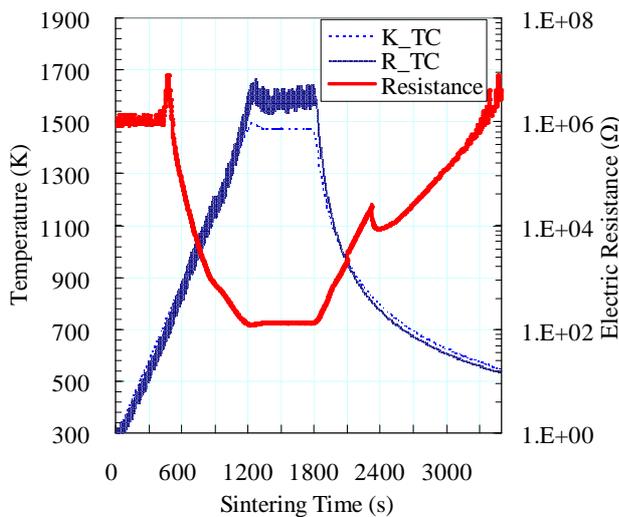


図4 Al₂O₃のPCS焼結時の抵抗変化

現象が確認された．これは一般的な電気不導体セラミックスの温度 - 抵抗特性と同様な傾向であり，同じ焼結体を用いて大気中で1273Kまで加熱したときも同様の傾向が見られた．

3.3 ZnO系：電気半導体

図5にZnO系のPCS焼結時の抵抗変化を，図6に大気雰囲気電気炉での抵抗変化の様子を示す．粉末原材料では，10⁶オーダーの高い抵抗を示しているが，加熱が始まり，500K以上になると10¹オーダーまで急激に抵抗が低下する現象が見られる．この現象は大気雰囲気電気炉でも同様に見られ ZnOの温度 - 抵抗特性であると思われる．PCS焼結では，その後も抵抗

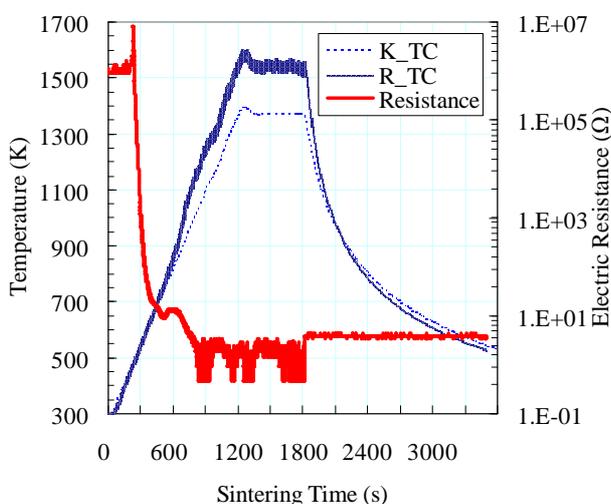


図5 ZnO系のPCS焼結時の抵抗変化

値が低下を続け，焼結後も低抵抗の状態を保持している．一方，大気雰囲気電気炉では，一旦低下した抵抗値が一旦上昇し，835Kを超えるあたりから温度上昇に伴い再度抵抗値が低下し，冷却が始まると抵抗値が上昇を始め最終的には原料粉末と同じ程度の抵抗値に戻ってしまう．大気雰囲気電気炉では850Kまでと十分な焼結温度がとれなかったことから，緻密な焼結体は得られず，焼結が十分進まなかったことが抵抗値の高いままの原因であると考えられる．

3.4 ZnO系焼結挙動の詳細な解析

図7に粉末内部の温度を横軸にPCS焼結時の抵抗変化と試料変位(収縮)の関係を示す．図に示すように，焼結中の抵抗変化は次に示すような4つのステージに分類される．ステージ1(室温 - 500K): 温度上昇によって抵抗値の変化が見られない領域．ステージ2(500K - 700K): 抵抗値が急激に低下する領域で試料の温度が上昇することによって抵抗値が減少する．ステージ3(700-1300K): 抵抗値が緩やかに低下し，試料の緻密化(収縮)が急激に進み焼結が進行していく領域．抵抗値の緩やかな変化は焼結の進行によるもので，冷却によっても変化しない不可逆的な変化が起こる．ステージ4(1300-1600K): 焼結はほぼ終了し，抵抗値の変化も起こらない領域．これらの現象から見ると，PCS焼結では，700Kから焼結が始まっていることが予想できる．一方，大気雰囲気電気炉では，835Kから焼結が始まっていると思われる．このように，PCS焼結では大気雰囲気電気炉に比べ

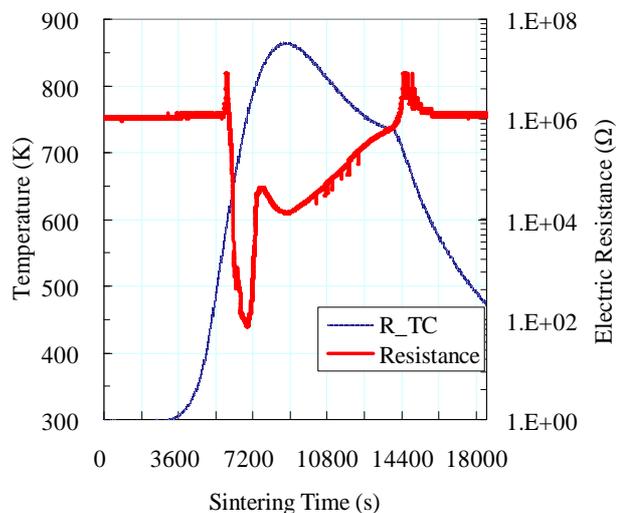


図6 ZnO系の大気雰囲気電気炉焼結時の抵抗変化

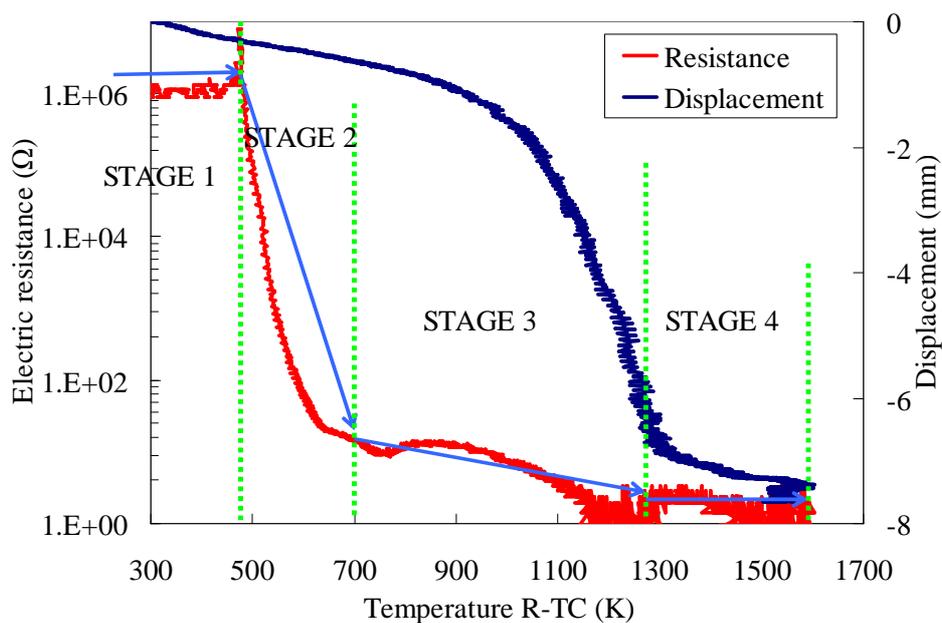


図7 ZnO系のPCS焼結時の抵抗と寸法変化

て135K低い温度から焼結が始まっており、低温度で焼結できることがパルス通電焼結法の大きな利点であると考えられる。

4. おわりに

PCS焼結のメカニズムと迅速、低温焼結の理由を明確にするためにPCS焼結時の基礎データを取得することを目的として、焼結型内部に電極と熱電対を挿入する特別な黒鉛型を用いて焼結中挙動を調べた。電気良導体、不導体、半導体の粉末を用いて実験を行った結果、それぞれの内部での電気抵抗変化と温度の測定に成功した。さらに、半導体粉末(ZnO系)のPCS焼結挙動を詳細に調べた結果、大気雰囲気電気炉焼結よりも135K低い温度で焼結ができることがわかった。

参考文献

- 1) Kimihiro Ozaki : Journal of High Temperature Society Vol.31 No.4 (2005), p.209
- 2) W.Chen, U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, J.R. Groza, Z.A. Munir : Materials Science and Engineering A 394 (2005) p.132-138
- 3) U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munir : Materials Science and Engineering A 407 (2005) p.24-301)